

## Oxidatie vermindert levensduur van anionenwisselaars

*Wolter Siegers (KWR), Taina Foucher de Melo (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes), Peter Sjoerdsma (Vitens), Emile Cornelissen (KWR)*

Ionenwisselaars voor ontharding of ontkleuring van water hebben een beperkte levensduur. Mogelijke oorzaken daarvan zijn het gebruik van regeneratievloeistof en oxidatie door zuurstof en desinfectiemiddelen (zoals chloor) tijdens gebruik en regeneratie van de ionenwisselaar. Uit metingen en literatuuronderzoek is een goed beeld ontstaan van de oorzaken van deze beperkte levensduur van ionenwisselaar harsen. Oxidatie speelt hierin een grote rol. Het onderzoek maakt een redelijke levensduurvoorspelling mogelijk voor verschillende typen ionenwisselaars. Anionenwisselaars kunnen 4 tot 10 jaar meegaan, kationenwisselaars wel 10 tot 50 jaar.

Voor ontharding of ontkleuring van (drink)water kan onder andere ionenwisseling (IEX) worden toegepast. De ionenwisselaar is een macroporeuze chemisch geproduceerde kunststof korrel (hars) die de eigenschap bezit positieve of negatieve ionen uit te wisselen, afhankelijk van het type. Vooral in de industrie wordt voor ontharding een kationwisselaar (cation exchanger – CIEX) gebruikt. Drinkwaterbedrijven gebruiken geen ionenwisseling maar eerder centrale ontharding met korrelreactoren. Voor ontkleuring worden anionwisselaars (anion exchanger – AIEX) ingezet, zowel in de industrie als bij drinkwaterbedrijven. IEX-harsen worden geregenereerd door middel van een regelmatig terugkerende spoeling en regeneratie met een zout, zuur of base, waarna het zuiveringsproces opnieuw van start gaat.

De levensduur van IEX-harsen wordt nu vooral op basis van ervaring ingeschat, meestal wordt een vervangingstermijn van 5 tot 10 jaar gehanteerd, afhankelijk van het type. De levensduur wordt onder andere beïnvloed door de terugspoelingen voor de regeneratie (slijtage door fysieke belasting), en door zwellen en krimp van de hars door adsorptie en desorptie van chemicaliën (tijdens regeneratie en tijdens bedrijfsvoering). De chemicaliën voor het regenereren en schoonmaken en de zuurstof in het te behandelen water veroorzaken mogelijk chemische veranderingen van de IEX-hars die effect kunnen hebben op de efficiëntie van het uitwisselingsproces. Tevens kan de aanwezigheid van desinfectiemiddelen in water de IEX-hars aantasten. Chloor wordt in het buitenland bijvoorbeeld vaak voor desinfectie toegevoegd. De werkelijke effecten van deze processen op de levensduur zijn echter niet bekend.

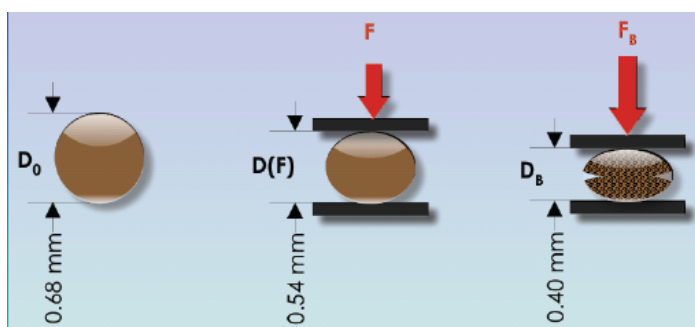
### Levensduur voorspellen?

Omdat waterbedrijven steeds vaker ionenwisselaars gebruiken bij waterbehandeling is meer kennis nodig over de processen die de levensduur beïnvloeden. Daarom is binnen het Bedrijfstakonderzoek voor de waterbedrijven BTO een onderzoek gestart naar methoden om IEX-harsen te onderzoeken en een manier om hun levensduur te voorspellen. Dit kan de waterbedrijven helpen kosten te besparen (bijvoorbeeld als de IEX-hars langer meegaat dan vooraf gedacht) en processen te optimaliseren, zodat minder schade ontstaat aan de hars en minder chemicaliën nodig zijn.

### Meetmethoden

Er zijn in de literatuur [1,2,3] verschillende meetmethoden gevonden waarmee de conditie van IEX-harsen kan worden onderzocht. De belangrijkste methoden zijn microscopisch onderzoek

en het meten van totale uitwisselingscapaciteit en mechanische stabiliteit. Het microscopisch onderzoek levert onder andere informatie over visuele beschadigingen die tijdens het gebruik kunnen ontstaan. Met de totale-uitwisselingscapaciteit-methode wordt bepaald hoeveel ionen het IEX-hars kan uitwisselen na een bepaalde gebruikperiode. Met de mechanische stabiliteit methode (zie figuur 1 en 2) wordt de kracht gemeten die nodig is om een IEX-korrel samen te persen en te breken; deze kracht verandert als gevolg van mechanische stress, regeneratie en het gebruik van chemicaliën.



**Figuur 1. Principe van het testen van de mechanische stabiliteit met een druktest**  
*Bij welke druk breekt de harskorrel? [www.chatillion.com]*

### Testprotocol

Normaal gebruik van IEX-hars is te simuleren door de hars gedurende langere tijd aan chemicaliën en oxidatie bloot te stellen. Met verse en voorbeladen IEX-hars voor kleurverwijdering (uitwisseling van anionen) is hiervoor een protocol ontwikkeld. De voorbeladen IEX-hars is afkomstig uit de installatie van Oldeholtgade van Vitens. Het ontwikkelde protocol is echter geschikt voor alle typen IEX-hars. Bij de simulatie van het gedurende een aantal jaren blootstellen aan de chemicaliën is uitgegaan van eens in de twee weken regeneratie van de IEX, gedurende een half uur, volgens het protocol van de leveranciers. Bij de simulatie van 10 jaar gebruik is de IEX gedurende 130 uur (10 jaar \* 26 weken \* 0,5 uur) aan de chemicaliën blootgesteld, onder voortdurend roeren (fysieke belasting). Ter vergelijking, de AEX hars die toegepast wordt in de ontkleuringinstallaties van de Vitenslocaties (Oldeholtgade, Spannenburg en Sint Jansklooster) wordt ongeveer iedere 14 dagen geregenereerd. De hars wordt dan 4-5 uur blootgesteld aan het regeneratiemiddel (zout, 10% NaCl). In totaal wordt de hars per jaar ongeveer 130 uur gespoeld met het regeneratiemiddel. Voor de oxidatie-experimenten is zuurstof gebruikt (gedurende 2 weken continu inblazen van lucht) en waterstofperoxide (20 mg/l) om een sterker oxidatiemiddel te testen. De meeste experimenten zijn onder geconditioneerde omstandigheden uitgevoerd bij 20 °C, enkele bij 50 °C om de processen te versnellen. In tabel 1 zijn de testomstandigheden vermeld.



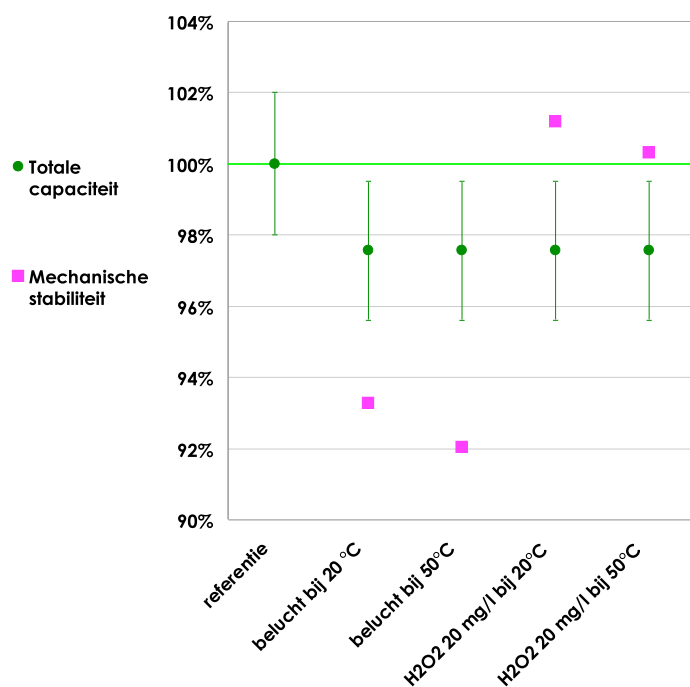
**Figuur 2. Apparaat dat de druktest doet**

Tabel 1. Omstandigheden van de simulatie-experimenten

Type IEX-hars Purolite A860S	Behandeld met	Onderzoek naar
vers	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/l, 20 °C	effect oxidatie
	O <sub>2</sub> , 20 °C	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/l, 50 °C	effect temperatuur en oxidatie
	O <sub>2</sub> , 50 °C	
vers	Milli-Q water, 20 °C	referentie verse IEX
	10% NaCl 10 jaren, 20 °C	effect chemicaliën op verse IEX
	10% NaCl / 2% NaOH 10 jaren, 20 °C	
voorbeladen	NaCl 10%, 20 °C	effect chemicaliën op voorbeladen IEX

### Effecten van oxidatie

In figuur 3 is het effect van circa 14 dagen continue oxidatie met lucht en waterstofperoxide op de mechanische stabiliteit en de totale capaciteit weergegeven ten opzichte van onbehandelde

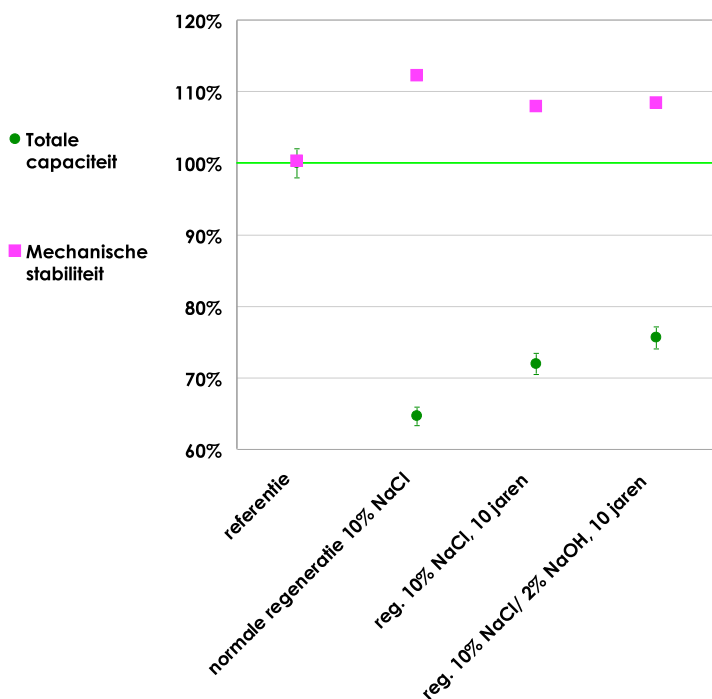


verse IEX. Oxidatie blijkt een licht negatief effect te hebben op de totale uitwisselingscapaciteit. Die neemt in beperkte mate af door aantasting van functionele groepen. Het effect van waterstofperoxide is hier vergelijkbaar met dat van zuurstof. Zuurstof blijkt echter wel meer effect te hebben op de mechanische stabiliteit dan waterstofperoxide, mogelijk vanwege een ander oxidatiemechanisme. De temperatuur heeft nauwelijks effect op het oxidatieproces, onder de proef-omstandigheden.

**Figuur 3. Effect van circa 14 dagen oxidatie met lucht en met waterstofperoxide op totale capaciteit en mechanische stabiliteit van verse IEX ten opzichte van niet behandelde verse IEX**

### Effecten van chemicaliën en bedrijfsvoering

In figuur 4 is het effect weergegeven van normale en intensieve regeneratie van voorbeladen en verse IEX-hars, ten opzichte van niet-behandelde IEX-hars. Opvallend is dat de mechanische stabiliteit van de gebruikte IEX uit de installatie van Oldeholtpade toeneemt met het gebruik van chemicaliën en het verloop van tijd. De mechanische stabiliteit bij deze gebruikte IEX is hoger geworden (het materiaal is elastischer) terwijl de totale capaciteit is afgenomen. Dit kan



mogelijk worden verklaard doordat bij langdurig gebruik het IEX materiaal wordt aangetast door veelvuldige adsorptie en desorptie. Dat maakt het interne oppervlak van de IEX beter bereikbaar voor adsorptie. Door het gebruik neemt tevens het aantal functionele groepen af en daarmee de ionenwisselende capaciteit.

**Figuur 3. Effect van circa 14 dagen oxidatie met lucht en met waterstofperoxide op totale capaciteit en mechanische stabiliteit van verse IEX ten opzichte van niet behandelde verse IEX**

### Kennis uit de literatuur

Uit literatuur blijkt dat kation-IEX (CIEX) minder last heeft van 'ouderdomsverschijnselen' dan anion-IEX (AIEX) [1,2,3], waarbij verondersteld wordt dat dit wordt veroorzaakt door oxidatie en gebruik van chemicaliën. Terwijl bij AIEX de totale uitwisselingscapaciteit duidelijk afneemt in de tijd, blijft deze voor CIEX relatief constant. Op basis van de literatuurgegevens kan worden gesteld dat AIEX een kortere levensduur heeft (4 tot 10 jaren) dan CIEX (10 tot zelfs 50 jaren). Mogelijk heeft oxidatie een sterker effect op de functionele groepen van de AIEX.

### Conclusies

CIEX-harsen gaan langer mee dan AIEX-harsen, zo blijkt uit de literatuur. De standtijden voor AIEX variëren van 4 tot 10 jaren, afhankelijk van de watersamenstelling. Voor CIEX is bedraagt de standtijd meer dan 10 tot zelfs 50 jaren.

Met een nieuw ontwikkeld protocol zijn IEX-harsen blootgesteld aan chemicaliën, temperatuur en oxidatiemiddelen om het effect te kunnen meten op de levensduur. Uit de resultaten volgt dat afname van het aantal functionele groepen vanwege oxidatie door zuurstof of desinfectiemiddel de meest waarschijnlijke oorzaak is voor het verminderen van de totale capaciteit van anion-IEX harsen gedurende de standtijd. Met specifiek op IEX-hars gerichte

metingen kan een ruwe voorspelling worden gedaan over de status van de IEX-hars en daarmee over de verwachte vervangingstermijn. Hierbij kan, afhankelijk van de bedrijfsvoeringskosten, een maximum worden gesteld aan verlies van de totale capaciteit of verandering van de mechanische stabiliteit. Wanneer deze kennis wordt verzameld in een database met meetgegevens, wordt het mogelijk de leeftijd van IEX-harsen beter te voorspellen. De levensduur zal echter, afhankelijk van het gebruikte type en toepassing, in jaren kunnen variëren.

### **Referenties**

- [1] Frisch N.W. en Kunin R. (1957). Long term Operating Characteristics of Anion Exchange Resins; Industrial and Engineering Chemistry, Vol 49, No 9 pg 1365-1372.
- [2] Michaud C.F. (2000), Oxidation: Oxidisers, Age and Softening Resins; Water Conditioning and Purification, Augustus.
- [3] Mauer, D. (2011). A new device for the assessment of the mechanical stability of IEX resins VGB Powertech.