



# Stuurparameters Actieve Kool

Deelrapport 2: Overzicht koolkarakteristieken bij  
Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven

**BTO 2012.126(s)**  
**April 2012**

## Stuurparameters Actieve Kool

Deelrapport 2: Overzicht koolkarakteristieken bij  
Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven

**BTO 2012.126(s)**  
**April 2012**

© 2013 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**

Stuurparameters Actieve Kool, Deelrapport 2: Overzicht koolkarakteristieken bij Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven

**Opdrachtnummer**

B111720

**Onderzoeksprogramma**

Waterbehandeling

**Projectmanager**

Dirk Vries

**Opdrachtgever**

BTO

**Kwaliteitsborgers**

Jos Boere, Jan Post

**Auteur(s)**

Dirk Vries, Roberta Hofman-Caris, Jan Post

**Verzonden aan**

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Tevens is dit rapport – m.u.v. Hoofdstuk 4 betreffende de classificering van de huidige koolinventaris van achttien Nederlandse en Vlaamse waterproductielocaties - verstrekt aan de koolleveranciers Chemviron en Norit (met goedkeuring door de BTO-participanten).

De resultaten zijn tevens gepresenteerd aan de Contactgroep Filtratie op 28 maart 2012.

# Voorwoord

Deze inventarisatie van de actieve koolinstallaties in Nederland en Vlaanderen is een tweede deelrapport van een reeksrapportage binnen het door BTO (Bedrijfstakonderzoek) gefinancierde project *Stuurparameters Actieve Kool*.

De auteurs danken de BTO-participanten voor hun toestemming om de koolkarakteristieken via de koolleveranciers te delen. Een dankbetuiging gaat ook uit naar de koolleveranciers Chemviron en Norit voor het aanleveren van de analyseresultaten.



# Samenvatting

Actieve kool wordt wereldwijd op tal van plaatsen ingezet om ongewenste materialen zoals organische verbindingen of metaalionen, te verwijderen. In de jaren '80 en '90 hebben vele Nederlandse en Vlaamse waterleidingsbedrijven filters van actieve koolstof met korrelstructuur (GAC) geïnstalleerd. Tegenwoordig zijn de meeste zuiveringsstations ten behoeve van drinkwaterproductie, die oppervlaktewater of oeverfiltraat als ruw waterbron gebruiken, uitgerust met deze actieve koolfilters (AKFs).

Actieve kool vertoont voor een groot aantal stoffen een hoge adsorptiecapaciteit, maar dat geldt niet voor alle typen verbindingen. Als de kool verzadigd raakt of doorslaat kan hij gereactiveerd worden, in de praktijk middels thermische reactivatie. Om de (adsorptie-)eigenschappen van actieve kool te kunnen vergelijken, is het nodig de kool te karakteriseren.

Dit rapport heeft als doelstelling de karakteriseringsmethoden van actieve kool in kaart te brengen en de routineparameters, als gemeten door de Nederlandse koolleveranciers, nader te beschouwen. Specifiek zijn de doelstellingen van deze studie als volgt:

- a. Verschaffen van inzicht in karakteriseringsmethoden van actieve korrelkool en bepalen van de praktische betekenis van een aantal koolparameters voor de drinkwatersector.
- b. Bepalen van de vergelijkbaarheid van resultaten zoals gemeten op routineparameters door koolleveranciers op de Nederlandse reactivatiemarkt.
- c. Bepalen van de onderlinge onafhankelijkheid van de toegepaste criteria voor reactivatie dan wel vervanging van korrelkool (CEFIC-classificatie).
- d. Bepalen van de kwaliteit van de koolinventaris bij Nederlandse/Vlaamse drinkwaterbedrijven aan de hand van de CEFIC-classificatie.

## *a. Karakteriseringsmethoden en praktische betekenis*

Toegepaste methoden om kooleigenschappen te karakteriseren zijn geïnventariseerd met het accent op adsorptiegerelateerde parameters. Geconcludeerd wordt dat het niet mogelijk is om een alomvattende adsorptiegerelateerde parameter te definiëren die correspondeert met adsorptiegedrag in de praktijk. Daarvoor zijn de achterliggende mechanismen te divers en complex. Gerichtte praktijkproeven zullen eerder uitsluitend moeten geven.

Voor andere dan de adsorptiegerelateerde parameters bestaat wel een zekere koppeling naar toepassing in de praktijk, bijvoorbeeld:

- Directe koppeling: deeltjesgrootte (drukval, opspoelgedrag, kinetiek en adsorptiecapaciteit)
- Minder directe koppeling: as- en calciumgehalte (reactivatiedproces), mechanische sterkte (slijtage tijdens filtratie en reactivatiedproces)

In de praktijk wordt door koolleveranciers de voorkeur gegeven aan karakterisering die snel en betrouwbaar zijn in de uitvoering. Het bepalen van diverse parameters van actieve kool is met name nuttig om te kunnen vergelijken of een nieuwe batch van hetzelfde type kool vergelijkbaar is met een oudere batch, of dat na reactivatie de kool weer min of meer vergelijkbaar is met de oorspronkelijke kool.

## *b. Vergelijkbaarheid resultaten*

Uit de Round Robin test is gebleken dat – met uitzondering van de ball-pan hardness (BPH) – gemiddeld genomen het niet uitmaakt welke koolleverancier de kool heeft gekarakteriseerd of geclassificeerd. De bepaling van het jodiumgetal is vergelijkbaar voor beide leveranciers (zelfde gemiddelde score onder dezelfde mate van spreiding in de metingen). Bij het asgehalte en het calciumgehalte is de uitkomst gemiddeld wel vergelijkbaar, echter de spreiding op de metingen verschilt significant waardoor ook bij deze getallen een eenduidige vergelijking niet mogelijk is.

## *c. Onderlinge afhankelijkheid parameters*

De door de koolleveranciers gebruikte koolparameters lijken - na statistische beschouwing van een dataset van Nederlandse en Vlaamse waterproductiebedrijven - bovendien redelijk onafhankelijk van

elkaar te zijn. Er zijn wel enkele zwakke correlaties gevonden tussen koolparameters onderling. De meeste correlaties zijn gevonden bij het asgetal en enkele met de BPH. De correlaties zijn vrij zwak ( $R^2 < 0.6$ ). Twee correlaties hebben een duidelijk lineaire trend ( $F$ -waarde relatief hoog): een negatieve trend voor het asgehalte - jodiumgetal en een positieve trend voor het asgehalte - calciumgehalte. De gevonden positieve en negatieve correlaties kunnen verklaard worden aan de hand van de methodebepaling van de koolparameters. Ook als een afzonderlijke productielocatie (met koolfilters met één type kool en met min of meer identieke historie), statistisch wordt beschouwd, lijken de koolparameters redelijk onafhankelijk te zijn.

*d. Nederlands/Vlaamse inventaris versus CEFIC-classificatie*

Van achttien waterproductiebedrijven is een set aan koolparameters geïdentificeerd aan de hand van periodieke bepalingen van kool die voor reactivatie werd aangeboden aan de koolleveranciers gedurende de periode 2009 - 2010. Hieruit blijkt dat dertien van de achttien locaties zouden worden geïdentificeerd in klasse 2 en vijf in klasse 3.

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>7</b>
1.1	Algemeen	7
1.2	Karakterisering actieve kool	7
1.3	Projectomschrijving	7
1.4	Leeswijzer	8
<b>2</b>	<b>Koolkarakterisering en kooleigenschappen</b>	<b>9</b>
2.1	Algemeen	9
2.2	Adsorptiegerelateerde parameters in recente literatuur	9
2.3	Koolparameters uit de Nederlandse en Vlaamse praktijk	9
2.3.1	Jodiumgetal	10
2.3.2	Korrelgrootteverdeling	11
2.3.3	Asgehalte	11
2.3.4	Vochtgehalte	11
2.3.5	Ball-pan hardness	11
2.3.6	Schijnbare dichtheid	12
2.3.7	Zuuroplossend vermogen	12
2.3.8	Calciumgehalte	12
2.3.9	Zuurgraad	12
2.4	Koolclassificatie	12
2.5	Conclusie	13
<b>3</b>	<b>Statistische test koolparameters</b>	<b>15</b>
3.1	Algemeen	15
3.2	Methode	15
3.3	Round Robin test Chemviron en Norit	15
3.4	Onafhankelijkheid koolparameters	18
3.5	Case studie onafhankelijkheid koolparameters	22
3.6	Conclusie	25
<b>4</b>	<b>Overzicht huidige koolinventaris</b>	<b>27</b>
4.1	Algemeen	27
4.2	Methode	27
4.3	Classificering huidige koolinventaris	27
4.4	Conclusie	29
<b>5</b>	<b>Conclusies</b>	<b>31</b>
5.1	Koolkarakterisering en kooleigenschappen	31
5.2	Statistische test koolparameters	31
5.3	Overzicht huidige koolinventaris	31



<b>Referenties</b>	<b>33</b>	
I.1	Achtergrond	37
I.2	Analyse van eigenschappen van actieve kool	37
I.2.1	Directe bepalingmethoden	38
I.2.2	Indirecte karakterisering van actieve kool	40
I.3	Productie van actieve kool	42
I.3.1	Uitgangsmateriaal	42
I.3.2	Activeringsmethoden	43
I.4	Invloed van reactivatieprocessen	45
I.4.1	Verschillende reactivatieprocessen	45
I.4.2	Effect van metalen op de reactivatie	46
I.5	Adsorptie van verbindingen op actieve kool	47
I.5.1	Adsorptiemodellen	47
I.5.2	Adsorptie in praktijksituaties	48
I.6	Conclusies van het literatuuronderzoek	49
II.1	Hypothesetest vergelijking van datasets	55
II.2	Correlatietesten	55
II.3	Lineaire regressietesten	56

# 1 Inleiding

## 1.1 Algemeen

Actieve kool wordt wereldwijd op tal van plaatsen ingezet om ongewenste componenten, m.n. organische verbindingen, te verwijderen. In de jaren '80 en '90 hebben vele Nederlandse en Vlaamse waterleidingsbedrijven filters van actieve korrelkool ('granular activated carbon', GAC) geïnstalleerd. Tegenwoordig zijn de meeste zuiveringsstations ten behoeve van drinkwaterproductie die oppervlaktewater of oeverfiltraat als ruw waterbron gebruiken, uitgerust met deze actieve koolfilters (AKFs).

## 1.2 Karakterisering actieve kool

Actieve kool vertoont voor een groot aantal stoffen een hoge adsorptiecapaciteit, maar dat geldt niet voor alle typen verbindingen. Sommige verbindingen worden minder goed geadsorbeerd, of 'slaan eerder door' dan andere. Als de kool verzadigd raakt of doorslaat kan het gereactiveerd worden, in de praktijk middels thermische reactivatie.

Om de (adsorptie-)eigenschappen van actieve kool te kunnen vergelijken, is het nodig de kool te karakteriseren. Er zijn diverse methoden die hiervoor gebruikt worden. We onderscheiden directe methoden, die een eigenschap van de kool rechtstreeks bepalen, bijvoorbeeld het specifiek oppervlak of de samenstelling van functionele groepen op het oppervlak. Anderzijds definiëren we indirecte methoden, waarbij het adsorptiegedrag wordt gekarakteriseerd door bepaalde standaardverbindingen aan kool eigenschappen te relateren. Naast adsorptiegerelateerde parameters zijn algemene fysische eigenschappen (dichtheid, deeltjesgrootte, mechanische sterkte) en zuiverheid voor de praktijk van groot belang.

Een selectie van parameters wordt door koolleveranciers gebruikt voor routinemetingen. Onder regie van CEFIC (ACPA, 2010) is een methodiek ontwikkeld waarmee de beladen korrelkool van drinkwaterzuivering kan worden geclassificeerd in een drietal kwaliteitsklassen.

De doelstellingen van deze studie zijn als volgt:

- a. Verschaffen van inzicht in karakteriseringsmethoden van actieve korrelkool en bepalen van de praktische betekenis van een aantal koolparameters voor de drinkwatersector
- b. Bepalen van de vergelijkbaarheid tussen resultaten zoals gemeten op routineparameters door koolleveranciers op de Nederlandse reactivatiemarkt
- c. Bepalen van de onderlinge onafhankelijkheid van de toegepaste criteria voor reactivatie dan wel vervanging van korrelkool (CEFIC-classificatie)
- d. Bepalen van de kwaliteit van de koolinventaris bij Nederlandse/Vlaamse drinkwaterbedrijven aan de hand van de CEFIC-classificatie

## 1.3 Projectomschrijving

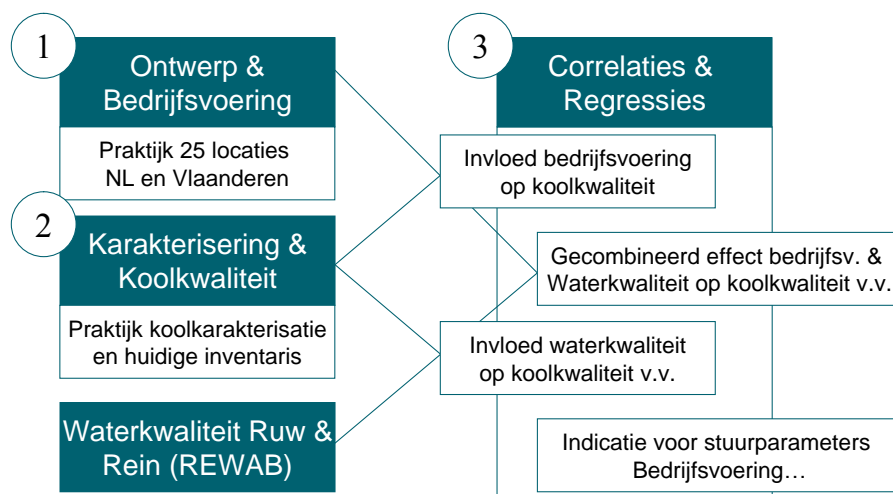
Dit deelrapport vormt onderdeel van het project Stuurparameters Actieve Kool. Diverse overwegingen hebben ertoe bijgedragen het project Stuurparameters Actieve Kool vorm te geven:

- de aanwezigheid van nieuwe microverontreinigingen in de waterbronnen en beschikbaarheid van actuele waterkwaliteitsdata;
- duurzaamheid ten aanzien van het beheer van de kool;
- efficiëntie van de huidige bedrijfsvoering van het AKF-proces ten aanzien van de drinkwaterkwaliteit;
- huidige effectiviteit van de beheersmaatregelen gericht op de kwaliteit van actieve kool en operationele kosten van de AKF.

Deze overwegingen vormen een directe aanleiding om de huidige parameters voor het sturen van de bedrijfsvoering en het beheer van het AKF-proces tegen het licht te houden. Dit heeft de Nederlandse waterleidingsbedrijven gedreven om een gezamenlijk onderzoeksproject bij KWR te starten.

### Activiteiten en opbrengsten

De belangrijkste vragen in de kwestie over de bedrijfsvoering en beheer van AKF zijn vertaald in de volgende fasering van het project met daaraan gekoppelde activiteiten en opbrengsten, zie **Figuur 1-1**.



**Figuur 1-1:** Schematische opzet van het project om te komen tot stuurparameters voor bedrijfsvoering AKF (nummers refereren aan deelrapporten)

- Overzicht van ontwerp-, bedrijfsvoerings- en waterkwaliteitsparameters die voor de bedrijfsvoering en beheer van AKF bij Nederlandse en Vlaamse waterleidingbedrijven in gebruik zijn.  
Door middel van een schriftelijke questionnaire en aanvullende telefonische interviews is een inventarisatie gemaakt van deze stuurparameters voor AKF.
- Overzicht van de koolkarakteristieken van AKF die bij Nederlandse en Vlaamse waterleidingbedrijven in gebruik zijn.  
In deze fase zijn de leveranciers van actieve kool betrokken.
- Onderzoek naar de optimale procedure met betrekking tot de juiste stuurparameters ten behoeve van de bedrijfsvoering en beheer van AKF.  
Daartoe worden de resultaten van de vorige activiteiten geïntegreerd en wordt een testbare methodiek gepresenteerd met betrekking tot de stuurparameters voor AKF.

*Deelrapport 1*

*Deelrapport 2  
(voorliggende  
rapport)*

*Deelrapport 3*

### 1.4 Leeswijzer

Het rapport is als volgt ingedeeld. Om de eigenschappen van actieve kool te kunnen beoordelen, is het nodig de kool te kunnen karakteriseren. Er zijn diverse methoden die voor karakterisatie gebruikt kunnen worden, welke worden beschreven in Hoofdstuk 2. Vervolgens wordt in Hoofdstuk 3 voor de parameters van de CEFIC-classificatie statistisch getest of deze onderling onafhankelijk van elkaar zijn en of de twee grootste koolleveranciers die op de Nederlandse/Vlaamse markt actief zijn dezelfde resultaten verkrijgen bij een test met hetzelfde actieve koolmonster. Tot slot wordt in Hoofdstuk 4 een overzicht gegeven van de koolparameters en koolclassificering voor de huidige koolinventaris van Nederlandse en Vlaamse waterproductiebedrijven.

## 2 Koolkarakterisering en kooleigenschappen

### 2.1 Algemeen

Vanuit recente literatuur wordt beschouwd welke adsorptiegerelateerde parameters er zijn en wat de relevantie daarvan is (paragraaf 2.2). Daarna (paragraaf 2.3 e.v.) wordt gezien welke parameters in de Nederlandse en Vlaamse praktijk worden gebruikt om kool te karakteriseren en vervolgens te classificeren, op welke wijze deze worden bepaald en wat de betekenis daarvan is. Hierin worden ook zuiverheid en algemene fysische eigenschappen (dichtheid, mechanische sterkte, korrelgrootte) betrokken.

### 2.2 Adsorptiegerelateerde parameters in recente literatuur

Waterzuivering door middel van filtratie over actieve korrelkool lijkt een eenvoudig proces, maar in fysisch/chemisch opzicht is het een ingewikkelde combinatie van diverse deelprocessen, die gelijktijdig plaatsvinden en elkaar over en weer beïnvloeden. Dit heeft consequenties voor de betekenis die in wezen aan die karakteriseringsparameters kan en mag worden toegekend.

In Bijlage I wordt een overzicht gegeven van wat er in recente literatuur (na 2005) is gepubliceerd over karakterisering van actieve kool, en de relatie van diverse parameters met adsorptieprocessen. Hierbij is ingegaan op de fysisch/chemische betekenis van de verschillende parameters.

Adsorptie door actieve kool is een proces waarbij een groot aantal factoren een rol speelt. Deze factoren zijn niet rechtstreeks te relateren aan één of enkele parameters van de actieve kool. Uiteraard worden de eigenschappen van actieve kool wel op één of andere manier weergegeven door deze parameters.

De eigenschappen zijn afhankelijk van het uitgangsmateriaal, de activeringsmethode en eventueel het reactivatieproces dat de kool heeft ondergaan.

Parameters aan de hand waarvan de kool rechtstreeks gekarakteriseerd kan worden zijn o.a. het specifiek oppervlak, het porievolume, de poriegrootte en de poriegrootteverdeling, en de samenstelling en concentratie van de functionele groepen op het kooloppervlak. Omdat het lastig is deze fysische en chemische parameters direct te relateren aan het gedrag van de kool in de praktijk, worden vaak indicatorparameters gemeten, zoals het jodium-, fenol-, methyleenblauw- en tanninegetal. Op grond van de molecuulgrootte van de indicatorstof vertonen de indicatorparameters een rechtstreeks verband met bijvoorbeeld de poriegrootteverdeling en het porievolume, maar niet uitsluitend, want ook de oppervlakte-eigenschappen spelen een rol in de adsorptie van de indicatorstoffen. De oppervlakte-eigenschappen zijn niet alleen afhankelijk van de aard en concentratie aan functionele groepen, maar ook van omgevingsfactoren als de pH en de aanwezigheid van elektrolyten, die op hun beurt de lading van het oppervlak mede bepalen.

Bovendien geven deze indicatorparameters geen informatie over de mate van adsorptie van bijvoorbeeld organische microverontreinigingen in de praktijk. Uit de waarde van een indicatorparameter kan namelijk de invloed van de omgeving, zoals concurrentie door andere organische verbindingen, porieblokkering, of adsorptie van metaalionen op het oppervlak, niet worden afgeleid. Bovendien spelen kinetische effecten een rol (zoals de relatief snelle adsorptie maar ook desorptie van kleine moleculen).

### 2.3 Koolparameters uit de Nederlandse en Vlaamse praktijk

In de praktijk wordt door koolleveranciers de voorkeur gegeven aan karakterisering die snel en betrouwbaar zijn in de uitvoering. Veelal zijn dit indirecte koolparameters. Ter informatie wordt een lijst van deze parameters - tezamen met de door koolleveranciers gebruikte meetmethodiek - in Tabel 2-1 weergegeven. In navolgende paragrafen worden de parameters kort besproken.

Tabel 2-1: Karakteristieke parameters voor actieve kool. Cursief gedrukte parameters worden vaak gebruikt voor classificatie van de kool.

Parameter	Eenheid	Chemviron		Norit	
		Methode	standaardmethode	Methode	(*aanpassing van) standaardmethode
<i>Jodiumadsorptiegetal</i>	mg/g kool	TM4 (1996)	ASTM D4607-94	NSTM 2.16, v6 (12/6/2007)	ASTM D4607-94* (1999)
Korrelgrootteverdeling (gebroken typen)	MPD	TM9 (1999)	ASTM D2862-10	NSTM 4.11, v7 (20/7/2010)	ASTM D2862-97* (2009)
	D10	-		zie MPD	
	D60	-		zie MPD	
	D90	-			
	undersize zeeffractie (F, 8, 10, 12, 16, 20, 30, 40)	w/w (%)	(F)		zie MPD
undersize zeeffractie 150 mm	w/w (%)	TM8	ASTMD3862	n.b.	
<i>Asgehalte</i>	w/w (%)	TM5 (1995)	ASTM D2866-94	NSTM 3.02, v3 (11/12/2002)	ASTM D2866
<i>Zinkgehalte</i>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>Vochtgehalte</i>	%	TM1 (2000)	ASTM D2867-09	n.b.	n.b.
<i>kogel/panhardheid</i>	w/w (%)	TM9 (1999)	ASTM D3802-10	NSTM 4.04, v3 (26/6/2000)	ASTM D3802-79* (1999)
<i>Schijnbare dichtheid (A.D.)</i>	kg/m <sup>3</sup>	TM7 (1996)	ASTM D2854-09	NSTM 4.02, v4 (4/2/2003)	ASTM D2854-89*
<i>Zuuroplossend vermogen</i>	w/w (%)	n.b.	ASTM D6385-99	NSTM 3.01, v4 (11/12/2002)	n.b.
<i>Calciumgehalte</i>	w/w (%)	n.b.	EN12902	n.b.	n.b.
<i>Zuurgraad</i>	pH	n.b.	ASTM D3838-05	n.b.	n.b.

n.b.: niet bekend.

### 2.3.1 Jodiumgetal

Het jodiumgetal geeft een relatieve indicatie van met name het microporie-oppervlak van actieve kool. Als zodanig is het jodiumgetal een nuttige parameter om bijvoorbeeld het verschil tussen nieuwe, beladen en gereactiveerde kool weer te geven. Voor vergelijkbare typen kool en toepassingen kan het jodiumgetal in deze context een goede, praktische manier van karakteriseren zijn.

De waarde van het jodiumgetal heeft in beginsel geen verband met de adsorptiecapaciteit van de kool onder praktijkomstandigheden, om eerder genoemde redenen (paragraaf 2).

De bepaling van het jodiumgetal berust op de meting van drie punten van een adsorptie-isotherm, waarbij een standaard oplossing van jodium ( $0,100 \pm 0,001N$ ) in contact wordt gebracht met drie verschillende hoeveelheden actieve kool. Het jodiumgetal is de hoeveelheid jodium die (in mg/g actieve kool) wordt geadsorbeerd bij een jodiumconcentratie van 0,02 N in de vloeistoffase.

### **2.3.2 Korrelgrootteverdeling**

De korrelgrootte, de korrelgrootteverdeling en de vorm van de actieve kool zijn om een aantal redenen van belang. Deze parameters hebben invloed op:

- de adsorptiekinetiek
- de pakking van het filterbed
- de drukval over het filterbed
- de benodigde terugspoelsnelheid

Verder kunnen te kleine kooldeeltjes ('fines') gemakkelijk verloren gaan tijdens filtratie of terugspoelen van de filters.

De korrelgrootteverdeling van 'gebroken' korrelkooltypen wordt volgens ASTM D2862-10 bepaald aan de hand van de zeeffracties, in een opstelling bestaande uit meerdere zeven voor verschillende deeltjesgrootten boven elkaar. Voor korrelkool wordt ervan uitgegaan dat minstens 90% van de kool wordt tegengehouden op een 180 µm zeef.

Bij extrudaten wordt de korrelgrootte bepaald via meting van de gem. lengte en diameter van de deeltjes.

### **2.3.3 Asgehalte**

Het materiaal dat na verhitting bij hoge temperaturen in aanwezigheid van zuurstof achterblijft, is de "as". Dit is anorganisch materiaal, bestaande uit bijv. oxiden van Si, Ca, Mg en Fe. De asbestanddelen zijn niet functioneel in het adsorptieproces, en zouden zelfs porieblokkering kunnen bewerkstelligen. Van o.a. Ca is bekend dat dit tijdens het reactivatieproces storend kan werken, zodat het op deze manier de reactivatiemogelijkheden negatief beïnvloedt.

### **2.3.4 Vochtgehalte**

Het vochtgehalte van actieve kool is van belang bij de bepaling van het netto gewicht van de kool. In bepaalde gevallen kan het vochtgehalte van kool tijdens het vervoer van de kool toenemen.

Er zijn diverse methoden beschreven om het vochtgehalte vast te stellen. De eenvoudigste is verhitting tot circa 150 °C totdat de massa van het monster niet meer verandert. De gewichtsafname weerspiegelt dan het vochtgehalte (ASTM D2867-09). Het vochtgehalte kan echter ook via extractie met xyleen worden bepaald.

### **2.3.5 Ball-pan hardness**

De hardheid van actieve korrelkool geeft een indruk van de stevigheid van de deeltjes onder procescondities. Bij vervoer, het vullen van het filterbed, maar ook tijdens het filtratieproces en gedurende terugspoelen werken mechanische krachten op de deeltjes, die daardoor kunnen breken, en dus kleiner worden. In principe kunnen deze mechanische krachten op drie manieren werken: via botsingen, via druk en via afslijten.

Er bestaat geen testmethode die rechtstreeks de slijtage van de deeltjes tijdens het gebruik kan bepalen. Er zijn wel diverse methoden ontwikkeld, die een indruk geven van de mechanische sterkte of hardheid van de deeltjes, en de "ball-pan hardness" methode is de meest geaccepteerde. Bij deze methode wordt een monster kool in een speciale pan gebracht met een aantal roestvrijstalen balletjes, en vervolgens enige tijd rondgedraaid. In principe spelen in deze test alle drie bovengenoemde effecten een rol. Na afloop wordt de hoeveelheid afgesleten/vergruisd materiaal ('fines') bepaald.

Er bestaat daarnaast ook een testmethode (ASTM D5159-04) die specifiek gericht is op afslijten van de deeltjes, waardoor stof ontstaat.

### **2.3.6 Schijnbare dichtheid**

De dichtheid van een materiaal is gedefinieerd als de massa per volume-eenheid. Bij deeltjes is deze definitie niet zo eenduidig, want dan speelt ook nog de pakkingsgraad een rol: een deel van het totaal ingenomen volume bestaat immers uit een gas of vloeistof. De pakkingsgraad is afhankelijk van de deeltjesgrootte, de deeltjesgrootteverdeling en van de vorm van de deeltjes. Voor het bepalen van de benodigde afmetingen van een filterbed, is de schijnbare dichtheid van groot belang, gemeten na terugspoelen van het filterbed ('dichtheid na opspoelen').

De schijnbare dichtheid wordt bepaald door de deeltjes in een bekend volume te laten vallen, en dan de massa te bepalen. De 'dichtheid na opspoelen' wordt in situ bepaald. Per kooltype bestaat een vaste relatie tussen de schijnbare en de opgespoelde dichtheid.

### **2.3.7 Zuuroplossend vermogen**

Bij de bepaling van zuuroplossend vermogen wordt de hoeveelheid (anorganisch) materiaal bepaald, die met behulp van een zuur uit actieve kool kan worden geëxtraheerd. De aanwezigheid van deze componenten kan de werking van de kool beïnvloeden.

De extractie vindt plaats met behulp van zoutzuur, zodat verbindingen die wateroplosbare chloride-zouten vormen worden geëxtraheerd. Uiteraard worden hiermee niet alle anorganische componenten geëxtraheerd.

### **2.3.8 Calciumgehalte**

De hoeveelheid calcium die aanwezig is in actieve kool heeft vooral invloed op het reactivatieproces (zie paragraaf 0). Het aanwezige calcium werkt bij hoge temperatuur katalytisch op het reactivatieproces, waardoor extra poriën worden 'uitgebrand', en de kool op den duur bros wordt. Het calciumgehalte wordt vaak berekend uit de resultaten van een extractie van kool of as met behulp van een zuur.

Er is geen ASTM testmethode beschreven voor de bepaling van het calciumgehalte, maar wel bestaat een Europese methode (EN 12902).

### **2.3.9 Zuurgraad**

Het oppervlak van actieve kool bevat verschillende functionele groepen. Deze groepen spelen een belangrijke rol bij de interacties met te adsorberen verbindingen. Vooral zure en basische functionele groepen blijken hierbij van grote invloed te zijn. Verder bevat korrelkool o.a. metaaloxiden die basisch reageren (CaO, MgO e.a.). Door de pH van de kool te bepalen, kan een indruk worden verkregen van het someffect van deze componenten.

De bepalingsmethode komt erop neer, dat de actieve kool met kokend water wordt behandeld, waarna de pH van het water wordt bepaald.

## **2.4 Koolclassificatie**

Ten behoeve van stabiele prestaties van het AKF-proces, zal de kool regelmatig moeten worden gereactiveerd. Het reactiveren van kool kost veel (thermische) energie. Bovendien gaat tijdens de reactivatie kool verloren (slijtage, afbrandverliezen), die aangevuld moet worden met nieuwe kool. Na een zekere levensduur wordt door de leverancier geadviseerd om op basis van de mechanische sterkte, deeltjesgrootteverdeling, jodiumadsorptie, en op basis van de hoeveelheid kalk die op de kool is neergeslagen, tot volledige vervanging van de kool over te gaan. De totstandkoming van dit advies is gebaseerd op een classificatie volgens CEFIC-richtlijnen (ACPA, 2010), Tabel 2-2.

De algehele classificering van de kool wordt bepaald aan de hand van het ongewogen gemiddelde van de vier classificeringen van de in Tabel 2-2 genoemde koolparameters.

Zowel vervanging als reactivatie zijn kostbare aangelegenheden. Het is daarom van belang te testen of deze parameters onderling onafhankelijk van elkaar zijn en of beide koolleveranciers dezelfde resultaten verkrijgen bij een test met hetzelfde actieve kool-monster. Dit gebeurt in Hoofdstuk 3.

Tabel 2-2: CEFIC-classificatie van actieve kool (uit: ACPA, 2010).

Parameter	Eenheid	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
Jodiumgetal	mg/g kool	>600	450 ... 600	<450
Ball-pan hardness (BPH)	%w/w	>90	85 ... 90	<85
Calciumgehalte	%w/w	<1.0	1.0 ... 2.5	>2.5
Fractie kleinste grootte (undersize)	%w/w	<5	5-7	>7

## 2.5 Conclusie

Adsorptie van organische (micro)verontreinigingen op actieve kool is een proces waarbij een groot aantal parameters een rol speelt. Een deel van die parameters heeft direct betrekking op de actieve kool zelf, zoals het specifiek oppervlak, de poriegrootte(verdeling) en de samenstelling van de functionele groepen op het oppervlak. Het type uitgangsmateriaal en de gebruikte activeringsmethode hebben grote invloed op het bereik van deze parameters. Daarnaast speelt ook de matrix een belangrijke rol, zoals het gehalte NOM, de pH en de aanwezigheid van elektrolyten, die de oppervlaktelading van de actieve kool mede bepalen. Ten slotte is ook een eventueel reactivatieproces belangrijk voor de eigenschappen van de actieve kool.

Gezien het bovenstaande is het niet mogelijk een alomvattende adsorptiegerelateerde parameter te definiëren die correspondeert met adsorptiegedrag in de praktijk. Daarvoor zijn de achterliggende mechanismen te divers en complex. Gerichte praktijkproeven zullen eerder uitsluitsel moeten geven. Voor andere dan de adsorptiegerelateerde parameters bestaat wel een zekere koppeling naar toepassing in de praktijk, bijvoorbeeld:

- Directe koppeling: deeltjesgrootte (drukval, opspoelgedrag, kinetiek)
- Minder directe koppeling: as- en calciumgehalte (reactivatieproces), mechanische sterkte (slijtage tijdens filtratie en reactivatieproces)

In de praktijk wordt door koolleveranciers de voorkeur gegeven aan karakterisering die snel en betrouwbaar zijn in de uitvoering. Het bepalen van diverse parameters van actieve kool is met name nuttig om te kunnen vergelijken of een nieuwe batch van hetzelfde type kool vergelijkbaar is met een oudere batch, of dat na reactivatie de kool weer min of meer vergelijkbaar is met de oorspronkelijke kool.

Na een zekere levensduur wordt door de leverancier geadviseerd om op basis van de mechanische sterkte, deeltjesgrootteverdeling, jodiumadsorptie en op basis van de hoeveelheid kalk die op de kool is neergeslagen, tot volledige vervanging van de kool over te gaan. Dit advies is gebaseerd op een classificatie volgens CEFIC-richtlijnen, waarbij de kool op basis van vier koolparameters wordt ingedeeld in drie kwaliteitsklassen.





## 3 Statistische test koolparameters

### 3.1 Algemeen

Zowel vervanging als reactivatie zijn kostbare aangelegenheden. Het is daarom van belang te testen of de koolparameters volgens de CEFIC-classificatie (Paragraaf 2.4) onderling onafhankelijk van elkaar zijn en of beide koolleveranciers dezelfde resultaten verkrijgen bij een test met hetzelfde monster korrelkool. Alle analyses in dit hoofdstuk hebben betrekking op beladen korrelkool, bemonsterd vlak voordat de kool werd gereactiveerd.

De typen korrelkool die bij de Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven in gebruik zijn kunnen in een tweetal families geclusterd worden:

- Korrelvormig, 'coal based': 12x40 mesh (F400), 8x30 mesh (F300, GAC 830), 10x20 mesh (TL 830, GAC 1020)
- Extrudaten (ROW 0.8 SUPRA, RO 3520)

Alle typen zijn geproduceerd via stoomactivatie (950-1050 °C) en zijn thermisch reactiveerbaar (in de praktijk bij >900 °C).

### 3.2 Methode

De keuze van kwaliteitscriteria daargelaten, zijn twee aspecten van belang voor een betrouwbare kwaliteitsindicatie van kool:

- 1) de gebruikte methodieken voor het bepalen van de indicatorparameters dienen bij eenzelfde monster tot eenzelfde uitkomst te resulteren, ongeacht welke koolleverancier de bepaling uitvoert (paragraaf 3.3).
- 2) de koolparameters die voor de kwaliteitsclassificatie van belang zijn moeten zo onafhankelijk mogelijk zijn. Anders gezegd, gegeven dat parameter A en B van belang zijn voor de kwaliteitsclassificatie, dient parameter A geen (cor)relatie te hebben met parameter B (paragraaf 3.4).

Met betrekking tot het eerste aspect wordt gebruik gemaakt van correlatie- en regressietesten. Het eerste aspect wordt getoetst aan de hand van gerandomiseerde monsters en door de koolleveranciers geanalyseerd. Deze aanpak is bekend als de Round Robin test. Voor het vergelijken van de uitkomsten van de Round Robin test, wordt er met twee varianten van een statistische test gewerkt. De resultaten tussen leveranciers onderling kunnen met elk van de test worden vergeleken met betrekking tot twee aspecten: gemiddelde uitkomst en de invloed van de mate van spreiding (variantie op de metingen). In Bijlage 2 is een beschrijving opgenomen van de statistische testen en van de hypothesen waarop getest is.

### 3.3 Round Robin test Chemviron en Norit

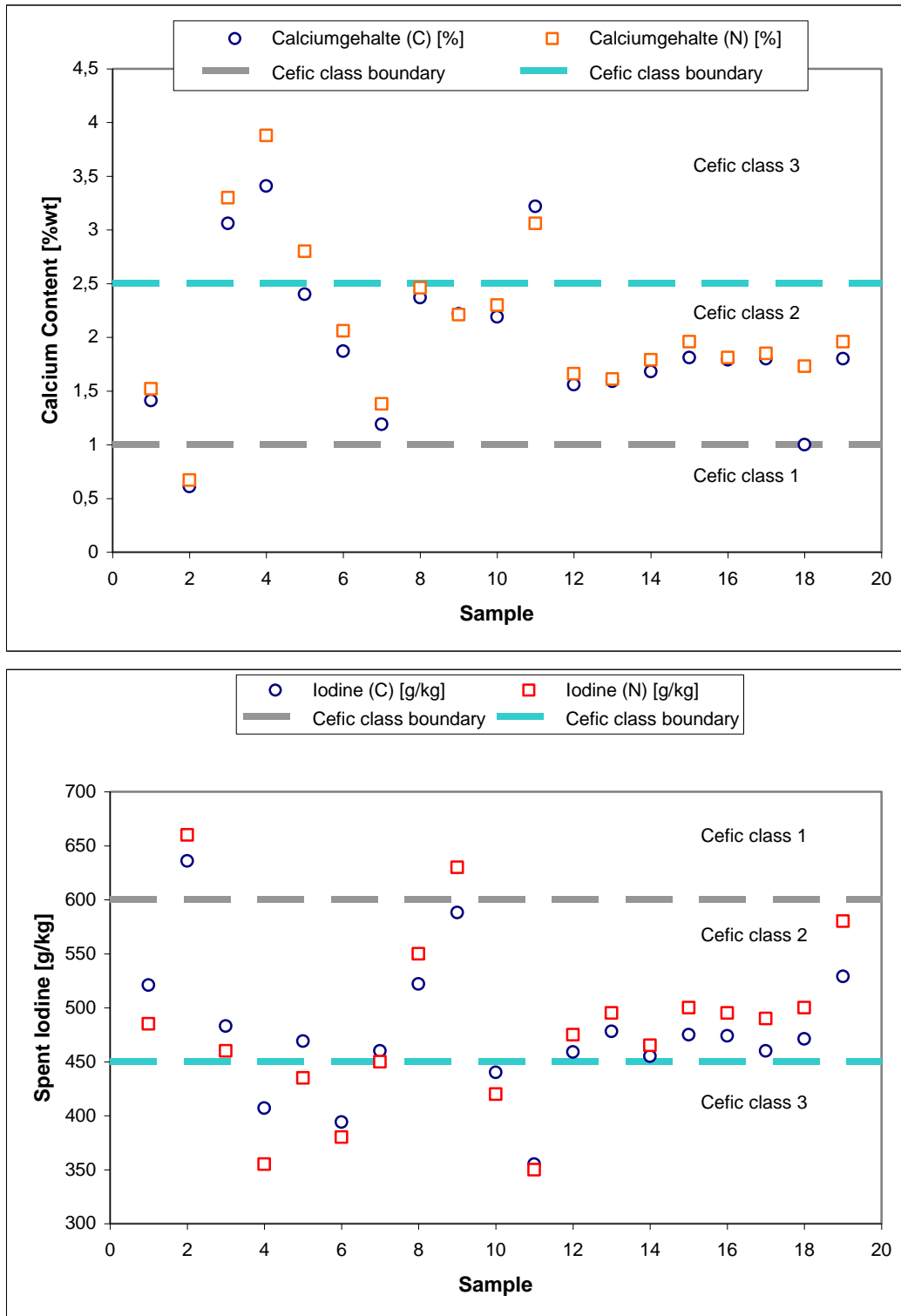
Beide koolleveranciers hebben actieve kool bemonsterd op een set van indicatorparameters die kool karakteriseren. Van beide sets is een doorsnede bepaald (tussen haakjes de gebruikte notatie in dit rapport):

- asgehalte ( $p_{\text{ash}}$ )
- calciumgehalte ( $p_{\text{Calcium}}$ )
- jodiumgetal ( $p_{\text{Iodine}}$ )
- ball-pan hardness (BPH)

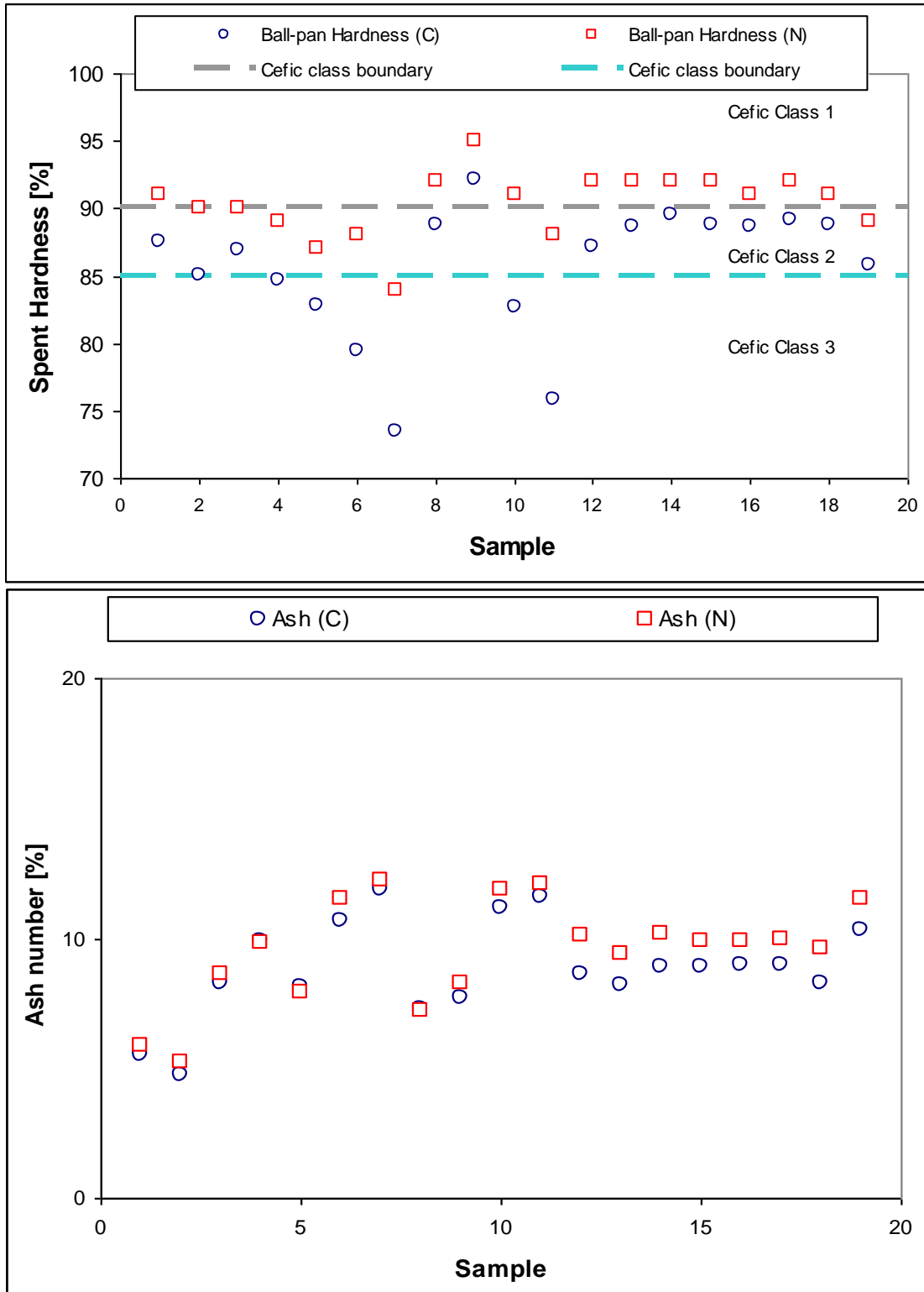
Aan de hand van gerandomiseerde monsters worden de parameters bepaald door de koolleveranciers. Met bovenstaande subset en twee statistische testen (Welch t-test en Student t-test) wordt de

reproduceerbaarheid van analyseresultaten, ongeacht de uitvoerder van analysemethodiek (in dit geval de koolleverancier), onderzocht en bediscussieerd.

De data van de Round Robin test zijn gepresenteerd in Figuur 3-1 en Figuur 3-2. De resultaten van de statistische tests volgen in Tabel 3-1.



Figuur 3-1: Calciumgehalte (boven) en jodiumgetal (onder) voor gerandomiseerde monsters. Blauwe cirkels: data bepaald door Chemviron, rode vierkantjes: data bepaald door Norit, horizontale lijnen: CEFIC-klassificatie weer.



Figuur 3-2: Ball-pan-hardness (boven) en asgehalte (onder) voor gerandomiseerde monsters. Blauwe cirkels: data bepaald door Chemviron, rode vierkantjes: data bepaald door Norit, horizontale onderbroken lijnen: CEFIC-klassificatie. Het asgetal wordt niet gebruikt voor CEFIC-classificatie. De undersize - die wel gebruikt wordt voor CEFIC-classificatie - kon niet worden meegenomen in de test, omdat deze slechts door één van de leveranciers was bepaald.

Met behulp van twee statistische toetsen zijn resultaten verkregen die getoond worden in Tabel 3-1. Hierbij moet in het algemeen worden opgemerkt dat dit een statistische analyse betreft, uitgevoerd over alle verkregen resultaten.

Alleen voor de jodiumadsorptie is een eenduidig vergelijk tussen beide koolleveranciers mogelijk. Voor het calciumgehalte en het asgetal is het gemiddelde weliswaar gelijk, maar is de spreiding ongelijk waardoor niet zondermeer een eenduidig vergelijk gemaakt kan worden. De ball-pan hardness (BPH) geeft grote onderlinge verschillen tussen beide leveranciers, waarbij opgemerkt wordt dat Chemviron structureel een lagere BPH meet dan Norit. Gemiddeld is dit verschil 4.7 procentpunten. Op het ogenblik is het nog onduidelijk waardoor de verschillen veroorzaakt worden. Beide leveranciers ondernemen naar aanleiding van dit laatste resultaat actie om in CEFIC-verband te komen tot verdere standaardisatie van de BPH-bepaling.

Tabel 3-1: testen waarbij de nulhypothese wordt getoetst of de resultaten van Round Robin test tussen leveranciers Chemviron en Norit vergelijkbaar zijn.

	p-waarde (Student-t, tweezijdig)	p-waarde (Welch-t, tweezijdig)	Conclusie ten aanzien van nulhypothese
Calciumgehalte	0,00236	0,51	Wel hetzelfde gemiddelde, maar eenduidige vergelijking niet mogelijk omdat spreiding ongelijk is (zie bijlage 2)
Jodiumgetal	0,44	0,83	Vergelijking van jodiumgetal mogelijk (uitkomsten in dezelfde grootteorde)
BPH	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$8,05 \cdot 10^{-4}$	Geen vergelijking mogelijk (uitkomsten verschillen te veel)
Asgetal	$1,40 \cdot 10^{-5}$	0,27	Wel hetzelfde gemiddelde, maar eenduidige vergelijking niet mogelijk omdat spreiding ongelijk is (zie bijlage 2)

Tot slot zij opgemerkt dat de classificering van de kool volgens de CEFIC-classificatie voor wat betreft het jodiumgetal en het calciumgehalte in het merendeel niet onderscheidend is. In de CEFIC-classificatie voor wat betreft de BPH zal de kool vooralsnog door Chemviron één klasse lager worden geclassificeerd dan door Norit. Voor wat betreft de undersize is er geen vergelijking gemaakt, aangezien deze slechts door één van de leveranciers was bepaald.

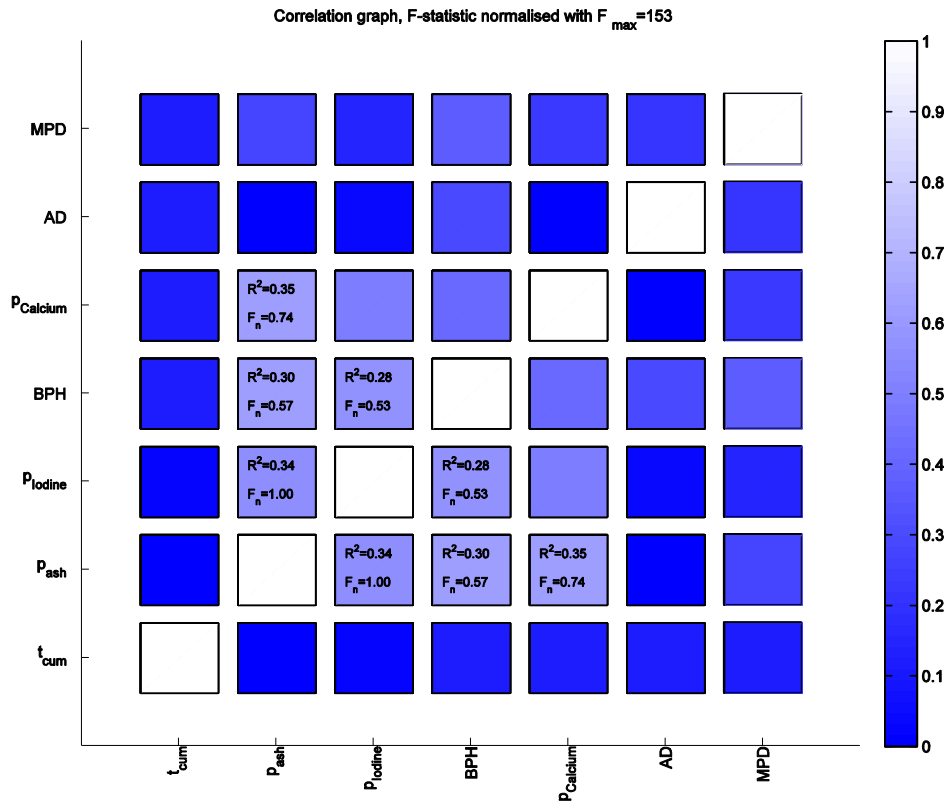
### 3.4 Onafhankelijkheid koolparameters

Met dezelfde subset aan koolparameters (asgehalte ( $p_{ash}$ ), calciumgehalte ( $p_{Calcium}$ ), jodiumgetal ( $p_{Iodine}$ ) en kogel/panhardheid (BPH)), aangevuld met de mean particle diameter (MPD), de schijnbare dichtheid (AD) en de tijd ( $t_x$ ), is tevens onderzocht of er onderlinge correlaties tussen de parameters zijn, zie voor de gebruikte methoden Paragraaf 2.3. Doel van deze test is om te bepalen of de set koolparameters (als hierboven) statistisch gezien onafhankelijk van elkaar zijn en zo nee, welke niet.

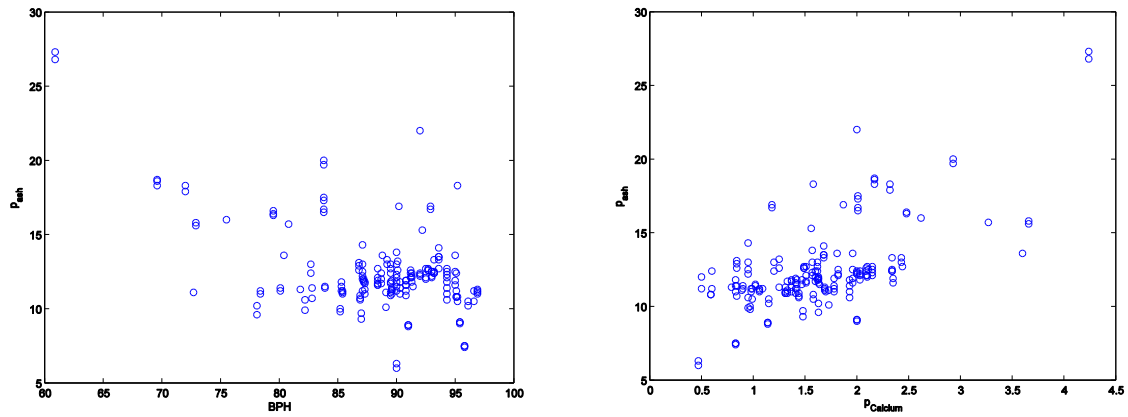
Bij de parameters MPD (mean particle size diameter) dient opgemerkt te worden dat Norit slechts voor een deel van de analyses de *undersize* hebben bepaald. Voor het deel waarvan de *undersize* onbekend is, zal de MPD overschat worden. Er is geen onderscheid gemaakt tussen wel en niet gemeten MPD bij de correlatieanalyses.

Van verschillende productielocaties zijn de - door de koolleverancier bepaalde - waarden voor koolparameters met elkaar vergeleken op mate van correlatie met  $R^2$  en  $F$ -statistieken. Ook zijn de koolparameters vergeleken met de tijd van bemonstering ( $t_x$ ), gemeten vanaf het eerst genomen monster. Om een eenvoudig vergelijk mogelijk te maken zijn de  $F$ -statistieken (zie vgl. (3)) geschaald met de hoogste  $F$ -waarde van alle parameters naar de normaalwaarde 1. De hoogste  $F$ -waarde staat in de titel van de grafiek (Figuur 3-3) weergegeven. Op basis van een  $p$ -waarde  $< 0.05$  en een absolute waarde van de correlatiecoëfficiënt groter dan 0,4 ( $| \rho_{corr} | \geq 0.4$ , en dus  $R^2 \geq 0.16$ ), is een selectie gemaakt van parameters die het sterkst aan elkaar gecorreleerd zijn. De selectie is: BPH,  $p_{Iodine}$ ,  $p_{Calcium}$ , en  $p_{ash}$ . De correlatieresultaten zijn uitgezet in Figuur 3-3, en data van de subselectie aan parameters worden

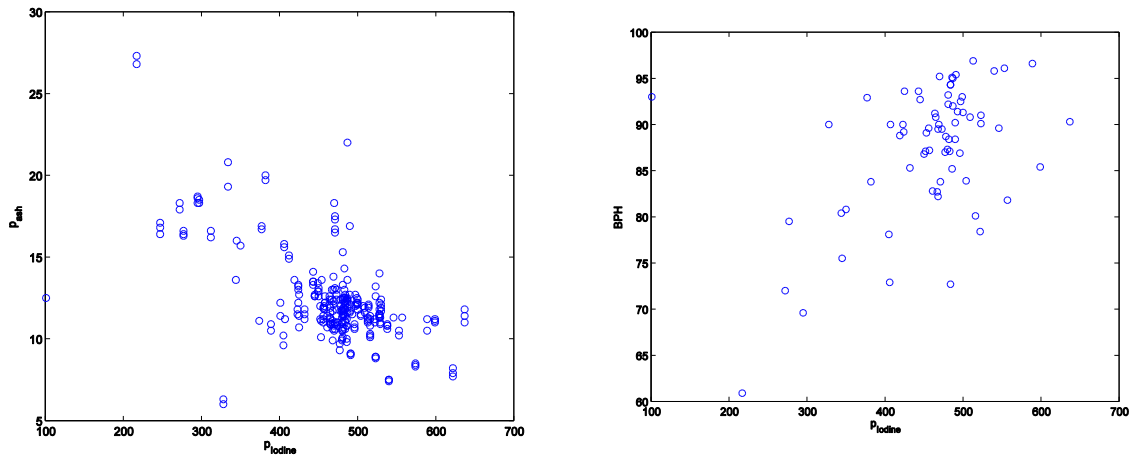
getoond in Figuur 3-4 en Figuur 3-5. Uit Figuur 3-4 en Figuur 3-5 kan visueel worden opgemaakt of van een negatieve, positieve trend of geen (lineaire) trend sprake is.



Figuur 3-3: correlatieplot van koolparameters. Hoe lichter de tint hoe groter de correlatie. Alleen waar de correlatie significant (met 5% significantiegrens) is, zijn  $R^2$  en  $F_n$  weergegeven.



Figuur 3-4: (links)  $p_{ash}$  uitgezet tegen BPH, (rechts)  $p_{ash}$  uitgezet tegen  $p_{Calcium}$ .



Figuur 3-5: (links)  $p_{ash}$  uitgezet tegen  $p_{Iodine}$ , (rechts) BPH uitgezet tegen  $p_{Iodine}$ .

De resultaten met de subselectie aan zwakke, maar statistisch significante correlaties zijn nog eens samengevat in Tabel 3-3. Merk op dat er geen significante (significantiengrens 5%) correlaties zijn aangetoond met de parameters MPD, AD en met  $p_x$ .

Tabel 3-2: gevonden correlaties (significantiengrens 5%) tussen de koolparameters. Negatieve correlaties worden aangeduid met een minus-symbool, de positieve correlaties met een +-symbool. Rijen gesorteerd op F-waarde.

Relatie tussen koolparameters	Correlatie	$R^2$	$\rho$	F-waarde (max. F = 176)	Inspectie data (correlatie ja/nee)
Asgehalte – jodiumgetal	-	0,33	- 0,49	1,00	Ja
Asgehalte – calciumgehalte	+	0,35	0,59	0,78	Waarschijnlijk wel
BPH – jodiumgetal	+	0,24	0,45	0,44	Niet duidelijk
BPH – asgehalte	-	0,23	- 0,47	0,43	Niet duidelijk

De gevonden statistische relaties tussen koolparameters zijn met een (mogelijke) hypothetisch verband vergeleken en worden bediscussieerd in Tabel 3-3. Aangezien het monsters beladen kool betreft, is de kwaliteit een resultante van het laatste beladingsproces alsmede het verloop van de reactivatiehistorie van de betreffende batch en de oorspronkelijke kwaliteit van de basiskool.

Er dient verder opgemerkt te worden dat:

- de correlaties, ook al zijn deze statistisch significant, alle zeer zwak zijn. Een goede correlatie heeft doorgaans een correlatiecoëfficiënt van groter of gelijk aan 0,8 à 0,9 ( $R^2 \geq 0,7$ ).
- een sterkere correlatie niet uit te sluiten valt als door middel van een categorisatie correlaties binnen deelverzamelingen worden gezocht. Een mogelijke verzameling is bijvoorbeeld granulair korrelkool versus extrudaten. Voor een dergelijke studie zijn echter voldoende meetpunten per deelverzameling benodigd (orde  $N \geq 10$  per deelverzameling). In deze studie zijn voor een dergelijke categorisatie te weinig gegevens beschikbaar.
- de correlaties voor het asgehalte en het calciumgehalte mogelijk verstoord zijn, omdat de variantie op de metingen een andere verdeling hebben, naar gelang de methodiek van de koolleverancier. Zie ook Tabel 3-1.

Tabel 3-3: Discussie van de relatie tussen koolparameters, waarbij correlatie wordt getoond (-- sterke negatieve correlatie, - zwakke negatieve correlatie, 0 geen correlatie, + zwakke positieve correlatie, ++ sterke positieve correlatie). Onder sterke correlatie wordt verstaan:  $R^2 > 0.6$ .

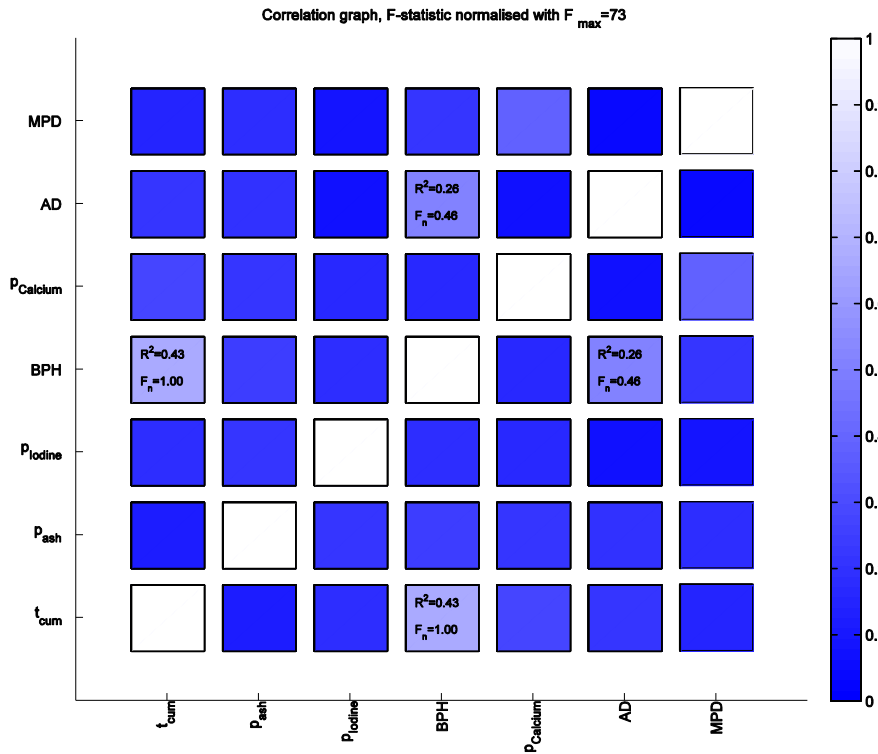
Relatie tussen koolparameters	Correlatie	Hypothese	Komt hypothese overeen met gevonden correlatie?
Asgehalte - Jodiumgetal	-	Het asgehalte (m.n. Ca) is van invloed op de ontwikkeling van poriën tijdens reactivatie. Het jodiumgetal is een maat voor het microporie-oppervlak. Het jodiumgetal zal afnemen bij hoger asgehalte.	Ja, echter zwakke correlatie
Asgehalte - BPH	-	Het asgehalte staat in relatie tot de porositeit (zie boven), welke voor een groot deel de sterkte van het materiaal bepaalt. Een hoog gehalte aan anorganisch materiaal zal op den duur samenhangen met lagere mechanische sterkte.	Ja, echter zwakke correlatie
Asgehalte - Calciumgehalte	+	Calcium blijft na reactivatie van kool achter op de kool. Aangenomen wordt dat een calciumtoename tijdens gebruik rechtstreeks correleert met de toename van het asgehalte	Ja, echter zwakke correlatie
Asgehalte - AD	0	Toenemend asgehalte maakt de schijnbare dichtheid van de kool hoger; tijdens reactivatie geeft een hoger asgehalte aanleiding tot meer afbrand. Het netto resultaat van beide mechanismen heft elkaar min of meer op.	Ja, geen significante correlatie
Jodiumgetal - BPH	+	Een hoog jodiumgetal verwijst naast een groot aantal microporiën. Door reactivatie veranderen microporiën deels in meso- en macroporiën. Dat leidt tot een lager jodiumgetal en waarschijnlijk ook tot een lagere sterkte van het materiaal.	Ja, echter zwakke correlatie
Jodiumgetal - Calciumgehalte	-	Zie onder Asgehalte - Jodiumgetal	
Jodiumgetal - AD	0	Hoge belading van de kool (lange looptijd) leidt tot hoger AD en lager Jodiumgetal. Tijdens reactivatie wordt AD min of meer op de oorspronkelijke waarde teruggebracht, Jodiumgetal niet. Netto correlatie laat zich moeilijk voorspellen	Geen significante correlatie
Jodiumgetal - MPD	0	Geen oorzakelijk verband verwacht, aangezien de kool na reactivatie wordt uitgezeefd, met als doel de oorspronkelijke MPD zoveel mogelijk te handhaven.	Geen significante correlatie
BPH - Calciumgehalte	0	Een hoger calciumgehalte kan de kool 'brosser' maken en daardoor minder hard.	Geen significante correlatie



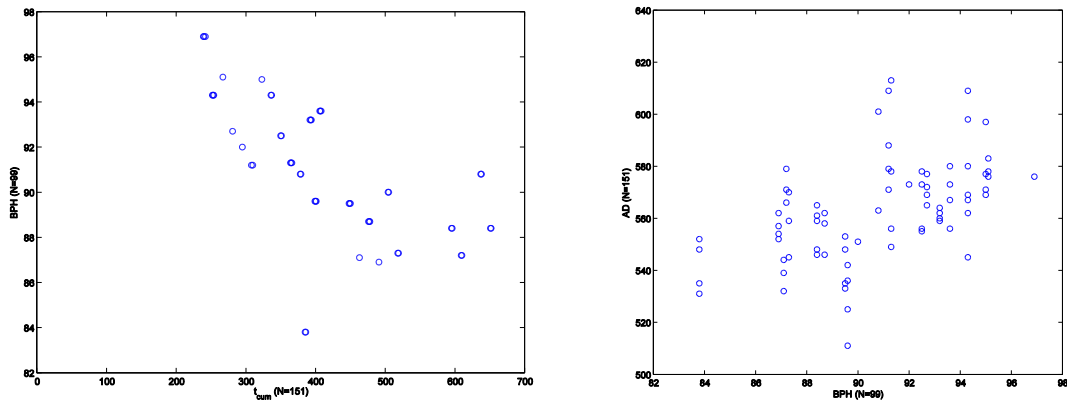
Relatie tussen koolparameters	Correlatie	Hypothese	Komt hypothese overeen met gevonden correlatie?
BPH – AD	0	Per saldo geen duidelijke correlatie te verwachten.	Geen significante correlatie)
BPH – MPD	0	Kleinere deeltjes – ontstaan door breuk – zullen mechanisch minder sterk zijn. Na reactivatie wordt de kool gezeefd, wat tot selectieve verwijdering van fijn materiaal leidt. Per saldo geen duidelijk effect te voorspellen.	Geen significante correlatie
Calcium – {AD, MPD}	0	Zie Asgehalte – AD	
AD – MPD	0	Geen duidelijke samenhang effect te verwachten, gezien de zeefstap na reactivatie (zie boven)	Geen correlatie

### 3.5 Case studie onafhankelijkheid koolparameters

In paragraaf 3.4 is voor de totale dataset bevestigd of de koolparameters onafhankelijk van elkaar zijn. De vraag is of de gevonden relatieve onafhankelijkheid veroorzaakt wordt doordat in de database alle verschillende typen kool en de verschillende ‘historie’ (bedrijfsvoering, waterkwaliteit) worden uitgemiddeld. Van de lijst aan drinkwaterproductiebedrijven hebben Berenplaat (Evides) en Engelse Werk (Vitens) een groot aantal koolfilters met slechts één type kool. Omdat voor beide locaties een flink aantal metingen beschikbaar is, is ervoor gekozen om voor deze locaties een aparte correlatiestudie te verrichten om de onafhankelijkheid van de koolparameters te toetsen. Daarnaast is voor deze locaties getoetst of het tijdsschema van reactivatie invloed heeft op de correlatie. Voor deze locaties is namelijk ook het tijdstip van bemonstering geregistreerd (als cumulatieve tijd  $t_x$ : de tijd vanaf het eerste monster in de dataset).

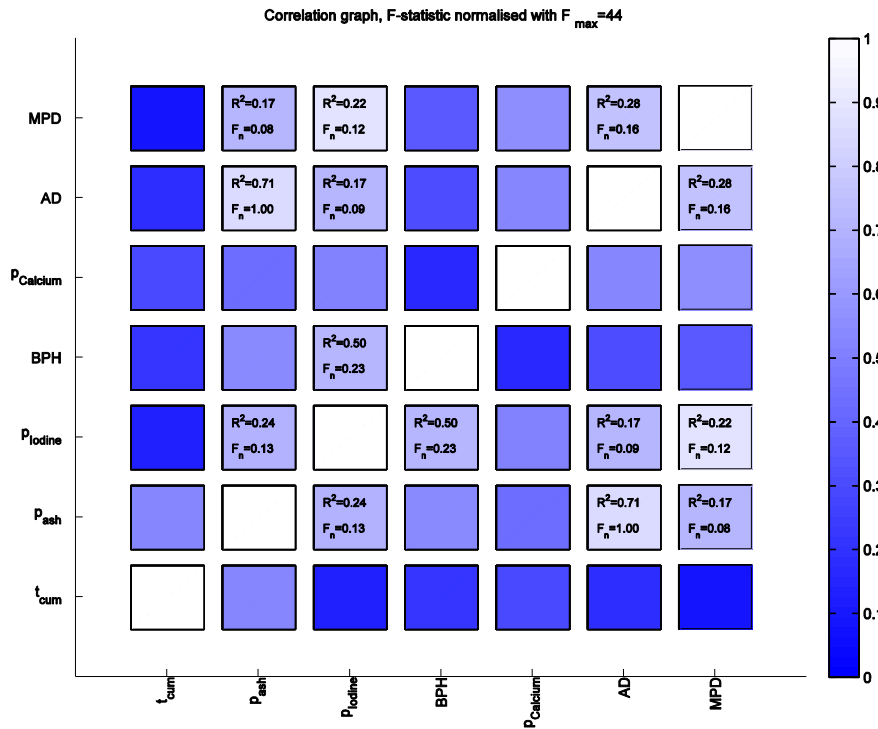


Figuur 3-6: correlatie tussen koolparameters van locatie X, hoe hoger de correlatie, hoe lichter de tint van de vulkleur. De F-statistieken zijn genormaliseerd met de hoogste waarde in deze test (correlatie {BPH,  $t_{cum}$ }). Locatie Berenplaat (Evides).

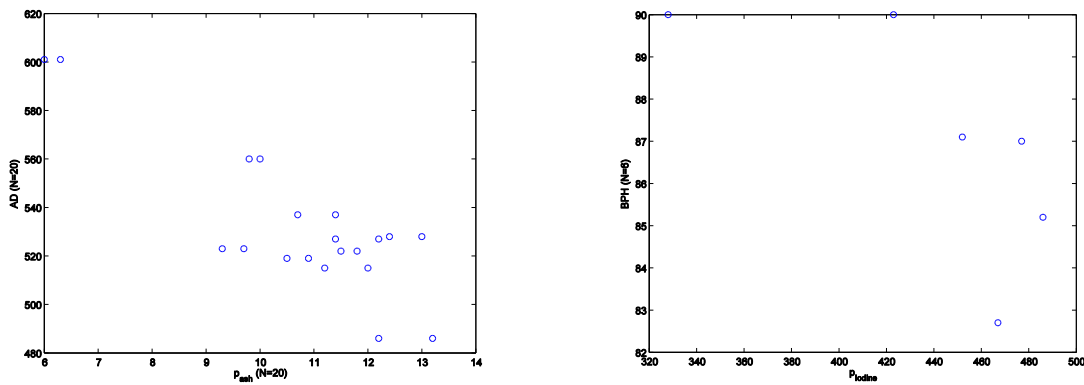


Figuur 3-7: (links) BPH uitgezet tegen  $t_x$ , (rechts) AD uitgezet tegen BPH. Locatie Berenplaat (Evides).

De resultaten voor locatie Evides Berenplaat zijn weergegeven in Figuur 3-6 en Figuur 3-7. Opvallend is dat er een correlatie gevonden wordt tussen de BPH en  $t_x$ . Deze correlatie was niet verwacht – en ook niet gevonden in de beschouwing van alle locaties, zie Figuur 3-3 in Paragraaf 3.4. Uitgaande van (a) een constante kwaliteit van verse kool en (b) een (min of meer) vaste standtijd voor elk koolfilter voordat kool wordt gereactiveerd, is de verwachting ook niet dat de koolanalyse een oorzakelijk verband houdt met het tijdstip van reactivatie. Voor Berenplaat is dit echter wel het geval voor de hardheid van de kool (BPH). Daarnaast wordt een zwakke correlatie gevonden tussen schijnbare dichtheid (AD) en BPH. Bijzonder gegeven is dat de inventaris van Berenplaat verhoudingsgewijs ‘jong’ is: ca. 5 jaar tegenover >15 jaar bij de meeste andere pompstations. De zwakke correlaties als gevonden in de gehele dataset worden onder dezelfde significantiegrens hier niet teruggevonden.



Figuur 3-8: correlatie tussen koolparameters, hoe hoger de correlatie, hoe lichter de tint van de vullkleur. De F-statistieken zijn genormaliseerd met de hoogste waarde in deze test (correlatie  $\{p_{ash}, AD\}$ ). Locatie Engelse Werk (Vitens).



Figuur 3-9: (links) AD uitgezet tegen het asgehalte, (rechts) BPH uitgezet tegen het jodiumgetal. Locatie Engelse Werk (Vitens).

De resultaten voor locatie Vitens Engelse Werk zijn weergegeven in Figuur 3-8 en Figuur 3-9. Opvallend is hier de relatief sterke correlatie die gevonden wordt tussen het asgehalte en de schijnbare dichtheid (AD). Een oorzakelijk verband ligt hier echter niet voor de hand (Tabel 3-3). De correlatie tussen het Jodiumgetal en BPH lijkt sterker dan de eerder uit de gehele dataset verkregen correlatie (Figuur 3-5 rechts), maar deze is gebaseerd op een zeer beperkt aantal bepalingen (zie bijvoorbeeld Figuur 3-9 rechts). De overige correlaties zijn zwak.

Het valt op dat onderlinge afhankelijkheden van koolkarakteristieken kunnen verschillen ten opzichte van de afhankelijkheden als de karakteristieken van slechts een type kool voor 1 productielocatie worden vergeleken. Omgevingsfactoren en het uitgangsmateriaal van de kool zullen in dat geval waarschijnlijk de boventoon voeren. Wat verder opvalt, is dat de koolkwaliteit van de productielocatie Berenplaat verandert naarmate de kalendertijd vordert voor specifiek de BPH (andere parameters geven slechts een zwakke correlatie met de tijd). Deze (mate van) correlatie vinden we niet terug bij productielocatie Engelse Werk. Een voor de hand liggende verklaring is hier dat de leeftijd van de kool

voor beide locaties verschilt. Berenplaat heeft – in tegenstelling tot Engelse Werk - relatief nieuwe kool, waarbij de kool pas 2 à 3 keer is gereactiveerd. Naar verwachting zal deze ‘historie’ in komende jaren steeds minder zichtbaar worden, en zal ook de correlatie zwakker worden.

### **3.6 Conclusie**

De koolkarakterisering en koolclassificering zijn gemiddeld genomen onafhankelijk van de koolleverancier. Alleen de ball-pan hardness (BPH) geeft vooralsnog structurele verschillen tussen beide leveranciers. Op grond van dit overzicht kan niet worden geconcludeerd waardoor deze verschillen worden veroorzaakt, en welke meting dan “beter” zou zijn. Beide leveranciers ondernemen naar aanleiding van dit laatste resultaat actie om in CEFIC-verband te komen tot verdere standaardisatie van de BPH-bepaling.

De koolparameters die voor de kwaliteitsclassificatie van belang zijn, zijn redelijk onafhankelijk van elkaar. Hoewel er vanuit een statistische analyse wel significante correlaties zijn gevonden, blijken deze correlaties zwak te zijn. Dit geldt niet alleen als er gekeken wordt naar een grote dataset van Nederlandse en Vlaamse waterproductiebedrijven, ook als er naar een enkele locatie wordt gekeken.



# 4 Overzicht huidige koolinventaris

## 4.1 Algemeen

Nu bekend is dat de koolparameters die in de Nederlandse en Vlaamse praktijk gebruikt worden om de kool te karakteriseren en te classificeren redelijk onafhankelijk zijn van elkaar én van de koolleverancier, kunnen we bezien hoe de huidige koolinventaris in Nederland en Vlaanderen er voor staat.

## 4.2 Methode

Voor iedere reactivatie wordt de kool bemonsterd en geanalyseerd door de betreffende koolleverancier. Met toestemming van de drinkwaterbedrijven hebben de koolleveranciers de analyseresultaten verstrekt voor achttien locaties van de vijftientig locaties als beschreven in Deelrapport 1.

Voor alle productiebedrijven geldt dat de actieve koolfilters één voor één periodiek worden gereactiveerd en nooit allemaal tegelijk. De gemiddelde koolkwaliteit over deze periodieken is daarom een representatieve indicatie van de koolkwaliteit van een productiebedrijf in 2009 en 2010.

## 4.3 Classificering huidige koolinventaris

In Tabel 4-1 is de CEFIC-classificering van de koolinventaris weergegeven voor de achttien locaties. Hieruit blijkt dat dertien van de achttien locaties zouden worden geclassificeerd in klasse 2 en vijf in klasse 3. In Tabel 4-2 zijn de koolparameters weergegeven voor de achttien locaties. De waarden van de koolparameters, hun spreiding of minima/maxima worden in het volgende kort besproken.

Tabel 4-1: CEFIC-classificering kool van achttien waterproductiebedrijven, gemeten in de periode 2009 – 2010.

Bedrijf	WML Heel *	WML Grubbenvorst	WML Roosteren	VMW Kluzen	VMW Blankaart	VMW Gavers	Evides Berenplaat	Evides Baanhoek	Evides Braakman	Evides Kralingen	PWN Andijk WPJ/WRK-III, Hee	WBG De Punt *	Pidpa Schoten	Waternet Leiduin	Waternet Weesperk. *	BW Macharen	BW Vierlingsbeek	BW Boxmeer	BW Nuland	Vitens WMN *	Vitens Engelse Werk *	Vitens Groenekan *
CEFIC_Iodine	2.5	2.0	2.5	2.1	2.0	2.1	3.0	1.8	3.0	1.8	3.0	2.1	2.2	3.0	3.0	3.0	3.0	2.2	1.0	2.2	2.2	3.0
CEFIC_BPH	2.0	1.0	1.3	1.3	1.7	1.5	3.0	1.2	1.5	1.3	1.5	1.3	2.7	3.0	3.0	3.0	3.0	1.6	2.5	2.2	2.5	2.5
CEFIC_Calcium	2.3	1.7	2.0	1.2	1.0	1.9	2.0	1.6	2.0	1.6	2.0	1.3	1.7	2.0	3.0	3.0	1.8	2.0	1.4	2.0	1.4	2.0
CEFIC_undersize																						
CEFIC_totaal	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	3	3	3	2	2	2	2	2	3

\* BPH van deze locaties is gecorrigeerd om tot vergelijkbare waarden te komen (zie Round Robin test)

Tabel 4-2: Overzicht van meetgegevens koolparameters van achttien waterproductiebedrijven, periode 2009 – 2010.

Bedrijf									
WML Heel *	4	8,76 ± 1.64	445 ± 80.8	86.8 ± 1.49	2.61 ± 0.75	409 ± 20.2	0.79 ± 0.02		
WML Grubbenvorst	6	11.4 ± 1.25	555 ± 29.6	94.3 ± 3.24	1.13 ± 0.12	573 ± 5.75	1.01 ± 0.07		
WML Roosteren	15	11.0 ± 0.85	464 ± 40.2	90.6 ± 2.59	1.20 ± 0.15	581 ± 11.1	1.15 ± 0.26		
VMW Kluitzen	15	13.6 ± 1.2	512 ± 63.5	91.9 ± 2.35	0.73 ± 0.51	588 ± 63.6	0.99 ± 0.07		
VMW Blankaart	8	9.62 ± 1.8	547 ± 13.4	88.4 ± 1.8	0.9 ± 0.01	544 ± 16.6	0.99 ± 0.04		
VMW Gavers	103	12.2 ± 1.6	479 ± 17.3	90.9 ± 3.12	1.70 ± 0.40	565 ± 18.9	1.05 ± 0.03		
Evides Berenplaat	8	17.4 ± 0.96	273 ± 17.9	73.7 ± 4.47	2.30 ± 0.13	555 ± 8.02	1.40 ± 0.05		
Evides Baanhoek	15	9.18 ± 1.45	569 ± 51.1	91.6 ± 3.94	1.17 ± 0.45	584 ± 12.2	1.32 ± 0.03		
Evides Braakman	4	12.9 ± 0.76	354 ± 22.9	90.1 ± 0.73	1.40 ± 0.24	617 ± 39.5	1.35 ± 0.03		
Evides Kralingen	4	14.6 ± 1.83	455 ± 35.7	90.2 ± 1.41	2.07 ± 0.43	587 ± 40.1	1.19 ± 0.13		
PWN Andijk WPJ/WRK-III, Heel	18	8.51 ± 1.06	478 ± 38.8	83.6 ± 2.32	1.03 ± 0.08	521 ± 45.4	1.54 ± 0.09		
WBG De Punt *	4	15.4 ± 0.42	409 ± 3.46	72.9 ± 0.00	3.66 ± 0.00	524 ± 15.6	1.28 ± 0.03		
Pidpa Schoten	2	27.1 ± 0.35	217 ± 0.00	60.9 ± 0.00	4.24 ± 0.00	586 ± 0.00	1.22 ± 0.00		
Waternet Leiduin	3	15.1 ± 1.31	346 ± 3.21	78.9 ± 2.95	3.16 ± 0.50	561 ± 25.0	1.24 ± 0.04		
Waternet Weesperk. *	15	12.1 ± 1.56	470 ± 25.4	90.0 ± 3.83	1.40 ± 0.33	600 ± 14.1	1.00 ± 0.02		
BW Macharen	2	6.75 ± 0.07	643 ± 10.6	85.3 ± 2.83	1.32 ± 0.11	395 ± 22.6	0.78 ± 0.01		
BW Vierlingsbeek	26	10.8 ± 1.50	447 ± 49.3	84.4 ± 4.04	1.09 ± 0.39	527 ± 24.4	1.00 ± 0.05		
BW Boxmeer	2	12.0 ± 0.07	395 ± 35.4	82.8 ± 4.95	2.14 ± 0.23	500 ± 2.12	1.38 ± 0.01		
BW Nuland									
Vitens WMN *									
Vitens Engelse Werk *									
Vitens Groenekan *									

\* BPH van deze locaties is gecorrigeerd met -4.7% om tot vergelijkbare waarden te komen (zie Round Robin test)

### Asgehalte

De actieve kool van waterproductiebedrijf Braakman van Evides en waterproductiebedrijf Vierlingsbeek van Brabant Water hebben een relatief hoog asgehalte. De locatie met de aanduiding WMN van Vitens heeft met 7% verreweg het laagste asgehalte van de achttien productiebedrijven.

### Jodiumgetal

Alleen 'locatie WMN' van Vitens valt met een gemiddeld jodiumgetal van 643 mg/g kool in CEFIC-klasse 1 (> 600 mg/g kool). Van negen productiebedrijven valt het gemiddelde jodiumgetal in CEFIC-classificatie 2 (450-600 mg/g kool) en de overige acht vallen in CEFIC-classificatie 3 (< 450 mg/g kool). De kool van productiebedrijf Braakman van Evides (273 mg/g kool) en productiebedrijf Vierlingsbeek van Brabant Water (217 mg/g kool) hebben duidelijk het laagste jodiumgetal. In Tabel 4-1 is de CEFIC-classificatie voor het jodiumgetal verkregen door het gemiddelde te nemen van alle koolfilters van een productiebedrijf. Daardoor zijn het vaak geen gehele getallen.

### Ball-pan hardness (BPH)

Voor actieve kool afkomstig van Norit is de ball-pan hardness gecorrigeerd met 4,72% om goed te kunnen vergelijken met de actieve kool afkomstig van Chemviron. Dit is gedaan op basis van de Round Robin test, zoals weergegeven in *Figuur 3-2*. Er zijn vijf productiebedrijven waarvan de gemiddelde koolkwaliteit binnen klasse 1 van de CEFIC-classificatie voor de BPH valt (> 90% w/w). Dit zijn

productiebedrijf Roosteren, Kluizen, Blankaart, Kralingen en Schoten. Omdat vaak één van de afzonderlijke koolfilters niet binnen de klasse 1 classificatie valt, kunnen de gemiddelde CEFIC-classificaties in Tabel 4-1 hoger zijn dan 1. Productiebedrijf Vierlingsbeek van Brabant Water heeft met een BPH van 61% (w/w) de slechtste hardheid, gevolgd door productiebedrijf Macharen van Brabant Water en Braakman van Evides.

#### *Calciumgehalte*

De gemiddelde koolkwaliteit van Blankaart en Gavers van VMW, Schoten van Pidpa en Engelse Werk van Vitens vallen in de CEFIC-classificatie 1 voor het calciumgehalte (< 1.0% w/w). Vrijwel alle andere productiebedrijven vallen in classificatie 2 (1,0 tot 2,5% w/w). Drie waterproductiebedrijven van Brabant Water hebben hoge calciumgehalten, die vallen in CEFIC-classificatie 3: Macharen, Vierlingsbeek en Boxmeer.

#### *Schijnbare dichtheid*

De schijnbare dichtheid van de actieve kool van de achttien koolfilters in Tabel 4-2 varieert tussen de 395 kg/m<sup>3</sup> (WMN, Vitens) en 617 kg/m<sup>3</sup> (De Punt, Waterbedrijf Groningen).

#### *Gemiddelde deeltjesdiameter*

De gemiddelde deeltjesdiameter (MPD) varieert tussen 0,78 mm (WMN, Vitens) en 1,54 mm (pb Weesperkarspel, Waternet).

### **4.4 Conclusie**

Van achttien waterproductiebedrijven is een set aan koolparameters geclassificeerd aan de hand van periodieke bepalingen van kool die voor reactivatie werd aangeboden aan de koolleveranciers gedurende de periode 2009 - 2010. Hieruit blijkt dat dertien van de achttien locaties zouden worden geclassificeerd in klasse 2 en vijf in klasse 3. Er dient hierbij opgemerkt te worden (a) dat de kleinste zeeffractie (*undersize*) niet is meegenomen in deze classificatie en (b) de resultaten van de hardheid van de kool gelijkgetrokken zijn naar de resultaten van koolleverancier Chemviron.





# 5 Conclusies

## 5.1 Koolkarakterisering en kooleigenschappen

Toegepaste methoden om kooleigenschappen te karakteriseren zijn geïnventariseerd met het accent op adsorptiegerelateerde parameters. Geconcludeerd wordt dat het niet mogelijk is om een alomvattende adsorptiegerelateerde parameter te definiëren die correspondeert met adsorptiegedrag in de praktijk. Daarvoor zijn de achterliggende mechanismen te divers en complex. Gerichte praktijkproeven zullen eerder uitsluitel moeten geven.

Voor andere dan de adsorptiegerelateerde parameters bestaat wel een zekere koppeling naar toepassing in de praktijk, bijvoorbeeld:

- Directe koppeling: deeltjesgrootte (drukval, opspoelgedrag, kinetiek)
- Minder directe koppeling: as- en calciumgehalte (reactivatatieproces), mechanische sterkte (slijtage tijdens filtratie en reactivatatieproces)

In de praktijk wordt door koolleveranciers de voorkeur gegeven aan karakterisering die snel en betrouwbaar zijn in de uitvoering. Het bepalen van diverse parameters van actieve kool is met name nuttig om te kunnen vergelijken of een nieuwe batch van hetzelfde type kool vergelijkbaar is met een oudere batch, of dat na reactivatie de kool weer min of meer vergelijkbaar is met de oorspronkelijke kool.

## 5.2 Statistische test koolparameters

Uit de Round Robin test is gebleken dat – met uitzondering van de ball-pan hardness (BPH) – gemiddeld genomen het niet uitmaakt welke koolleverancier de kool heeft gekarakteriseerd of geclassificeerd. De bepaling van het jodiumgetal is vergelijkbaar voor beide leveranciers (zelfde gemiddelde score onder dezelfde mate van spreiding in de metingen). Bij het asgehalte en het calciumgehalte is de uitkomst gemiddeld wel vergelijkbaar, echter de spreiding op de metingen verscheelt significant waardoor ook bij deze getallen een eenduidig vergelijk niet mogelijk is.

De door de koolleveranciers gebruikte koolparameters lijken - na statistische beschouwing van een dataset van Nederlandse en Vlaamse waterproductiebedrijven - bovendien redelijk onafhankelijk van elkaar te zijn. Er zijn wel enkele zwakke correlaties gevonden tussen koolparameters onderling. De meeste correlaties zijn gevonden bij het asgetal. De correlaties zijn vrij zwak ( $R^2 < 0.6$ ). Twee correlaties hebben een duidelijk lineaire trend ( $F$ -waarde relatief hoog): een negatieve trend voor het asgehalte - jodiumgetal en een positieve trend voor het asgehalte - calciumgehalte. De gevonden positieve en negatieve correlaties kunnen verklaard worden aan de hand van de methodebepaling van de koolparameters. Ook als enkele afzonderlijke productielocaties statistisch worden beschouwd, lijken de koolparameters voor één locatie (met één type kool en een min of meer identieke historie) redelijk onafhankelijk te zijn.

## 5.3 Overzicht huidige koolinventaris

Van achttien waterproductiebedrijven is een set aan koolparameters geclassificeerd aan de hand van periodieke bepalingen van kool die voor reactivatie werd aangeboden aan de koolleveranciers gedurende de periode 2009 - 2010. Hieruit blijkt dat dertien van de achttien locaties zouden worden geclassificeerd in klasse 2 en vijf in klasse 3.



# Referenties

ACPA (2010) Activated Carbon Producers Association, *Guidelines for classification and measurement of spent activated carbon used in drinking water treatment*. Url: [http://www.cefic.org/Documents/Other/ACPASpentC\\_Class1001.pdf](http://www.cefic.org/Documents/Other/ACPASpentC_Class1001.pdf).

Afrane, G., Achaw, O.-W. (2008); Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons; *Bioresource Technology*, 99, 6678–6682

Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I. (2003); Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties; *Micropor. Mat.*, 66, 189-195

Baudu, M., Guibaud, G., Raveau, D., Lafrance, P. (2001); Prédiction de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs; *Wat.Qual.Res.J.Canada*, 36(4), 631-657

Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., Goranova, M. (2006); Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation; *Fuel Processing Technology*, 87, 899–905

Clements, M., Haarhoff, J. (2004); Practical experiences with granular activated carbon (GAC) at the Rietvlei Water Treatment Plant; *Water SA*, 30(1), 89-96

Cougnaud, A., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P. (2004); Neural networks modelling of pesticides removal by activated carbon for water treatment; *Wat.Sci.Technol.Wat.Suppl.*, 4 (5-6), 9-19

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

Demiral, H., Demiral, I., Karabacakoglu, Tümsük, F. (2011); Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation; *Chem.Eng.Res. Des.*, 89, 206-213

Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J. (2009); Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – application in methylene blue adsorption from aqueous solution; *J. Hazard. Mat.*, 166, 1514-1521

Girgis, B.S., Soliman, A.M., Fathy, N.A. (2011); Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation; *Micropor.Mesopor. Mat.*, 142, 518-525

Ghorai, S., Pant, K.K. (2005); Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina; *Sep. Pur. Technol.*, 42, 265-271

Guo, Y., Yadav, A., Karanfil, T. (2007); Approaches To Mitigate the Impact of Dissolved Organic Matter on the Adsorption of Synthetic Organic Contaminants by Porous Carbonaceous Sorbents; *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7888-7894

Guo, Y., Kaplan, S., Karanfil, T. (2008), The significance of physical factors on the adsorption of polyaromatic compounds by activated carbons; *Carbon* 46, 1885-1891

Gürses, A., Doğar, C., Karaca, S., Açıkyıldız, M. Bayrak, R. (2006); Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye; *J. Hazard.Mat.B*, 131, 254-259

- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007); Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters; *J.Hazard.Mat.*, 147, 381-394
- Heijman, S.G.J., van Paassen, A.M., van der Meer, W.G.J., Hopman, R. (1999); Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment; *Wat.Sci.Tech.*, 40(9), 183-190
- Kaghazchi, T., ShamsiJazeyi, H. (in press), Modification of activated carbon using a Nox-containing gaseous by-products for enhanced Hg(II) removal from aqueous phase; *J. Ind. Eng.Chem.*
- Lambert, S.D., San Miguel, G., Graham, N.J.D. (2002); Deleterious effects of inorganic compounds during thermal regeneration of GAC, a review; *J. AWWA*, 94 (12), 109-119
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y.(2002); Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis; *Wat.Res.*, 36, 4592-4604
- Li, W.-H., Yue, Q.-Y., Gao, B.-Y., Ma, Z.-H., Li, Y.-J., Zhao, H.-X. (2011); Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions; *Chem.Eng.J.*, 171-320-327
- Lian, F., Xing, B., Zhu, L. (2011); Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different waste polymers; *J.Coll.Int.Sci.*, 360, 725-730
- Malik, R., Ramteke, D.S., Wate, S.R. (2006); Physico-chemical and surface characterization of adsorbent prepared from groundnut shell by ZnCl<sub>2</sub> activation and its ability to adsorb colour; *Ind.J.Chem.Technol.*, 13, 319-328
- Martin, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D., Rigola, M. (2002); Towards waste minimisation in WWTP: activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption; *J.Chem.Technol. Biotechnol.*, 77, 825-833
- Mazyck, D.W., Cannon, F.S., Bach, M.T., Radovic, L.R. (2005); The role of calcium in high pH excursions for reactivated GAC; *Carbon*, 43, 511-518
- Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. (2011); Activated carbons from sewage sludge; application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol; *Desal.*, 277, 377-382
- Namane, A., Hellal, A. (2006); The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon; *J.Hazard.Mat. B*, 137, 618-625
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. (2002a); Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption; *Carbon*, 40, 2135-2146
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U. (2002b); Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive effects; *Carbon*, 40, 2147-2156
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U. (2002c); In the (adsorption) competition between NOM and MIB, who is the winner, and why?; *Wat.Sci.Technol. Wat.Suppl.*, 2(2), 59-67
- Nunes, C.A., Guerreiro, M.C. (2011); Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers; *Quim.Nova*, 34(3), 472-476

Panumati, S., Chudecha, K., Vankhaew, P., Choolert, V., Chuenchom, L., Innajitara, W., Sirichote, O. (2008); Adsorption of phenol from diluted aqueous solutions by activated carbons obtained from bagasse, oil palm shell and pericarp of rubber fruit; *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 30(2), 185-189

Patnukao, P., Pavasant, P. (2008), Activated carbon from eucalyptus camaldulensis dehn bark using phosphoric acid activation; *Biores. Technol.*, 99, 8540-8643

Prakash Kumar, B.G., Shikvakamy, K., Miranda, L.R., Velan, M. (2006); Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea Brasiliensis*) and its adsorption kinetics; *J. Hazard. Mat. B*, 136,922-929

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

De Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., van Dijk, J.C. (2010); Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activate carbon; *Wat. Res.*, 44, 3077-3086

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. (2011); Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of organic and inorganic species on ozonized activated carbons: a short review; *Ads.* 17, 611-620

Shi, 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; *Wat. Res.*, 37, 375-385

Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chantai, S., Ruangviriyachai, C. (2011); Preparation of activated carbon derived from *Jatropha Curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties; *Chem. Eng. Res. Des.*, 89, 335-340

Veksha, A., Sasaoka, E., Uddin, Md.A. (2011); The effects of temperature on the activation of peat char in the presence of high calcium content; *J. Anal. Appl. Pyrr.*, 83, 131-136

Xin-hui, D., Srinivasakannan, C., Jin-hui, P., Li-bo, Z., Zheng-yong, Z. (2011), Preparation of activated carbon from *Jatropha* hull with microwave heating: optimization using response surface methodology; *Fuel. Proc. Technol.*, 92, 394-400

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; *Chem. Wat. Wastewat. Treatm IX*, 343-352

Zhang, W., Chang, Q.-G., Liu, W.-D., Li, B.-J., Jiang, W.-X., Fu, I.-J., Ying, W.-C. (2007); Selecting activated carbon for water and wastewater treatability studies; *Environm. Progr.*, 26(3), 289-298.



# I Literatuurstudie karakterisering actieve kool

## I.1 Achtergrond

Het gebruik van actieve kool is wijdverspreid. Voor veel verbindingen blijkt actieve kool erg effectief in het adsorberen van bepaalde verbindingen, maar na verloop van tijd vermindert de adsorptie. Adsorptie van verbindingen op actieve kool is een ingewikkeld proces, waarbij naast de (moleculaire) structuur en eigenschappen van de verbindingen ook de structuur en eigenschappen van het oppervlak van de actieve kool, de omstandigheden (zoals pH en ionensterkte), de aanwezigheid van andere componenten (zoals Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM)) en reactiekinetiek een grote rol spelen. Om het adsorptieproces te kunnen begrijpen, is het van belang de invloed van alle verschillende parameters die een rol kunnen spelen te kennen. Om actieve kool goed te kunnen beoordelen, is het belangrijk de eigenschappen van de kool op een juiste wijze te kunnen karakteriseren. In de praktijk worden hiervoor vaak eenvoudige parameters gemeten, die gerelateerd worden aan bepaalde eigenschappen van de kool. In dit overzicht wordt ingegaan op de fysisch/chemische betekenis van deze parameters, en hun praktische betekenis (in hoeverre deze parameters als absolute maat voor een bepaalde eigenschap kunnen worden toegepast).

Oorspronkelijk werden materialen vooral in bulk gekarakteriseerd. De laatste jaren zijn er diverse technieken beschikbaar gekomen waarmee oppervlakteprocessen in detail in kaart kunnen worden gebracht, waardoor de kennis over de processen die zich juist aan het oppervlak afspelen, is toegenomen. Hierbij bleek dat er op het oppervlak vaak heel andere omstandigheden heersen dan eerder op grond van bulkanalyses werd aangenomen, waarmee het gedrag van adsorbentia in hoge mate verklaard kan worden. In deze bijlage wordt een overzicht gegeven van wat er in recente literatuur (na 2005) is gepubliceerd over karakterisering van actieve kool, en het effect van diverse factoren op adsorptieprocessen, en de fysisch/chemische betekenis van de koolparameters. Hierbij wordt ook ingegaan op het effect van verschillende uitgangsmaterialen, activerings- en reactivatieprocessen, en van de omgeving. Deze samenvatting is bedoeld als overzicht van de processen die een rol spelen op het oppervlak, en wat in dat kader de werkelijke betekenis van de zogenaamde koolparameters is.

## I.2 Analyse van eigenschappen van actieve kool

De fysische en chemische eigenschappen van het oppervlak van de actieve kool spelen een cruciale rol in adsorptieprocessen. In de literatuur worden diverse analysemethoden beschreven. In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de verschillende fysische en chemische oppervlakte-eigenschappen, en hoe ze kunnen worden bepaald.

Oppervlakteparameters die vaak worden bepaald zijn [Panumati 2008]:

- Specifiek oppervlak (BET)
- Poriegrootte
- Poriegrootteverdeling
- Functionele groepen op het oppervlak
- Ladingsnulpunt
- $\zeta$ - potentiaal
- aanwezigheid van metalen
- Geleidbaarheid en pH



Daarnaast wordt veel informatie over het oppervlak 'indirect' verkregen, door het bepalen van:

- Waterdampisotherm
- Joodgetal
- methyleenblauwgetal
- adsorptie van fenol
- adsorptie van tanninezuur
- calciumgetal

Welke van deze parameters een belangrijke rol spelen in een adsorptieproces moet vaak experimenteel worden vastgesteld. Hierbij kan statistiek een hulpmiddel zijn om een bepaalde relatie vast te leggen.

### **1.2.1 Directe bepalingmethoden**

Onder directe bepalingmethoden wordt verstaan dat de bepalingen 'absolute' informatie verschaffen over eigenschappen van de kool, zoals het specifiek oppervlak en de chemische samenstelling van het kooloppervlak.

#### *Specifiek oppervlak, poriegrootte en poriegrootteverdeling*

Een belangrijk kenmerk van actieve kool is het specifiek oppervlak. Het specifiek oppervlak is het totale oppervlak per g materiaal, uitgedrukt in  $\text{m}^2/\text{g}$ . Uiteraard speelt de korrelgrootte hierin een rol [Heijman 1999]. Aangezien kooldeeltjes geen massieve balletjes zijn, wordt de belangrijkste bijdrage hierin echter geleverd door de diverse typen poriën die in de kool voorkomen [Cougnaud 2005]. Hierbij zijn ook de poriegrootte en de poriegrootteverdeling belangrijke parameters [Aygün 2003]. Deze oppervlakteparameters worden meestal in combinatie bepaald.

Het specifiek oppervlak wordt meestal bepaald via de 'BET'-methodiek (Brunauer-Emmett-Teller) [Nunes 2011] (zie appendix I). Het (BET-)model dat hierbij is gebruikt, is gebaseerd op de adsorptie-isotherm van stikstof bij lage temperatuur (77K of  $-196^\circ\text{C}$ ). Het specifiek oppervlak kan met behulp van deze vergelijkingen worden berekend aan de hand van het product van de doorsnede van het stikstofmolecuul, het getal van Avogadro en de specifieke monolaagcapaciteit van stikstof [Aygün 2003, Nunes 2011]. Het porievolume wordt ook berekend uit de stikstofadsorptie-isotherm. Het totale porievolume wordt geschat uit de hoeveelheid stikstof die bij de hoogste relatieve druk wordt geadsorbeerd, en het volume aan microporiën ( $< 2 \text{ nm}$ ) wordt meestal berekend uit de stikstofadsorptie-isothermen met behulp van de Dubinin-Radushkevich vergelijking. Er zijn echter ook andere rekenmethoden, zoals het 'Dubinin-Radushkevich' (DR) model [Guo 2008], de 'density functional theory' (DFT), en t-plots [Deng 2009]. Een beknopte beschrijving van deze technieken wordt gegeven in paragraaf 1.7. De poriegrootteverdeling kan worden bepaald aan de hand van het 'BJH'-model (Barret, Joyner en Halenda) (zie achter bijlage I). Het totale porievolume wordt verkregen door de hoeveelheid geadsorbeerde stikstof bij een relatieve druk van 0,98 om te zetten naar vloeibaar stikstof. Budinova et al. [Budinova 2006] gebruiken soortgelijke modellen. Ze berekenen het totale porievolume uit de hoeveelheid geadsorbeerde stikstof bij een relatieve druk van 0,95; gebruiken vervolgens vereenvoudigde vergelijkingen om hieruit het totale microporievolume te berekenen, en bepalen dan het volume aan mesoporiën (2-50 nm,) als het verschil tussen het totale porievolume en het microporievolume. De gemiddelde poriestraal wordt op basis van het totale porievolume en het BET-oppervlak berekend, uitgaande van een cilindrisch poriemodel.

Demiral et al. (Demiral 2011) merken op dat er (enige) onzekerheid is over het bereik van de relatieve druk waarover de BET-modellen kunnen worden toegepast, met name wanneer er het gehalte aan microporiën relatief groot is.

#### *Oppervlaktemorfologie*

Met behulp van scanning electronenmicroscopie (SEM) kan een indruk worden verkregen of de uitkomsten van bovenstaande modellen (de berekende poriestructuur van de actieve kool) realistisch zijn. Optisch kan worden beoordeeld, of de poriestructuur ongeveer klopt met het beeld dat uit de modelberekeningen tevoorschijn komt [Demiral 2011, Prakash Kumar 2006]. Guo et al. [Guo 2008] merken op dat ook de vorm van de poriën van belang is voor de toegankelijkheid van de poriën voor

bepaalde moleculen. SEM kan ook worden toegepast om te bepalen of de poriën onderling verbonden zijn [Prakash Kumar, 2006].

#### *Functionele groepen op het oppervlak*

Niet alleen de poriegrootte en poriegrootteverdeling spelen een rol, maar ook de oppervlaktechemie [Aygün 2003]. De samenstelling van deze groepen kan vaak worden afgeleid van het Fourier Transform InfraRood (FTIR)-signaal [Budinova 2006, Deng 2009, Malik 2006, Newcombe 2002a] of met behulp van Röntgendiffractie [Tongpoothorn 2011]. Functionele groepen die op het oppervlak van poriën kunnen voorkomen zijn bijvoorbeeld carboxylgroepen, fenolen, lactonen, aldehyden, ketonen, quinonen, hydroquinonen en anhydriden. Dergelijke groepen bepalen het zuur-basekarakter van geactiveerde kool.

Martin et al. [Martin 2002] beschrijven hoe de concentratie aan functionele groepen op het oppervlak kan worden bepaald door middel van titraties. Aan ongeveer 1 g actieve kool wordt 50 mL 0,5 molair NaCl-oplossing toegevoegd. De basische oppervlaktegroepen kunnen dan met behulp van HCl worden getitreerd, en de zuren met behulp van NaOH. Na elke additie moet zeker 10 minuten worden gewacht, totdat er evenwicht is opgetreden.

Budinova et al. [Budinova 2006] presenteren een meer gedetailleerde methode: de 'methode van Boehm'. Carboxylgroepen kunnen worden bepaald door een titratie met  $\text{NaHCO}_3$ , zure groepen met een gemiddelde sterkte kunnen worden bepaald door het verschil te meten tussen de consumptie van  $\text{NaHCO}_3$  en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fenol-hydroxyl groepen door het verschil te bepalen tussen de consumptie van NaOH en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en carbonylgroepen uit het verschil tussen de consumptie van NaOEt en NaOH, terwijl de totale hoeveelheid basische oppervlaktegroepen kan worden bepaald uit een titratie met 0,05 N HCl.

#### *Oppervlaktelading*

Vaak is de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (pH waarbij de oppervlaktelading nul is) van het kooloppervlak lager dan 7. De  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  kan worden bepaald met behulp van de zogenaamde 'solid addition method' [Deng 2009]. Aan een serie flesjes van 50 mL wordt 20 mL  $\text{KNO}_3$  oplossing met verschillende pH en 0,20 g actieve kool toegevoegd. De pH van de oplossingen wordt ingesteld tussen 2 en 12 door toevoeging van HCl of NaOH. De suspensies worden gedurende 36 uur bij 160 rpm geroerd, en de pH van het supernatant wordt dan bepaald. Het verschil tussen de begin-pH en de eind-pH wordt uitgezet tegen de begin-pH. Het punt waar de curve de as snijdt geeft dan de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  weer. Rivera-Utrilla en Sánchez-Polo [Rivera-Utrilla 2011] tonen aan dat de adsorptiecapaciteit voor naftaleensulfonzuur hoger is bij een  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  dan bij een hogere pH-waarde.

De zeta-potentiaal van het kooloppervlak wordt uiteraard ook bepaald door de oppervlaktesamenstelling, die weer afhankelijk is van het materiaal waarvan de actieve kool is gemaakt, en de manier waarop de kool geactiveerd is [Baudu 2001]. Vooral de adsorptie van hydrofiele verbindingen is sterk afhankelijk van de aanwezigheid van zuurstofbevattende verbindingen als fosfaat en sulfaat op het oppervlak.

De oppervlaktelading van functionele groepen op het oppervlak van actieve kool speelt een grote rol bij de adsorptie van bepaalde, geladen, verbindingen, vooral in het geval van relatief kleine moleculen [Zhang 2007]. Zo beïnvloeden zure groepen op het oppervlak de adsorptie van fenol-achtige verbindingen. Fenol is een zwakke base, die elektron donor-acceptor interacties met het oppervlak van de kool vertoont [Panumati 2008]. Hierdoor is de adsorptiecapaciteit van fenol bij pH-waarde 2 groter dan bij pH 12. Bij pH-waarde 12 is het oppervlak van actieve kool vaak negatief geladen, net als het fenol, waardoor het oppervlak het fenol afstoot. Dit effect moet wel meegenomen worden bij beoordeling van het poriegehalte aan de hand van de adsorptie van fenol [Zhang 2007].

De pH heeft ook een duidelijk effect op de adsorptie van metaalionen op het kooloppervlak [Budinova 2006, Rivera-Utrilla 2011]. Oppervlakten met een basisch karakter zijn het meest effectief voor de adsorptie van kwik(II) ionen. Wanneer er chloride ionen aanwezig zijn of bij een lagere pH worden er complexen gevormd, die de precipitatie van kwik(II) tegengaan. Bovendien zullen bij lage pH de  $\text{H}^+$ -ionen in het water concurreren met kwik(II) ionen, waardoor de adsorptie wordt bemoeilijkt.

De adsorptie van methyleenblauw wordt ook beïnvloed door elektrostatiche interacties met de oppervlaktegroepen op de actieve kool [Gurses 2006]. Bij atrazine, daarentegen, speelt de oppervlakesamenstelling veel minder een rol. Hier wordt de adsorptie vooral bepaald door het specifiek oppervlak en het porievolume [Baudu 2001].

Volgens de Ridder et al. [de Ridder 2010] spelen, naast vanderWaals interacties (die altijd optreden) ook factoren als de polariseerbaarheid, dipool-dipoolinteracties en de aromaticiteit van de oppervlaktegroepen een rol. Al deze invloeden kunnen tegelijkertijd optreden. Voorbeelden zijn zuurstofbevattende functionele groepen die bij toepassing in de zuivering van gassen de adsorptie van water [Quinlivan et al, 2005] bevoorraden, ten koste van de adsorptie van microverontreinigingen. Vergelijkbare processen kunnen ook in water plaatsvinden, waarbij bijvoorbeeld bepaalde NOM-verbindingen eerder of beter worden geadsorbeerd dan de organische microverontreinigingen waarvoor het proces bedoeld was. Daarnaast kunnen ze echter ook een rol spelen in de vorming van waterstofbruggen [de Ridder 2010]. Door het gehalte aan dergelijke groepen op het oppervlak van de kool te verhogen, wordt de adsorptie van organische moleculen negatief beïnvloed. Hierbij is ook van belang, of het te adsorberen molecuul alifatisch of aromatisch is. Bij de adsorptie van aromatische verbindingen, kunnen  $\pi$ - $\pi$  interacties belangrijk zijn [de Ridder 2010, Zhang 2007]. Uiteraard is het dan niet alleen het aantal functionele groepen op het oppervlak dat een rol speelt, maar bijvoorbeeld ook de grootte van het geadsorbeerde molecuul, dat door sterische hindering andere moleculen verhindert ook aan het oppervlak geadsorbeerd te worden.

#### *Calciumgetal*

De hoeveelheid calcium die aanwezig is in actieve kool heeft vooral invloed op het reactivatieproces (zie paragraaf 0). Het aanwezige calcium beïnvloedt de poriestructuur, waardoor actieve kool met veel calcium na reactivatie bros wordt. Het calciumgehalte wordt vaak berekend uit de resultaten van een zure extractie van kool of as.

#### *Asgehalte*

Het asgehalte is de hoeveelheid anorganisch materiaal niet bij verhitting. Een hoog asgehalte wijst op beperkte mogelijkheden om poriën te vormen, want bij fysische activering kan dit materiaal niet verwijderd worden. Het asgehalte is wel ook afhankelijk van de activeringsmethode die is toegepast: activering met  $H_3PO_4$  kan tot een lager asgehalte leiden (en dus een betere porositeit) [Girgis 2011], Lian 2011, Monsalvo 2011]. Bovendien is materiaal met een hoog asgehalte moeilijk te reactiveren.

### **1.2.2 Indirecte karakterisering van actieve kool**

Naast de genoemde directe karakteriseringsmethoden, die op een directe wijze informatie verschaffen over de samenstelling en de aard van actieve kool, is het ook mogelijk om op een indirecte wijze dezelfde eigenschappen te bepalen. Hierbij wordt bijvoorbeeld de adsorptie van bepaalde componenten op de actieve kool als referentie genomen voor het gedrag van andere te verwijderen verbindingen.

#### *Karakterisering van poriën aan de hand van adsorptiegedrag*

Vaak wordt de poriestructuur van actieve kool afgeleid uit de adsorptie van verschillende verbindingen. Bekend zijn in dit verband het joodgetal, het methyleenblauw getal, fenolgetal en tanninegetal. Doordat deze verbindingen sterk verschillen in molecuulgrootte (fenol 94 g/mol, jood 254 g/mol, methyleenblauw 320 g/mol en tanninezuur 1701 g/mol) kan uit hun adsorptie op het oppervlak worden afgeleid hoe de verdeling over microporiën (< 2 nm), mesoporiën (2 < d < 50 nm) en macroporiën (> 50 nm) is. De meeste adsorptie vindt in voornamelijk plaats in de microporiën, terwijl in mesoporiën vaak een zwakkere adsorptie wordt waargenomen. De macroporiën faciliteren het transport van moleculen van de bulk naar het inwendige oppervlak van de actieve kool. De afmetingen van een molecuul kunnen grofweg worden geschat aan de hand van het molecuulgewicht, volgens [Zhang 2007]:

$$MD = 1,33 * MW^{1/3} \quad (1)$$

Met MD = moleculaire diameter (in Ångström: Å), MW =molecuulgewicht Indien de poriën groter zijn dan ongeveer 2\*MD, neemt de adsorptie van de verbinding af.

Aangezien fenol en jood relatief kleine moleculen zijn, worden ze voornamelijk geadsorbeerd in poriën met een diameter > 1 nm. Methyleenblauw is een groter molecuul dan jood of fenol, en wordt vooral geadsorbeerd in poriën met een diameter  $\geq 1,5$  nm. Voor tanninezuur geldt, dat adsorptie vooral plaatsvindt in mesoporiën met een diameter > 2 nm [Martin 2002]. De mate van adsorptie van deze verbindingen op actieve kool worden vaak als indicator voor het karakter van de actieve kool gebruikt.

#### *Fenolgetal*

Het fenolgetal wordt gebruikt om de adsorptie (van kleine moleculen) in kleine microporiën (< 10 Å [Zhang 2007]; < 7 Å [Aygün 2003]) te bepalen. De adsorptie van fenol wordt ook wel gebruikt om het specifiek oppervlak van het adsorbent te bepalen, waarbij ervan uit wordt gegaan, dat de moleculaire diameter van fenol 0,62 nm is [Aygün 2003]. Martin et al. [Martin 2002] definieert het fenolgetal als de kooldosis (g/L) die nodig is om de concentratie van een standaard fenoloplossing te verlagen van 100 tot 10 mg/L.

#### *Joodgetal*

Het joodgetal kan worden bepaald volgens ASTM 4607-86 [Prakash Kumar 2006], ASTM D4607-94, 2006 [Demiral 2011], GB/T7702.0-1997 in China [Li 2011] of GB/T12496.8-1999 in China [Deng 2009], en wordt uitgedrukt in mg jood per g kool. Het geeft informatie over het adsorptieoppervlak in microporiën, met afmetingen tussen 10 en 15 Å [Aygün 2003, Zhang 2007]. In deze poriën kunnen kleine (organische) moleculen worden geadsorbeerd. De bepaling berust op een volumetrische natrium thiosulfaat methode [Demiral 2011], of op de adsorptie van jood op 1 g kool in een oplossing die na afloop nog 2500 mg jood/L bevat [Martin 2002]. Aangezien de microporiën een groot deel van het beschikbare oppervlak bepalen, zal het joodgetal vaak ook een relatie met het BET-oppervlak te zien geven, zeker wanneer vergelijkbare koolsoorten worden vergeleken (bv. nieuw versus beladen of geregenereerd). Bij vergelijking van totaal verschillende typen kool hoeft die relatie er niet te zijn.

#### *Methyleenblauw getal*

Doorgaans is het uitgangspunt dat methyleenblauw wordt geadsorbeerd in de mesoporiën. Echter, een klein deel wordt ook aangetroffen in de grotere microporiën [Nunes 2011]. Het methyleenblauw getal kan worden bepaald volgens methode GB/T12496.10-1999 [Deng 2009], en geeft informatie over het beschikbare oppervlak in poriën met afmetingen tussen 15 en 28 Å [Aygün 2003, Zhang 2007]. Het getal wordt bepaald door middel van een oplossing van methyleenblauw met een restconcentratie van 1 mg/L [Martin 2002].

#### *Tanninegetal*

Het tanninegetal is een maat voor poriën >28Å [Zhang 2007], en wordt gemeten als de kool dosis (mg/L) die nodig is om de concentratie van een standaard oplossing van tanninezuur te verlagen van 20 tot 2 mg/L [Martin 2002].

Een overzicht van de betekenis en definities van bovengenoemde getallen is gegeven in Tabel 0-1.

Tabel 0-1: definities en toepassingen van actieve kool indicatoren [naar Zhang 2007]

Indicator	Definitie	Betekenis	Opmerking
Fenolgetal	Hoeveelheid (mg) fenol geadsorbeerd door 1 g kool in een oplossing met een evenwichts fenolconcentratie van 20 mg/L	Capaciteit voor kleine verbindingen	180/fenol-waarde*)
Joodgetal	Hoeveelheid (mg) jood geadsorbeerd door 1 g kool in een oplossing met een evenwichts joodconcentratie van 0,02 N.	Totale oppervlak; capaciteit voor kleine- tot middelgrote verbindingen	Beginconcentratie = 0,1 N
Methyleenblauwgetal	Hoeveelheid (mg) methyleenblauw geadsorbeerd door 1 g kool in een oplossing met een evenwichtsconcentratie methyleenblauw van 1 mg/L	Capaciteit voor middelgrote tot grote moleculen	Beginconcentratie = 20.000 mg/L
tanninezuurgetal	Hoeveelheid tanninezuur geadsorbeerd door 1 g kool in een oplossing met een evenwichtsconcentratie aan tanninezuur van 2 mg/L	Capaciteit voor grote moleculen	18.000/tannine-waarde**)

\*) Fenolwaarde = kooldosis (g/L) nodig om een fenolconcentratie te verlagen van 200 naar 20 mg/L

\*\*\*) Tannine-waarde = kooldosis (mg/L) nodig om een tanninezuurconcentratie te verlagen van 20 tot 2 mg/L

### I.3 Productie van actieve kool

De karakteriseringsmethoden die in de vorige paragraaf beschreven zijn, laten vaak zien dat er grote verschillen zijn in actieve kool. Om te begrijpen waar die verschillen vandaan komen, is het belangrijk te begrijpen wat de invloed is van het uitgangsmateriaal, de activeringsmethode en eventueel het reactivatieproces. In paragraaf 0en 0 wordt ingegaan op het effect van de grondstof en de verschillende activeringsmethoden die kunnen worden toegepast, en in paragraaf 0 wordt de invloed van de reactivatie verder toegelicht.

#### I.3.1 Uitgangsmateriaal

Diverse koolstofhoudende materialen kunnen worden gebruikt om er actieve kool van te maken. Hout [Budinova 2006] is een veel gebruikt uitgangsmateriaal, waarbij het voor de eigenschappen van de actieve kool een groot verschil kan maken van welke boomsoort het hout afkomstig is. Vaak wordt echter ook afval uit de landbouw gebruikt [Gürses 2006]. Voorbeelden hiervan zijn: schalen van kokosnoten [Zhang 2007], amandel-, hazelnoot-, aardnoot- en walnootschillen, abrikozenpitten [Aygün 2003, Malik 2006, Zhang 2007], katoenafval [Deng 2009], rijstvliesjes, fruitschillen [Tongpoothorn 2011] en kersenpitten [Demiral 2011].

Ook al wordt dezelfde activeringsmethode toegepast, de uiteindelijke eigenschappen van de actieve kool, zoals de poriestructuur en vooral ook de chemische samenstelling van het oppervlak blijken voor een aanzienlijk deel te worden bepaald door het uitgangsmateriaal. Demiral et al. [Demiral 2011]

beschrijven dat uitgangsmateriaal met een groter lignine-gehalte leidt tot een macroporeuze structuur, terwijl ruw materiaal dat voornamelijk uit cellulose bestaat tot actieve kool met vooral microporiën leidt. Volgens Afrane en Achaw [Afrane 2008] spelen ook mineralen (afkomstig uit het uitgangsmateriaal) een belangrijke rol in de eigenschappen van actieve kool. Zij toonden aan dat metaalionen als kalium, calcium, ijzer, koper en zink een grote invloed hebben op het joodgetal, en dat het gehalte aan deze metalen vaak samenhangt met het uitgangsmateriaal van de actieve kool.

Zhang et al. [Zhang 2007] beschrijven dat actieve kool gebaseerd op kokosnootschillen veel microporiën bevat, waardoor het een hoog fenol- en joodgetal heeft, maar een relatief laag tanninegetal (weinig mesoporiën). Actieve kool gebaseerd op bitumen, daarentegen, bevat een bimodale distributie van de poriën, waardoor het zowel grote als kleine moleculen effectief kan adsorberen. Actieve kool gebaseerd op hout bevat weinig microporiën, maar kan toch een relatief hoog fenolgetal hebben, wat wordt veroorzaakt door zijn lagere oppervlaktezuurgraad.

### **1.3.2 Activeringsmethoden**

De productie van kool vindt meestal plaats in twee stappen [Prakash Kumar 2006]. In de eerste stap vindt verkoling plaats, waarbij het koolstofgehalte toeneemt en een initiële porositeit wordt verkregen. Het betreft dan vooral macro- en mesoporiën [Xin-hui 2011]. In de daaropvolgende activering wordt deze poriestructuur verder verbeterd, doordat er meer mesoporiën en ook microporiën gevormd worden. Hout begint boven 270-280 °C te ontleden, waarbij koolmonoxide, kooldioxide en azijnzuur vrijkomen [Prakash Kumar 2006]. Na deze stap zijn veel poriën nog gevuld met organisch materiaal waardoor de actieve kool nog onbruikbaar is als adsorbens. In het daarop volgende activeringproces wordt dit materiaal verwijderd.

Er bestaan ruwweg twee verschillende methoden om actieve kool te genereren: een fysische en een chemische methode [Budinova 2006]. De fysische methode berust op een twee-staps proces van pyrolyse (verkoling) van het ruwe materiaal in een inerte atmosfeer, gevolgd door activering van de kool bij hoge temperaturen (vaak 900-1000 °C) in aanwezigheid van kooldioxide of stoom. De traditionele methode van chemische activering met fosforzuur bestaat uit impregnatie van het ruwe materiaal met een waterige oplossing van het zuur, gevolgd door pyrolyse in een inerte atmosfeer bij temperaturen tussen 350 en 600 °C [Budinova 2006]. Belangrijke voordelen van de chemische methode in vergelijking met de fysische methode zijn de lagere temperaturen en de kortere tijd die nodig is. Bovendien heeft kool die volgens de chemische methode is geactiveerd een groot oppervlak en een goed ontwikkelde microporositeit, die ook tijdens het proces goed controleerbaar is. Budinova et al. beschrijven drie verschillende chemische methoden, en hun effect op de actieve kool:

- Behandeling met fosforzuur en pyrolyse bij 600 °C in een inerte atmosfeer
- Behandeling met fosforzuur en pyrolyse bij 600 °C in een inerte atmosfeer, gevolgd door activering met behulp van stoom bij 600 °C
- Behandeling met fosforzuur en directe pyrolyse met behulp van stoom bij 700 °C.

Welk van deze drie methoden werd gebruikt bleek van grote invloed op het specifiek oppervlak en de poriestructuur. Voor alle monsters gold dat het koolstof- en asgehalte veel hoger waren in de kool dan in het uitgangsmateriaal, terwijl het zuurstof- en waterstofgehalte gedaald waren. Het bleek dat het oppervlak en de porositeit van de geactiveerde kool sterk afhingen van de behandeling na impregnatie met fosforzuur. Activering met behulp van stoom bleek te leiden tot een bijzonder poreuze structuur, wat ook werd weerspiegeld in een groot BET specifiek oppervlak en een hoog joodgetal. Dit komt overeen met de bevindingen van Prakash Kumar et al. [Prakash Kumar 2006], die aangeven dat activering met behulp van stoom bij hogere temperaturen leidt tot een netwerk van wijdere poriën. Het monster dat was gepyrolyseerd in een inerte atmosfeer vertoonde het hoogste zuurstofgehalte, en bevatte ook het meeste fosfor. De monsters die alleen waren gepyrolyseerd, en vooral degene waarbij dat in een inerte atmosfeer was gebeurd, vertoonden een diepere verkoling. De combinatie van fysische en chemische activering bleek de chemische veranderingen in het materiaal versneld te hebben, terwijl de waterstof- en zuurstofgehalten waren gedaald, en het koolstofgehalte gestegen.

Activering via alleen pyrolyse in een inerte atmosfeer leidde tot een relatief hoog gehalte aan carboxylzuurgroepen in de kool. Het monster dat na pyrolyse in een inerte atmosfeer met stoom was behandeld, bleek veel minder carboxylzuurgroepen en melkzuurgroepen te bevatten, en iets meer hydroxyl- en carbonylgroepen. De gehalten aan melkzuur-, hydroxyl- en carbonylgroepen in monsters die waren verkregen via pyrolyse in alleen stikstof of alleen stoom waren vergelijkbaar. Het gehalte aan basische groepen is veel lager in de monsters die via chemische activering waren verkregen, dan na fysieke activering, wat ook te zien was aan de relatief lage pH (4,5). Het hoogste gehalte aan basische groepen werd vastgesteld bij het monster dat was verkregen door pyrolyse in achtereenvolgens stikstof en stoom. Volgens Budinova et al. bestonden de functionele groepen op het oppervlak van alle monsters voornamelijk uit polyfunctionele kationen.

De adsorptiecapaciteit van alle monsters bleek toe te nemen met toenemende fosforzuurconcentratie. Het fosforzuur bleek twee functies te vervullen: het bevordert de pyrolytische omzetting van het uitgangsmateriaal (door een katalytisch effect op het verbreken van bindingen) en de vorming van een vernette ('cross-linked') structuur via fosforbindingen. Een te hoog gehalte aan fosforzuur leidt echter tot de samensmelting van microporiën tot grotere poriën, en daardoor tot een lagere adsorptiecapaciteit [Patnukao 2008]. Gedurende de stoombehandeling heeft het water de mogelijkheid om in het vaste materiaal door te dringen en daar destillatie- en desorptieprocessen mogelijk te maken. Dit leidt tot een toename in het porievolume, en daardoor tot een groter specifiek oppervlak en een hogere adsorptiecapaciteit. Stoom lijkt de ontwikkeling van smallere microporiën te bevorderen. Stikstof kan hier wel in doordringen, maar jood niet, wat wordt weerspiegeld in de verhouding van het BET-specifiek oppervlak tot het joodgetal.

Chemische activering hoeft niet per se met fosforzuur plaats te vinden, maar kan ook met behulp van natriumhydroxide [Tongpoothorn 2011], kaliumhydroxide of zinkchloride [Gürses 2006, Li 2011, Malik 2006],  $K_2CO_3$  [Deng 2009] of  $H_2SO_4$  [Martin 2002]. Deze chemicaliën worden als dehydraterende en oxidatieve reagentia toegepast. Fosforzuur geeft de minste milieubelasting, maar zinkchloride is een veel effectiever agens. Zinkchloride dehydrateert de kool, waardoor het de ontbinding van koolstofverbindingen bevordert, de vorming van teer tegengaat, en het koolstofgehalte verhoogt. Het zinkchloride zorgt op deze manier niet alleen voor de vorming van nieuwe poriën, maar maakt bestaande poriën ook wijder. Dit is afgeleid uit de invloed van zinkchloride op het methyleenblauwgetal [Gürses 2006].

Bij gebruik van zwavelzuur, blijkt concentratie van het zuur een rol te spelen. Het zuur vervult twee taken tijdens de pyrolyse: enerzijds bevordert het het verbreken van bindingen en polycondensatiereacties, en anderzijds voorkomt het het samentrekken en instorten van de poreuze structuur. Boven een bepaalde maximumconcentratie wordt het organisch materiaal echter zodanig aangetast, dat er vooral meso- en macroporiën gevormd worden, en de kwaliteit van de kool weer afneemt [Martin 2002]. Rivera-Utrilla en Sánchez-Polo [Rivera-Utrilla 2011] hebben commerciële actieve kool behandeld met ozon, waardoor carbonyl- en carboxylgroepen op het oppervlak werden gevormd. Het specifiek oppervlak nam af door de reactie van ozon met het oppervlak en door de toename van zuurstofhoudende functionele groepen, die de diffusie van stikstof in microporiën verhinderden. Ook naarmate de pH toenam, nam de adsorptiecapaciteit van de kool af, wat samenhangt met het karakter van de functionele groepen op het oppervlak. De adsorptiecapaciteit voor Cd (II)-ionen bleek toe te nemen met toenemende concentratie aan zuurstofhoudende functionele groepen, maar in het geval van Hg(II)-ionen bleek de adsorptiecapaciteit juist af te nemen.

De activeringstemperatuur kan ook een belangrijke rol spelen [Prakash Kumar 2006]. Tussen 600 en 750°C bleek het BET specifiek oppervlak toe te nemen met toenemende temperatuur. De auteurs verklaren dit uit een hogere diffusiesnelheid van het water in het inwendige van de kool, waardoor een uitgebreid netwerk van poriën ontstaat. Dit leidt ook tot de vorming van meer mesoporiën. Xin-hui et al. [Xin-hui 2011] wijzen op het effect van een niet homogene verhitting van het materiaal, waardoor er in de kool een temperatuurgradiënt kan optreden. Als gevolg hiervan kan de poriestructuur in de kool ook plaatsafhankelijk zijn. Hoe hoger de temperatuur (en hoe langer de activeringstijd) hoe poreuzer de kool, en hoe hoger het joodgetal. Ook Aygün et al [Aygün 2003] rapporteren een invloed van de pyrolysetemperatuur en de activeringstijd met zinkchloride op het fenol- en methyleenblauw getal (een

effect dat ook weer afhankelijk bleek van het type uitgangsmateriaal dat was gebruikt). Deze resultaten komen ook overeen met die van Prakash Kumar et al. [Prakash Kumar 2006], die ook vonden dat boven 750 °C de deeltjes volkomen uitgebrand waren. Een vergelijkbaar effect werd gevonden bij toenemende activeringstijd. De deeltjesdiameter van de actieve kool bleek ook een belangrijke factor in dit proces. Bij kleinere deeltjes was het inwendige van de kool beter toegankelijk, wat leidde tot een beter ontwikkelde poriestructuur.

Li et al [Li 2011] beschrijven een twee-staps proces, waarbij de eerste stap bestaat uit verkoling bij een temperatuur tussen 450 en 800 °C in een inerte atmosfeer. De tweede, activeringsstap vindt plaats bij hogere temperaturen met reagentia als CO<sub>2</sub>, stoom of lucht. Aangezien CO<sub>2</sub> een groter molecuul is dan H<sub>2</sub>O, diffundeert het minder gemakkelijk in de kool, bovendien is zijn reactie met kool meer endothermisch van karakter. Hierdoor is CO<sub>2</sub> minder reactief, wat er toe leidt dat een hogere temperatuur nodig is dan in het geval van activering met behulp van stoom.

Kaghazchi en Shamsijazeyi [Kaghazchi 2011] beschrijven een activering met behulp van salpeterzuur. Voordelen van dit proces zouden de lage proces temperatuur en de relatief lage kosten van chemicaliën zijn. Het proces blijkt echter te leiden tot een lagere porositeit, een lager BET-oppervlak en joodgetal, en dus een kleiner gehalte aan microporiën. Toch bleek de totale adsorptiecapaciteit voor kwik(II) toegenomen te zijn. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door een andere samenstelling van de functionele groepen op het oppervlak.

Deng et al. [Deng 2009] gebruikten magnetrongolven voor de activering, en vonden dat er een optimum activeringstijd bestond. Eerst namen het jood- en methyleenblauwgetal toe met toenemende reactietijd, maar boven een bepaalde tijd namen ze weer af. Waarschijnlijk hangt dit effect samen met het toenemen van de porositeit bij langere activeringstijd, totdat boven een bepaalde tijd het gehalte aan meso- en macroporiën gaat toenemen ten koste van de, meestal effectievere, microporiën.

Ook Aygün, Zhang en Demiral et al. [Aygün 2003, Demiral 2011, Zhang 2007] vonden dat er een optimale activeringstemperatuur en -tijd bestaan, waarboven het totale porievolume (en vooral het gehalte aan microporiën) afneemt. Dit wordt verklaard uit de vorming van macroporiën, die ook blijkt uit een afname van het BET-oppervlak. Het gedrag van de actieve kool wordt grotendeels bepaald door de aanwezigheid van atomen zoals zuurstof, stikstof, fosfor, waterstof, chloor en zwavel. Deze bevinden zich op de hoeken van de granietachtige lagen en vormen daar functionele groepen zoals carboxylzuur, melkzuur, fenolen, carbonylgroepen, aldehyden, ethers, amines, nitroverbindingen en fosfaten, die zuur, basisch of neutraal van karakter kunnen zijn. Carbonyl, carboxyl, fenol-hydroxyl en melkzuurgroepen reageren over het algemeen zuur, terwijl pyhreen, chromeen, quinon en de p-electronen van het grafiet basisch zijn. Afhankelijk van de toegepaste activeringsmethode vindt gedeeltelijke oxidatie plaats en ontstaat een variëteit aan functionele groepen op het oppervlak. Sommige groepen blijken erg gevoelig voor de temperatuur, terwijl andere daar onafhankelijk van zijn. De temperatuurgevoelige zuurgroepen ontleiden bij hogere temperaturen, waardoor activering bij een relatief hoge temperatuur leidt tot een lagere zuurgraad. Als gevolg hiervan, zijn de meeste actieve kooltypen die via fysische methoden zijn geproduceerd basisch van karakter.

## **I.4 Invloed van reactivatieprocessen**

### ***I.4.1 Verschillende reactivatieprocessen***

Actieve kool wordt in veel processen toegepast omdat een scala aan stoffen, die men bijvoorbeeld uit water wil verwijderen, zo goed door het kooloppervlak worden geadsorbeerd. Dit houdt automatisch ook in, dat het kooloppervlak op den duur verzadigd raakt en dat de kool dus gereactiveerd moet worden. Om vast te stellen wanneer de kool aan reactivatie toe is, kunnen adsorptie-isothermen eigenlijk niet direct worden gebruikt. Deze gaan namelijk uit van een evenwichtssituatie, en hiervan is bij een zuiveringsproces geen sprake [Namane 2006]. In de praktijk kan door substitutie van de adsorptie-isotherm in een massatransportmodel de verandering in belading van de kool in een filter worden doorgerekend, wat weer kan worden gebruikt om met het massatransportmodel en gegevens over het filter een doorbraak te simuleren. Dit levert een in de praktijk bruikbare methode op. Ghorai en Pant [Ghorai, 2005] gebruiken een experimenteel bepaalde snelheidsconstante en de bedcapaciteit om effluent profielen kwantitatief te beschrijven.



Voor de reactivatie van actieve kool zijn diverse processen ontworpen. Een van de manieren om een deel van de belading van actieve kool weg te nemen, is terugspoelen: het omkeren van de stroomrichting door het filter. Dit kan een groot effect hebben op verschillende fracties van de kool, bijvoorbeeld doordat relatief kleine deeltjes verloren gaan [Clements 2004]. Hierdoor kunnen de dichtheid en het joodgetal beïnvloed worden.

Volgens Li et al. [Li 2011] kan een thermische behandeling heel effectief zijn om de belading van de kool te verwijderen. Lambert et al. [Lambert 2002] beschrijven een reactivatieproces waarbij de kooldeeltjes aan toenemende temperaturen en een steeds meer oxiderende atmosfeer worden blootgesteld. Het reactivatieproces kan worden onderverdeeld in vier opeenvolgende stappen:

1. het drogen van de kool bij temperaturen tot 200 °C
2. verdamping van vluchtige of instabiele organische verbindingen bij temperaturen tot 500 °C
3. pyrolyse en gedeeltelijke verdamping van organische verbindingen in de poreuze structuur van de actieve kool (Granular Activated Carbon, GAC) bij temperaturen tussen 500 en 700 °C
4. reactivering van de GAC porositeit en adsorptie-eigenschappen bij temperaturen tussen 700 en 900 °C.

Indien het reactivatieproces niet goed verloopt, de poriën niet goed worden hersteld of geadsorbeerd materiaal onvolledig wordt verwijderd, leidt dit tot een lagere adsorptiecapaciteit, een afname in de levensduur van het GAC, een hogere reactivatiefrequentie, en dus hogere kosten voor het adsorptieproces als geheel. Het gebeurt echter wel, dat tegelijk met het geadsorbeerde materiaal een deel van het koolstofskelet van de kool gedeeltelijk wordt vergast ('over-burned'). In welke mate dat gebeurt, hangt ondermeer af van:

- de kristalliniteit en structuur van de kool
- de concentratie aan actieve plaatsen op het kooloppervlak
- de diffusie van gassen als CO<sub>2</sub> en stoom naar deze actieve plaatsen
- de temperatuur
- de aanwezigheid van anorganische verbindingen op het kooloppervlak.

#### ***1.4.2 Effect van metalen op de reactivatie***

Kool neemt gedurende een cyclus ongeveer 5 wt % organisch materiaal op, voordat hij gereactiveerd moet worden [Lambert 2002]. In dezelfde periode kan de kool 5-15% aan anorganisch materiaal adsorberen. Calcium is het meest gevonden metaal in gebruikte kool [Lambert 2002, Mazyvk 2005]. Dit kan worden verklaard uit het feit dat er (a) veel calcium voorkomt in natuurlijk water, (b) wordt gebruikt bij een voorbehandeling van water en (c) het feit dat calcium complexen kan vormen met organische moleculen en het kooloppervlak. Daarnaast worden ook aluminium, ijzer en mangaan aangetroffen.

Metalen blijken een grote rol te spelen in het reactivatieproces. Zij beïnvloeden de verdamping van het koolstofskelet, zorgen voor grotere poriën en afname van de sterkte van de kool. Afhankelijk van hun vermogen om complexen te vormen met het kooloppervlak, katalyseren deze metalen oppervlaktereacties, waarbij het aantal actieve plaatsen en de toevoer van zuurstofatomen naar het kooloppervlak toenemen. Op die manier neemt de activiteit van het oppervlak toe met toenemende metaalgehalten, tot een bepaalde maximumconcentratie, waarboven er geen effect meer waarneembaar is. Als gevolg hiervan, kan bij veel koolmonsters geen relatie (meer) gelegd worden tussen de activiteit en het metaalgehalte.

Alkali- en aardalkalimetalen, metalen uit de overgangsgroep en uit de platinagroep zijn het meest actief als katalysator voor zuurstofoverdracht. Calcium vormt de belangrijkste vertegenwoordiger van deze metalen. Het vormt gemakkelijk complexen met het kooloppervlak en is in relatief hoge concentraties aanwezig. CaCO<sub>3</sub> en CaO zijn stabiele maar katalytische actieve tussenproducten tijdens de reactivatie van de kool. Bij temperaturen boven 800 °C (in CO<sub>2</sub> of in stoom) zorgt calcium voor de omzetting van microporiën in mesoporiën, en van mesoporiën in macroporiën. Hierdoor neemt het gehalte aan microporiën in de kool af, en daarmee ook zijn adsorptievermogen. Doordat de porositeit van de kool

toeneemt tijdens opeenvolgende reactivatieprocessen, neemt ook de verdampingssnelheid van de koolverbindingen toe. Hierdoor kunnen metalen weer dieper in de kooldeeltjes doordringen, waardoor dit effect verergerd wordt. Doordat de porositeit van de kool toeneemt bij hogere calciumgehalten, kan het calciumgetal (=maat voor het calciumgehalte) als maat voor de sterkte van de kooldeeltjes worden gebruikt.

Overgangsmetalen als ijzer, aluminium en mangaan zijn vooral katalytisch actief in hun metaalvorm. Ijzer is een efficiënte katalysator in een reducerende atmosfeer (met veel  $H_2$  of  $CO$ ). Aangezien het tijdens de reactivatie relatief snel wordt geoxideerd, neemt zijn katalytische activiteit snel af. Bovendien wordt de activiteit van het ijzer verminderd door de aanwezigheid van zwavel in de kool ( $FeS_2$  en  $FeS$  zijn beide slechte katalysatoren in het reactivatieproces). Natrium en kalium zijn daarentegen wel actieve katalysatoren, die ook katalytisch actieve tussenproducten vormen tijdens de reactivatie van de kool. Aangezien deze metalen in drinkwaterbronnen niet zoveel voorkomen, neemt hun gehalte in gebruikte kool ook minder toe dan het geval is bij calcium.

Het blijken overigens niet alleen de metaalionen te zijn, die voor de katalyse van de reactivatie verantwoordelijk zijn. De tegenionen kunnen een minstens even grote rol spelen. Ze concurreren met het kooloppervlak en de oxiderende gassen voor de metaalionen en verhinderen de vorming van metaalcomplexen met het oppervlak. Metalen in combinatie met anionen afkomstig van zwakke zuren vertonen daardoor een veel sterker katalytische effect dan in combinatie met anionen van sterke zuren. Veel anionen blijken door de stoom te ontleden of te worden gehydrolyseerd. Zodoende blijken metaalhydroxiden, -carbonaten en -nitraten effectieve katalysatoren te zijn, en sulfaten minder (tenzij ze worden gereduceerd tot sulfiden). Bovendien blijken diverse metalen elkaars werking ook te kunnen beïnvloeden (in zowel gunstige als ongunstige zin). Hoewel ijzer op zich geen effectieve katalysator is voor de verdamping van koolstofverbindingen in de kool, versnelt het wel de omzetting van andere metalen in katalytisch actieve verbindingen. Inactieve zouten, als  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2Cl$  en  $Ca(OH)_2$  kunnen tijdens het reactivatieproces ook geactiveerd worden.

Overigens kunnen dergelijke anorganische verbindingen of organische metaalzouten de adsorptie van andere moleculen ook verhinderen, doordat ze actieve plaatsen bezetten of poriën kunnen blokkeren. Zo kan het voorkomen dat het joodgetal niet veranderd lijkt na reactivatie, terwijl de porositeit in feite toch wel veranderd is. Doordat tijdens het gebruik van de kool deze verbindingen soms weer uitgewassen worden, lijkt het dan alsof het joodgetal tijdens het gebruik kan veranderen [Lambert 2002].

Ten slotte blijken metaalverbindingen op het kooloppervlak na thermische reactivatie vaak substantieel anders van karakter te zijn dan de oorspronkelijke verbindingen. Anionische verbindingen, gevormd na de dissociatie van alkalicarbonaten en hydroxiden zijn bijvoorbeeld sterke zuurstof donoren, die stabiele oxides, zoals  $Al_2O_3$  en silicaten, kunnen laten oplossen. Hierdoor kunnen inerte metalen als aluminium tijdens het gebruik van de kool in het gezuiverde water terechtkomen of de pH beïnvloeden. Malyzk et al [Mazyck 2005] beschrijven hoe  $CaO$ , dat tijdens de reactivatie in de actieve kool kan ontstaan, met water reageert tot  $Ca(OH)_2$ , wat leidt tot een hoge pH van het water na filtratie.

De negatieve effecten van reactivatie (grotere porositeit, lagere stabiliteit, uitwassen van andere metalen) kunnen worden voorkomen, door de kool voor de reactivatie met zuur te wassen, om zo het calciumgehalte te verlagen.

## **I.5 Adsorptie van verbindingen op actieve kool**

### ***I.5.1 Adsorptiemodellen***

De adsorptie van bepaalde moleculen op actieve kool kan op verschillende manieren wiskundig worden beschreven. Afhankelijk van het mechanisme dat een dominante rol speelt hierbij, is het ene of het andere model beter toepasbaar. Voorbeelden zijn [Hamdaoui 2007]:

- Freundlich
- Langmuir
- Elovich
- Temkin
- Fowler-Guggenheim

- Kiselev
- Hill-de Boer

Meestal wordt geprobeerd om adsorptieprocessen te beschrijven met behulp van Freundlich of Langmuir isothermen. Bij de Langmuir isotherm wordt ervan uitgegaan dat het adsorbens een beperkt aantal adsorptieplaatsen bevat, met allemaal dezelfde affiniteit tot de te adsorberen verbinding. De adsorptie (in een monolaag) neemt dan toe totdat een maximum wordt bereikt. De Freundlich-vergelijking is gebaseerd op een empirisch model, waarbij de constanten afhankelijk zijn van de temperatuur en het karakter van zowel het adsorbens als het te adsorberen molecuul [Cognaud 2005]. Gürsel et al. [Gürses 2006] tonen aan dat in de adsorptie-isotherm van methyleenblauw drie verschillende regio's kunnen worden onderscheiden, die drie verschillende adsorptiemechanismen weerspiegelen. In eerste instantie vindt adsorptie plaats via ionenwisseling, en vervolgens via polarisatie. Ten slotte ontstaat er elektrostatische repulsie, waardoor de adsorptie wordt tegengewerkt. Maximale adsorptie wordt bereikt als het oppervlak met een monolaag methyleenblauw is bedekt. Prakash Kumar et al. [Prakash Kumar 2006] beschrijven ook meerdere fasen in een adsorptieproces, waarbij de helling van de adsorptie-isotherm informatie geeft over de overgang van adsorptie in microporiën naar mesoporiën.

De adsorptiemodellen geven vaak een maximale adsorptie te zien. Dit maximum hangt af van de eigenschappen van de te adsorberen verbindingen en de samenstelling van het oppervlak. Zo neemt de maximale adsorptie af bij toenemende molecuulmassa of deeltjesdiameter [Cognaud 2005]. De snelheidsbepalende stap in de adsorptie is vaak de diffusie door de poriën. Adsorptie-isothermen worden ook toegepast om het fenolgetal, joodgetal, methyleenblauw getal en tanninegetal te bepalen [Martin 2002].

Ook statistische modellen worden gebruikt, om bijvoorbeeld het verband vast te stellen tussen het specifiek oppervlak en het porievolumen enerzijds, en het jood- en/of methyleenblauwgetal anderzijds [Nunes 2011]. Onder statistische modellen vallen ook de QSAR-modellen (quantitative structure activity relationship). Hierbij wordt geprobeerd door middel van statistiek een relatie te leggen tussen bepaalde kenmerken van een molecuul en de effectiviteit van de adsorptie [zie bijvoorbeeld de Ridder 2010]. In eerste instantie werden deze modellen vooral gebaseerd op vanderWaals-interacties, maar ook eigenschappen als hydrofobiciteit (verdeling over octanol/water), elektrostatische aantrekking of afstoting, de mogelijkheid waterstofbruggen te vormen spelen een rol.

### ***1.5.2 Adsorptie in praktijksituaties***

Belangrijke parameters in het adsorptiegedrag zijn natuurlijk het beschikbare oppervlak en de chemische samenstelling van dat oppervlak. Volgens Guo et al. [Guo 2008] is een goede karakterisering van de porievorm en -grootteverdeling erg belangrijk om de adsorptie van opgelost organisch materiaal te kunnen voorspellen. De auteurs beschrijven dat gleufvormige poriën vaak beter toegankelijk zijn dan ellipsoidale poriën. Dit hangt natuurlijk ook sterk af van de vorm van de te adsorberen moleculen: met name vlakke moleculen kunnen relatief eenvoudig doordringen in gleufvormige poriën. De aanwezigheid van poriën vergroot het oppervlak, en vanuit die optiek is het wenselijk veel microporiën in het materiaal te hebben. Daar staat echter tegenover, dat het van de grootte van de te adsorberen moleculen afhangt, of ze in deze poriën kunnen doordringen. Als poriën voor een molecuul wel toegankelijk zijn, zal het ook van de functionele groepen en bijvoorbeeld de elektrische lading van het oppervlak afhangen, of het molecuul daadwerkelijk geadsorbeerd kan worden [Newcombe 2002a]. Hierbij speelt eveneens de structuur van het molecuul een grote rol, die bijvoorbeeld weer af kan hangen van de pH. De pH heeft een groot effect op de adsorptie van organische materiaal op actieve kool [Li 2002]. Cougnaud et al. [Cognaud 2004] beschrijven de fysische en chemische parameters die de adsorptie van drie pesticiden op actieve kool beïnvloeden.

In het onderzoek van Baudu et al. [Baudu 2001] bleek het aantal adsorptieplaatsen (en daarmee de maximale hoeveelheid materiaal die geadsorbeerd kan worden) niet alleen af te hangen van het specifiek oppervlak, maar ook toe te nemen naarmate het oppervlak meer zure groepen bevatte en minder basische. Het aantal basische groepen neemt toe met toenemend calciumgehalte van de kool. Het aantal

zure groepen op het oppervlak is ondermeer afhankelijk van de activeringsmethode (of daar bijvoorbeeld fosforzuur bij gebruikt is). Bij polaire verbindingen als fenol speelt het aantal polaire oppervlaktegroepen een cruciale rol. Actieve kool die was geactiveerd zonder gebruik van  $H_2SO_4$  bleek weinig fenol te kunnen adsorberen [Martin 2002]. Daarnaast speelden ook de activeringstemperatuur en -tijd een grote rol (zie paragraaf 0), door hun invloed op de poriegrootte en de oppervlaktesamenstelling. Ion-ion of ion-polaire bindingen kunnen erg belangrijk zijn. Het karakter van het oppervlak kan ook worden beschreven met behulp van de  $\zeta$ -potentiaal, maar het effect hiervan is moeilijk te interpreteren [Baudu 2001].

De interactie tussen een molecuul en het oppervlak kan ook door "externe" factoren sterk beïnvloed worden. Zo kunnen relatief grote moleculen, zoals NOM, de toegang tot poriën blokkeren, waardoor het te adsorberen materiaal het oppervlak niet meer bereiken kan. Volgens Quinlivan et al [Quinlivan 2005] moet een effectieve actieve kool microporiën bevatten met een grootte van ongeveer twee keer de kinetische diameter van het te adsorberen materiaal, om porieblokkering door NOM te voorkomen. Een andere factor is bijvoorbeeld de aanwezigheid van elektrolyten (zouten), die de oppervlaktelading beïnvloeden, en daarmee een grote invloed op het adsorptiegedrag kunnen uitoefenen. Het effect van bijvoorbeeld Ca(II) op de adsorptie van opgelost organisch materiaal wordt beschreven door Li et al. [Li 2002]. In dat geval blijkt het vooral de interactie tussen organisch materiaal en het  $Ca^{2+}$  te zijn dat van invloed is, en niet zozeer de interactie tussen het calcium en het oppervlak van de kool. Dat laatste kan wel helpen om bijvoorbeeld de oppervlaktelading van de kool te verminderen, waardoor negatief geladen moleculen gemakkelijker geadsorbeerd kunnen worden. Het type metaalion blijkt ook hier een grote rol te kunnen spelen: het effect van magnesium is kleiner dan dat van calcium, en natrium heeft een nog kleiner effect.

Indien er meerdere typen moleculen aanwezig zijn die zouden kunnen adsorberen, treedt er vaak concurrentie op tussen deze verschillende moleculen [Yu 2007]. Newcombe et al. [Newcombe 2002a, b en c] beschrijven deze concurrentie tussen bijvoorbeeld methyleenblauw en verbindingen met een vergelijkbare structuur en afmeting. De concurrentie is het minst bij kool met een brede poriegrootteverdeling. Hoog moleculair NOM blijkt vooral de adsorptie in mesoporiën te beïnvloeden, terwijl laag moleculair NOM een groter effect heeft op adsorptie in microporiën, zoals ook te verwachten was. In sommige voorbeelden blijkt de samenstelling van het oppervlak van minder belang dan de toegankelijkheid van de poriën. Relatief grote NOM moleculen kunnen vaak alleen de relatief grote poriën aan het oppervlak van de actieve kool bereiken, waardoor de dieper gelegen microporiën hierbij geen rol spelen. Bij andere voorbeelden speelt de chemische samenstelling van het oppervlak ook een belangrijke rol in het adsorptieproces. Newcombe et al. hebben hierbij vooral gekeken naar het zuurstofgehalte van het oppervlak, dat een maat is voor bv. zuurgroepen en dergelijke.

Naast concurrentie-effecten is het ook mogelijk dat andere verbindingen de toegang tot poriën blokkeren. Voorbeelden hiervan zijn blokkering door anorganische verbindingen [Lambert 2002] en door NOM [Li 2002, Guo 2007, Newcombe 2002b en c, Yu 2007]. Dit effect komt bij de relatief grote mesoporiën uiteraard minder voor dan bij de kleinere microporiën.

In het algemeen kan men stellen, dat relatief kleine moleculen sneller in poriën diffunderen, en daardoor sneller geadsorbeerd kunnen worden dan grotere moleculen [Newcombe 2002a]. Aangezien adsorptie een actief proces is, kunnen deze moleculen ook weer relatief snel desorberen van een oppervlak. Grotere moleculen hebben meer moeite het oppervlak te bereiken, maar worden minder reversibel gebonden. Als gevolg hiervan, worden in het begin van het proces vooral kleinere moleculen geadsorbeerd, die na verloop van tijd vervangen worden door grotere [Newcombe 2002b]. Dit is te zien aan het vrijkomen van relatief grote hoeveelheden kleine moleculen: de kool 'slaat door'. Dergelijke processen zijn ook beschreven door Shi et al [Shi 2003], bij hun onderzoek naar het effect van NOM op de adsorptie van MTBE op GAC.

## **I.6 Conclusies van het literatuuronderzoek**

Adsorptie door actieve kool is een proces waarbij een groot aantal factoren een rol speelt. Deze factoren zijn niet rechtstreeks te relateren aan een of enkele parameters van de actieve kool. Uiteraard worden de eigenschappen van actieve kool wel op een of andere manier weergegeven door deze parameters.

De eigenschappen zijn afhankelijk van het uitgangsmateriaal, de activeringsmethode en eventueel het regeneratieproces dat de kool heeft ondergaan. Parameters aan de hand waarvan de kool rechtstreeks gekarakteriseerd kan worden zijn o.a. de deeltjesgrootte, het specifiek oppervlak, het porievolume, de poriegrootte en de poriegrootteverdeling, en de samenstelling en concentratie van de functionele groepen op het kooloppervlak. Het gedrag van de kool in de praktijk wordt echter bepaald door een combinatie van allerlei factoren, waardoor deze fysische en chemische parameters niet direct te relateren aan dat gedrag. Daarom worden vaak indicatorparameters gemeten, zoals het jood-, fenol-, methyleenblauw- en tanninegetal. Op grond van de molecuulgrootte van de indicatorstof vertonen de indicatorparameters een rechtstreeks verband met bijvoorbeeld de poriegrootteverdeling en het porievolume, maar niet uitsluitend, want (bijvoorbeeld) ook de oppervlaktesamenstelling speelt een rol in de adsorptie van de indicatorstoffen. Verder is de oppervlaktesamenstelling niet alleen afhankelijk van de aard en concentratie aan functionele groepen, maar ook van omgevingsfactoren als de pH en de aanwezigheid van elektrolyten, die op hun beurt de lading van het oppervlak mede bepalen. Bovendien geven deze indicatorparameters in feite nauwelijks informatie over de mate van adsorptie van bijvoorbeeld organische microverontreinigingen in de praktijk. Uit de waarde van een indicatorparameter kan namelijk de invloed van de omgeving, zoals concurrentie door andere organische verbindingen, porieblokkering, of adsorptie van metaalionen op het oppervlak, niet worden afgeleid. Bovendien spelen ook kinetische effecten een rol (zoals de relatief snelle adsorptie maar ook desorptie van kleine moleculen). Het is daarom noodzakelijk de nodige voorzichtigheid te betrachten bij het interpreteren van de bepaalde waarden van (indicator)parameters. Het is niet mogelijk om één of enkele specifieke parameters aan te geven, aan de hand waarvan kan worden vastgesteld hoe actieve kool in een bepaald geval zal functioneren. Wel kunnen deze parameters bij onderlinge vergelijking van kool (bijvoorbeeld voor en na regeneratie, nieuw versus beladen) interessante informatie geven

## I.7 In literatuur gebruikte rekenmodellen

### Berekening van het specifiek oppervlak volgens de BET-theorie

De BET-theorie berust in feite een uitbreiding van de Langmuir theorie (die is gebaseerd op de adsorptie van een monolaag op een oppervlak) naar een meerlaagse adsorptie, onder de volgende aannames:

- Fysische adsorptie van gasmoleculen op een vast oppervlak vindt plaats in een oneindig aantal moleculaire lagen
- Er is geen interactie tussen elke geadsorbeerde laag
- De Langmuir theorie kan op elke laag worden toegepast.

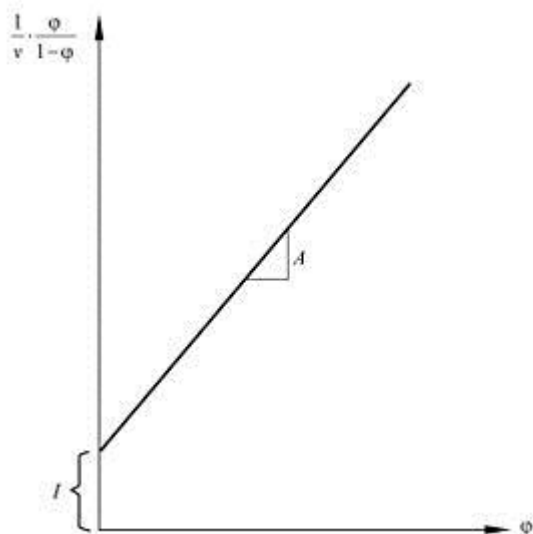
Hieruit komt de volgende vergelijking ("BET-vergelijking") voort:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{I.1})$$

Hierin is  $P$  de evenwichtsdruk en  $P_0$  de verzadigingsdruk van geadsorbeerde moleculen bij de adsorptietemperatuur,  $v$  de hoeveelheid geadsorbeerd gas,  $v_m$  de hoeveelheid geadsorbeerd gas in een monolaag, en  $c$  de BET-constante, die wordt berekend met behulp van vergelijking 2.

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{I.2})$$

In deze vergelijking is  $E_1$  de adsorptie-energie voor de eerste laag,  $E_L$  de adsorptie-energie voor de tweede en volgende lagen, en die is weer gelijk aan de condensatie-energie.



Vergelijking (1) is een adsorptie-isotherm, die met experimentele resultaten als een rechte kan worden weergegeven met  $1 / v[(P_0 / P) - 1]$  op de y-as en  $\phi = P / P_0$  op de x-as: de zogenaamde "BET plot". Deze lineaire relatie geldt alleen in het gebied van  $0,05 < P < 0,35$  Pa. De waarde van de helling A en de verticale as-afsnede I van deze rechte worden gebruikt om de hoeveelheid gas geadsorbeerd in een monolaag ( $v_m$ ) en de BET-constante c te berekenen, met behulp van vergelijkingen 3 en 4:

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad (I.3)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (I.4)$$

Deze BET-methode wordt veel gebruikt om het specifiek oppervlak van vaste stoffen te bepalen aan de hand van de fysische adsorptie van gasmoleculen. Het totale oppervlak  $S_{\text{totaal}}$  en het specifiek oppervlak S kunnen worden bepaald aan de hand van vergelijkingen 5 en 6.

$$S_{\text{BET, total}} = \frac{(v_m N s)}{V} \quad (I.5)$$

Hierin wordt  $v_m$  uitgedrukt in dezelfde volume-eenheden als het molair volume van het gebruikte gas.

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{a} \quad (I.6)$$

N is het getal van Avogadro, s de doorsnede van het geadsorbeerde molecuul, V het molaire volume van het geadsorbeerde gas, en a de massa van het gas (in g).

Het is niet noodzakelijk dat bij een meerlaagse adsorptie eerst een volledige monolaag gevormd wordt voordat de tweede laag daar bovenop geadsorbeerd kan worden. Er worden vaak nog enkele aannames gemaakt, die boven nog niet meegenomen waren:

1. Adsorptie vindt alleen plaats op goed gedefinieerde plaatsen op het oppervlak (een plaats voor elk geadsorbeerd molecuul)
2. Er wordt aangenomen dat elk geadsorbeerd molecuul slechts als één adsorptieplaats voor een molecuul uit de volgende laag kan fungeren
3. Het bovenste geadsorbeerde molecuul is in evenwicht met de gasfase (dat wil zeggen: adsorptie en desorptie zijn in evenwicht)
4. Desorptie is een kinetisch begrensde proces (de adsorptie-energie moet worden toegevoegd om desorptie te bewerkstelligen): in dezelfde moleculaire laag is de adsorptie-energie gelijk, voor de eerste laag is het  $E_1$ , de volgende lagen worden gelijk beschouwd (vergelijkbaar met een vloeistof, waardoor de adsorptie-energie gelijk is aan de condensatie-energie)
5. Bij de verzadigingsdruk is het aantal geadsorbeerde lagen oneindig (vergelijkbaar met een monster omringd door een vloeistof).

Uitgaande van een bepaalde hoeveelheid vaste stof in een gecontroleerde atmosfeer, met  $\theta_i$  de fractie van het oppervlak die is bedekt met  $i$  opeenvolgende lagen moleculen. De adsorptiesnelheid voor de vorming van laag  $i$  (dus de adsorptie op laag  $(i-1)$ ) is  $R_{ads, i-1}$ , en deze is evenredig met  $\theta_{i-1}$  en de druk  $P$ . De desorptiesnelheid  $R_{des, i}$  in laag  $i$  is evenredig met  $\theta_i$ . Hieruit is dan af te leiden dat

$$R_{ads, i-1} = k_i * P * \theta_{i-1} \quad (I.7)$$

$$R_{des, i} = k_{-i} * \theta_i \quad (I.8)$$

In formules 7 en 8 is  $k_i$  de snelheidsconstante voor de adsorptie op laag  $(i-1)$  en  $k_{-i}$  de snelheidsconstante voor desorptie van laag  $i$ . Deze constanten worden als onafhankelijk van het oppervlak beschouwd, maar zijn wel temperatuurafhankelijk. In combinatie met de wet van Arrhenius voor desorptie, volgt hieruit formule 9:

$$k_i = \exp(-E_i / RT) \quad (I.9)$$

Hierin is  $E_i$  de adsorptie-energie, die gelijk is aan  $E_1$  op het oppervlak en aan  $E_L$  in alle andere gevallen.

Voor actieve kool wordt vaak een doorsnede  $s = 0,16 \text{ nm}^2$  gevonden voor de adsorptie van stikstof bij de temperatuur van vloeibare stikstof. Voor actieve kool worden vaak specifieke oppervlakten in de grootteorde van  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  gevonden.

#### Dubinin- Radushkevich vergelijking

De Dubinin-Radushkevich (DR) vergelijking wordt vaak gebruikt om adsorptie-isothermen in microporiën uit te drukken. De formule is:

$$W / W_0 = \exp[-(A / \beta E_0)^2] \quad (I.10)$$

In formule 10 zijn  $W$  en  $W_0$  respectievelijk de geadsorbeerde hoeveelheid bij een relatieve druk  $P/P_0$  en de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal bij verzadiging.  $E_0$  is de adsorptie-energie, en  $A$  is de adsorptie potentiaal van Polanyi, gedefinieerd volgens:

$$A = RT \ln(P_0 / P) \quad (I.11)$$

In formule 11 is  $\beta$  de affiniteitscoëfficiënt, gerelateerd aan de interactie tussen het oppervlak en de geadsorbeerde verbinding.

## Density functional theory

De zogenaamde "Density functional theory" (DFT) is een quantumchemische methode, die wordt gebruikt om de elektronische structuur (in principe de grondtoestand) van atomen en moleculen in de gecondenseerde fase te modelleren. De eigenschappen van deze stoffen worden beschreven aan de hand van de ruimtelijke electronendichtheid.

De resultaten van DFT-berekeningen voor vaste stoffen komen vrij goed overeen met experimentele gegevens. De theorie wordt ook toegepast voor de beschrijving van intermoleculaire interacties, zoals vanderWaals interacties.

DFT is gebaseerd op de Hohenberg-Kohn theorie, voor systemen met meerdere elektronen.

## Barret-Joyner-Halenda (BJH) berekeningen

In het BJH-model wordt de hoeveelheid gadsorbeerd of gedesorbeerd materiaal beschouwd als de som van adsorptie/desorptie in open poriën en verdamping/condensatie in de poriën (de overgang tussen volledig gevulde poriën en een geadsorbeerde laag op het porieoppervlak). Er wordt hierbij aangenomen dat de kleinste poriën volledig gevuld zijn, terwijl grotere poriën een geadsorbeerde, vloeibare, laag bevatten.

Het BJH-model wordt gebruikt voor de berekening van mesoporiën, gebaseerd op de adsorptie van stikstof, volgens vergelijking 12:

$$v_{\text{ads}}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i (r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i (r_i > r_c(x_k)) \quad (\text{I.12})$$

In deze formule is  $V_{\text{ads}}(x_k)$  het volume van de (vloeibare) geadsorbeerde verbinding ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) bij relatieve druk  $x_k$  (berekend uit de adsorptie (uitgedrukt in  $\text{cm}^3/\text{g}$  STP bij  $v_{\text{ads}}(x) = 0,0015468 a(x)$ ).  $V$  is het porievolume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $S$  het oppervlak ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) en  $t$  de dikte van de geadsorbeerde laag.

Op basis van deze formule kunnen twee gebieden worden onderscheiden: een waarin, afhankelijk van de relatieve druk, zich een vloeistof bevindt in alle poriën kleiner dan een bepaalde afmeting, en een waarin zich een geadsorbeerde laag bevindt in grotere poriën.

De diameter van een porie is de som van de diameter van de meniscus + twee keer de dikte van de geadsorbeerde laag. Die dikte hangt niet alleen af van de relatieve druk, maar ook van de straal van de meniscus.

Voor een porie met straal  $r$  (of diameter  $d$  voor gleufvormige poriën), kunnen het porieoppervlak en -volume als volgt worden berekend:

$$\text{Voor bolvormige poriën:} \quad \Delta V = d\Delta S / 6 \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Voor cilindrische poriën:} \quad \Delta V = d\Delta S / 4 \quad (\text{I.14})$$

$$\text{Voor gleufvormige poriën:} \quad \Delta V = d\Delta S / 2 \quad (\text{I.15})$$

Voor adsorptie- en desorptie-isothermen is de berekening in principe hetzelfde: er wordt altijd begonnen op het punt waar alle poriën volledig gevuld zijn en het systeem dus oververzadigd is, waarna de druk wordt verlaagd.





## II Statistische methoden

### II.1 Hypothesetest vergelijking van datasets

Voor een statistisch onderbouwde vergelijking van de Round Robin-test worden zogenaamde t-testen toegepast. Een t-test is een statistische test voor een hypothese waarbij een zogenaamde test-statistiek voldoet aan een (Student) t-verdeling als aan de nulhypothese wordt voldaan. In feite is de Student t-verdeling een normaalverdeling die geschaald is naar een eindige hoeveelheid meetpunten, waarbij de schaling geschat is aan de hand van de data. Twee varianten van de t-testen, dat wil zeggen de Student t-test en de Welch t-test, zijn toegepast om een statistisch onderbouwde vergelijking van de Round Robin-test te maken. Een beschrijving van de testen, inclusief de bijbehorende nulhypothese, zijn weergegeven in Tabel II-2.

Tabel II-2: Student t-test en Welch test met nulhypothese en hun interpretatie.

Test	Beschrijving	Type	Nulhypothese
Student t-test	Test om nul-hypothese te testen, waarbij aangenomen wordt dat er de kansdichtheid een normale verdeling heeft voor oneindig aantal trekkingen (metingen). Bij een beperkt aantal metingen wordt de normaalverdeling geschaald naar een Student-t verdeling.	Tweezijdig bemonsterde t-test onder aanname van gelijke spreiding (variantie).	Gemiddelde waarde van alle trekkingen (metingen) is hetzelfde voor beide reeksen.  Nulhypothese wordt verworpen op basis van de verkregen p-waarde*.
Welch's t-test	Test om nul-hypothese te testen, waarbij aangenomen wordt er een Student-t verdeling is, maar met het verschil dat er een geschatte variantie van de trekkingen wordt bepaald.	Tweezijdig bemonsterde t-test onder aanname van (mogelijk) ongelijke spreiding	Gemiddelde waarde van alle trekkingen (metingen) is hetzelfde voor beide reeksen, waarbij in acht wordt genomen dat de spreiding van een reeks kan verschillen van de andere reeks.  Nulhypothese wordt verworpen op basis van de verkregen p-waarde*.

\* p-waarde is de kans dat een test-statistiek een waarde aanneemt die minstens zo groot is als wat geobserveerd is, aangenomen dat de nulhypothese waar is. Met andere woorden, als onder een bepaalde test de p-waarde (bijv.) kleiner dan 0,05 is, dan wordt de nulhypothese verworpen indien een significantiegrens van 5% is gesteld.

### II.2 Correlatietesten

Verschillende correlatietesten zijn mogelijk, de meest bekende is de Pearson-correlatietest. Deze test is met name gevoelig voor lineaire afhankelijkheden, voor niet-lineaire afhankelijkheden zijn bijvoorbeeld de Spearman- of de Kendall-rangtesten geschikter. Al deze testen zijn bedoeld voor monotone (bijvoorbeeld exponentiële) toename of afname van een variabele ten opzichte van de andere variabele. Voor niet-monotone (bijvoorbeeld periodieke) afhankelijkheden tussen variabelen is de interpretatie van de correlatiecoëfficiënten niet meer eenduidig.

De Pearson-correlatietest, die ook in dit onderzoek is gebruikt, is gedefinieerd met de correlatiecoëfficiënt:

$$\rho_{X,Y} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}$$

Waarbij  $\text{cov}(X,Y)$  de covariantie aanduidt tussen  $X$  en  $Y$  en  $\sigma_X$  de standaarddeviatie over  $X$ . De mate van correlatie is voor lineaire trends begrensd tussen -1 en 1:  $-1 \leq \rho_{X,Y} \leq 1$ , waarbij voor een hoge lineaire correlatie, de absolute waarde van  $\rho$  dichter bij waarde 1 kruipt. Indien  $X$  uit meerdere variabelen bestaat, dan zijn de coëfficiënten in  $\rho_{X,Y}$  als vector gepresenteerd. Als  $Y$  ook uit meerdere variabelen bestaat, wordt een correlatiematrix verkregen.

### II.3 Lineaire regressietesten

(Eventuele) lineaire afhankelijkheden kunnen nog verder worden getoetst met lineaire regressiemethoden. De volgende lineaire afhankelijkheid tussen  $X$  (de regressor) en  $Y$  (de observatie) wordt dan aangenomen:

$$y = \theta X \tag{1}$$

Met de gewone kleinste kwadraten-methode (ordinary least-squares) wordt de helling en de as-afsnede (vervat in de parametervector  $\theta$ ) geschat uit de observaties  $y$  met:

$$\theta = (X^T X)^{-1} X^T y \tag{2}$$

De geschatte waarde van  $\theta$  wordt aangeduid met een circonflexe ( $\hat{\theta}$ ). Voor de volgende definities zijn nog enkele notaties van belang:  $\bar{y}$  als het gemiddelde van  $y$ ;  $n$  het aantal observaties van  $y$  en  $p$  het aantal parameterwaarden in de vector  $\theta$ , RSS (regression sum of squares) en TSS (total sum of squares). Een lage waarde voor de RSS betekent dus of een goede benadering van het regressiemodel met de meetuitkomsten, of een klein aantal metingen  $n$ , of beide.

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad \hat{y}_i = \hat{\theta} x_i \tag{3}$$

$$TSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2.$$

In hoeverre observaties afwijken ten opzichte van een lineaire regressie wordt doorgaans aangeduid met de determinatiecoëfficiënt  $R^2$ :

$$R^2 = 1 - \frac{RSS}{TSS} \tag{4}$$

Merk op dat de Pearson-correlatiecoëfficiënt ( $\rho$ ) ruwweg gelijk is aan de wortel van  $R^2$ . Omdat de determinatiecoëfficiënt, en dus ook de correlatiecoëfficiënt niet afhankelijk is van  $n$ , is de waarde van  $R^2$  of  $\rho$  vaak hoog bij een (relatief) klein aantal metingen over een groot bereik ( $TSS$  is dan hoog). Dit effect is sterker bij een klein aantal metingen, dan bij een groot aantal metingen (cf. een lineaire regressie door 2 punten levert  $RSS=0$ ).

Een andere maat, die beter rekening houdt met hoe goed een lineair regressiemodel de werkelijkheid benadert, is de  $F$ -waarde. De  $F$ -waarde, of ook wel Fisher-statistiek, is gedefinieerd als de ratio tussen de PSS (*predicted sum of squares*) en RSS (vgl. (3)):

$$F = \frac{PSS/p}{RSS/(n-p-1)}, \quad PSS = \sum_{i=1}^n (\bar{y} - \hat{y}_i)^2. \tag{5}$$

Merk op dat metingen over een groot bereik de PSS flink laten toenemen. Indien de uitkomsten van het lineaire regressiemodel ( $\hat{y}_i$ ) dichtbij de metingen ( $y_i$ ) liggen, de RSS relatief klein is. Grote waarden van  $F$  geven daarom aan dat het lineaire regressiemodel de metingen goed benadert, rekening houdend met het aantal metingen. De grens voor een goede benadering (hoge  $F$ -waarde), wordt echter subjectief vastgesteld.

