



# Prioritaire stoffen in grondwater: adsorptie en omzetting met behulp van metallisch ijzer

**BTO 2011.041**  
**Januari 2011**

# Prioritaire stoffen in grondwater: adsorptie en omzetting met behulp van metallisch ijzer

**BTO 2011.041**  
**Januari 2011**

© 2011 KWR

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.



# Colofon

**Titel**

Prioritaire stoffen in grondwater: adsorptie en omzetting met behulp van metallisch ijzer

**Opdrachtnummer**

B111.636

**Onderzoeksprogramma('s)**

Waterbehandeling

**Projectmanager**

E.F. Beerendonk

**Opdrachtgever**

CvO

**Kwaliteitsborger(s)**

M.M. Nederlof

**Auteur(s)**

C.H.M Hofman-Caris, W. G. Siegers

**Verzonden aan**

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar



# Voorwoord

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het Bedrijfstakonderzoek. Een groot deel van de Nederlandse drinkwatervoorziening is gebaseerd op grondwater. De laatste jaren worden hierin echter ook steeds meer organische microverontreinigingen aangetroffen, en in steeds hogere concentraties, waardoor een traditionele zuiveringsmethode als filtratie over actieve kool op den duur waarschijnlijk niet meer zal volstaan voor de bereiding van veilig drinkwater. Membraanfiltratie en (geavanceerde) oxidatietechnieken zijn natuurlijk in staat om deze verontreinigingen te verwijderen, maar de aard en concentratie van de verontreinigingen in het grondwater vereisen voorlopig nog niet dergelijke dure technieken. In dit onderzoek is gekeken naar de mogelijkheid om het adsorptieproces op een eenvoudige manier uit te breiden. Kleine, polaire en goed wateroplosbare organische verbindingen worden over het algemeen slecht geadsorbeerd door actieve kool, of kunnen snel weer worden geadsorbeerd. Een mogelijkheid om deze verbindingen eenvoudig en goedkoop te verwijderen, zou kunnen zijn een extra adsorptie over een ander kolom materiaal toe te passen als aanvulling op actieve koolfiltratie. Een andere mogelijkheid is om gebruik te maken van metallisch ijzer om de stoffen te reduceren. Hierdoor worden ze minder polair, en zijn ze wellicht toch door middel van adsorptie over actieve kool te verwijderen. In dit rapport is een onderzoek naar beide alternatieven beschreven. Het bestaat uit een literatuuronderzoek, en een experimenteel gedeelte. De experimenten zijn in twee fasen uitgevoerd, die als "serie 1" en "serie 2" in dit rapport zijn weergegeven. Door voortschrijdend inzicht in de relatie tussen het voorkomen van organische microverontreinigingen in grondwater, hun chemische structuur, en de toepasbaarheid van adsorbentia en nanotechnologie, zijn in beide series andere modelstoffen en adsorbentia toegepast. De experimenten uit serie 1 zijn uitgevoerd door Julien Ogier, de tweede serie experimenten is uitgevoerd door Wolter Siegers beide van KWR.



# Samenvatting

Ongeveer tweederde deel van het Nederlands drinkwater wordt gemaakt uit grondwater. Filtratie over actieve kool vormt in de meeste gevallen de belangrijkste zuiveringsstap voor de verwijdering van organische microverontreinigingen uit grondwater. De laatste jaren worden echter ook in grondwater steeds meer organische microverontreinigingen aangetroffen, en in steeds hogere concentraties. Actieve kool is niet in alle gevallen in staat om deze microverontreinigingen uit het water te verwijderen. Vaak gaat het dan om relatief kleine, polaire of elektrisch geladen verbindingen. Soms kunnen ze wel door actieve kool geadsorbeerd worden, maar worden ze snel ook weer gedesorbeerd, waardoor de regeneratiefrequentie van de actieve kool onacceptabel hoog wordt, of men het risico loopt dat bepaalde verontreinigingen alsnog in het gezuiverde water terechtkomen. Van de andere kant is de verontreiniging van grondwater minder ernstig dan van oppervlaktewater, waardoor de inzet van dure, veel energie vergende technieken als membraanfiltratie en geavanceerde oxidatieprocessen nog niet nodig is. In plaats daarvan zou men kunnen overwegen een extra (filtratie)stap aan de zuivering via filtratie over actieve kool toe te voegen. In dit onderzoek is gekeken naar twee additionele zuiveringstechnieken voor grondwater: reductie met behulp van metallisch ijzer, om verbindingen minder polair te maken, en alternatieve typen adsorbentia als extra filtratiestap. In eerste instantie is een kort literatuuronderzoek uitgevoerd. Op basis daarvan zijn twee series experimenten uitgevoerd, waarbij werd gekeken naar zowel reductie met behulp van metallisch ijzer, als naar alternatieve adsorbentia.

## Reductie met metallisch ijzer.

Kleine (dat wil zeggen een laag molecuulgewicht), polaire organische verbindingen worden meestal slecht door actieve kool geadsorbeerd. Door reductiereacties worden moleculen over het algemeen minder polair, en dus ook beter adsorbeerbaar op actieve kool. Aangezien grondwater weinig tot geen zuurstof bevat maar wel ijzer, behoort een reductiereactie met behulp van metallisch ijzer tot de mogelijkheden. Kleine deeltjes met metallisch ijzer werden ingezet om deze reductie te bewerkstelligen. Er is onderzocht of deze techniek geschikt zou zijn als voorbehandeling voor een filtratie over actieve kool, doordat verbindingen, die eerst door hun polariteit slecht geadsorbeerd zouden kunnen worden nu beter geschikt zouden zijn voor adsorptie.

Tijdens de eerste serie experimenten zijn ijzerdeeltjes met een diameter van 150  $\mu\text{m}$  gebruikt, en in de tweede serie werden ijzer nanodeeltjes toegepast, omdat op die manier een groter effectief oppervlak kan worden verkregen. Het aantal verbindingen dat goed gereduceerd kan worden blijkt niet groot te zijn: alleen met 1H-benzotriazol (serie 1) en cis-1,2-dichlooretheen (serie 2) werden goede resultaten verkregen. Voor de toepassing van metallisch ijzer zijn slechts bepaalde microverontreinigingen geschikt, en bovendien worden er hoge eisen gesteld aan het proces: er mag geen zuurstof aanwezig zijn (aangezien dat direct leidt tot de vorming van ijzeroxiden en dus tot inactivatie van de ijzerdeeltjes), de deeltjes moeten goed gedispergeerd en gestabiliseerd kunnen worden, en, bij toepassing van nanodeeltjes, moet worden gewaarborgd dat er geen nanodeeltjes in het drinkwater terechtkomen. Hierdoor lijkt de toepassing van metallisch ijzer vooralsnog niet te leiden tot een robuust en goedkoop proces voor de zuivering van grondwater.

## Alternatieve adsorbentia

Tijdens de eerste serie adsorptie-experimenten is gebruik gemaakt van actieve kool en van synthetische polymeren. Afhankelijk van de moleculaire structuur van de organische microverontreinigingen en van de adsorbentia kunnen deze polymeren goede of minder goede adsorptie vertonen. In de meeste gevallen bleek actieve kool echter minstens even goed te zijn. Hierbij moet wel worden opgemerkt, dat het om verse, onbeladen kool ging, en dat niet is gekeken naar de regeneratiefrequentie, die voor een toepassing op praktijkschaal wel van groot belang is.

Tijdens de tweede serie adsorptie-experimenten werd gebruik gemaakt van geactiveerde bentoniet. Bentoniet is een kleisoort die op grote schaal in de industrie wordt toegepast. Helaas bleek dit type bentoniet niet geschikt om de hier gebruikte modelstoffen te adsorberen. Mogelijk kan dit verbeterd worden, door het bentoniet voor te behandelen met een organische verbinding, zoals in de literatuur wel beschreven is. Verder zijn er experimentele aanwijzingen dat vooral positief geladen verbindingen wel



door dit type bentoniet kunnen worden geadsorbeerd. De combinatie van actieve kool met een alternatief adsorbens lijkt in tegenstelling tot metallisch ijzer wel te kunnen leiden tot een effectieve barrière voor organische microverontreinigingen in grondwater.

# Inhoud

<b>Voorwoord</b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>7</b>
<b>2 Doel van het onderzoek</b>	<b>9</b>
2.1 Kader van het onderzoek	9
2.2 Reductie van organische microverontreinigingen met behulp van metallisch ijzer	9
2.3 Toepassing van alternatieve adsorbentia.	10
<b>3 Literatuur-overzicht</b>	<b>11</b>
3.1 Adsorptie op actieve kool	11
3.2 Reductie-reacties	13
3.3 Alternatieve adsorbentia	14
3.4 Onderzoek naar alternatieve adsorbentia en reductie met metallisch ijzer	18
<b>4 Experimentele condities</b>	<b>19</b>
4.1 Keuze van modelverbindingen voor organische microverontreinigingen	19
4.2 Reductie met behulp van metallisch ijzer	19
4.3 Alternatieve adsorbentia	22
<b>5 Resultaten en discussie</b>	<b>25</b>
5.1 Reductie met behulp van metallisch ijzer	25
5.2 Alternatieve adsorbentia	28
<b>6 Conclusies en Aanbevelingen</b>	<b>39</b>
6.1 Conclusies	39
6.1.1 Reductie met behulp van metallisch ijzer	39
6.1.2 Alternatieve adsorbentia	39
6.2 Aanbevelingen	39
<b>7 Literatuurlijst</b>	<b>41</b>
<b>I Voorkomen prioritair stoffen in grondwater</b>	<b>45</b>
<b>II Reductie met metallisch ijzer</b>	<b>47</b>
II.1 Eerste serie reductie-experimenten	47
II.2 Tweede serie reductie-experimenten	48

<b>III</b>	<b>Adsorptie-experimenten</b>	<b>51</b>
III.1	Tweede serie adsorptie-experimenten	51

# 1 Inleiding

Tweederde deel van de Nederlandse drinkwatervoorziening is afkomstig uit grondwater. Dit water is vaak anaeroob, en bevat ijzer (II), en mangaan. Het water heeft een lage pH als gevolg van het hoge CO<sub>2</sub> gehalte. Verder bevat het grondwater vaak ammonium, methaan en waterstofsulfide. Het ruwe grondwater wordt meestal behandeld met behulp van conventionele beluchtungs- en filtratieprocessen. Afhankelijk van de hoeveelheid opgelost materiaal, zijn één of twee beluchtungsstappen nodig. In ongeveer de helft van de gevallen wordt ook ontharding toegepast.

Vaak wordt adsorptie met behulp van actieve kool toegepast om organische microverontreinigingen uit dit grondwater te verwijderen. Uit recent onderzoek (Ter Laak) van de afdeling Chemische Waterkwaliteit en Gezondheid (zie Bijlage 1a)i)(1) I) blijkt echter dat tegenwoordig in grondwater ook diverse verontreinigingen worden aangetroffen. Soms kunnen deze prioritaire stoffen niet (goed) met behulp van actieve kool verwijderd worden, bijvoorbeeld omdat ze te polair zijn. Om dit probleem op te lossen, zijn twee alternatieve routes bestudeerd:

1. Door een alternatief type adsorbens voor of achter de actieve kool te plaatsen, kunnen deze kleine, polaire verbindingen uit het water worden verwijderd. In combinatie met filtratie over actieve kool kan dan toch een robuuste barrière voor prioritaire stoffen worden verkregen.
2. Polaire verbindingen kunnen in bepaalde gevallen minder polair worden door ze te reduceren. Aangezien grondwater min of meer anaeroob is, zouden kleine deeltjes met metallisch ijzer voor dit reductieproces kunnen worden toegepast, waarna de verbindingen alsnog door actieve kool verwijderd zouden kunnen worden.

In dit rapport wordt een onderzoek beschreven naar de verwijdering van een aantal verbindingen, die zijn aangetoond in grondwater en waarvan bekend is dat ze met behulp van actieve kool slecht verwijderd kunnen worden. De adsorptie van deze verbindingen is bestudeerd op synthetische polymeren (resins), op actieve kool en op bentoniet (een klei, die vaak voor adsorptieprocessen wordt gebruikt), en er is onderzocht of het, onder anaerobe omstandigheden, mogelijk is om een aantal van deze stoffen met behulp van nanodeeltjes metallisch ijzer te reduceren (om deze stoffen minder polair te maken).



## 2 Doel van het onderzoek

### 2.1 Kader van het onderzoek

Filtratie over actieve kool is een gebruikelijke methode om organische microverontreinigingen uit grondwater te verwijderen. Indien er echter kleine, polaire of geladen verbindingen aanwezig zijn in het water, is actieve kool in veel gevallen geen geschikt adsorbens. In eerste instantie kunnen dergelijke verbindingen vaak nog wel door de kool worden geadsorbeerd, maar vaak worden ze daarna vrij snel verdrongen door grotere, hydrofobere verbindingen, die veel sterker aan de kool gebonden worden. Het resultaat is, dat het eerder geadsorbeerde materiaal na relatief korte tijd weer wordt uitgespoeld, en dat dus de actieve kool telkens na een korte periode moet worden geregenereerd, of men het risico loopt dat plotseling een piek aan verontreinigingen in het drinkwater ontstaat. Aangezien er steeds meer prioritare stoffen worden aangetroffen in grondwater, is het waarschijnlijk dat binnenkort alleen een filtratiestap onvoldoende zal zijn om voldoende zuivering van het grondwater te bewerkstelligen. Er zijn verschillende robuuste methoden beschikbaar, zoals membraanfiltratie en geavanceerde oxidatie, maar deze technieken zijn relatief duur en in het geval van grondwater eigenlijk nog niet echt nodig (tenzij mogelijk in combinatie bv. nanofiltratie voor de verwijdering van organische microverontreinigingen, kleur en hardheid van het water). Vandaar dat er wordt gezocht naar alternatieve zuiveringsmethoden, die eenvoudig kunnen worden geïmplementeerd in een grondwaterzuiveringsproces, en die niet al te duur zijn. In eerdere rapporten is onderzoek beschreven naar het gebruik van Fenton-processen (Ogier, 2008a en 2008b). In dit rapport worden twee methoden beschreven, die mogelijk zouden kunnen worden toegepast in combinatie met filtratie over geactiveerde kool: reductie met behulp van metallisch ijzer, en het gebruik van alternatieve adsorbentia. Bij beide methoden zijn twee series experimenten uitgevoerd. De eerste serie experimenten, met een bepaalde combinatie van prioritare stoffen en ofwel ijzerdeeltjes ofwel alternatieve adsorbentia, had een oriënterend karakter. Op basis van de verkregen inzichten is vervolgens een tweede serie experimenten uitgevoerd, met andere prioritare stoffen, ijzerdeeltjes en adsorbentia.

### 2.2 Reductie van organische microverontreinigingen met behulp van metallisch ijzer

Oxidatieprocessen worden steeds meer toegepast voor de verwijdering van organische microverontreinigingen (bv. ook geavanceerde oxidatieprocessen (AOP's)). Door oxidatie ontstaan over het algemeen moleculen die kleiner en vaak ook polairder zijn dan de uitgangsstoffen. In het geval van organische verontreinigingen in grondwater zijn het echter juist die relatief kleine, polaire moleculen die voor problemen zorgen. (Geavanceerde) oxidatieprocessen zijn wel toepasbaar, maar vragen vaak een relatief grote investering, en leiden, door de relatief hoge energiebehoefte, tot hogere kosten voor de bedrijfsvoering. Deze nadelen spelen een kleinere rol bij oxidatieprocessen gebaseerd op ozon, maar die leiden, in geval van bromide-houdend water, tot de vorming van bromaat, wat ongewenst is. Wanneer echter in plaats van oxidatie reductie zou kunnen worden toegepast, zou het mogelijk kunnen zijn om die kleine, polaire verbindingen om te zetten in grotere, minder polaire verbindingen. Een bekend middel om reductie uit te voeren is metallisch ijzer. Dit proces kan echter alleen effectief zijn, wanneer er geen zuurstof aanwezig is (anders ontstaat er direct ijzeroxide). Voor oppervlaktewater is dit dus geen optie, maar voor grondwater, dat van nature weinig tot geen zuurstof bevat, zou dit wel mogelijk kunnen zijn. Voor de reductie-experimenten is gebruik gemaakt van nanodeeltjes (met een groot specifiek oppervlak) die metallisch ijzer bevatten. De experimenten zijn uitgevoerd onder anaerobe omstandigheden. Hiervoor is gebruik gemaakt van een "glove box" onder stikstofatmosfeer. Het idee was om microverontreinigingen zodanig te reduceren, dat er moleculen ontstaan die met behulp van actieve kool wel effectief verwijderd kunnen worden.

### **2.3 Toepassing van alternatieve adsorbentia.**

Actieve kool is minder geschikt om kleine, polaire verbindingen te adsorberen. Alternatieve adsorbentia zijn mogelijk beter geschikt hiervoor. Een probleem bij de adsorptie van deze verbindingen is dat het adsorptieproces gehinderd kan worden door de aanwezigheid van NOM. Het NOM kan ofwel concurreren met de organische microverontreinigingen voor de beschikbare adsorptieplaatsen, ofwel de poriën blokkeren, zodat de microverontreinigingen het oppervlak niet kunnen bereiken. Daarom zal het waarschijnlijk effectiever zijn om eerst het NOM en de hydrofobe organische microverontreinigingen te verwijderen, en daarna de meer hydrofiele verbindingen met behulp van een alternatief adsorbens. Dit heeft ook het voordeel dat er minder van dit alternatieve adsorbens nodig zal zijn, wat gunstig is aangezien dergelijke materialen vaak duurder zijn dan actieve kool.

Het is ook mogelijk om gebruik te maken van specifieke interacties tussen functionele groepen in organische microverontreinigingen en bepaalde oppervlaktestructuren in het adsorbens (zogenaamde affiniteitsadsorptie). Dit kan bijzonder effectief zijn voor de verwijdering van bepaalde verbindingen, maar over het algemeen niet als robuuste zuiveringsmethode voor de verwijdering van een breed scala aan prioritare stoffen. Dit onderwerp is in het kader van een ander project bestudeerd (de Graaff, 2011).

In eerste instantie zijn in dit onderzoek enkele commerciële polymeren adsorbentia getest. Aangezien het bij de productie van drinkwater uit grondwater om grote hoeveelheden water gaat, verdient het de voorkeur een adsorbens te gebruiken dat niet al te duur is, goed verkrijgbaar, en eenvoudig te regenereren. Daarom zijn er ook adsorptie-experimenten uitgevoerd met bentoniet. Dit is een natuurlijke klei, die bekend staat om zijn adsorberende vermogen. Bij al deze experimenten is actieve kool als referentie toegepast.

## 3 Literatuur-overzicht

### 3.1 Adsorptie op actieve kool

Bij verwijdering van organische verbindingen door middel van adsorptie op geactiveerde kool spelen hydrofobe interacties een dominante rol. De hydrofobiciteit van een verbinding kan worden gekenmerkt door de Kow-waarde (de verdelingscoëfficiënt van een verbinding over octanol en water). Doordat hydrofobe interacties de adsorptie bepalen verwijdert actieve kool de meeste apolaire organische verbindingen ( $\log Kow > 2$ ) effectief (Snyder, 2003). Er is echter geen directe relatie tussen deze verdelingscoëfficiënt en de doorbraak van een component tijdens actieve kool filtratie (Heijman 1998) te leggen. De doorbraak van 18 pesticiden in kleine kolomexperimenten als functie van hun polariteit (Kow tussen 0,5 en 4) gaf geen consistent beeld te zien. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat naast de polariteit, de adsorptie capaciteit en de adsorptiesnelheid ook de diffusiecoëfficiënt en de mogelijke vorming van waterstofbruggen een rol spelen (Heijman, 1998).

Het NOM in het water concurreert met organische microverontreinigingen om de beschikbare adsorptieplaatsen of kan de poriën blokkeren, waardoor het de capaciteit van de kool voor microverontreinigingen kan verminderen. De adsorptie en doorbraak van microverontreinigingen over GAC (granular activated carbon) systemen hangt af van de concentraties aan microverontreinigingen en DOC in het influent, de contacttijd met het GAC en het type GAC. Dit bleek ook bij het onderzoek naar MTBE adsorptie op actieve kool, waarbij het MTBE sneller doorsloeg bij hogere DOC-gehalten (Shih, 2003).

De toepassing van GAC is geëvalueerd door Snyder et al. (Snyder, 2007). In een drinkwaterzuivering met regelmatige regeneratie van de kool werd GAC succesvol toegepast voor de verwijdering van microverontreinigingen. Bij een zuiveringsinstallatie met relatief hoge TOC-gehalten en zonder regelmatige regeneratie van de actieve kool was de verwijdering beduidend minder effectief. PAC (powdered activated carbon) dosering en GAC regeneratie zijn kritisch voor een goede verwijdering van microverontreinigingen. De auteurs vonden dat zowel PAC als GAC bijna alle geteste microverontreinigingen voor meer dan 90% kon verwijderen. Ook hier werd de effectiviteit sterk verminderd door de aanwezigheid van NOM. PAC wordt steeds als een nieuw materiaal aangeleverd, en niet geregenereerd. De verwijderingcapaciteit is afhankelijk van de PAC-dosis en contacttijd, en van de moleculaire structuur en de eigenschappen van de verontreiniging. GAC is zeer effectief, maar wateroplosbare verontreinigingen kunnen sneller doorbreken dan sterk gebonden hydrofobe verbindingen. Het hydrofiële NDMA, met een  $\log Kow = -0.57$  wordt door actieve kool slecht geadsorbeerd. Hladik et al. (Hladik, 2005) toonden aan dat herbiciden (alachloor, acetochloor, metolachloor en demiethenamide) met behulp van PAC voor 90% verwijderd kunnen worden, terwijl hun degradatieproducten slechts voor 40-45% konden worden verwijderd. In een overzicht van de USEPA (USEPA) wordt met PAC een verwijdering van atrazine tussen 28 en 87% en voor alachloor tussen 33 en 94% beschreven. Bij GAC bedroeg de verwijdering van atrazine 47% en bij alachloor 72-98%.

Filtratie over actieve kool is ook uitgetest voor de verwijdering van glyfosaat en AMPA uit water. Glyfosaatconcentraties in het ruwe water waren vrij laag, waardoor na behandeling van het water door middel van coagulatie en/of filtratie over actieve kool geen glyfosaat meer werd aangetroffen. Deze methoden bleken echter geen effect op de AMPA concentratie te hebben. De resultaten met actieve kool zijn verschillend: op sommige plaatsen wordt AMPA goed verwijderd, op andere nauwelijks. Op basis van de fysisch-chemische eigenschappen is een lage verwijderingcapaciteit te verwachten (Hopman, 1995).

In doseerexperimenten met PAC (Norit SA-4G en Chemviron, type C) werden glyfosaat en AMPA niet meetbaar geadsorbeerd, zelfs niet bij 400 mg kool/L en een contacttijd van 16 minuten. Atrazine en diuron konden al bij 10 mg kool/L tot respectievelijk 30 en >40% worden verwijderd (Siegers, 1995). Jiang et al. (Jiang, 2006) vonden dat de sorptie van triazine effectiever verliep dan de adsorptie van zijn metabolieten, als gevolg van de lagere hydrofobiciteit van deze verbindingen. Bij een PAC dosering van 1 tot 2 mg/L, zoals gebruikelijk in drinkwater- en afvalwaterzuivering, werd in water uit de Missouri-rivier minder dan 40% verwijdering van triazine verkregen.



De relatieve sterkte van de adsorptie wordt vaak gekarakteriseerd door middel van Freundlich isotherm parameters (bv. de sorptiecapaciteit  $K$ ). De DOC concentratie en –samenstelling bepalen de effectiviteit van het proces. Ook de grootte- en polariteitverdelingen in het NOM spelen een rol bij de adsorptie van microverontreinigingen. De voorspelling van doorslag wordt hierdoor bemoeilijkt. In batch experimenten met natuurlijk water (Heijman, 2002) met realistische pesticidenconcentraties en de normale korrelgrootte van het adsorbens werden de adsorptie parameters gemeten, die vervolgens konden worden gebruikt om de doorbraak in andere, onafhankelijke experimenten nauwkeurig te voorspellen (Heijman, 2002). De adsorptiesnelheid nam af met de belading van de actieve kool en de adsorptie-isotherm is afhankelijk van de korrelgrootte, mogelijk als gevolg van porieblokkering door het DOC. Uit onderzoek (Yu, 2007) bleek dat de directe competitie tussen de microverontreinigingen en de belading met NOM de adsorptiecapaciteit en –snelheid ernstig kan verminderen. De doorbraak van het pesticide hangt bovendien af van de contacttijd (Heijman, 2002).

Verwijdering met behulp van actieve kool wordt als technisch en economisch haalbaar geacht bij  $K$ -waarden groter dan 200. In het algemeen geven verbindingen met  $\log K_{ow} > 2$  een Freundlich  $K$ -waarde  $> 300$ . Endocriene disruptoren, farmaceutica en persoonlijke verzorgingsmiddelen kunnen mogelijk verwijderd worden met behulp van PAC (powdered activated carbon) en GAC, maar de  $K$ -waarden zijn niet altijd beschikbaar in de literatuur. QSARS (Quantitative structure-activity relationship models) kunnen worden gebruikt om deze waarden te schatten (Snyder 2003). Voor carbamazepine werd een  $K_{ow}$ -waarde groter dan 300 gevonden in gedeïoniseerd water, waar geen competitie optreedt met organisch materiaal. In grondwater bleek een aanzienlijk lagere  $K_{ow}$ -waarde te worden gemeten (Ternes 2002).

De  $K_{ow}$ -waarde kan als een betrouwbare indicator worden gebruikt voor de adsorptie van neutrale verbindingen, die wordt gedomineerd door hydrofobe interacties. Voor gedeïoniseerde zuren of geprotoneerde basen is dat niet het geval, omdat de  $K_{ow}$  over het algemeen wordt bepaald voor neutrale moleculen. De  $D_{ow}$  (de octanol-water verdelingscoëfficiënt) is beter geschikt omdat deze waarde de hydrofobiciteit geeft in relatie tot de pH-waarde van het water. Net als  $K_{ow}$  is ook  $D_{ow}$  een verdelingscoëfficiënt, maar gedefinieerd als de verhouding van de som van alle concentraties van alle vormen van een verbinding (geïoniseerd en niet-geïoniseerde) over twee fasen (meestal octanol en water) bij een bepaalde pH. Als de ionisatie van een verbinding in water afhankelijk is van de pH, hangt ook de  $D_{ow}$ -waarde van de pH af. Verbindingen die beter in water oplossen worden slechter door actieve kool geïoniseerd (Hladik, 2005). De  $\log D_{ow}$  van MCPB neemt lineair af met toenemende pH zolang  $pH < pK_a$ , en wordt constant bij  $pH > pK_a$ . Hierdoor namen de hoeveelheden MCPB die op PAC geïoniseerd werden af met toenemende pH (Hu, 1998).

Hoge hydrofobe NOM en DOC gehalten blijken de adsorptie van endocriene disruptors te belemmeren (Yoon, 2003). Choi et al. (Choi, 2005) vonden dat de verwijdering van bisfenol A hoger was dan 90%, en dat het PAC met de laagste verwijderingscapaciteit het laagste ladingsnulpunt bleek te hebben. Naast het porievolume is ook de oppervlakte lading van belang voor de adsorptie (Choi, 2005). Op hout gebaseerde actieve kool gaf, door zijn negatieve oppervlaktelading, minder adsorptie van bisfenol A ondanks zijn grotere porievolume. De op steenkool gebaseerde (onbeladen) actieve kool bleek effectiever te zijn dan twee andere kooltypen voor de adsorptie van bisfenol A, als gevolg van zijn grotere porievolume. Dit type kool had onder de testomstandigheden een neutraal oppervlak (Choi, 2005). Actieve kool kan ook worden gemaakt uit zaagsel en houtsnippers (Nakanishi, 2002).

Fleming et al. (Fleming 1996) hebben zes verschillende typen actieve kool vergeleken. De prestatie van actieve koolvezels (ACF) is aanmerkelijk beter dan die van granulaire geactiveerde kool, als gevolg van een smallere grootteverdeling van de microporiën. De adsorptiecapaciteit van ACF is 2 tot 3 keer groter dan die van GAC en 1,5 tot 3 keer groter dan die van andere actieve kool (Cougnaud, 2005). Bovendien is de adsorptiesnelheid groot door de kleine diameter van de vezels.

Badriyha et al. (Badriyha, 2003) toonden aan dat biologisch actieve adsorptiefilters effectief zijn voor de verwijdering van alachloor uit bronnen voor drinkwater. Vergelijkingen van de werking van bioactieve en niet bioactieve adsorbentia lieten zien dat het promoten van de groei van biofilm op GAC de

levensduur van het GAC aanzienlijk kan verlengen. Dit wordt toegeschreven aan de in situ biologische regeneratie van de sorptieplekken (Sticki, 1994).

Goede menging in een systeem waarin het actieve kool is gedispergeerd in het water kan het adsorptieproces verbeteren, zoals werd aangetoond door Zhang et al (Zhang, 1999). Door de mengingsnelheid te verhogen van 5 naar 100 rpm werd de atrazine-verwijdering verbeterd van 37 tot 59%. Bij een PAC-dosering van 16 mg/L en een pH van 5,8 werd atrazine zelfs voor meer dan 60% verwijderd. Bij lagere pH-waarden neemt het hydrofobe karakter van het oplosbare atrazine toe, met als gevolg een hogere adsorptie op het PAC (Zhang, 1999). In een actief koolfilter is menging op deze manier moeilijk te verwezenlijken, maar kan dit effect vertaald worden naar een goede interactie tussen kool en oplossing, die door de contacttijd c.q. de stroomsnelheid kan worden beïnvloed.

### 3.2 Reductie-reacties

Afhankelijk van de moleculaire structuur, kunnen verbindingen geoxideerd of gereduceerd worden. Oxidatieprocessen worden al op praktijkschaal toegepast om organische microverontreinigingen in water om te zetten (Ikehata 2006, 2008). Door oxidatiereacties kunnen verbindingen uiteindelijk zelfs worden omgezet in CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, maar in de praktijk gaat men meestal niet zover, omdat dit bijvoorbeeld veel energie zou kosten. Het is over het algemeen ook niet nodig: gedeeltelijke oxidatie leidt tot kleinere, vaak ook polairdere verbindingen, die vaak minder schadelijk zijn of eenvoudiger door micro-organismen kunnen worden afgebroken.

Soms kunnen kleine, polaire of elektrisch geladen organische verbindingen echter wel voor problemen zorgen in een zuiveringsproces. Ze zijn vaak erg goed oplosbaar in water, niet of nauwelijks meer te oxideren, kunnen door membranen niet altijd worden tegengehouden, en worden in adsorptieprocessen ofwel slecht geadsorbeerd, ofwel vrij snel weer verdrongen door andere, grotere moleculen, waardoor ze weer vrijkomen in het water. Reductiereacties doen eigenlijk het omgekeerde van wat oxidatiereacties doen: moleculen worden over het algemeen groter, en minder polair. Een reductie kan bijvoorbeeld worden bewerkstelligd door een reactie met metallisch (ongeladen) ijzer. Onder aerobe omstandigheden zal een dergelijk proces niet of nauwelijks succesvol kunnen zijn, doordat de reductor (bv. ijzer) snel met zuurstof zal reageren. Onder anaerobe omstandigheden, bijvoorbeeld in grondwater, zou dit echter wel mogelijk zijn. Theoretisch zouden reductiereacties dan kunnen worden ingezet om kleine, polaire moleculen om te zetten in iets grotere, minder polaire of minder geladen verbindingen, die met andere technieken (zoals adsorptie over actieve kool) dan wel verwijderd zouden kunnen worden.

Bij industriële toepassingen van reductiereacties wordt vaak gebruik gemaakt van verhoogde temperatuur en druk, organische oplosmiddelen, en katalysatoren. Voor toepassing van reductiereacties in waterzuiveringsprocessen zijn dergelijke omstandigheden vaak onmogelijk of te duur. Reductie met behulp van metallisch ijzer, eventueel in combinatie met andere metalen, is echter in de recente literatuur wel beschreven, bijvoorbeeld voor de zuivering van grondwater waarin organohaliden, nitraat, zware metalen of radioactieve materialen voorkomen (Liou 2005). Hierbij wordt gebruik gemaakt van ijzerdeeltjes, waarvan het oppervlak meestal (gedeeltelijk) bestaat uit ijzeroxiden (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Door deze oxiden van het oppervlak te verwijderen, wordt het ijzer veel actiever en het proces dus veel efficiënter. Ya Hsuan Liou et al. (Liou 2005) beschrijven het effect van oppervlaktebehandeling van ijzerdeeltjes met waterstof op de kinetiek van de omzetting van nitraat in water. Ze vonden inderdaad dat het ijzeroxide op het deeltjesoppervlak op deze manier kan worden omgezet in metallisch ijzer, en dat hierdoor de omzettingssnelheid van nitraat met een factor 5-6 wordt verhoogd. Bovendien concludeerden de auteurs dat de reactiesnelheid wordt bepaald door de chemische reactie, en niet door diffusie-effecten naar het oppervlak toe. De ijzerdeeltjes werden succesvol geregenereerd door ze te behandelen met H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bij 400 °C.

Zhong Xiong et al. (Xiong 2007) beschrijven de omzetting van perchloraat met behulp van ijzernanodeeltjes. Nanodeeltjes hebben sterk de neiging te agglomereren, waardoor het effectieve oppervlak dat voor reacties beschikbaar is sterk kan worden verkleind. Door de deeltjes te stabiliseren met behulp van carboxymethylcellulose (CMC), bleek het mogelijk een groter oppervlak beschikbaar te houden voor reacties, en daarmee een effectiever proces te bewerkstelligen.

J. Patapas et al. (Patapas 2007) bestudeerden de omzetting van dinitrotolueen in diaminotolueen met behulp van ijzerdeeltjes. In dit proces speelt de pH een belangrijke rol: bij pH 6 verloopt de omzetting aanzienlijk sneller dan bij pH 8.

Een nadeel van het gebruik van nanodeeltjes voor drinkwaterzuivering kan zijn, dat deze deeltjes mogelijk in het drinkwater terecht komen. Dit kan betekenen dat vrij dure technieken moeten worden toegepast om na de reductie te waarborgen, dat alle ijzerdeeltjes uit het water verdwenen zijn. Kim c.s. (Kim 2008) hebben dit probleem opgelost, door gebruik te maken van metallisch ijzer, dat geïmmobiliseerd was op een membraan (Cationic Exchange Membrane, CEM). Het bleek mogelijk deeltjes met een diameter van 30-40 nm uniform over het membraan te verdelen, tot een belading van 75-79 mg Fe/m<sup>2</sup> membraanoppervlak. Deze deeltjes werden toegepast voor de omzetting van trichlooretheen, dat eerst werd geadsorbeerd op het membraan, en vervolgens gereduceerd door het ijzer. Er werden ook deeltjes toegepast waaraan een hoeveelheid palladium was toegevoegd. Beide typen deeltjes gaven een goede omzetting van het trichlooretheen te zien, en de membranen, voorzien van dergelijke deeltjes, konden goed geregenereerd worden.

Toepassing van een combinatie van metalen is vaker beschreven. Sangkil Nam en Paul Tratnyek (Nam 2000) gebruiken metallisch ijzer om azo-kleurstoffen te ontkleuren in bv. afvalwater. Hoewel de reacties goed verliepen, werden er wel aromatisch amines gevormd, die een extra zuiveringsstap nodig maakten. Alok Bokare (Bokare 2008) beschrijft het gebruik van ijzer-nikkel nanodeeltjes voor de omzetting van de azokleurstof "Orange G". Dergelijke kleurstoffen bevatten een N=N-groep in hun moleculaire structuur. De omzetting van Orange G bleek afhankelijk van de pH (hogere reactiesnelheid bij lagere pH), en de concentratie aan nanodeeltjes (hogere reactiesnelheid bij toenemende concentratie).

Over het algemeen kan worden geconcludeerd dat reductie met behulp van metallisch ijzer in bepaalde gevallen, afhankelijk van de molecuulstructuur van de organische verontreiniging, mogelijk is. Om een efficiënt proces te krijgen, is een groot oppervlak noodzakelijk. Dit kan worden bereikt door te werken met kleine (nano)deeltjes, die dan echter wel gestabiliseerd dienen te worden. Dit kan in de vorm van een slurry, waarbij in het geval van drinkwater dan wel moet worden gewaarborgd dat alle deeltjes verwijderd kunnen worden. Een andere mogelijkheid is de deeltjes te "bevestigen" aan bijvoorbeeld een membraan. Aangezien het ijzeroppervlak snel reageert met zuurstof tot ijzeroxide, moet ervoor worden gezorgd dat de reacties plaatsvinden in anaeroob milieu, en dat, indien nodig, het ijzeroppervlak wordt behandeld om de oxides te verwijderen. Regeneratie van de ijzerdeeltjes blijkt meestal niet echt een probleem te zijn.

### 3.3 Alternatieve adsorbentia

Adsorptie over actieve kool is een veel toegepast proces, waar ook veel onderzoek naar is verricht (Snyder, 2007). In veel gevallen blijkt actieve kool een effectieve manier om organische microverontreinigingen te verwijderen, maar sommige verbindingen worden niet of slecht geadsorbeerd, of worden vrij snel van de actieve kool verdrongen door andere moleculen, wat veelvuldige regeneratie van de kool noodzakelijk maakt. Vooral competitie met NOM (Natuurlijk Organisch Materiaal) speelt een rol in adsorptieprocessen (Quinlivan, 2005). Het uitbreiden van bestaande zuiveringsprocessen met bijvoorbeeld een geavanceerd oxidatieproces vergt in veel gevallen een grote investering. Een alternatieve oplossing zou kunnen zijn, filtratie over actieve kool te combineren met een ander filtratieproces, wat er specifiek op gericht is die verbindingen, die door actieve kool niet of slecht worden verwijderd, te adsorberen. Daarom wordt er ook onderzoek gedaan naar alternatieve adsorbentia.

Onlangs is binnen het BTO programma een oriënterend onderzoek uitgevoerd naar de mogelijkheden om "affiniteits adsorptie" toe te passen (de Graaff, 2011). Hierbij gaat het om specifieke categorieën microverontreinigingen, die op basis van hun chemische structuur een interactie kunnen aangaan met speciale adsorbentia. Deze technologie zou bij drinkwater toegepast kunnen worden als nabehandeling na andere zuiveringsmethoden, om die specifieke verbindingen te verwijderen, die met die andere methoden niet of alleen tegen hoge kosten verwijderd kunnen worden. Bij afvalwaterzuivering zou affiniteitsadsorptie ook een rol kunnen spelen, door bepaalde categorieën verontreinigingen direct bij de bron te verwijderen, voordat verdunning met ander afvalwater en vermenging met andere componenten optreden.

Voor het onderzoek naar de verwijdering van prioritare stoffen uit grondwater is meer algemeen gekeken, of het mogelijk is een alternatief adsorbens te vinden dat in combinatie met actieve kool (of wellicht in plaats van actieve kool) toegepast zou kunnen worden. Een dergelijk adsorbens zou niet alleen een goede adsorptiecapaciteit moeten tonen, maar ook moeten voldoen aan andere eisen, zoals

- Praktische toepasbaarheid (nanodeeltjes moeten bijvoorbeeld ofwel aan een ander materiaal bevestigd kunnen worden, ofwel eenvoudig te verwijderen zijn).
- Technische haalbaarheid (hoe wordt het proces technisch uitgevoerd, hoeveel plaats is ervoor nodig, enz.).
- Regeneratiemogelijkheden.
- Regeneratiefrequentie
- Economische haalbaarheid (is het adsorbens op grote schaal verkrijgbaar, wat kost het).

Kostenaspecten zijn beschreven door A. Rossner en D. Knappe (Rossner 2008). Hun conclusies zijn weergegeven in Tabel 3-1. Zij hebben de adsorptie van methyl tertiaire-butylether (MTBE) op GAC (granular activated carbon), een silicaat-zeoliet en een op koolstof gebaseerd polymeer bestudeerd. Ze beschrijven dat NOM op twee manieren adsorptieprocessen kan beïnvloeden: enerzijds door concurrentie aan te gaan met andere verbindingen die op het oppervlak geadsorbeerd worden, en anderzijds door de poriën van het adsorbens te blokkeren, waardoor microverontreinigingen het oppervlak niet kunnen bereiken. Beide effecten beïnvloeden de regeneratiefrequentie, en bepalen mede daardoor de kosten van het proces.

*Tabel 3-1 "Adsorber life, adsorbent usage rates (AURs), and costs associated with adsorbent usage based on HSDM predictions". UPW = Ultrapure Laboratory Water, TRW = Tar River Water, HiSiv = silicate zeolite, CC = coconut-shell based GAC, Amborsorb 563 = spherical carbonaceous resin. Overgenomen uit literatuur (Rossner 2008)*

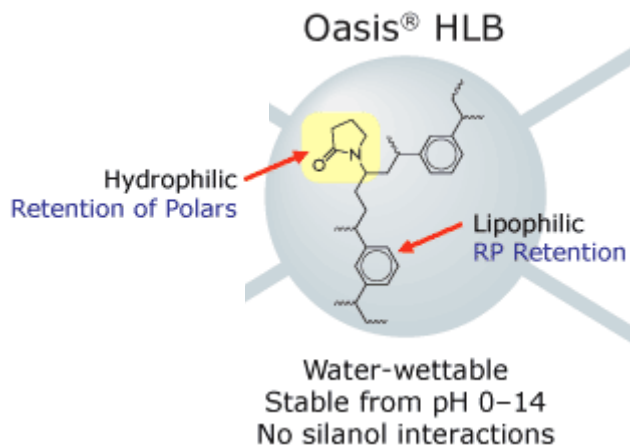
Adsorbent	Mesh size fraction	Water type	P <sub>bed</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	BV to 10% breakthrough	Adsorber life to 10% breakthrough (h)	AUR (mg/L)	Adsorbent cost (\$/m <sup>3</sup> )
HiSiv 300	30*40	UPW	0.65	54,560	568	11.9	0.44
	12*40	UPW	0.64	41,600	433	15.3	0.56
	12*40	TRW	0.64	16,820	175	37.9	1.39
CC-602	30*40	UPW	0.50	10,980	114	45.6	0.24
	12*40	UPW	0.37	6740	70.2	55.5	0.29
	12*40	TRW	0.37	3180	33.1	118	0.61
Amborsorb 563	30*40	UPW	0.56	25,540	266	22.1	4.04

N.B. De AUR (adsorbent usage rate) is gedefinieerd als de verhouding van de influentconcentratie en de adsorptiecapaciteit bij deze concentratie.

Uit deze tabel blijkt dat er grote verschillen zijn in de kosten van de adsorbentia, maar ook in hun levensduur en de benodigde hoeveelheid (AUR). Bovendien spelen regeneratiemogelijkheden ook een belangrijke rol in het bepalen van de kosten. Al deze factoren moeten worden meegenomen in de bepaling van de kosten van de bedrijfsvoering.

Synthetische polymeren ("resins") worden toegepast als adsorbentia voor analytische doeleinden. Door functionele groepen aan deze polymeren te bevestigen, kan het adsorbens worden aangepast aan het type te adsorberen moleculen. Bekend zijn ondermeer de materialen van Oasis (van de firma Waters).

Oasis HLB is hier het “standaard” type polymeer, waarvan de andere adsorbentia zijn afgeleid. Het bestaat uit een polymeer van n-vinylpyrrolidon en divinylbenzeen (zie *Figuur 3-1*).



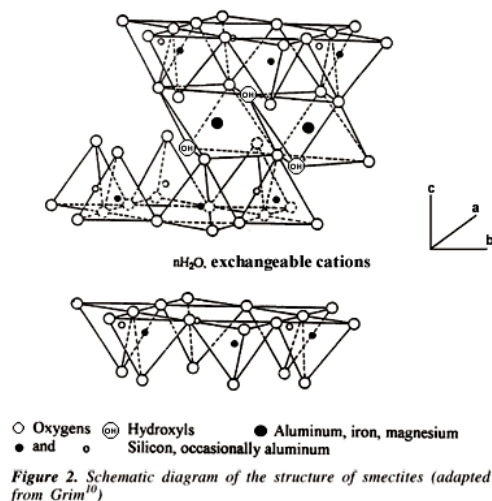
*Figuur 3-1: Chemische structuur van Oasis HLB (bron: <http://www.waters.com/waters/>).*

De adsorptie van MTBE en tertiaire-butylalcohol (TBA; een afbraakproduct van MTBE) op synthetische polymeren is beschreven door E. Bi et al. (Bi, 2005). Zij hebben gebruik gemaakt van vier verschillende, commerciële polymeren: Ambersorb 653, Optipore L493, Amberlite XAD4 en Amberlite XAD7. Bij deze adsorbentia bleken specifieke interacties tussen het adsorbens-oppervlak en de te adsorberen moleculen een belangrijke rol te spelen: porievulling, de mogelijkheid waterstofbruggen te vormen, vdWaalskrachten en dergelijke bepalen het adsorptieproces. Ook concurrentie tussen verschillende moleculen vindt plaats. Met behulp van diverse modellen (Freundlich, Langmuir, Toth, Langmuir-Freundlich (Höll-Kirch), Dubinin-Astakov) hebben de auteurs geprobeerd de verschillende adsorptiemechanismen te beschrijven.

Fleming et al. (Fleming, 1996) hebben de adsorptie van n-nitrosodimethylamine (NDMA) op actieve kool en op resins bestudeerd. Als adsorbentia gebruikten zij Ambersorb 572 en 563, Calgon CSC en Calgon Filtrasorb-400, Rohm and Haas XAD-7, Y-zeoliet en silica. Zij vonden dat vdWaalskrachten een belangrijke rol spelen in het adsorptieproces, en dat NDMA goede resultaten geeft in combinatie met een op koolstof gebaseerd polymeer.

Synthetische polymeren kunnen erg effectief zijn voor de verwijdering van organische microverontreinigingen, maar vaak zijn ze vrij duur (zie ook Tabel 3-1). Rossner en Knappe (Rossner 2008) geven een indicatie van de kosten van de door hen gebruikte adsorbentia: \$15.40/kg voor het silicaat zeoliet en \$2.20/kg voor het CC tegenover \$35/lb voor Ambersorb 563. Bovendien worden ze meestal toegepast voor analytische doeleinden, waardoor ze alleen in kleine hoeveelheden verkrijgbaar zijn. Voor de zuivering van bv. grondwater, waarvoor grote hoeveelheden nodig zouden zijn, is dit dan vooralsnog geen optie en zou eerst gekeken moeten worden of grootschalige productie tot een significante prijsdaling kan leiden.

Een ander materiaal dat deze nadelen niet heeft is bentoniet. Bentoniet is een natuurlijk voorkomende kleisoort met een groot specifiek oppervlak, die ongeveer 20 keer zo goedkoop is als actieve kool (Zhou 2011). Bentoniet heeft een gelaagde structuur, met positieve ionen tussen de laagjes in. Dit materiaal heeft in principe een hoge adsorptiecapaciteit, en kan ook als ionenwisselaar worden toegepast (zie ook *Figuur 3-2*).



Figuur 3-2: Schematische structuur van klei. De kationen kunnen worden uitgewisseld. (Bron: Grim 1968)

In de literatuur zijn diverse voorbeelden van adsorptie op (gemodificeerd) bentoniet beschreven. In bentoniet komt meestal ammonium voor als organisch kation, maar dit kan worden vervangen door bv. Ca<sup>2+</sup>- of Na<sup>+</sup>- ionen, of andere verbindingen (Koyuncu 2011). Rytwo et al. (Rytwo, 2011) pasten bentoniet met alkylammonium kationen toe in de zuivering van grondwater. Zij gebruikten drie verschillende, commercieel verkrijgbare bentonietsoorten om berberine uit grondwater te verwijderen. Zhou et al. (Zhou, 2011) pasten bentoniet toe om fenolen uit afvalwater te verwijderen.

Vaak wordt het bentoniet eerst voorbehandeld, bv. met hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMABr). Volgens Yapar et al. (Yapar, 2005) vindt irreversibele adsorptie plaats, waardoor dit gemodificeerde bentoniet voor toepassingen in bijvoorbeeld (grond)waterzuivering geschikt zou zijn. Dergelijk materiaal is gebruikt door Zaghouane-Boudiaf et al. (Zaghouane-Boudiaf, 2010), voor de bestudering van de adsorptie van 2,4,5-trichloorfenol, en de invloed van de contacttijd, pH en temperatuur hierop. De auteurs vonden dat de beste correlatie werd verkregen met behulp van een Langmuir-Freundlich isotherm, en dat zowel  $\Delta G^0$  (Gibbs vrije energie) als de  $\Delta H^0$  (enthalpie) negatief zijn, wat betekent dat het adsorptieproces spontaan en exotherm verloopt. Koyuncu et al. (Koyuncu, 2011) gebruikten met HDTMABr of met poly ethyleenglycol butylether (PEG) gemodificeerd bentoniet voor de adsorptie van ortho-, meso- en para-nitrofenol, en beschreven deze adsorptie met behulp van Langmuir, Freundlich en Dubinin-Redushkevich isothermen.

Zhang et al. (Zhang, 2011) beschrijven het gebruik van metallisch ijzer in de vorm van nanodeeltjes, op een drager van bentoniet. Het bentoniet werd eerst voorbehandeld met cetyltrimethylammoniumbromide. Dit systeem bleek effectief te zijn voor de verwijdering van atrazine uit watermonsters. Hou et al (Hou, in press) beschrijven een andere combinatie van ijzer en bentoniet. Zij hebben ijzer gebruikt om de afstand tussen de verschillende laagjes in bentoniet te vergroten ("Fe-pillars, zie ook Figuur 3-3), waardoor het specifiek oppervlak en het porievolume werden vergroot. Dit leidde tot een effectievere adsorptie van Rhodamine B.

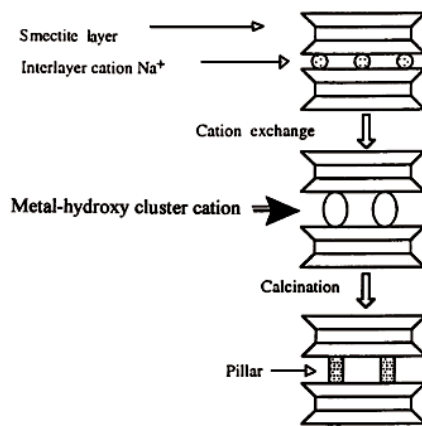


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of pillared clay minerals (adapted from Moore and Reynolds<sup>29</sup>).

Figuur 3-3: Klei met vergrootte afstand tussen de laagjes (Bron: Moore, 1997).

### 3.4 Onderzoek naar alternatieve adsorbentia en reductie met metallisch ijzer

Adsorptie over actieve kool wordt veel toegepast in waterzuiveringsinstallaties. Voor sommige verbindingen, vooral hydrofiele en/of geladen, kleine moleculen, is deze techniek vaak minder effectief. Het bouwen van een totaal ander type zuiveringsinstallatie zou in veel gevallen een dure investering vergen. Als alternatief zou men echter twee opties kunnen overwegen:

#### Reductie met behulp van metallisch ijzer als voorbehandeling

In het algemeen worden moleculen die geoxideerd worden (bijvoorbeeld via ozonisatie of een UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces) kleiner en polairder. Daarentegen worden moleculen door reductie minder polair. Door anaeroob water met lastig verwijderbare, polaire verbindingen eerst over een kolom met metallisch ijzerdeeltjes te filtreren, zouden deze verbindingen kunnen worden omgezet in minder polaire stoffen, die met behulp van actieve koolfiltratie wel verwijderd kunnen worden.

#### Alternatieve adsorbentia

Of een verbinding effectief wordt geadsorbeerd is afhankelijk van de interactie tussen de verbinding en het oppervlak van het adsorbent. Deze interactie kan worden beïnvloed door bijvoorbeeld concurrerende moleculen, of doordat (grote) moleculen de toegang tot poriën op het oppervlak blokkeren (de Graaff 2011). Om een effectieve verwijdering van organische microverontreinigingen te bewerkstelligen, zou een filtratie over actieve kool gecombineerd kunnen worden met een nageschakelde filtratie over een ander kolommateriaal, dat er speciaal op ontworpen is die moleculen, die door de actieve kool worden doorgelaten, alsnog te verwijderen.

De experimenten die in dit project zijn uitgevoerd, waren gericht op beide bovengenoemde technieken. Er zijn twee series experimenten uitgevoerd, met verschillende modelstoffen. In beide series werd zowel reductie door metallisch ijzer als adsorptie op alternatieve materialen bestudeerd. Voor beide series werden verschillende modelverbindingen en adsorbentia getest. De keuze van de verbindingen in de eerste serie was gebaseerd op eerdere rapporten over adsorptie-experimenten en de praktische uitvoerbaarheid van de analyses, en had een oriënterend karakter. De tweede serie modelverbindingen was gebaseerd op de nieuw verkregen inzichten, zoals een inmiddels samengestelde lijst van stoffen die in grondwatermonsters zijn aangetroffen, waarvan bekend is dat ze moeilijk met alleen filtratie over actieve kool te verwijderen zijn (zie ook hoofdstuk 5).

# 4 Experimentele condities

## 4.1 Keuze van modelverbindingen voor organische microverontreinigingen

De experimenten, beschreven in dit rapport, zijn uitgevoerd in twee series:

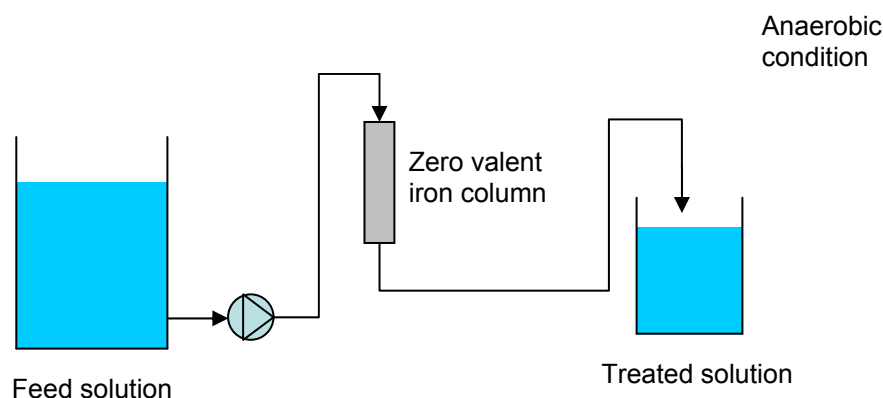
- Serie 1: 2009; 1H benzotriazol, Bentazon, Phenazon, Metolachloor OA (Oxanilic acid), Tetraglyme
- Serie 2: 2010; MTBE (methyl-tertiaire butylether), Cis-1,2-dichloor-etheen, ETBE (ethyl-tertiaire butylether), Bentazon, MCPP(mecoprop), Metolachloor oxanilic acid

De verbindingen die in de eerste serie experimenten als modelverbinding voor organische microverontreinigingen werden gebruikt, waren gekozen op basis van eerder onderzoek naar de mogelijkheden van het Fenton proces (Ogier, 2008; Ogier en Hofman, 2008), en de mogelijkheden tot analyse van deze moleculen. De tweede set modelverbindingen is gebaseerd op een lijst met verbindingen die recent in 48 grondwatermonsters zijn aangetroffen (zie bijlage I). We hebben hieruit een selectie gemaakt van verbindingen waarvan bekend is dat ze moeilijk met behulp van actieve kool te verwijderen zijn, en dat ze relatief eenvoudig geanalyseerd kunnen worden. Bovendien zou een aantal van deze verbindingen, in theorie, gereduceerd moeten kunnen worden.

## 4.2 Reductie met behulp van metallisch ijzer

In eerste instantie zijn experimenten uitgevoerd met ijzerdeeltjes (extra pure; 150  $\mu\text{m}$ ) van Merck. Een glazen kolom werd gevuld met 38,8 mL ijzerdeeltjes. Het metaal werd, in een atmosfeer van inert gas, gewassen met vier bedvolumes 1 M oxaalzuur direct in de kolom. Op deze manier werd het ijzeroxide verwijderd. Vervolgens werd de kolom, nog steeds in een inerte atmosfeer, gespoeld met twaalf bedvolumes Milli Q water.

De experimenten werden onder anaerobe omstandigheden uitgevoerd. Met behulp van een peristaltische pomp werd de oplossing van boven door de kolom geleid. Het schema van de opstelling is weergegeven in Figuur 4-1. Een foto is weergegeven in Bijlage II (Figuur II-1).



Figuur 4-1 schematische weergave van de kolomopstelling voor experimenten met metallisch ijzer

De contacttijd in de kolom was vijf minuten, en monsters werden genomen nadat er drie bedvolumes door de kolom waren gespoeld.

Eventueel in het monster aanwezige ijzerdeeltjes werden verwijderd door middel van filtratie over een 0,2  $\mu\text{m}$  nylon filter.

De experimenten werden in drie stappen uitgevoerd:

Blanco Milli Q water



Oplossing met 2 µg/L organische microverontreiniging in milli-Q water  
Oplossing met 2 µg/L organische microverontreiniging in Nieuwegeins drinkwater.

Als modelstof voor organische microverontreinigingen in grondwater werden in deze serie testen gebruikt:

Benzotriazole, bentazon, phenazon, metolachloor OA en tetraglyme. De toegepaste concentraties zijn weergegeven in Tabel 4-1.

Tabel 4-1 Concentraties organische microverontreinigingen in eerste serie reductie-experimenten

Verbinding	Dosering in milli-Q water ( $\mu\text{g/L}$ )	Dosering in Nieuwegeins drinkwater ( $\mu\text{g/L}$ )
1H benzotriazole	1,4	0,82
Bentazon	1,4	1,6
Fenazon	2,1	2,1
Metolachloor OA	0,85	1,4
tetraglyme	1,8	1,9

De tweede serie experimenten werd uitgevoerd in flessen, geplaatst in een glove-box, zoals weergegeven in Figuur 4-2.



Figuur 4-2: Proefopzet voor reductie-experimenten in de glove-box

De tweede serie experimenten werd uitgevoerd met ijzer nanodeeltjes van Io-li-tec (NM-0019-HP). De eigenschappen van deze deeltjes zijn beschreven in Tabel 4-2.

Tabel 4-2: Eigenschappen gebruikte ijzer nanodeeltjes in tweede serie experimenten

Samenstelling	Ijzer, 99,5 m % gebaseerd op metaal. Gedeeltelijk gepassiveerd [O] ≈ 10% 0,004% Ca 0,006% Cr 0,086% Mn 0,009% Ni 0,22% Si
Gemiddelde deeltjesgrootte	25 nm
Specifiek oppervlak	40-60 m <sup>2</sup> /g
Vorm	Bolvorming
Bulk dichtheid	0,10-0,25 g/cm <sup>3</sup>
Deeltjes dichtheid	7,87 g/cm <sup>3</sup>

De volgende verbindingen en concentraties werden getest (Tabel 4-3):

Tabel 4-3 Concentraties organische microverontreinigingen in tweede serie reductie-experimenten:

Verbinding	Concentratie (mg/L)
Bentazon	0,99
MCCP	1,00
Metalachloor oxaanzuur	0,99
MTBE	0,50
ETBE	0,80
Cis-1,2-dichlooretheen	0,98

Criteria voor deze verbindingen waren dat ze aangetoond zijn in grondwater (zie Bijlage I), dat bekend is dat ze met behulp van actieve kool over het algemeen lastig te verwijderen zijn, en dat ze met behulp van hooguit twee verschillende analysetechnieken te analyseren waren.

Tijdens deze experimenten werd het zuurstofgehalte in de glove-box en in de oplossingen gemeten, met respectievelijk een sensor en een O<sub>2</sub>-electrode. De gebruikte concentraties ijzerdeeltjes waren 100 en 1000 mg/L. De ijzerdeeltjes werden als poeder toegevoegd aan flessen met 1 L oplossing, en met een lepel geroerd. Vervolgens werden de dispersies gedurende enige tijd met behulp van een magneetroerder gemengd, waarbij constant stikstof door de glove-box werd gevoerd om de zuurstofconcentratie laag te houden.

Na het experiment werden de ijzerdeeltjes verwijderd met behulp van 0,45 µm filters, en werden de concentraties aan modelstoffen gemeten.

### 4.3 Alternatieve adsorbentia

In eerste instantie werden vier adsorbentia getest:

- Actieve kool (Chemviron Filtrasorb 400)
- Oasis HLB (Waters)
- Lewatit AF-5 resin (Lanxess)
- Purolite resin MN-200

Eigenschappen van deze adsorbentia zijn weergegeven in Tabel 4-4

Tabel 4-4: Eigenschappen van de gebruikte adsorbentia

<i>Fabrikant</i>	<b>Purolite</b>	<b>Lanxess</b>	<b>Waters</b>	<b>Chemviron Carbon</b>
<i>Product referenties</i>	<b>Macronet MN-200</b>	<b>Lewatit AF 5</b>	<b>Oasis HLB</b>	<b>Filtrisorb 400</b>
<i>Matrix structuur</i>	Polystyreen	Koolstof	n-vinylpyrrolidon; divinylbenzeen	Op kool gebaseerd
<i>Deeltjesgrootte</i>	0.3 - 1.2 mm	0.4 - 0.8 mm	52.1 $\mu\text{m}$	0.425 - 1.70 mm
<i>Dichtheid</i>	1.04 g/ml (specific gravity)	550-650 g/l (bulk)	-	425 g/l
<i>Specifiek oppervlak</i>	~1000 m <sup>2</sup> /g	1200 m <sup>2</sup> /g	802 m <sup>2</sup> /g	1050 m <sup>2</sup> /g
<i>Porie-volume</i>	~1.0 ml/g	0.15 cm <sup>3</sup> /g	1.32 cm <sup>3</sup> /g	-
<i>Toepassing</i>	Industrieel afvalwater	Ionenwisselaar: polisher in waterbehandeling	Kolommateriaal voor analyses	Afval- en waterzuivering

In de eerste serie adsorptie-experimenten werden vier concentraties aan adsorbentia toegepast: 0; 25; 50 en 100 mg/L. De experimenten met deze adsorbentia werden uitgevoerd met de eerste serie organische verbindingen (zie Tabel 4-1), in glazen flessen van 2 L. De flessen en flesdoppen werden eerst gespoeld met aceton, vervolgens met petroleum ether, en tenslotte met milli-Q water. Vervolgens werden ze gedurende minstens twee uur bij 250 °C gedroogd. Hierna werden de flessen gevuld met de adsorbentia, en werd 2 L oplossing met de modelstoffen toegevoegd. Gedurende twee weken werden de dispersies geroerd bij 10 °C onder voortdurend roeren. Daarna werden de monsters gefiltreerd en geanalyseerd. De experimenten werden uitgevoerd met milli-Q water en met Nieuwegeins drinkwater. Blanco's werden onder dezelfde omstandigheden uitgevoerd.

De tweede serie experimenten werd uitgevoerd met de modelverbindingen uit Tabel 4-3. Er werd een oplossing van deze verbindingen gemaakt (elk in een concentratie van 2  $\mu\text{L}$ ) in Nieuwegeins drinkwater (gefiltreerd over 0,2  $\mu\text{m}$  filters), en hieraan werd ofwel actieve korrelkool AKF (gemiddeld 154 g/L) of bentoniet (gemiddeld 156 g/L) toegevoegd. Het gebruikte bentoniet was Cebogel OCMA. De adsorptie-experimenten werden uitgevoerd bij 10 °C, onder voortdurend roeren. Na afloop van het experiment werden de monsters gefiltreerd over 0,45  $\mu\text{m}$  nitrocellulosefilters (met lichte onderdruk). Dit ging prima met actieve kool, maar bij monsters met bentoniet, waarvan de deeltjes veel kleiner zijn dan actieve kooldeeltjes, raakte de filters verstopt en duurde de filtratieprocedure veel te lang (waardoor er componenten uit de monsters zouden kunnen verdampen). Daarom is voor bentoniet gebruik gemaakt van een ander type filter (Eijkelkamp 0,45  $\mu\text{m}$  30 cm<sup>2</sup> met lichte overdruk).



# 5 Resultaten en discussie

## 5.1 Reductie met behulp van metallisch ijzer

Zoals beschreven in paragraaf 4.1, zijn er twee series experimenten uitgevoerd. De waterkwaliteit gedurende de eerste serie is weergegeven in Tabel 5-1.

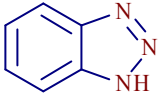
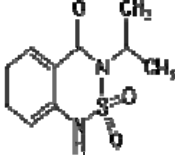
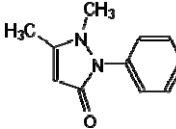
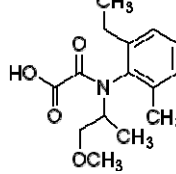

Tabel 5-1: Waterkwaliteit tijdens de eerste serie reductie-experimenten

	Milli-Q water		Drinkwater	
	Influent	effluent	influent	effluent
Bicarbonaat (mg/l)	< 6.1	< 6.1	242	233
Carbonaat (mg/l)	-	< 6.0	9.6	< 6.0
pH	7	10	9	6
NPOC (mg/l)	< 0.20	0.69	1.8	1.5
Totaal Fe <sup>3+</sup> (mg/l)	< 0.10	< 0.10	< 0.10	2.8

Het lijkt erop dat in Milli-Q water het NPOC-gehalte na behandeling met ijzerdeeltjes is toegenomen. Het is mogelijk dat er organisch materiaal, afkomstig van het oppervlak van de ijzerdeeltjes, in het water is terechtgekomen. In Nieuwegeins drinkwater is dit niet het geval, al is hier wel het ijzergehalte toegenomen. Blijkbaar is er ijzer geoxideerd, en vervolgens opgelost. Dit kan zijn veroorzaakt door verbindingen die in het drinkwater aanwezig waren (zoals NOM). De verandering in pH in milli-Q water hoeft niet significant te zijn, aangezien het erg moeilijk is om in Milli-Q water een betrouwbare pH-meting uit te voeren, zonder zouten toe te voegen.

De structuurformules van de geteste organische verbindingen zijn weergegeven in Tabel 5-2.

Tabel 5-2: Structuurformules van de eerste serie organische microverontreinigingen

Verbinding	1H benzotriazol	Bentazon	Phenazon	Metolachloor OA (Oxanilic acid)	Tetraglyme
structuur					

De reductieresultaten zijn vermeld in Tabel 5-3 en Tabel 5-4.

Tabel 5-3: Resultaten eerste serie reductie-experimenten

	% degradatie	
	Milli-Q water	Drinkwater
1H benzotriazol	21.4	47.6
Bentazon	-7.1	-12.5
Phenazon	-14.3	-4.8
Metolachloor OA	2.4	7.1
Tetraglyme	-22.2	-15.8

Tabel 5-4: Resultaten blanco-meting (zonder ijzerdeeltjes) in eerste serie reductie-experimenten

	% degradatie Milli-Q water Geen Fe in de kolom
1H benzotriazole	6
Bentazone	6
Phenazone	0
Metolachlor OA	33
Tetraglyme	1

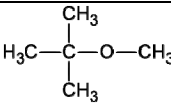
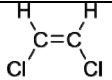
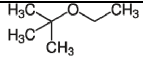
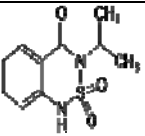
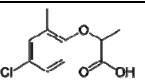
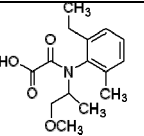
De fout in de analyse zou ongeveer 10% bedragen. Dit verklaart de data in Tabel 5-4. Alleen voor metolachloor OA lijkt de omzetting zonder ijzer wel erg hoog te zijn. Metolachloor is weinig vluchtig, dus het lijkt onwaarschijnlijk dat een deel van deze verbinding verdampt is. Het is het meest waarschijnlijk, dat hier sprake is geweest van een meetfout.

De onzekerheid in de analyses verklaart waarschijnlijk de negatieve omzetting die in Tabel 5-3 te zien is. Alleen voor 1H benzotriazole is een duidelijke omzetting met behulp van de ijzerdeeltjes waargenomen. Dit zou kunnen doordat er bij reductie van deze verbinding waterstof wordt geadderd aan de dubbele binding in de vijfkring. De omzetting van 1H benzotriazole was significant hoger in Nieuwegeins drinkwater dan in Milli-Q water. Het is op grond van deze twee experimenten niet met zekerheid te zeggen wat daar de oorzaak van was. Wel werd duidelijk dat de oplossingen niet echt anaeroob waren

(de concentratie zuurstof in het influent was 1,24 mg/L). Een klein verschil in zuurstof gehalte bij beide experimenten kan ook de oorzaak zijn geweest van het verschil in omzetting in Milli-Q en in drinkwater. Het feit dat de andere verbindingen geen omzetting vertoonden met de ijzerdeeltjes, kan worden verklaard uit hun chemische structuur, die niet geschikt is voor reductiereacties. Bovendien hadden de ijzerdeeltjes een relatief grote diameter, en derhalve een klein specifiek oppervlak. Aangezien reacties plaatsvinden aan het oppervlak, neemt het rendement toe met toenemend specifiek oppervlak.

Bij de tweede serie experimenten werd gebruik gemaakt van ijzernanodeeltjes, om een groter actief oppervlak beschikbaar te hebben. Daarnaast werden andere verbindingen toegepast, waarvan een aantal in principe gereduceerd zouden moeten kunnen worden (zie Tabel 5-5).

Tabel 5-5 Structuurformules van de tweede serie organische microverontreinigingen

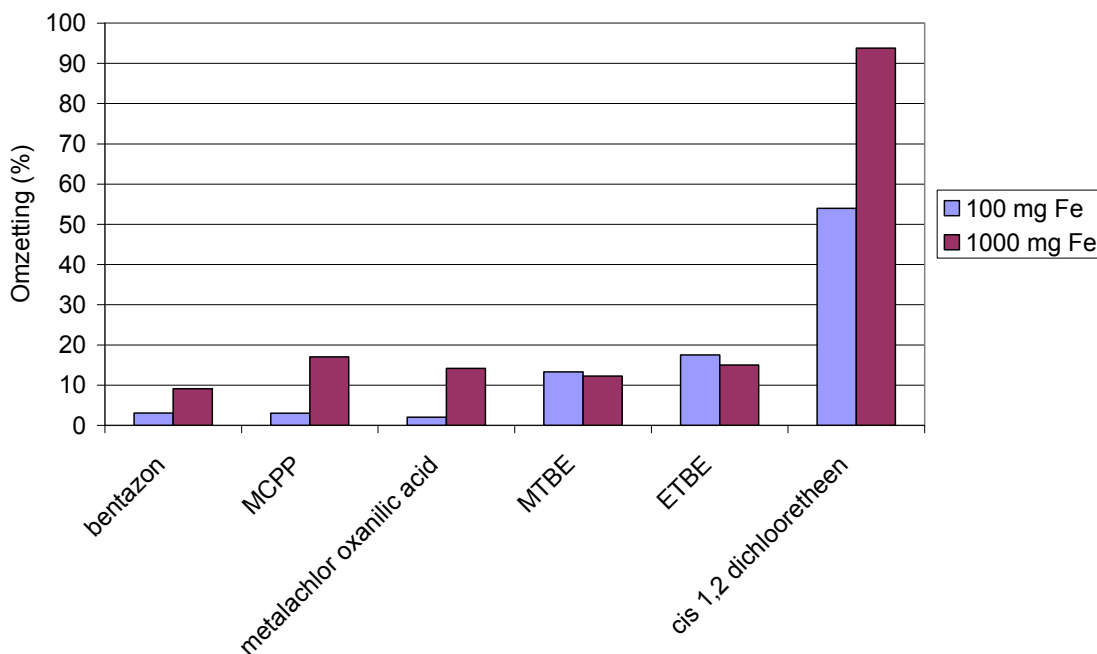
Verbinding	MTBE	Cis-1,2-dichloor-ethene	ETBE	Bentazon	MCPPP	Metolachloor oxanilic acid
structuur						

Van deze serie stoffen zouden cis-1,2-dichlooretheen, bentazon, MCPP en metolachloor oxaanzuur gereduceerd moeten kunnen worden.

De experimenten werden uitgevoerd in de glove-box, waarbij het zuurstofgehalte laag bleef, en de experimenten onder vrijwel anaerobe omstandigheden konden worden uitgevoerd (zie bijlage II). Op deze manier was het mogelijk een eventueel effect van de aanwezigheid van zuurstof uit te sluiten. Doordat de ijzernanodeeltjes bovendien een veel groter specifiek oppervlak hadden dan de in de eerste serie gebruikte deeltjes, werd ook het effect van eventuele oxidatie door sporen aanwezige zuurstof verkleind.

De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in Figuur 5-1.





Figuur 5-1: omzetting van organische verbindingen met behulp van ijzer-nanodeeltjes (tweede serie experimenten)

Uit Figuur 5-1 blijkt, dat onder de gebruikte omstandigheden in feite alleen cis-1,2 dichlooretheen significant wordt omgezet door het ijzer. Dit molecuul kan op drie manieren reageren: vervanging van één of beide chlooratomen door waterstof, en additie van waterstof aan de dubbele binding. Bij de andere verbindingen is een zodanig hoge concentratie ijzerdeeltjes vereist, dat het proces onrendabel zou worden. Het feit dat de ijzerdeeltjes verwijderd konden worden met een 0,45 µm filter wijst erop, dat deze deeltjes sterk geagglomereerd moeten zijn geweest. Hoeveel oppervlak daardoor effectief beschikbaar was voor reductiereacties hangt natuurlijk af van de porositeit van deze agglomeraten, maar het is mogelijk dat de effectiviteit van deze ijzerdeeltjes aanzienlijk verhoogd zou kunnen worden door een betere techniek van dispergeren en/of stabiliseren toe te passen (Xiong, 2007). Dit leidt dan waarschijnlijk wel weer tot problemen bij de verwijdering van deze deeltjes uit het drinkwater. Coagulatie is in principe wel mogelijk, maar bemoeilijkt een eventueel hergebruik van de deeltjes. Gecoaguleerde ijzerdeeltjes zullen bij hergebruik immers ook weer gedispergeerd moeten worden, hetzij om een effectieve regeneratie mogelijk te maken, hetzij om ze opnieuw in een zuiveringsproces toe te passen. Dit kost relatief veel energie.

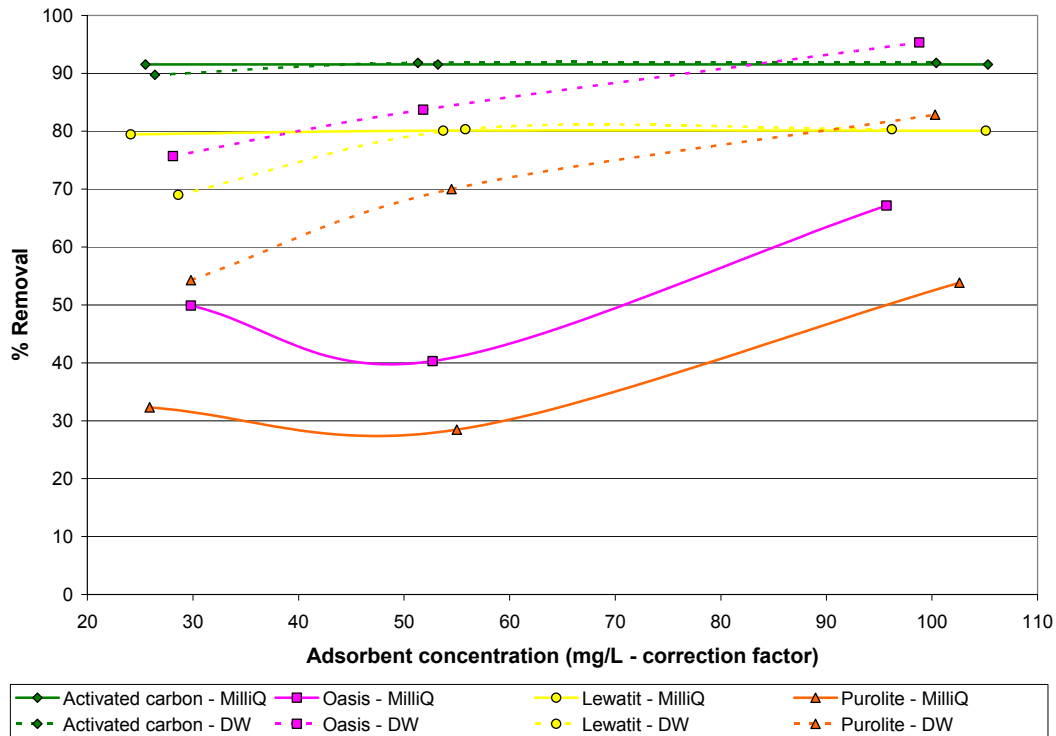
De conclusie van deze experimenten is, dat ijzernanodeeltjes alleen in een heel specifiek geval (waarbij een goed te reduceren molecuul problemen oplevert) onder anaerobe omstandigheden effectief kunnen worden ingezet om organische microverontreinigingen te reduceren. Bovendien zal dan extra aandacht geschonken moeten worden aan een goede dispergering en stabilisatie van de ijzerdeeltjes, en vervolgens aan een effectieve verwijderingmethode (wat lastiger wordt naarmate de deeltjes kleiner en beter gestabiliseerd zijn). Op grond van dit experiment is besloten niet verder te gaan met adsorptie-experimenten met metallisch ijzer.

## 5.2 Alternatieve adsorbentia

Voor de eerste serie adsorptie-experimenten werd gebruik gemaakt van de volgende adsorbentia: Macronet MN-200 (Purolite), Lewatit AF 5 (Lanxess), Oasis HLB (Waters) en Filtrasorb 400 (Chemviron Carbon). De eerste drie zijn synthetische materialen, Filtrasorb is een granulaire actieve kool. Er is gebruik gemaakt van nieuwe adsorbentia, die dus nog nergens mee beladen waren. Het is bekend dat

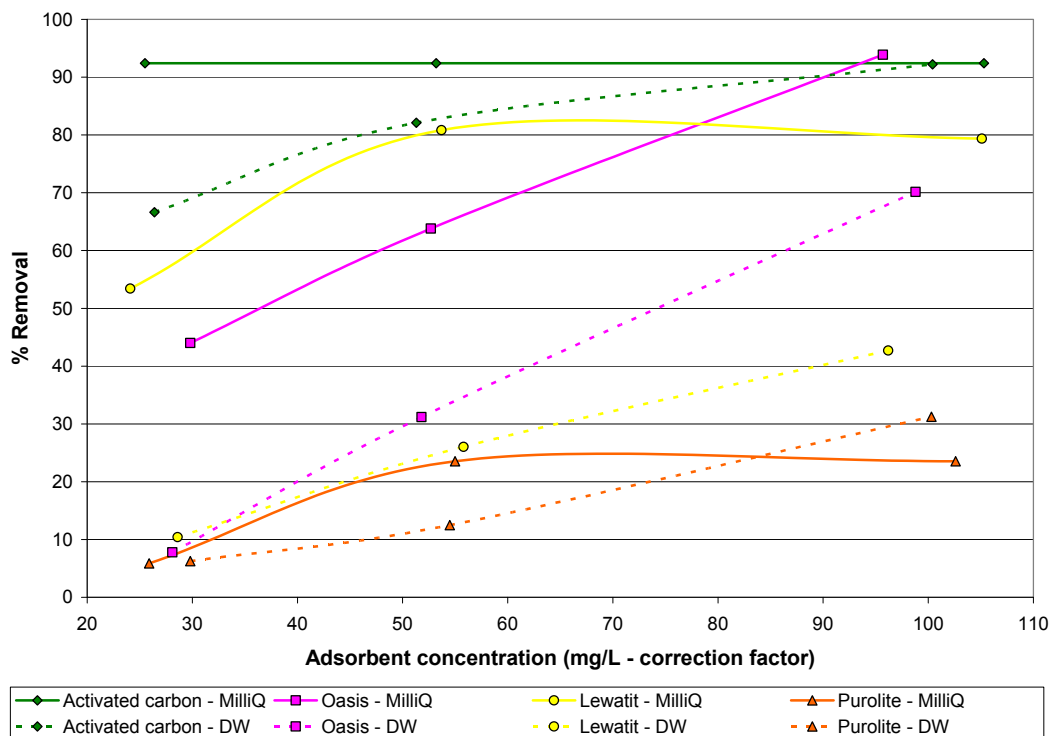
bijvoorbeeld nieuwe actieve kool ook wel kleine of meer polaire verbindingen kan adsorberen, maar dat ze sneller “doorslaan”, doordat ze op den duur kunnen worden vervangen door grotere en/of meer hydrofobe moleculen.

De resultaten behaald met de eerste serie modelverbindingen (1H benzotriazol, bentazon, fenazon, metolachloor OA en tetraglyme) en adsorbentia zijn weergegeven in Figuur 5-2 t/m Figuur 5-6.

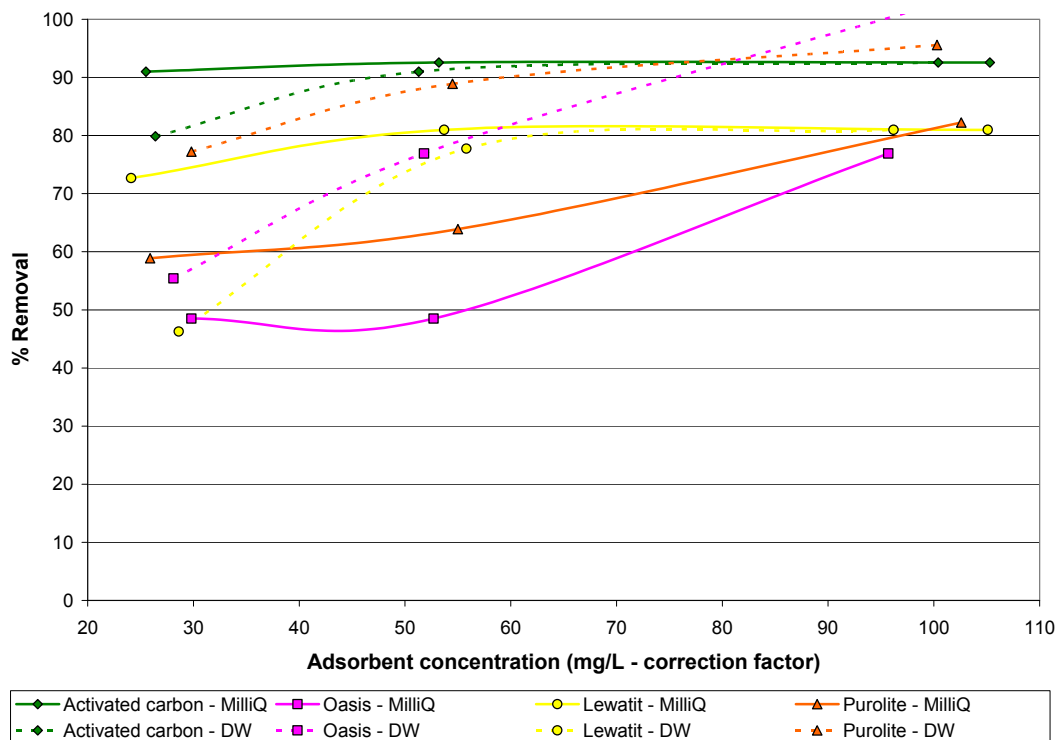


Figuur 5-2: Adsorptie van 1H benzotriazol op verschillende adsorbentia, in Milli-Q water en in Nieuwegeins drinkwater (DW).

In Figuur 5-2 is de adsorptie van benzotriazol uitgezet als functie van de adsorbens-concentratie bij verschillende adsorbentia. Als referentie is onbeladen actieve kool meegenomen in dit experiment. Het valt op dat deze actieve kool de beste adsorptieresultaten te zien geeft. Dit is niet verrassend, bij onbeladen kool, zeker aangezien hier niet is gekeken naar hoe snel het benzotriazol doorslaat. Er is nauwelijks verschil te zien tussen de adsorptie van benzotriazol uit Milli-Q en uit drinkwater. Bij Oasis en Purolite valt op dat de resultaten met drinkwater beter zijn dan met Milli-Q. Voor Lewatit is weinig verschil tussen de adsorptie in drinkwater en in Milli-Q.



Figuur 5-3: Adsorptie van bentazon op verschillende adsorbentia, in Milli-Q water en in Nieuwegeins drinkwater (DW).



Figuur 5-4: Adsorptie van fenazon op verschillende adsorbentia, in Milli-Q water en in Nieuwegeins drinkwater (DW).

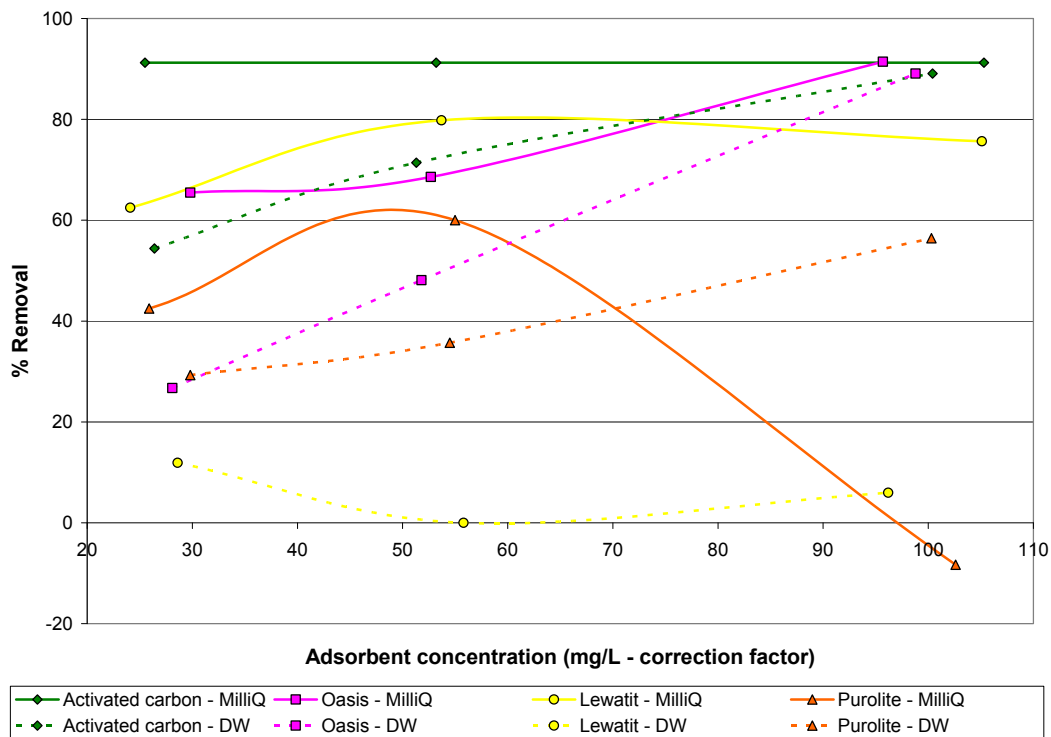
In Figuur 5-3 is de adsorptie van bentazon op verschillende adsorbentia weergegeven. Ook hier geeft de onbeladen actieve kool de beste resultaten, waarbij opvalt dat er nauwelijks verschil is waar te nemen tussen Milli-Q en drinkwater. Voor Oasis, Lewatit en Purilite geldt allemaal dat de adsorptie van bentazon beter gaat vanuit Milli-Q dan vanuit drinkwater. Over het algemeen is het verschil tussen de beide watertypen groot, en dat geldt vooral voor Oasis en Lewatit.

Figuur 5-4 toont het adsorptiegedrag van fenazon op verschillende adsorbentia in drinkwater en Milli-Q. In vergelijking met Figuur 5-3 blijken de verschillen tussen drinkwater en Milli-Q kleiner te zijn. Onbeladen actieve kool geeft weer de beste adsorptie, met een klein verschil tussen drinkwater en Milli-Q (al geeft drinkwater de beste resultaten). Bij Oasis is het verschil tussen Milli-Q en drinkwater het grootste, en geeft drinkwater de beste resultaten. Bij Lewatit is dit andersom: Milli-Q geeft betere adsorptieresultaten te zien dan drinkwater, al is het verschil kleiner dan bij Oasis. Bij Purilite is de adsorptie effectiever in drinkwater dan in Milli-Q.

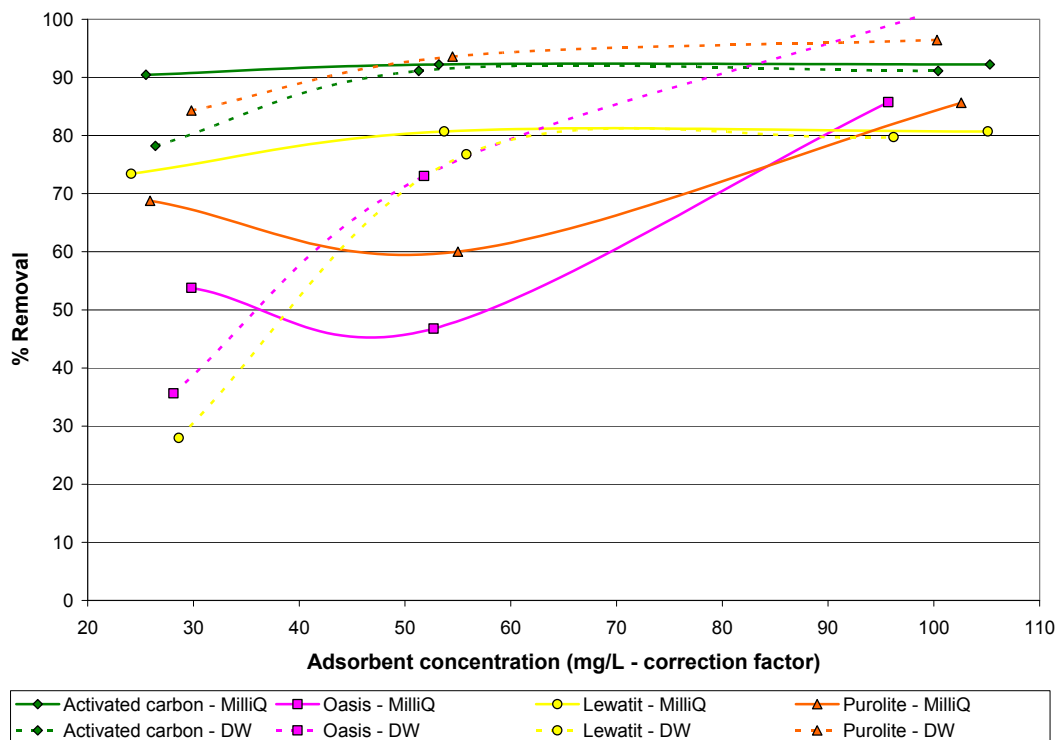
In Figuur 5-5 worden de adsorptieresultaten voor metolachloor OA getoond. Wederom geeft onbeladen actieve kool een goede adsorptie te zien, waarbij opvalt dat de resultaten voor Milli-Q beter zijn dan voor drinkwater. Oasis geeft iets slechtere resultaten dan actieve kool, maar ook hier is het resultaat met Milli-Q beter dan met drinkwater. De adsorptie op Lewatit is voor Milli-Q beter dan op Oasis, maar voor drinkwater zijn de resultaten juist omgekeerd. Purilite geeft een slechtere adsorptie te zien in drinkwater, en, opvallend, een maximum in Milli-Q, waardoor de adsorptieresultaten tussen 30 en 55 mg/L voor het Purilite goed zijn, maar bij hogere gehalten aan adsorbens sterk afnemen.

Figuur 5-6, tenslotte, toont de adsorptieresultaten voor tetraglyme. Actieve kool geeft de meest effectieve adsorptie, waarbij de resultaten voor Milli-Q beter zijn dan voor drinkwater. Bij Oasis is dit andersom: de resultaten in Milli-Q zijn veel slechter dan in drinkwater. Dit geldt ook voor Purilite, dat uiteindelijk een resultaat geeft vergelijkbaar met het resultaat van actieve kool. Lewatit, daarentegen, geeft juist met Milli-Q een veel hogere adsorptie te zien dan met drinkwater.

Uit deze resultaten blijkt niet dat actieve kool geen geschikt adsorbens zou zijn voor de hier getest probleemstoffen. Deze resultaten zeggen echter niets over het verdere verloop van het proces, en de benodigde regeneratiefrequentie van het actieve kool, als het voor deze verbindingen als adsorbens gebruikt zou worden. Bovendien kunnen de resultaten relatief goed zijn doordat onbeladen kool is gebruikt voor het experiment. Overigens gelden deze argumenten ook voor de andere adsorbentia: ook hiervoor kunnen uit deze resultaten geen conclusies worden getrokken met betrekking tot de regeneratiefrequentie en de effecten van geregenereerde adsorbentia. Verder is in deze experimenten niet gekeken naar het effect van de aanwezigheid van zouten en/of de pH.



Figuur 5-5: Adsorptie van metolachlor OA op verschillende adsorbentia, in Milli-Q water en in Nieuwegeins drinkwater (DW).



Figuur 5-6: Adsorptie van tetraglyme op verschillende adsorbentia, in Milli-Q water en in Nieuwegeins drinkwater (DW).

De verwijdering van deze verbindingen uit het water neemt toe met toenemend gehalte aan adsorbens, wat kan worden verklaard uit het toegenomen beschikbare oppervlak. In deze plaatjes wordt duidelijk dat over het algemeen actieve kool de beste adsorptie van de onderzochte prioritaire stoffen te zien geeft. Alleen in Figuur 5-5 wordt voor Purolilte met milli-Q water een afnemende adsorptie gevonden. Het adsorptiegedrag van de microverbindingen op de diverse adsorbentia is te verklaren uit interacties tussen hun molecuulstructuren en de oppervlakte structuur van de verschillende adsorbentia, zoals hieronder wordt uiteengezet.

Van de vijf onderzochte modelverbindingen, bevatten er vier een benzeenring. Het is bekend dat actieve kool verbindingen met benzeenringen vrij goed kan adsorberen. Oasis HLB bestaat uit n-vinylpyrrolidone met divinylbenzeengroepen, en Macronet (van Purolite) is gebaseerd op polystyreen. Dergelijke verbindingen kunnen moleculen met aromatische groepen adsorberen via zogenaamde “ $\pi$ - $\pi$  stacking” (in feite het opstapelen van dergelijke ringstructuren) (de Graaff 2011). Bentazon vertoont vooral op materiaal van Oasis en van Purolite een lage adsorptie (zie Figuur 5-3). Dit heeft waarschijnlijk te maken met het polaire karakter van deze verbinding, dat bij de andere modelstoffen minder prominent aanwezig is. Bovendien is er een significant verschil te zien tussen Milli-Q en drinkwater, wat wijst op een interactie tussen het NOM en deze adsorbentia, waardoor bentazon in drinkwater veel slechter wordt geadsorbeerd dan in milli Q. Op actieve kool is weinig verschil op te merken. Dit is mogelijk veroorzaakt door het aantal de beschikbare adsorptieplekken, dat op actieve kool hoger zou kunnen zijn dan op Oasis of Purolite. Bij Lewatit (een op kool gebaseerde ionenwisselaar) treedt wel adsorptie op van bentazon op.

Benzotriazol wordt, net als bentazon, door Lewatit en actieve kool slechter verwijderd uit drinkwater dan uit milli Q water, wat eveneens kan worden verklaard door concurrentie door het NOM. Ook hier geldt dat actieve kool de beste adsorptie geeft. Het is niet duidelijk waarom bij Oasis en Purolite met benzotriazol het omgekeerde resultaat lijken te geven.

Metolachloor OA wordt door actieve kool het best verwijderd, al zijn de resultaten met Lewatit in milli Q vergelijkbaar. Het verschil tussen adsorptie in Milli Q en drinkwater is erg groot: blijkbaar speelt concurrentie door het NOM een belangrijke rol in dit geval. Bij metolachloor valt vooral de afname in adsorptie op Purolite-materiaal bij hogere doseringen Purolite in drinkwater op, vergeleken met de adsorptie in milli-Q water. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door concurrentie door bv. in het drinkwater aanwezig NOM (zie Tabel 5-1). Op dit moment is er nog geen verklaring voor het maximum dat lijkt te worden waargenomen. Extra experimenten zijn nodig om aan te tonen of het hier om een structureel effect of om een meetfout gaat.

Tetraglyme lijkt door alle geteste adsorbentia redelijk tot goed geadsorbeerd te worden. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door interacties van de  $\text{CH}_2$ -groepen met het adsorbens-oppervlak. Opvallend is hier, dat op kool en Lewatit milli Q betere adsorptieresultaten, en dat in het geval Oasis en Purolite, die beide ringstructuren bevatten, drinkwater betere verwijdering laten zien. Blijkbaar is de concurrentie door NOM op Lewatit en kool effectiever dan op Oasis en Purolite.

Fenazon wordt het beste verwijderd door de hier gebruikte, onbeladen actieve kool. Bij Oasis en Lewatit lijkt de adsorptie uit drinkwater betere resultaten te geven dan uit milli Q water. Ook hier zal de interactie van het NOM met het oppervlak een grote rol spelen.

## Discussie

Of een bepaald adsorbens geschikt is als alternatief voor of als aanvulling op filtratie over actieve kool hangt in sterke mate af van de samenstelling van het water. In het project “Affiniteits adsorptie” (de Graaff 2011) is uitgebreid gekeken naar de interactie tussen bepaalde functionele groepen in (via traditionele methoden) moeilijk te verwijderen organische microverontreinigingen en het oppervlak van adsorbentia. Het is mogelijk specifiek gebruik te maken dergelijke interacties, om een bepaald molecuul of een bepaalde groep van moleculen uit water te verwijderen. Een dergelijke aanpak is niet geschikt als robuuste zuiveringsmethode als vervanging van actieve koolfiltratie, omdat de adsorbentia vaak relatief duur zijn, of de adsorptie wordt gehinderd door de aanwezigheid van andere verbindingen. Het kan wel worden toegepast als “polishing step” in aanvulling op andere methoden voor drinkwaterzuivering. Het is eventueel ook mogelijk affiniteitsadsorptie toe te passen voor afvalwaterzuivering, wanneer de technologie wordt ingezet voor specifieke afvalstromen. Met name in het afvalwater van ziekenhuizen, verpleeghuizen en dergelijke komen vaak relatief hoge concentraties van bepaalde medicijnen voor, waarbij het effectiever is deze verbindingen eerst uit het water te verwijderen, voordat het wordt vermengd met andere afvalstromen.

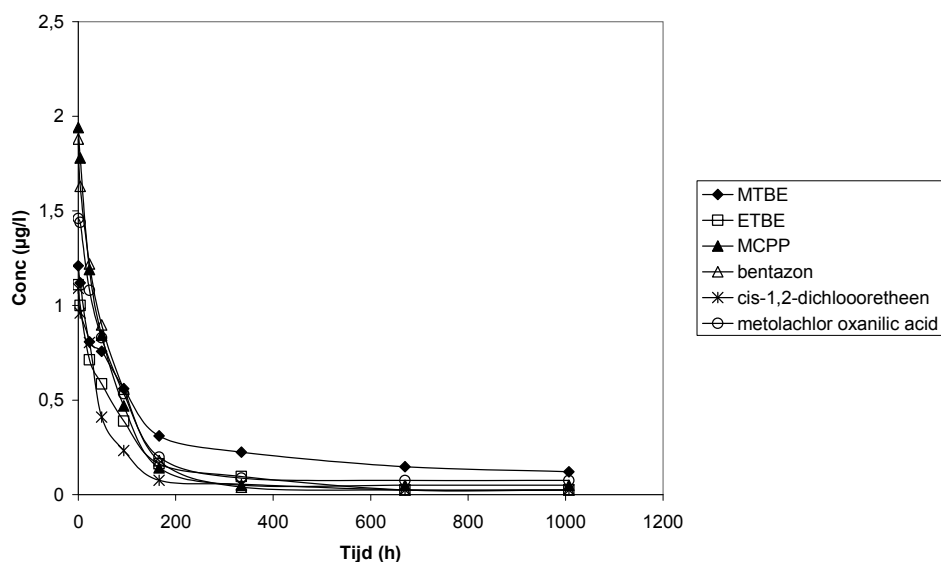
Helaas zijn met deze combinaties modelstoffen en adsorbentia geen kolomtesten uitgevoerd, waardoor er geen informatie beschikbaar is over het gedrag in aanwezigheid van andere verbindingen op de lange termijn. Het is bekend dat relatief kleine moleculen in eerste instantie vaak goed geadsorbeerd worden (een kinetisch bepaald proces), maar dat ze op den duur worden vervangen door grotere moleculen, die irreversibel gebonden worden (een enthalpie-bepaald proces). Dit effect bepaald de tijd die het adsorbens gebruikt kan worden, voordat regeneratie nodig is.

Over het algemeen komt in water een relatief hoge concentratie NOM voor, vergeleken met de concentraties aan organische microverontreinigingen. Dit NOM kan de adsorptie van deze microverontreinigingen verstoren wanneer adsorptie als enkelvoudige stap wordt gebruikt, door de actieve plaatsen op het oppervlak van het adsorbens te bezetten, of door ze voor de microverontreinigingen af te schermen door de poriën te blokkeren. Toepassing van alternatieve adsorbentia kan dan ook waarschijnlijk het beste in combinatie met actieve kool, waarbij het actieve kool wordt gebruikt om eerst het NOM en dergelijke te verwijderen. Het uitspoelen van kleine moleculen is dan geen probleem, omdat die door het tweede adsorbens alsnog kunnen worden geadsorbeerd. Hierdoor kan de totale regeneratiefrequentie lager kan worden, terwijl toch een goede verwijdering van organische verbindingen wordt gewaarborgd.

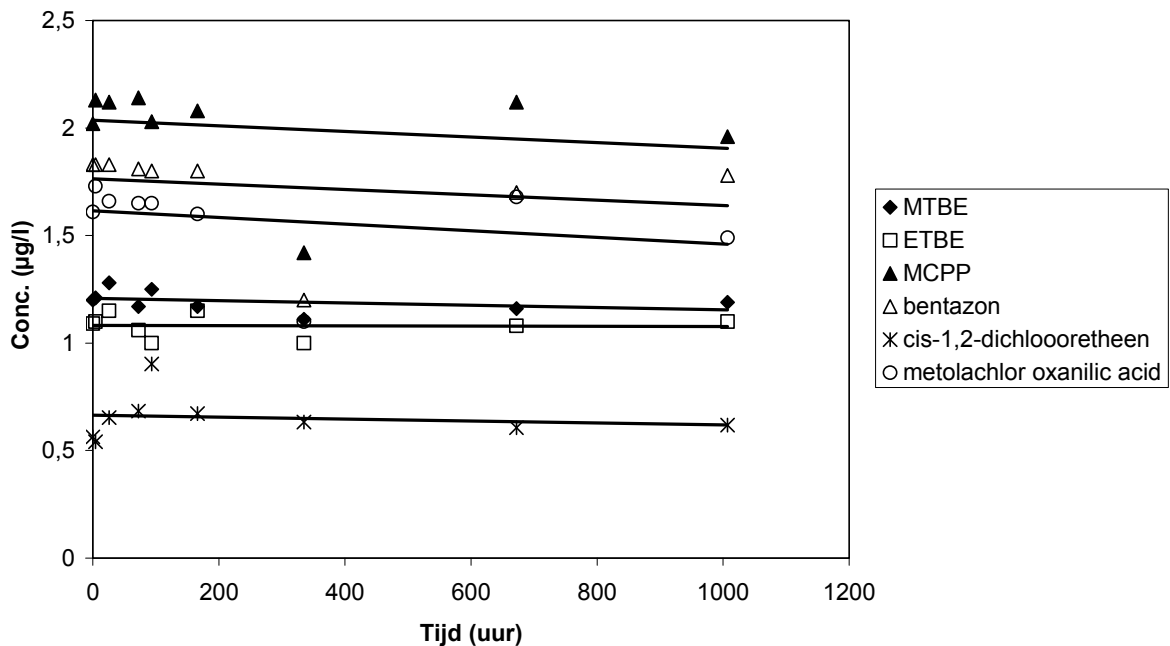
#### Adsorptie aan bentoniet

Bij de tweede serie experimenten werd gekozen voor bentoniet als adsorbens. Het in deze studie gebruikte Cebogel OCMA is een geactiveerde Na-bentoniet, die veel wordt toegepast in de oliewinning. Het materiaal is eenvoudig te regenereren en relatief goedkoop, wat het geschikt zou kunnen maken voor toepassing als extra adsorbens naast bijvoorbeeld actieve kool in de zuivering van grondwater. Bentoniet bestaat uit heel fijne deeltjes, wat het nadeel gaf dat het moeilijk bleek om de monsters te filtreren. De filtratiestap duurde te lang, waardoor er vluchtige componenten verloren zouden kunnen gaan. Vandaar dat werd besloten om de monsters met bentoniet opnieuw te filtreren, maar nu over een ander filtermateriaal. Bij AKF (actieve kool) werd gebruik gemaakt van 0,45 µm nitrocellulosefilters met een lichte onderdruk, terwijl bij bentonietmonsters een Eijkelkamp 0,45µm filter (30 cm<sup>2</sup>) werd toegepast met een lichte overdruk.

De resultaten met betrekking tot de adsorptiekinetiek zijn weergegeven in Figuur 5-7 en Figuur 5-8.



Figuur 5-7: Adsorptiekinetiek op actieve kool(AKF) (serie 2)



Figuur 5-8 Adsorptiekinetiek op bentoniet (Ceboegel OCMA) (serie 2)

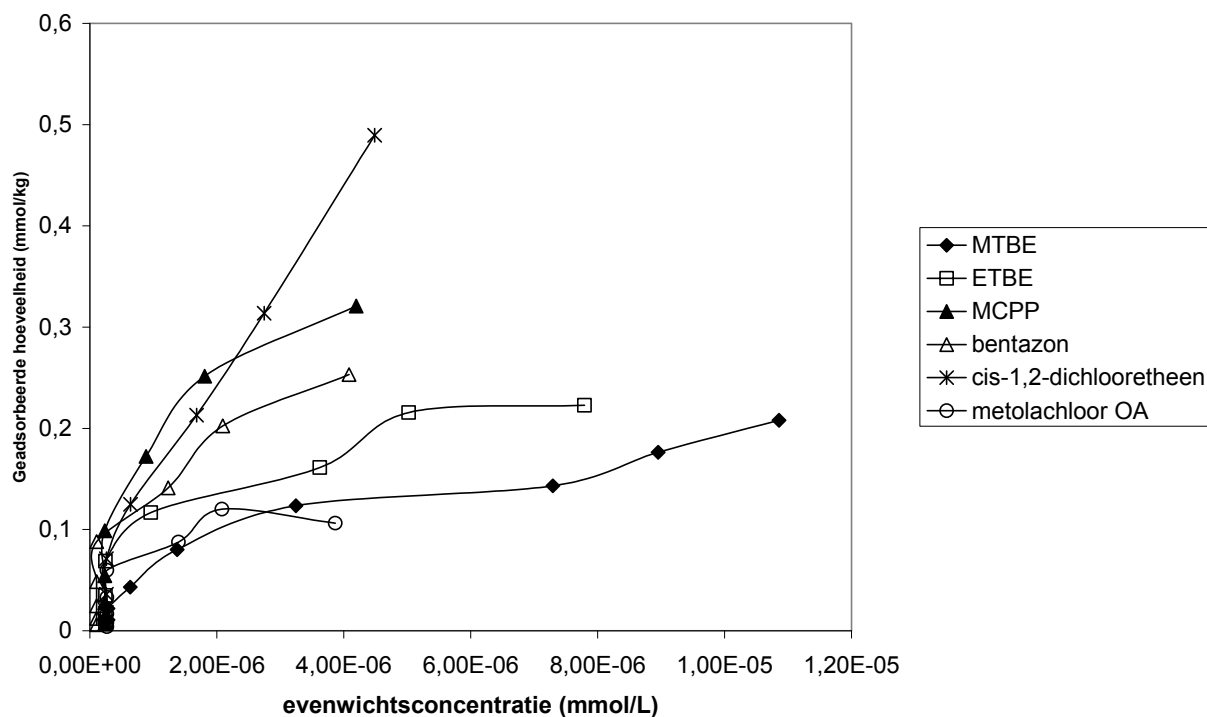
Uit Figuur 5-7 valt op te maken dat de adsorptie van alle zes geteste verbindingen op deze actieve kool vrij snel ging. Uit Figuur 5-8 blijkt dat er bij cis-1,2-dichlooretheen, ETBE en MTBE nauwelijks sprake was van adsorptie. Bij MCPP, bentazon en metalochloor wijkt één punt (bij ca. 335 uur) af. Dit is te verklaren doordat er tijdens de monstervoorbereiding of tijdens de analyse materiaal verloren is gegaan. Ook bij deze drie verbindingen is er geen significante adsorptie op het bentoniet waargenomen.

Er is ook geprobeerd adsorptie-isothermen te bepalen op bentoniet en AKF. Bij bentoniet bleek echter de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal niet significant te zijn, waardoor het onmogelijk was een adsorptie-isotherm op te stellen (zie Tabel 5-6: de concentratieverschillen vallen binnen de onnauwkeurigheid van de analysemethode). Bij AKF was dit wel mogelijk (zie Figuur 5-9).

Tabel 5-6: Adsorptie-isotherm metingen op bentoniet (serie 2)

Bentoniet (g/L)	MTBE (µg/L)	ETBE (µg/L)	MCPP (µg/L)	Bentazon (µg/L)	cis-1,2-dichlooretheen (µg/L)	metolachlor oxanilic acid (µg/L)
1252,2	1,17	1,04	0,933	0,876	0,143	0,631
624,2	1,2	1,09	2,05	1,8	0,38	1,62
288,9	1,2	1,09	2,01	1,83	0,334	1,6
165,1	1,19	1,1	1,96	1,78	0,618	1,49
81,8	1,21	1,12	2,11	1,81	0,481	1,58
37,4	1,19	1,09	1,85	1,72	0,808	1,4
24,7	1,19	1,12	1,96	1,77	0,718	1,51
15,8	1,16	1,1	2	1,79	0,817	1,61
0	1,19	1,11	1,85	1,82	1,03	1,49





Figuur 5-9: adsorptie-isotherm op AKF (serie 2).  $C_{ev}$  is de concentratie in de waterfase bij evenwicht.

Op AKF (zie Figuur 5-9) wordt voor MTBE, ETBE, MCPP en bentazon een adsorptieplateau bereikt tussen 0,2 en 0,3 mmol/kg. Dit betekent dat de actieve kool van deze vier verbindingen ongeveer evenveel heeft geadsorbeerd. Cis-1,2-dichlooretheen wordt veel beter geadsorbeerd op actieve kool (wat ook wel te verwachten was, gezien zijn chemische structuur). Hiervoor ligt het adsorptieplateau dan ook veel hoger. Wanneer metolachloor OA wordt gebruikt, wordt het plateau waarschijnlijk bij een lagere beladingsgraad bereikt. Dit is uit dit experiment moeilijk met zekerheid vast te stellen, omdat de beginconcentratie (in mmol/L) vrij laag was vergeleken met de beginconcentraties van de andere componenten (van alle componenten was ongeveer evenveel ingewogen, maar metolachloor OA heeft de hoogste molmassa). Er kunnen twee redenen zijn voor de lagere adsorptie van metolachloor OA op de actieve kool:

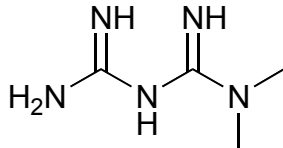
1. Het is een groot molecuul, waardoor sterische hindering eerder een rol gaat spelen.
2. Het is een erg polair molecuul.

Hier is binnen het kader van dit project nog geen verdere onderzoek naar gedaan.

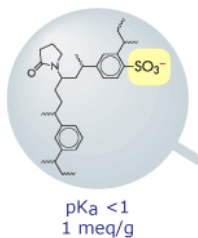
Op grond van de resultaten met bentoniet (zie Figuur 5-8) is te concluderen dat dit type bentoniet niet geschikt is voor de adsorptie van deze zes geteste verbindingen. In de literatuur is bentoniet voor dergelijke toepassingen voorbehandeld met hexadecyltrimethylammonium bromide en cetyltrimethylammoniumbromide (Yapar, 2005; Zaghouane-Boudiaf, 2010; Koyuncu, 2011). Een dergelijke voorbehandeling zou in dit geval ook de adsorptieresultaten kunnen verbeteren. Voor drinkwaterzuivering moet wel vastgesteld worden, dat deze op het oppervlak geadsorbeerde verbindingen inderdaad niet kunnen desorberen, ook niet na langdurig gebruik van het adsorbens.

Het feit dat met de in dit onderzoek gebruikte bentoniet (klei) geen goede adsorptie werd verkregen, heeft te maken met een te lage interactie tussen de geteste prioritaire stoffen en het bentonietoppervlak.

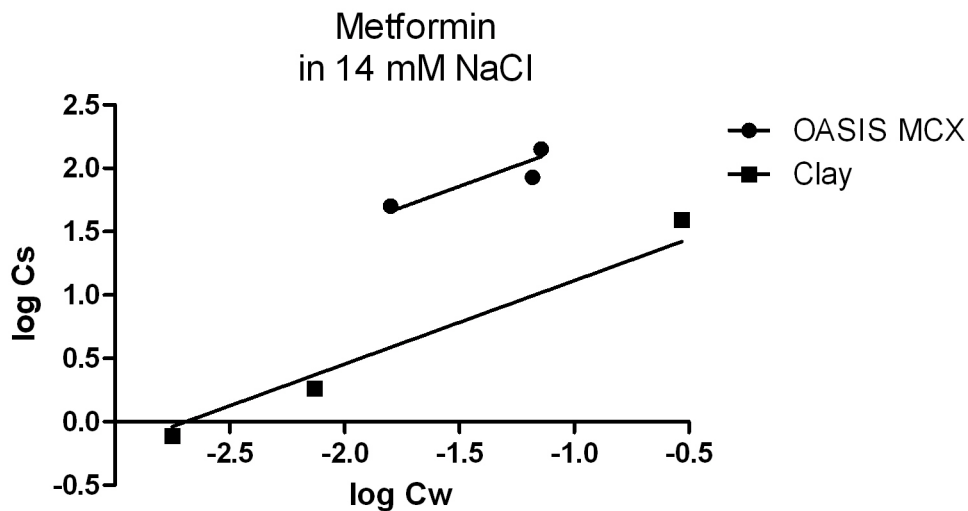
Afgezien van een andere modificatie van het bentoniet, is het ook mogelijk dat met andere prioritaire stoffen andere resultaten worden behaald. In een onderzoek van Patrick Bauerlein (Bauerlein, 2011) is hetzelfde type bentoniet gebruikt als in dit onderzoek, maar nu met metformin als microverontreiniging. Dit is een meestal positief geladen verbinding. De structuurformule is weergegeven in Figuur 5-10. Als adsorbens werden voor metformine bentoniet, Oasis MCX en een actieve kool (Norit SA Super) getest. De structuur van Oasis MCX, een polymeer met 1,01 mmol/g  $\text{SO}_3^-$  groepen, is weergegeven in Figuur 5-11. De adsorptieresultaten zijn weergegeven in figuur 5-12.



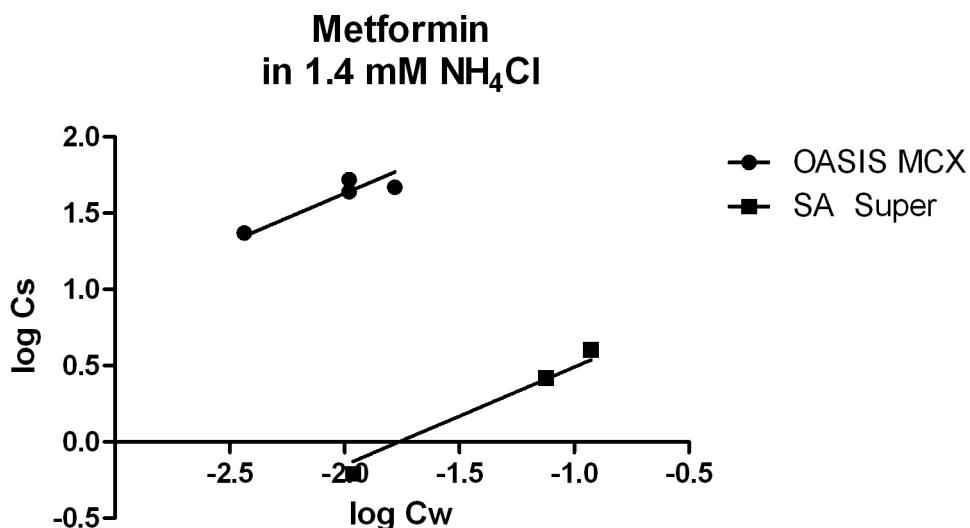
Figuur 5-10: structuurformule van metformine



Figuur 5-11: Opperlaktestructuur van Oasis MCX



Figuur 5-12: adsorptie van metformine op Oasis MCX en bentoniet klei (Bauerlein, 2011)



Figuur 5-13: adsorptie van metformine op Oasis MCX en actieve kool (SA Super) (Bauerlein, 2011)

Het polaire, negatief geladen Oasis MCX is veel beter in staat metformine te adsorberen, zoals blijkt uit Figuur 5-13. Actieve kool, in dit geval Super S, geeft nauwelijks adsorptie te zien. Oasis MCX is ook effectiever dan het gebruikte bentoniet, maar dit is wel veel effectiever dan Super S (Figuur 5-12). Oasis MCX is een polymeer dat wordt gebruikt in de analytische chemie. Het is daardoor (nog) niet op grote schaal verkrijgbaar, en relatief duur. Bentoniet is een klei die op grote schaal in bv. de olie-industrie wordt toegepast, en daardoor in grote hoeveelheden tegen lage prijzen. Bovendien is het onschadelijk voor de bereiding van drinkwater. Dit maakt het een aantrekkelijk materiaal voor toepassing op grote schaal in grondwaterzuivering. Het is dan ook alleszins de moeite waard om verder onderzoek te doen naar de mogelijkheden van bentoniet in combinatie met actieve kool.

# 6 Conclusies en Aanbevelingen

## 6.1 Conclusies

### 6.1.1 Reductie met behulp van metallisch ijzer

Het is mogelijk bepaalde verbindingen te reduceren met behulp van metallisch ijzer in anaeroob grondwater. Het is echter een techniek die slechts voor bepaalde typen organische microverontreinigingen effectief kan worden toegepast, en onder bepaalde voorwaarden. Zo werkt de techniek alleen in een anaeroob medium, en zijn kleine, goed gedispergeerde en gestabiliseerde ijzerdeeltjes vereist. Nanodeeltjes hebben een groot actief oppervlak, maar moeten ofwel goed te verwijderen zijn, of eventueel geïmmobiliseerd kunnen worden op bv. een membraan, omdat ze niet in drinkwater mogen voorkomen. De regeneratiemogelijkheden van deze deeltjes zijn nog niet duidelijk. Het lijkt vooralsnog dan ook geen methode die kan worden toegepast als een robuust, algemeen proces voor grondwaterzuivering.

### 6.1.2 Alternatieve adsorbentia

Alternatieve adsorbentia, die specifiek kleine, polaire of elektrisch geladen deeltjes kunnen verwijderen, kunnen worden toegepast in combinatie met zuivering over actieve kool. Door dergelijke adsorbentia na de actieve kool te plaatsen, kan competitie met andere stoffen bv. NOM worden voorkomen. Het is wel belangrijk de oppervlaktestructuur van de adsorbentia goed af te stemmen op de structuur van de te adsorberen componenten. Bij veel synthetische polymeren vormen beschikbaarheid en prijs (op dit moment nog) een belemmering voor toepassing op grotere schaal. Bij bentoniet zou dit geen probleem zijn, maar adsorptie door bentoniet is niet in alle gevallen effectief. Het hangt af van de interactie tussen de microverontreinigingen en het bentonietoppervlak, die door middel van een voorbehandeling van het bentoniet zou kunnen worden verbeterd. In de literatuur zijn hiervan voorbeelden te vinden, maar voor toepassing in drinkwaterzuivering moet zeker worden vastgesteld dat deze voorbehandeling irreversibel gebonden is aan het bentoniet. Voor positief geladen microverontreinigingen lijkt bentoniet, ook zonder voorbehandeling, een effectief adsorbens te zijn. Voor de verwijdering van specifieke moleculen, die in een bepaald geval een probleem blijken te vormen voor de zuivering, zou toepassing van affiniteits adsorptie kunnen worden overwogen.

## 6.2 Aanbevelingen

Toepassing van reductie door middel van metallisch ijzer is waarschijnlijk alleen interessant in zeer specifieke gevallen, waar een bepaalde verbinding (die gereduceerd kan worden, zoals halogeenverbindingen) voor problemen zorgt in de reguliere zuivering. Alternatieve adsorbentia kunnen een interessante mogelijkheid zijn, in combinatie met bv. actieve kool. Bentoniet is een, wat betreft beschikbaarheid, kosten, en specifiek oppervlak, interessante mogelijkheid, maar er is wel meer onderzoek nodig. In het geval van positief geladen prioritaire stoffen zou bentoniet een effectief adsorbens kunnen zijn, in andere gevallen zou het effectief kunnen worden door een geschikte voorbehandeling met organische verbindingen. Er is verder onderzoek nodig naar een geschikte voorbehandelingsmethode, en voor welk type verbindingen het bentoniet dan als adsorbens bruikbaar zou kunnen zijn. Bovendien zal het ook van de samenstelling van het water afhangen of bentoniet als extra stap na actieve kool of wellicht in plaats van actieve kool kan worden toegepast. Synthetische adsorbentia kunnen in principe ook een goede aanvulling op actieve koolfiltratie vormen, maar die zijn voorlopig nog relatief duur. Door ze op grotere schaal te produceren kan de prijs mogelijk aanzienlijk dalen. Bovendien spelen in de proceskosten niet zozeer de aanschafprijs van de adsorbentia,

maar in belangrijker mate hun regeneratiemogelijkheden en -frequenties een rol. Er is op voorhand dan ook geen voorspelling te doen over de te verwachten proceskosten; ook hier is verder onderzoek noodzakelijk.

## 7 Literatuurlijst

Badriyha, B.N., Ravindran, V., Den, M. Pirbazari, W. (2003). Bioadsorber efficiency, design, and performance forecasting for alachlor removal, *Water Research* 37, 4051-4072.

Bauerlein (2011); Persoonlijke communicatie

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H. (2005). Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A, *Chemosphere* 58, 1535-1545.

Cougnaud, A., Faur, C., Le Cloire, P. (2005). Removal of pesticides from aqueous solution: quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption properties, *Environmental Technology* 26, 857-866.

Fleming, E.C., Pennington, J.C., Wachob, B.G., Howe, R.A., Hill, D.O. (1996). Removal of *N*-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques, *Journal of Hazardous Materials* 51, 151-164.

De Graaff, M., Hofman, C.H.M., Bäuerlein, P. (2011); Affinity adsorption for the removal of micropollutants from (waste)water – a feasibility study; concept BTO-rapport 2011

Grim, R. E. (1968); *Clay Mineralogy*; 2<sup>nd</sup> ed.; McGraw-Hill; New York,; p 464

M.L. Hladik, A.L. Roberts, E.J. Bouwer (2005). Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment, *Water Research* 39, 5033-5044.

S.G.J. Heijman, W.G. Siegers, R. Hopman (1998). Relatief-doorbraakmoment: een snelle indicatie van de adsorptie-eigenschappen van bestrijdingsmiddelen bij actieve-koolfiltratie. *H<sub>2</sub>O* (23) 40-43.

S.G.J. Heijman, W. Siegers, R. Sterk, R. Hopman (2002), Prediction of breakthrough of pesticides in GAC-filters and breakthrough of colour in ion-exchange-filters, *Wat. Sci. Techn. Wat. Supply* 2(1), 103-108.

Hou, M.F., Ma, C.X., Zhang, W.D., Tang, X.Y., Fan, Y.N. and Wan, H.F. (2011) Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*.

Hu, J.Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., Magara, Y. (1998). Adsorption characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon, *Water Research* 32 (9), 2593-2600.

Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M. (2006). "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review " . *Ozone: Science and Engineering* 28(6): 353-414

Ikehata, K., El-Din, M.G., Snyder, S.A. (2008). "Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater " *Ozone: Science and Engineering* 30(1): 21-26

Jiang, H., Adams, C. (2006). Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies, *Water Research* 40, 1657-1667.

Koyuncu, H., Yildiz, N., Salgın, U., Köroğlu, F. and Çağmıl, A. (2011) Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. *Journal of Hazardous Materials* 185(2-3), 1332-1339.

Moore, D. M.; Reynolds Jr, R. C. (1977); X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals; 2<sup>nd</sup> ed.; Oxford University Press; Oxford.

Nakanishi, A., Tamai, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S. (2002). Adsorption characteristics of bisphenol A onto carbonaceous materials produced from wood chips as organic waste, *Journal of Colloid and Interface Science* 252, 393-396.

Ogier, J., Harmsen, D., Siegers, W., Abrahamse, A. (2008a) Investigation of OH radical formation with two water types; BTO rapport 2008.051

Ogier, J., Hofman, J. (2008b) Combination of Fenton oxidation process and ceramic nanofiltration; BTO rapport 2008.052 en Technieu D2.3.2.6

Ogier, J., Harmsen, D., Siegers, W., Abrahamse A. (2008c); Fenton process for contaminant control investigation of OH radical formation with two water types; Technieu D2.4.1.2

Quinlivan, P.A., Li, L. and Knappe, D.R.U. (2005) Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research* 39(8), 1663-1673

Rossner, A., Knappe, D.R.U. (2008), MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed bed adsorber performance; *Wat.Res.*, 42, 2287-2299

Rytwo, G., Varman, H., Bluvshstein, N., König, T.N., Mendelovits, A. and Sandler, A. (2011) Adsorption of berberine on commercial minerals. *Applied Clay Science* 51(1-2), 43-50.

Shih, T.C., Wangpaichitr, M., Suffet, M. (2003). Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water, *Water Research* 37, 375-385.

Siegers, W.G., de Kok, C., Hopman, R. (1995). Onderzoek naar de verwijdering van atrazin, diuron, glyfosaat en AMPA door middel van additie van actieve-poederkool en actieve-koolvezels – onderzoek door middel van bekeerglasproeven. *Kiwa Water Research, Nieuwegein, SWO* 95.284.

S.A. Snyder, P. Westerhoff, Y. Yoon, D.L. Sedlak (2003), Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry, *Environm.Eng.Sci.*, 20(5), 449-469

Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., West, E.C., Yoon, Y.; (2007), Role of membrane and activated carbon removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals; *Desalination*, 202, 156-181

Stucki, G., Thüer, M. (1994). Increased removal capacity for 1,2-dichloroethane by biological modification of the granular activated carbon process, *Appl Microbiol Biotechnol* 42, 167-172.

Summary of pesticide removal/transformation efficiencies from various drinking water treatment processes, USEPA (2000). [www.epa.gov/oppfead1/carat/2000/oct/dwu.pdf](http://www.epa.gov/oppfead1/carat/2000/oct/dwu.pdf)

ter Laak TL, Puijker LM, van Leerdam JA, Raat KJ, de Voogt P, van Wezel AP. in prep. Broad screening of organic chemicals in Dutch groundwater and their occurrence in relation to land use and hydrology.

Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology* 36, 3855-3863.

Yapar, S., Özbudak, V., Dios, A., Lopes, A. (2005), Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethylammonium-bentonite, *J. Hazard.Mat.* B121, 135-139

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Esparza, M. (2003). HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon, *Water Research* 37, 3530-3537

Yu, Z., Peldszus, S., Huck, P.M. (2007). Performance evaluation of granular activated carbon for the removal of selected pharmaceuticals and endocrine disrupting substances from drinking water, *Chemical Water and Wastewater Treatment IX*, IWA publishing.

Zaghouane-Boudiaf, H. and Boutahala, M. (2010) Equilibrium and kinetics studies of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto organophilic-bentonite. *Desalination and Water Treatment* 24(1-3), 47-54.

Zhang, T.C., Emary, S.C. (1999). Jar tests for evaluation of atrazine removal at drinking water treatment plants, *Environmental Engineering Science* 16 (6), 417-431.

Zhang, Y., Li, Y. and Zheng, X. (2011) Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite. *Science of The Total Environment* 409(3), 625-630.

Zhou, Y., Jin, X.-Y., Lin, H. and Chen, Z.-L. (2011) Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal* 166(1), 176-183.





# I Voorkomen prioritaire stoffen in grondwater

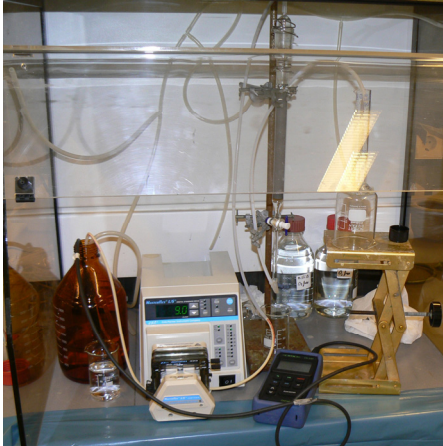
Tabel I-1: voorkomen prioritaire stoffen in 48 grondwatermonsters (T. ter Laak, KWR, Chemische Waterkwaliteit).

Stof:	gebruik	klasse	Aantal maal aangetroffen in 48 monsters
Bentazone	Biocide	Pesticide	16
Phenazone	Personal care product	Pharmaceutical	16
Propyphenazone	Personal care product	Pharmaceutical	15
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	Industrial product	Additive	10
Triethylphosphate	Industrial product	Solvent, Additive	9
Triphenylphosphine oxide	Industrial chemical	Intermediate	9
2,6-Dichlorobenzamide	Biocide	Pesticide	8
Diethylether	Industrial chemical	solvent	8
Metolachlor (product of)	Biocide	Pesticide	8
MTBE	Industrial product	Additive	8
Dichloroethene	industrial chemical	solvent	7
Phenobarbital	Personal care product	Pharmaceutical	7
Chloroaniline	Industrial chemical	Intermediate	6
Dicyclohexylurea	Industrial chemical	Byproduct	6
Diethyltoluamide	Personal care product	Insect repellent	6
Surfynol	Industrial product	Additive	6
Bis(chlororisopropyl)ether	Industrial chemical	Intermediate	5
Caprolactam	Industrial chemical	Intermediate	5
Dimethylaniline	Industrial chemical	Intermediate	5
Alkylethoxylaat	Personal care product	Detergent	4
Bisphenol A	Industrial chemical	Intermediate	4
Dichlorobenzenes	Biocide	Nonagricultural	4
Triethylene glycol monododecyl ether	Industrial product	Solvent, Additive	4
Butylbenzenesulfonamide	Industrial product	Additive	3
Dichloroethane	Industrial chemical	solvent	3
Diethylcarbanilide	Industrial product	additive	3
Dimethoxymethane	Industrial product	Solvent	3
Isoproturon	Biocide	Pesticide	3
Methyl-benzoic acid	Biocide?	Pesticide	3
Octadecanoic acid	Personal care product	Detergent	3
Trichloroethene	Industrial chemical, Industrial product	Solvent	3
3-cyclo-1,1-dimethylurea	Biocide	Pesticide	2
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dion	unknown		2
Bufencarb	Biocide	Pesticide	2
Chloridazon	Biocide	Pesticide	2
Chloroethene	Industrial product	Polymers	2
Desethyl-ethofumesaat	Biocide	Pesticide	2
Di(isopropyl)ether	Industrial chemical, Industrial product	Solvent	2
Lenacil	Biocide	Pesticide	2
MCPP	Biocide	Pesticide	2

Methoxydimethylisindole	Industrial product	monomer	2
Tris(chloropropyl)phosphate	Industrial product	Additive	2
1-acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazide	Personal care product	Pharmaceutical	1
1-butyl-5-methyluracil	Biocide	Pesticide	1
2-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	Industrial product	Additive	1
2,6-Dichlorobenzoic Acid	Biocide	Pesticide	1
2-Propylcyclohexanone	Industrial chemical	solvent	1
Alachlor / Acetochlor	Biocide	Pesticide	1
Alantholactone	Natural	product of roots	1
Alkylphenol	Industrial chemical	Intermediate	1
Amino-N-(Phenylmethylene)-cyclohexane	Industrial chemical, Industrial product	intermediate, solvent	1
Androstenedione	Personal care product	Pharmaceutical	1
Benzamide	Personal care product	Pharmaceutical	1
Butylbenzylphthalate	Industrial product	Additive	1
Butylhypochlorite	Personal care product	Cleaning	1
Chinolinal	Biocide	Pesticide	1
Chlorobenzene	Industrial chemical	solvent	1
Cyanobenzamide	Natural	bacterial product	1
Cyclouron	Personal care product	Pharmaceutical	1
Dichloroaniline	Industrial chemical	Intermediate	1
Diethyl amino phenyl thiooctene-nitrile	unknown		1
Diisooctylphthalate	Industrial product	Additive	1
Diisopropylether	Industrial chemical	solvent	1
Diketometribuzin	Biocide	Pesticide	1
ETBE	Industrial product Industrial chemical,	Petrochemical	1
Ethylphenoxybenzene	Industrial product	solvent	1
Hexa ethyleneglycol	Industrial chemical	solvent	1
Methylbenzenesulfonamide	Personal care product	Pharmaceutical	1
Methylphenylsulfonylacetate	Industrial chemical	Intermediate	1
Methylprednisolone	Personal care product	Pharmaceutical	1
Methylpropanol	Industrial chemical	solvent	1
Metolachlor	Biocide	pesticide	1
N,N-dicyclohexylamine	Industrial product	Additive	1
Nitrofuran	Personal care product	Pharmaceutical	1
N-pentylaniline	Industrial product	Additive	1
N-Phenylbenzenesulfonamide	Personal care product	Pharmaceutical	1
Pentaethylene glycol	Industrial product	Solvent	1
Phthalic anhydride	Industrial chemical	Intermediate	1
Toluidine	Industrial chemical	Intermediate	1

# II Reductie met metallisch ijzer

## II.1 Eerste serie reductie-experimenten



Figuur II.1: Opstelling voor reductie met behulp van metallisch ijzer (tijdens eerste serie experimenten)

Raw data zero valent iron reduction

Tabel II-1: Milli-Q water en organische microverontreinigingen

MilliQ	Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )		% verwijdering
	Voeding Influent	effluent na Fe	
1H benzotriazole	1.4	1.1	21.4
Bentazone	1.4	1.5	-7.1
Phenazone	2.1	2.4	-14.3
metolachlor OA	0.85	0.83	2.4
Tetraglyme	1.8	2.2	-22.2

Tabel II-2: Drinkwater en organische microverontreinigingen

DW	Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )		% verwijdering
	Voeding Influent	effluent na Fe	
1H benzotriazole	0.82	0.43	47.6
Bentazone	1.6	1.8	-12.5
Phenazone	2.1	2.2	-4.8
metolachlor OA	1.4	1.3	7.1
Tetraglyme	1.9	2.2	-15.8

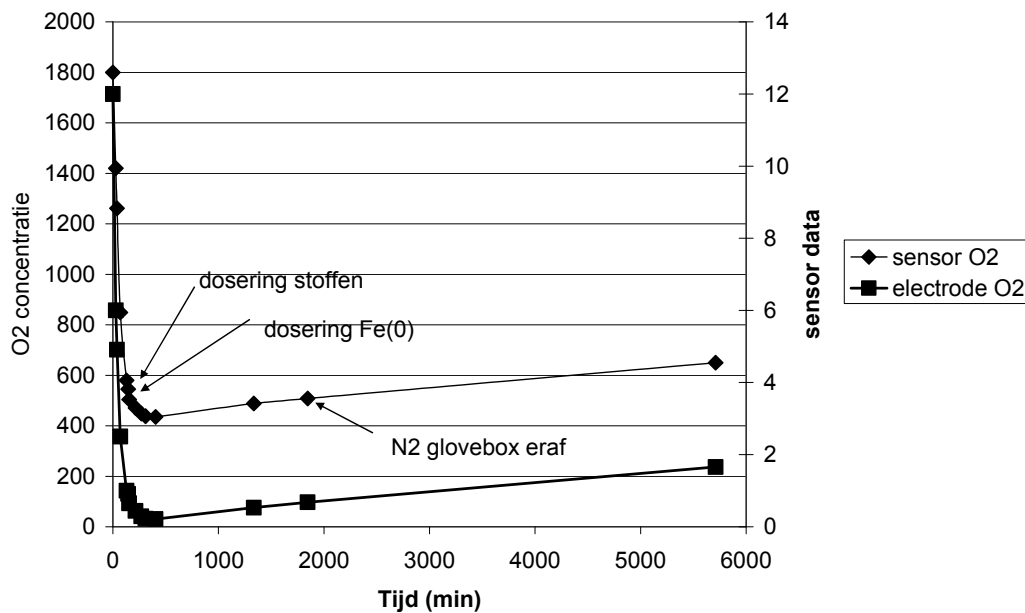
Tabel II-3: Milli-Q water en organische microverontreinigingen, blanco test

MilliQ	Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )		% verwijdering
	Voeding Influent	effluent na Fe	
1H benzotriazole	1.5	1.4	6
Bentazone	1.5	1.4	6
Phenazone	2.2	2.2	-0
metolachlor OA	0.87	0.58	33
Tetraglyme	1.7	1.9	1

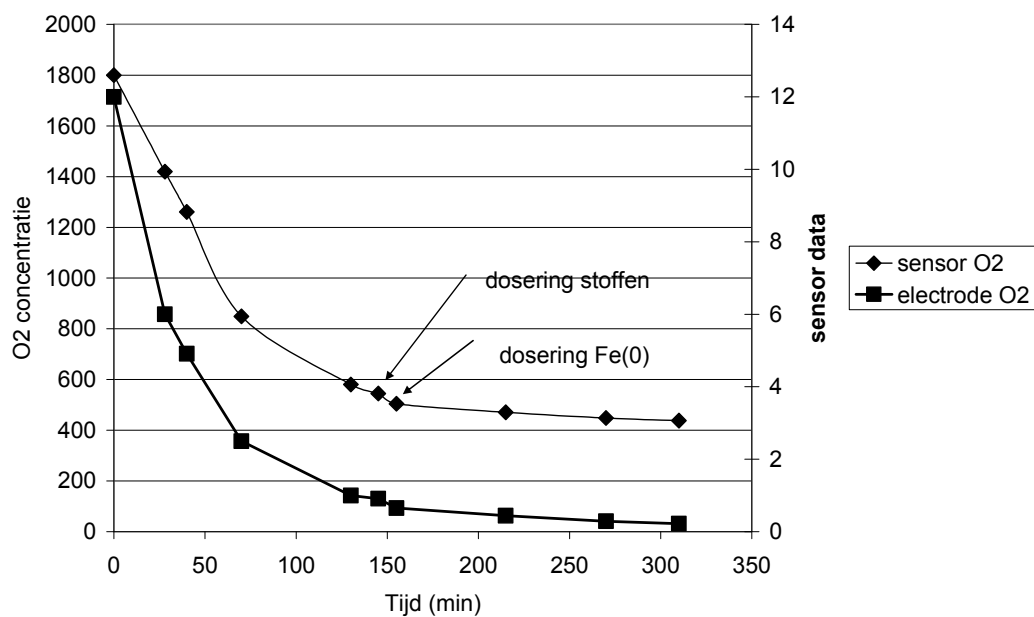
Tabel II-4: Blanco test, MilliQ water door de kolom zonder ijzer

	Blanco	
	influent	effluent
Bicarbonat (mg/l)	< 6.1	< 6.1
Carbonat (mg/l)	-	-
pH	6.35	4.75
NPOC (mg/l)	< 0.20	0.37
Iron (mg/l)	< 0.10	0.34

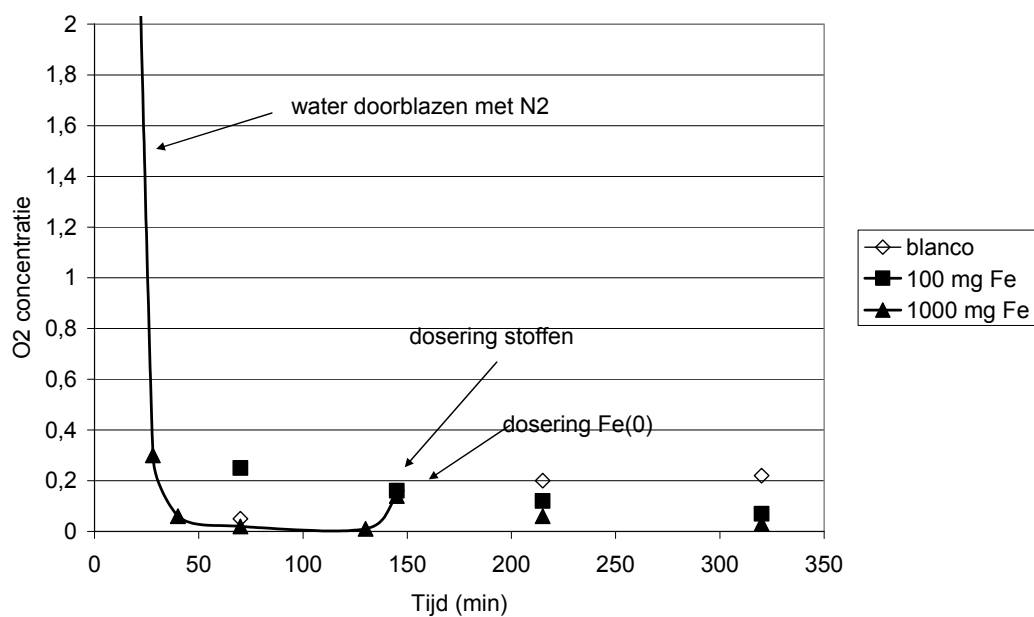
## II.2 Tweede serie reductie-experimenten



Figuur II-2: zuurstofgehalte in de glove-box tijdens de reductie-experimenten



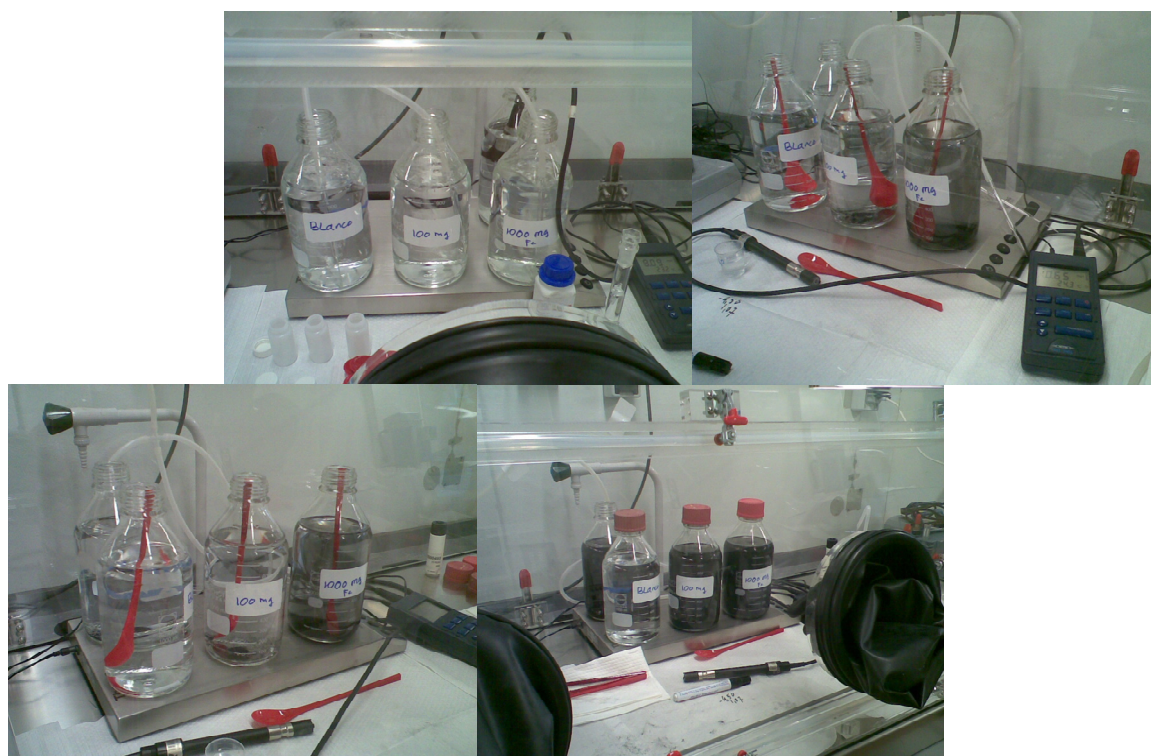
Figuur II-3: zuurstofgehalte in de glove-box tijdens de reductie-experimenten



Figuur II-4: zuurstofgehalte tijdens reductie-experimenten met verschillende concentraties ijzer

Tabel II-5: Omzetting organische microverontreinigingen en pH tijdens tweede serie reductie-experimenten

Stof	Concentratie (mg/L) bij blanco	Concentratie (mg/L) bij 100 mg Fe per L	Concentratie (mg/L) bij 1000 mg Fe per L	Omzetting (%) bij 100 mg Fe per L	Omzetting (%) bij 1000 mg Fe per L
bentazon	0,99	0,96	0,9	3,0	9,1
MCP	1	0,97	0,83	3,0	17,0
metalachlor oxanilic acid	0,99	0,97	0,85	2,0	14,1
MTBE	0,98	0,85	0,86	13,3	12,2
ETBE	0,8	0,66	0,68	17,5	15,0
cis 1,2 dichlooretheen	0,5	0,23	0,031	54,0	93,8
pH	7,37	6,69	6,5		



Figuur II-5: Opstelling voor reductie met behulp van ijzernanodeeltjes (tweede serie)

# III Adsorptie-experimenten

## III.1 Tweede serie adsorptie-experimenten

Tabel III-1: Adsorptie-resultaten met AKF en bentoniet. *Cursief gedrukte data*: bij de monsterverwerking is materiaal verloren gegaan.

AKF							
Adsorbens (g)	Tijd (uren)	MTBE (µg/l)	ETBE (µg/l)	CMPP (µg/l)	Bentazon (µg/l)	Cis-1,2-dichlooretheen (µg/l)	Metolachloor OA (µg/l)
Blanco	0,00	1,21	1,11	1,94	1,88	1,09	1,46
151,5	3,83	1,12	1	1,78	1,63	0,96	1,44
154,4	23,17	0,808	0,713	1,19	1,22	0,805	1,08
152,6	47,92	0,758	0,586	0,842	0,897	0,41	0,83
155,3	93,25	0,561	0,389	0,47	0,557	0,233	0,534
154,6	166,00	0,311	0,163	0,142	0,18	0,076	0,199
153,6	334,92	0,225	0,096	0,05	0,04	0,055	0,088
153,1	670,42	0,148	0,025	0,05	0,025	0,025	0,075
154,2	1006,92	0,121	0,025	0,05	0,025	0,025	0,075
Bentoniet							
Adsorbens (g)	Tijd (uren)	MTBE (µg/l)	ETBE (µg/l)	CMPP (µg/l)	Bentazon (µg/l)	Cis-1,2-dichlooretheen (µg/l)	Metolachloor OA (µg/l)
blanco	0,00	1,2	1,09	2,02	1,83	0,564	1,61
156,8	4,25	1,21	1,1	2,13	1,83	0,541	1,73
152,1	25,67	1,28	1,15	2,12	1,83	0,653	1,66
157,4	72,25	1,17	1,06	2,14	1,81	0,684	1,65
156,6	93,25	1,25	1	2,03	1,8	0,903	1,65
154,4	166,00	1,17	1,15	2,08	1,8	0,672	1,6
151,2	334,92	1,11	1	1,42	1,2	0,633	1,1
157,3	671,92	1,16	1,08	2,12	1,7	0,606	1,68
165,1	1006,92	1,19	1,1	1,96	1,78	0,618	1,49



Tabel III-2: Adsorptie-isothermen op AKF en bentoniet in serie 2

Bentoniet (mg/L)	MTBE		ETBE		MCP	
	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)
1252,2	1,17	1,60E-05	1,04	5,59E-05	0,933	7,32E-04
624,2	1,2	-1,60E-05	1,09	3,20E-05	2,05	-3,20E-04
288,9	1,2	-3,46E-05	1,09	6,92E-05	2,01	-5,54E-04
165,1	1,19	0,00E+00	1,1	6,06E-05	1,96	-6,66E-04
81,8	1,21	-2,44E-04	1,12	-1,22E-04	2,11	-3,18E-03
37,4	1,19	0,00E+00	1,09	5,35E-04	1,85	0,00E+00
24,7	1,19	0,00E+00	1,12	-4,05E-04	1,96	-4,45E-03
15,8	1,16	1,90E-03	1,1	6,33E-04	2	-9,49E-03
0	1,19		1,11		1,85	
Bentoniet (mg/L)	bentazon		Cis-1,2-dichloor-etheen		Metolachloor OA	
	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)
1252,2	0,876	7,54E-04	0,143	7,08E-04	0,631	niet
624,2	1,8	3,20E-05	0,38	1,04E-03	1,62	-2,08E-04
288,9	1,83	-3,46E-05	0,334	2,41E-03	1,6	-3,81E-04
165,1	1,78	2,42E-04	0,618	2,50E-03	1,49	0,00E+00
81,8	1,81	1,22E-04	0,481	6,71E-03	1,58	-1,10E-03
37,4	1,72	2,67E-03	0,808	5,94E-03	1,4	2,41E-03
24,7	1,77	2,02E-03	0,718	1,26E-02	1,51	-8,10E-04
15,8	1,79	1,90E-03	0,817	1,35E-02	1,61	-7,59E-03
0	1,82		1,03		1,49	
AKF (mg/L)	MTBE		ETBE		MCP	
	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)
1240,6	0,025	9,55E-04	0,025	8,75E-04	0,05	1,45E-03
610,5	0,025	1,94E-03	0,025	1,78E-03	0,05	2,95E-03
303,7	0,056	3,80E-03	0,025	3,57E-03	0,05	5,93E-03
154,2	0,121	7,06E-03	0,025	7,04E-03	0,05	1,17E-02
84,9	0,286	1,09E-02	0,098	1,19E-02	0,05	2,12E-02
44,9	0,643	1,26E-02	0,37	1,65E-02	0,19	3,70E-02
27,1	0,789	1,55E-02	0,513	2,20E-02	0,388	5,39E-02
13,8	0,957	1,83E-02	0,796	2,28E-02	0,9	6,88E-02
0	1,21		1,11		1,85	
AKF (mg/L)	bentazon		Cis-1,2-dichloor-etheen		Metolachloor OA	
	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)	Conc. (µg/L)	Belading (mg/g)
1240,6	0,025	1,45E-03	0,025	8,58E-04	0,075	1,14E-03
610,5	0,025	2,94E-03	0,025	1,74E-03	0,075	2,32E-03
303,7	0,025	5,91E-03	0,025	3,51E-03	0,075	4,66E-03
154,2	0,025	1,16E-02	0,025	6,91E-03	0,075	9,18E-03
84,9	0,025	2,11E-02	0,062	1,21E-02	0,075	1,67E-02
44,9	0,296	3,39E-02	0,163	2,06E-02	0,39	2,45E-02
27,1	0,503	4,86E-02	0,266	3,04E-02	0,581	3,35E-02
13,8	0,981	6,08E-02	0,435	4,75E-02	1,08	2,97E-02
0	1,82		1,09		1,49	

