

BTO 2018.087 | Oktober 2018

BTO rapport

Doorbraakcurves voor
het vaststellen van
reactatiecriteria voor
actieve kool

BTO

Doorbraakcurves voor het vaststellen van reactivatiecriteria voor actieve kool

BTO 2018.087 | Oktober 2018

Opdrachtnummer

401798

Projectmanager

Bas Wols

Opdrachtgever

BTO - Speerpuntonderzoek

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Auteur(s)

Roberta Hofman-Caris, Martin Korevaar, Wolter Siegers, Dirk Vries, Bas Wols

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.
Een jaar na publicatie is het openbaar.

Jaar van publicatie
2018

Meer informatie

dr. ir. C.H.M. Hofman-Caris
T 0653198167
E roberta.hofman-caris@kwrwater.nl

Keywords

Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



BTO 2018.087 | Oktober 2018 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

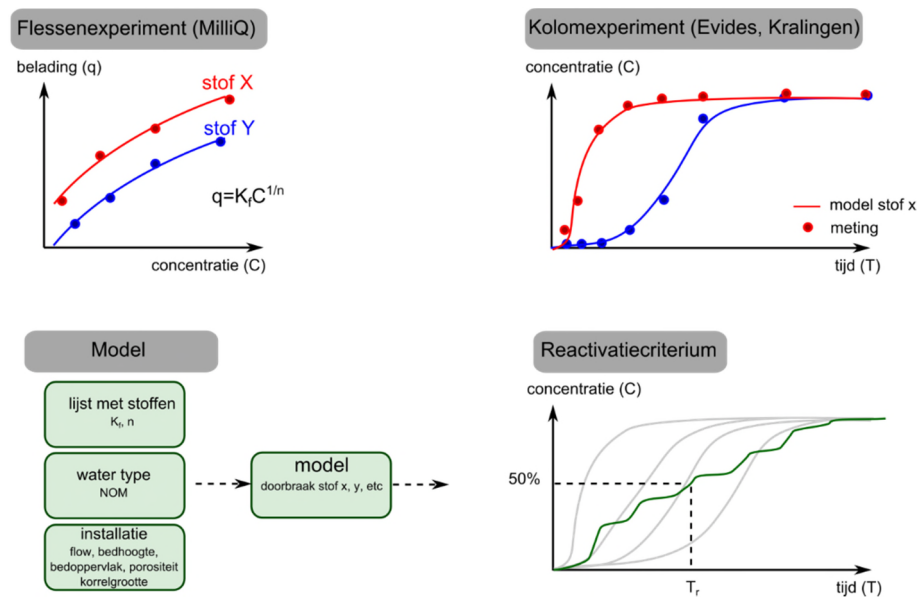
Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

BTO Managementsamenvatting

Voorspelling doorbraakcurves helpt reactivatie actieve kool optimaal plannen op waterkwaliteit en kosten

Auteurs Dr. ir. Roberta Hofman-Caris, dr. ir. Martin Korevaar, Wolter Siegers, dr. Ir. Dirk Vries, dr. ir. Bas Wols

Voor drinkwaterbedrijven is het van groot belang dat reactivatie van actieve kool op het juiste moment wordt uitgevoerd: niet te vroeg maar zeker niet te laat. In dit onderzoek is een methode ontwikkeld om reactivatie-criteria op een objectieve manier te kunnen vaststellen aan de hand van doorbraakcurves van een selectie van microverontreinigingen. Hiermee kan het drinkwaterbedrijf een onderbouwde keuze maken op welk moment de actieve kool het beste kan worden gereactiveerd.



Schematische weergave van de bepaling van het reactivatie-criterium

Belang: actieve kool op het juiste moment reactiveren.

Filtratie over actieve kool is voor veel drinkwaterbedrijven een belangrijke zuiveringsstap. Het is van groot belang dat de kool op tijd gereactiveerd wordt, om voldoende verwijdering van verontreinigingen te kunnen garanderen. Van de andere kant moet de kool niet te snel gereactiveerd worden, omdat dit een duur proces is, dat ook sterk bijdraagt aan de totale milieu-impact van het zuiveringsproces.

Daarom zijn drinkwaterbedrijven op zoek naar criteria waarop het optimale moment van reactivatie kan worden gebaseerd.

Aanpak: adsorptieparameters bepalen en doorbraakcurves modelleren

Eerst is een methode ontwikkeld om een representatieve lijst microverontreinigingen op te stellen. Van de stoffen op deze lijst zijn adsorptieparameters vastgesteld op basis van batch- en kolomexperimenten. Vervolgens zijn

deze gegevens gebruikt om een model te ontwikkelen waarmee, onafhankelijk van het systeem of het type water, doorbraakcurves kunnen worden voorspeld.

Resultaten: goede overeenkomst tussen model en metingen.

Er werd een goede overeenkomst gevonden tussen gemeten en berekende doorbraakcurves. Er was een goede overeenkomst tussen beide typen doorbraakcurves. Voor het vaststellen van het reactivatie-criterium kan worden uitgegaan van de doorbraakcurve van één bepaalde component, maar er kan ook een berekende samengestelde doorbraakcurve van een combinatie van stoffen worden gebruikt. Eventueel kan hierbij een weefactor per component worden toegevoegd, bijvoorbeeld op basis van toxiciteitsgegevens. Hoe het reactivatie-criterium precies wordt gedefinieerd is aan het waterbedrijf zelf. Met behulp van dit model kan worden vastgesteld wanneer dat criterium wordt bereikt. De hier toegepaste selectie stoffen is representatief voor het gedrag van alle organische microverontreinigingen op actieve kool en met het model kan worden voorspeld wanneer een bepaalde doorbraak te verwachten is.

Implementatie: reactivatie optimaal timen voor minimale kosten en maximale waterkwaliteit

De in dit onderzoek samengestelde selectie van microverontreinigingen is representatief voor het gedrag van alle microverontreinigingen op actieve kool. Met behulp van het ontwikkelde model kunnen doorbraakcurves worden voorspeld. Hiermee kan het optimale moment voor reactivatie van de kool worden bepaald, zodat kosten kunnen worden bespaard, terwijl de waterkwaliteit gegarandeerd blijft.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Doorbraakcurves voor het vaststellen van reactivatie-criteria voor actieve kool* (BTO-2018.087).

Samenvatting

Filtratie over actieve kool is een belangrijke stap in het zuiveringsproces, maar tegelijkertijd ook een relatief dure stap. Het is belangrijk dat de kool op tijd wordt geregenereerd/gereactiveerd, zodat voldoende verwijdering van microverontreinigingen kan worden gegarandeerd. Aan de andere kant moet de kool ook niet te snel worden geregenereerd, omdat dat een erg duur proces is dat bovendien een significante bijdrage levert aan de totale milieu-impact van de drinkwaterzuivering.

In het verleden werd de regeneratiefrequentie vaak bepaald aan de hand van bepaalde modelcomponenten als atrazine, maar deze stof komt tegenwoordig vrijwel niet meer in het water voor (het gebruik ervan is verboden). Tegenwoordig wordt vaak een bepaalde vaste tijdsduur voor reactivatie gehanteerd. Door gebrek aan goede, nieuwe criteria is de reactivatiefrequentie meestal nog gebaseerd op oude criteria. Vanwege praktische redenen wordt deze tijdsduur / de reactivatiefrequentie nog steeds gehanteerd waarbij eigenlijk niet echt wordt gecontroleerd of de adsorptiecapaciteit van de kool inderdaad onvoldoende dreigt te worden. Dat betekent dat in de praktijk vaak mogelijk een langere looptijd voor een filter zou kunnen worden gehanteerd dan nu het geval is, wat een significante kostenbesparing zou kunnen opleveren. Theoretisch zou het ook zo kunnen zijn dat eigenlijk beter een kortere standtijd kan worden gehanteerd.

Als gevolg hiervan kwam de vraag op of het niet mogelijk zou zijn op basis van de doorbraak van bepaalde componenten of een set van componenten, die representatief is voor de te verwijderen organische microverontreinigingen, te bepalen wat de optimale regeneratiefrequentie voor een actieve koolfilter zou moeten zijn.

Om hier onderzoek naar te kunnen doen is eerst een methode ontwikkeld om een representatieve set componenten te kunnen selecteren. Hierbij is uitgegaan van de moleculaire structurelementen van stoffen, die betrokken zijn bij het adsorptieproces. Vervolgens is hiervan een selectie gemaakt die zoveel mogelijk de hele bandbreedte van deze specifieke structurelementen bestrijkt. Hierbij is uitgegaan van stoffen die bijvoorbeeld in bronnen voor drinkwater worden aangetroffen, of die eenvoudig met een bepaalde methode geanalyseerd kunnen worden.

Van de geselecteerde verbindingen zijn adsorptie-isothermen met actieve kool bepaald, en er zijn kolomexperimenten mee uitgevoerd. De gegevens die hiermee werden verkregen zijn gebruikt voor het opstellen van een model, waarmee doorbraakcurves kunnen worden gemodelleerd. Op die manier was het mogelijk een model te ontwikkelen dat, onafhankelijk van de installatie of het type water (samenstelling van de watermatrix), de doorbraak van deze stoffen kan voorspellen.

Er zijn verschillende manieren om een reactivatiecriterium vast te stellen. Dit kan worden gebaseerd op praktijkmetingen of op modelberekeningen, of op een combinatie van beide. Verder kan worden uitgegaan van de doorbraakcurve van een bepaalde stof, of van een gecombineerde doorbraakcurve van een verzameling stoffen. Indien wordt uitgegaan van de gecombineerde doorbraakcurve, zou overwogen kunnen worden een weging per component toe te passen, bijvoorbeeld op basis van toxiciteitsgegevens (als die beschikbaar zijn). Zo zou rekening kunnen worden

gehouden met de schadelijkheid van bepaalde componenten. Op die manier kan Verder kan worden gekozen voor een bepaald percentage doorbraak voor alle componenten, of doorbraak van een bepaald aantal componenten. Hoe het reactivatiecriterium precies moet worden vastgesteld is echter een keuze van het drinkwaterbedrijf zelf. Dit onderzoek biedt echter handvaten om bij een gemaakte keuze vast te stellen wanneer dit criterium wordt bereikt.

De auteurs willen hierbij Sander Nugteren en Jordi van Mook van Evides en Ron Jong van Vitens bedanken voor hun inhoudelijke bijdrage aan de discussies, het aanleveren van data, en de hulp bij de pilot-experimenten op locatie bij Evides.

Inhoud

1	Inleiding	5
1.1	Aanleiding	5
1.2	Doel	6
1.3	Aanpak	6
1.4	Leeswijzer	6
2	Stofselectie	7
2.1	Inleiding	7
2.2	Methode	7
2.3	Resultaten selectie	9
2.4	Opstellen selectielijst	12
2.5	Opstellen analyselijst	16
2.6	Clusteranalyse	19
2.7	Samengevat	22
3	Experimenten	23
3.1	Inleiding	23
3.2	Aanpak	23
3.3	Beschrijving experimenten	27
3.4	Resultaten	30
4	Modellering	35
4.1	Inleiding	35
4.2	Beschrijving model	35
4.3	Vergelijking van model en metingen	41
4.4	Voorspelling doorbraakcurves praktijkfilter	45
5	Reactivatiecriterium	47
5.1	Het belang van een reactivatiecriterium	47
5.2	Bepalen reactivatiecriterium	48
5.3	Voorbeeldberekening reactivatiecriterium op basis van gemeten data	50
5.4	Voorbeeldberekening reactivatiecriterium op basis van simulatiedata	51
6	Conclusies en aanbevelingen	53
6.1	Conclusies	53
6.2	Aanbevelingen	53
7	Referenties	55

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Er bestaan ruwweg twee verschillende methoden om actieve kool te produceren: 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. Vrijwel alle korrelkool voor drinkwatertoepassingen – ook de typen die in Nederland/Vlaanderen worden toegepast – wordt op deze manier bereid.

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].

Actieve kool wordt gemaakt door het ruw materiaal (bijvoorbeeld hout of kokosnootschillen) te verhitten tot 500-800 °C in afwezigheid van zuurstof (inerte atmosfeer). Vervolgens wordt de kool geactiveerd door hem verder te verhitten tot 850-1000 °C in aanwezigheid van een oxidator zoals stoom of CO₂ [1]. Hierdoor neemt de poriëgrootte toe en ontstaat er een continue poriestructuur, waardoor het volume aan microporiën en het interne oppervlak sterk toenemen. Soms wordt kool ook nog chemisch geactiveerd, door impregnatie van het ruwe materiaal met een waterig oplossing van zuur, gevolgd door pyrolyse in een inerte atmosfeer bij temperaturen tussen 350 en 600 °C.

Actieve kool heeft een grote adsorptiecapaciteit voor organische verbindingen. Filtratie over actieve kool is dan ook een effectief en veel toegepast proces om organische stoffen uit water te verwijderen, en wordt vaak toegepast in de drinkwaterzuivering. Meestal wordt hierbij gebruik gemaakt van een filterbed met granulaire actieve kool. Na verloop van tijd ontwikkelen zich hierop micro-organismen, die sommige organische verbindingen afbreken, waardoor de effectiviteit van het filtratieproces nog verder kan toenemen. Op den duur zijn echter alle adsorptieplaatsen bezet, en worden de organische stoffen niet meer goed verwijderd (doorslag van het filter) en moet de kool worden gereactiveerd. De kool moet hiervoor worden getransporteerd naar de leverancier, die de meeste geadsorbeerde stoffen door verhitting onder een bepaalde atmosfeer kan verwijderen en het kooloppervlak opnieuw kan reactiveren. Dit is echter een heel duur proces. In veel gevallen is niet goed bekend wanneer de kool het best geregenereerd kan worden. Vaak wordt voor de zekerheid de kool na een bepaalde periode gereactiveerd, om te kunnen garanderen dat dat verontreinigingen niet doorslaan.

De adsorptiecapaciteit van actieve kool is afhankelijk van diverse parameters, zoals de structuur van de te verwijderen stoffen, de oppervlaktestructuur en –samenstelling van de kool, en de watermatrix. Een bekende en veel gebruikte parameter om de effectiviteit van actieve kool te karakteriseren is het joodadditiegetal, [2-5] maar dat is onvoldoende representatief voor de effectiviteit van de verwijdering van alle organische

verontreinigingen. In het verleden werd daarom de verwijdering van bepaalde componenten, zoals atrazine, als maat genomen, maar op dit moment zijn deze criteria geen goede toetsingsparameters meer omdat deze stoffen niet of nauwelijks meer in het ruwe water voorkomen, en daardoor niet als stuurparameter kunnen dienen. Nieuwe verontreinigingen en nieuwe stoffen komen in lage concentraties voor of hebben een dermate polair karakter, dat het de vraag is of deze stoffen zijn te gebruiken als indicatoren voor de werking van de actieve kool. Het is daarom beter om een meer representatieve lijst van stoffen op te stellen, die exemplarisch zijn voor mogelijke verontreinigingen die door de actieve koolfiltratie gezuiverd moeten worden.

1.2 Doel

Het doel van dit project is om aan de hand van een representatieve set van organische microverontreinigingen doorbraak te bepalen in een actieve koolfilter, zodat het juiste moment van regeneratie gekozen kan worden. Wanneer hier duidelijke criteria voor zouden kunnen worden gevonden, zou het proces geoptimaliseerd kunnen worden, wat mogelijk de kosten aanzienlijk zou kunnen beperken, zonder de waterkwaliteit in gevaar te brengen. In elk geval kan op deze manier de waterkwaliteit gewaarborgd worden.

1.3 Aanpak

In dit project is een set van organische microverontreinigingen, de zogenaamde gidsparementen, gedefinieerd, aan de hand waarvan de kwaliteit van de kool kan worden getoetst. Hiervoor is met behulp van wiskundige modellen en structuurparameters een selectie van stoffen gemaakt, die de hele range aan voor adsorptie relevante eigenschappen beschrijft. Met behulp van experimenten en modellering is geprobeerd meer begrip te krijgen van het doorbraakmoment van deze gidsparementen, aan de hand waarvan kan worden vastgesteld wanneer de kool dus gereactiveerd zal moeten worden.

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het BTO Speerpuntonderzoek van Vitens en Evides. Daarom is bij het vaststellen van de selectie microverontreinigingen voornamelijk gekeken naar de stoffen die in de bronnen van Vitens en Evides worden aangetroffen. De experimenten zijn uitgevoerd bij productielocatie Kralingen van Evides.

1.4 Leeswijzer

De selectie van stoffen is opgeschreven in hoofdstuk 2. Met deze stoffen zijn experimenten uitgevoerd, welke beschreven zijn in hoofdstuk 3. Vervolgens zijn deze stoffen gemodelleerd (hoofdstuk 4). Aan de hand van de modelresultaten kan een reactivatiemoment gekozen worden, dit is beschreven in hoofdstuk 5. Conclusies en aanbevelingen staan in hoofdstuk 6.

N.B. Naar aanleiding van kolomonderzoek bij Evides kwamen enkele vragen op met betrekking tot de invloed van de influentconcentratie van organische microverontreinigingen (OMV's) op de verwijdering van deze OMV's door actieve kool. Deze vragen zijn in een separate opdracht (in het kader van de Evides capillaire NF/AKF pilot 2018/2019 binnen het DPWE-onderzoek: Effect van concentraties op adsorptie van OMV's op actieve kool) beantwoord aan de hand van een literatuuronderzoek, en verwoord in een memo. Het overzicht in dit memo en de conclusies zijn echter ook van belang voor het in dit rapport beschreven onderzoek. Daarom is het betreffende memo opgenomen in Bijlage IV van dit rapport.

2 Stofselectie

2.1 Inleiding

Om een regeneratiecriterium voor actieve kool te kunnen bepalen wordt de verwijdering van een set van stoffen in de tijd gevolgd. Regenereren zal nodig zijn op het moment dat een bepaald deel van deze stoffen niet meer voldoende verwijderd wordt door de kool (het is aan het waterbedrijf om vast te stellen wat als “onvoldoende verwijdering” wordt beschouwd). De set van stoffen die hiervoor wordt geselecteerd moet representatief zijn voor een breed scala aan stoffen die verwijderd moeten worden tijdens de drinkwaterproductie. Er zijn twee lijsten opgesteld:

- Een selectielijst die zo representatief mogelijk is voor de adsorptie van een breed scala aan stoffen aan actieve kool, gebaseerd op de moleculaire structuur van deze stoffen. De stoffen in deze lijst bestaan in de basis uit probleemstoffen van Evides en Vitens, aangevuld met andere stoffen om zoveel mogelijk de relevante molecuuleigenschappen van stoffen die in de waterzuivering voorkomen te bestrijken.
- Een analyselijst, die minder representatief is, maar qua analysekosten veel voordeliger is. De analyselijst bestaat gedeeltelijk uit de ‘probleemstoffen van Evides en Vitens’ en voor een deel uit op eigenschappen vergelijkbare stoffen die binnen een analysepakket geanalyseerd kunnen worden. Hierdoor vallen de kosten voor metingen veel lager uit dan bij de selectielijst.

Hieronder wordt uitgelegd hoe tot de samenstelling van beide lijsten is gekomen, en waarom deze beide lijsten zo zijn samengesteld.

2.2 Methode

In een voorgaand project, AquaPriori [6], is een database opgesteld met ongeveer 2500 organische stoffen. Deze database bevat veel drinkwaterrelevante stoffen, die aangetoond zijn in de bronnen of gemeten zijn tijdens de zuivering. Aangenomen is dat deze verzameling van 2500 stoffen alle typen stoffen die in het water aangetroffen kunnen worden wel omvat en representatief is voor de huidige situatie. In dit project is er een nieuwe lijst van stoffen opgesteld om adsorptie-experimenten op actieve kool mee uit te voeren, die wordt afgezet tegen de verzameling van 2500 stoffen om de representativiteit te bepalen.

Van de 2500 stoffen in de database is een groot aantal stofeigenschappen (descriptor) bepaald. Hiervoor is moleculaire software gebruikt (PaDel, zie AquaPriori rapport [6]): stofeigenschappen en moleculaire structuren worden hiermee wiskundig beschreven. Naast stofeigenschappen zijn ook zogenaamde vingerafdrukken (fingerprints) bepaald, die aangeven of er bepaalde substructuren (zoals aromaten, geconjugeerde dubbele bindingen, zuurgroepen enz.; zie Bijlage I voor een volledig overzicht) in het molecuul aanwezig zijn. KWR heeft op basis van ‘expert judgement’¹ bepaald welke stofeigenschappen en vingerafdrukken relevant zijn voor adsorptieprocessen, in dit geval voor op actieve kool.

¹ Roberta Hofman-Caris

De representativiteit wordt ingeschat op een aantal manieren²:

1. In welke mate vallen de waarden van iedere stofeigenschap van de uiteindelijk als representatieve lijst gekozen stoffen binnen die van de totale database (van 2500 stoffen)? Dit kan statistisch bekeken worden met behulp van een toets (bijv. Kolmogorov-Smirnov test voor twee monsters), waarbij gekeken wordt of de verdeling van de waarden van de representatieve lijst vergelijkbaar is met de verdeling van waarden van de totale database. Een andere manier is om naar de extremen te kijken: in hoeverre omvat de representatieve lijst de extremen die voorkomen in de totale database? Dit wordt vervolgens beoordeeld voor alle stofeigenschappen. Met behulp van violdiagrammen kan een visuele inschatting gemaakt worden van de verdeling van twee sets stoffen voor een stofeigenschap.
2. Hoeveel van de vingerafdrukken zijn aanwezig in de representatieve lijst ten opzichte van de totale database.

Voor het samenstellen van de selectielijst lijst zijn de volgende stappen doorlopen:

1. Starten: begin met een basislijst
2. Schrappen: verwijder stoffen uit de basislijst die wat betreft structuur en eigenschappen erg op elkaar lijken
3. Toevoegen: voeg bepaalde stoffen toe om de representativiteit te vergroten (die dus model staan voor bepaalde eigenschappen die anders te weinig vertegenwoordigd worden)

De basislijst kan een willekeurige lijst zijn. In dit onderzoek is begonnen met de “top 30” verontreinigingen van Evides en met stoffenlijsten van het KWR laboratorium die met dezelfde analysemethode geanalyseerd kunnen worden. Als een aantal van de uiteindelijk gekozen stoffen namelijk met dezelfde analysemethode geanalyseerd kan worden, kan dat een significante besparing in de kosten betekenen.

Voor het **schrappen** van stoffen wordt een afstandsmatrix gemaakt. De afstandsmatrix bepaalt voor iedere combinatie van twee stoffen in hoeverre deze van elkaar afwijken. Dit is gedaan door het verschil in waarde van de voor AKF relevante stofeigenschappen tussen twee stoffen bij elkaar op te tellen voor alle stofeigenschappen. Het bepalen van het verschil kan op diverse manieren: in dit geval is het verschil gekwadrateerd en gedeeld door de variantie van de waarden van de stofeigenschappen. Als de afstand een kleine waarde heeft, lijken twee stoffen erg op elkaar, en als die een grote waarde heeft, zijn ze erg verschillend. Van de stofparen met een kleine waarde, kan er vervolgens één stof geschrapt worden. Vanaf welke waarde het toegestaan is om te schrappen is niet hard te zeggen. In dit geval zijn stoffen geschrapt als de waarden lager dan rond de 2 liggen (de waarden van de afstandsmatrix liggen in dit onderzoek in de range van 0-15).

Voor het **toevoegen** van stoffen wordt eerst onderzocht voor welke stofeigenschappen de nu ontstane lijst niet representatief is. Vervolgens worden stoffen toegevoegd om de extremen van een bepaalde stofeigenschap (typisch stoffen met een lage of hoge waarde voor deze stofeigenschap) te vergroten. Daarnaast worden stoffen toegevoegd die vingerafdrukken hebben die nog niet in deze lijst voorkomen maar wel een effect hebben op de mogelijkheden een stof te adsorberen. Om dit zo efficiënt mogelijk te doen worden stoffen gezocht met meerdere vingerafdrukken die niet in deze lijst

² Selectiemethode van Bas Wols

voorkomen. Dit kan eventueel gecombineerd worden met de eerder genoemde extremen.

Tabel 2-1 Overzicht met stoffen relevant voor Evides en Vitens (vetgedrukte stoffen zijn voor zowel Vitens als Evides relevant)

Evides top30	Evides aanvullend op top30	Vitens
1H-Benzotriazole	Azoxystrobin	1-Butanol
2,6-Dichlorobenzamide	Bisphenol A	1H-Benzotriazole
4-Methyl-1H-benzotriazole	Bisphenol S (=4,4-sulfonyldifenol)	2,6-Dichlorobenzamide
5-Methyl-1H-benzotriazole	Clindamycin	Amidotriazoate
Amidotriazoate	DEET	Bentazon
AMPA	Diglyme	Bromacil
Bromo-chloromethane	Fenhexamid	Caffeine
Bromodichloromethane	Gabapentin	Chloridazon desphenyl
Bromoform	Lincomycin	Chloroethene
Caffeine		Cis-1,2-dichloroethylene
Chloridazon desphenyl		Cyclohexylsulfamic acid
Chloroform		Diclofenac
EDTA		Diethylphthalate
Glufosinate-ammonium		Dikegulac
Guanylurea		Iopamidol
Iohexol		Mecoprop
Iomeprol		Metolachlor
Iopamidol		Fenazon
Iopromide		Primidone
Ioxitalamic acid		Saccharin
Melamine		Trichloroethylene
Metformin		Triglyme
Paracetamol		Tris(2-butoxyethyl) phosphate
Polyethylene glycol		
Pyrazole		
Salicylic acid		
Temazepam		
Tetraglyme		
Tri-N-buthylfosfaat		
Urotropin		

2.3 Resultaten selectie

De volgende stoffeigenschappen (descriptor) voor de microverontreinigingen zijn op basis van expert judgement (de afweging wordt hieronder besproken) relevant gevonden voor actieve koolfiltratie. De grijsgedrukte descriptor is uiteindelijk niet meegenomen, zie ook verderop in de tekst:

- | | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| a) Grootte/topologie : | MW, topoRadius, TopoPSA, <i>VABC</i> |
| b) H bond donor/acceptor | nHBDon, nHBAcc |
| c) Partitie coëfficiënt | AlogP, MlogP |
| d) Polariteit | <i>apol</i> |

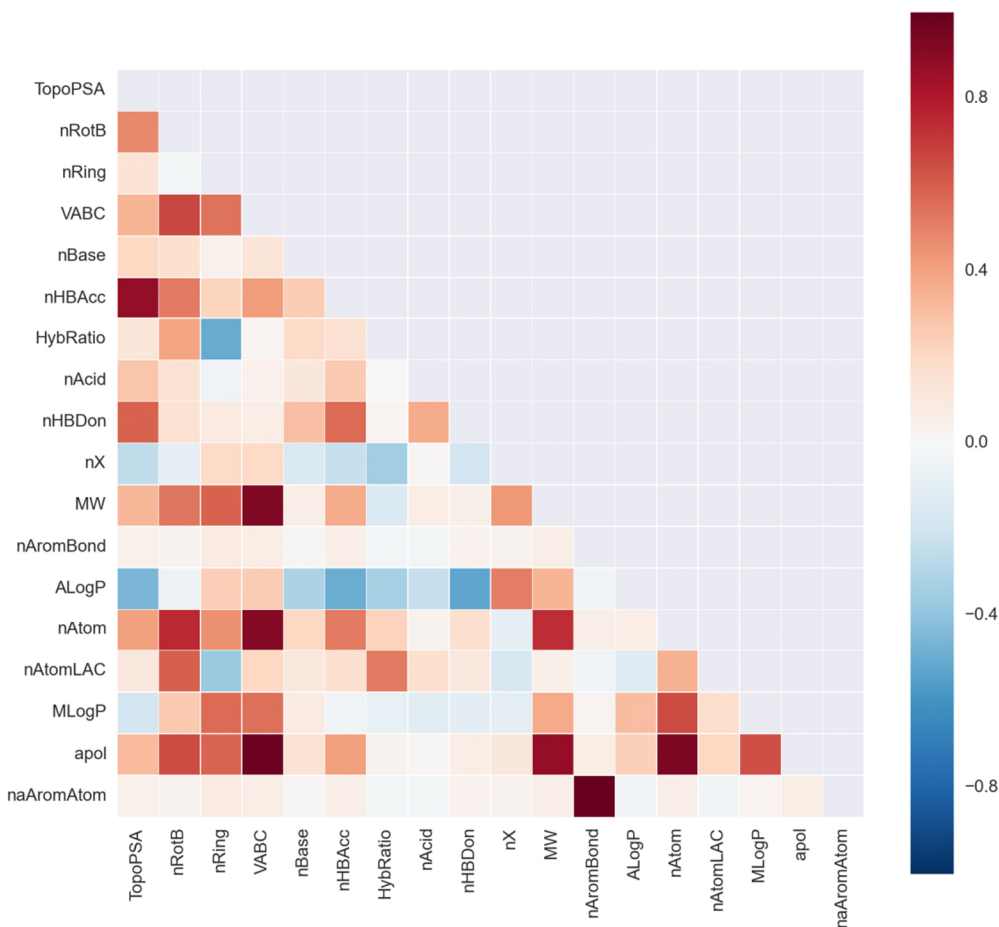
e) Zuur/base	nAcid, nBase
f) # ringen, aromaticiteit	nAromBond, naAromAtom, nRing, nRotB,
g) Alifatische verbinding	nAtomLAC, nAtomLC
h) Aantal halogenen (F, Cl, Br, I)	nX
i) Substructuur vingerafdrukken	zie Bijlage 1

- Ad a: de afmetingen van een molecuul bepalen of het in een porie kan doordringen, en ook hoe snel het dat kan doen. Verder treden interacties op tussen het molecuul en groepen die aanwezig zijn op het kooloppervlak. Grotere moleculen kunnen meer van dergelijke interacties aangaan, waardoor ze stabiel op het oppervlak geadsorbeerd kunnen worden, en bv. minder snel verdrongen worden door andere moleculen.
- Ad b: een deel van de interacties tussen stoffen en het actieve kooloppervlak is gebaseerd op de mogelijkheid waterstofbruggen te vormen. De mate waarin een stof een H-donor of -acceptor is speelt hierin een belangrijke rol.
- Ad c: De partiticoëfficiënt is een maat voor hoe goed een molecuul zich in de waterfase thuis voelt. Naarmate een molecuul zich beter thuis voelt in de waterfase zal het minder neiging hebben te adsorberen op het oppervlak van de actieve kool, en andersom.
- Ad d: De polariteit van een molecuul speelt ook een belangrijke rol bij enerzijds het oplossen in de watermatrix, en anderzijds bij interacties op het oppervlak van actieve kool. Die laatste zijn meestal gebaseerd op C-C interacties, waarbij de aanwezigheid van een polaire groep storend werkt. Soms zijn er echter ook functionele groepen op het kooloppervlak aanwezig, waardoor bepaalde polaire interacties juist wel in het voordeel van adsorptie kunnen werken.
- Ad e: In de regel geldt dat hoe hydrofieler/polairder/beter wateroplosbaar een stof is, hoe moeilijker hij geadsorbeerd wordt op het kooloppervlak. Zuren zijn over het algemeen iets minder hydrofiel/water oplosbaar dan zouten. Dit speelt dus een belangrijke rol bij het al dan niet adsorberen van het molecuul op actieve kool. De pH heeft hierop een belangrijke invloed.
- Ad f: (aromatische) ringen kunnen heel goed C-C bindingen aangaan. Vooral π -stacking, waarbij aromatische ringen op elkaar geplaatst worden, leidt tot heel stabiele interacties, en dus tot een goede adsorptie.
- Ad g: Alifatische verbindingen bestaan uit een koolstofketen, die in de regel goed C-C bindingen met het kooloppervlak kan vormen. Naarmate de keten langer is, treden er meer C-C interacties op, en is de totale binding sterker.
- Ad h: Het aantal halogenen speelt een rol in de adsorptie-eigenschappen, doordat dit heel polaire structuren zijn. Deze structuren zullen dan minder goed aan het kool binden, omdat ze meer affiniteit met het polaire water dan met het apolaire kooloppervlak hebben.
- Ad i: Zie bijlage I voor de exacte structuren in deze categorie. Naast C-C interacties kunnen er op het kooloppervlak allerlei andere typen interacties plaatsvinden, afhankelijk van de functionele groepen die aanwezig zijn, zowel in de microverontreiniging als op het kooloppervlak. Welke groepen dat zijn wordt

bepaald door het type grondstof waarvan de kool gemaakt is, en de activeringsmethode die is toegepast, en welke interacties functionele groepen in de microverontreiniging daarmee kunnen aangaan. In dit onderzoek zijn we uitgegaan van een bepaald type kool dat door Evides wordt toegepast. Er is verder niet gekeken naar de oppervlaktesamenstelling hiervan. Hoe een stof zich op het oppervlak gedraagt hangt niet alleen af van de volgorde van de atomen op zich, maar ook hoe die ten opzichte van elkaar staan. Bij een binding die bijvoorbeeld goed kan roteren kunnen meer functionele groepen een rol spelen in de adsorptie dan wanneer er sprake is van een starre binding (bv. een dubbele binding) of veel sterische hindering (aanwezigheid grote zijketens).

In Figuur 2-1 is de onderlinge correlatie tussen deze stofeigenschappen weergegeven. Hoe donkerder rood, hoe meer de stofeigenschappen onderling overeenkomen. Stofeigenschappen met een onderlinge correlatie in de buurt van 1 bevatten nagenoeg dezelfde informatie en één van deze stofeigenschappen is derhalve niet meegenomen in de selectie. De waarden voor de descriptoren *VABC* en *apol*, net zoals die voor *nAromBond* en *naAromAtom*, bleken voor alle stoffen in de lijst nagenoeg hetzelfde te zijn (wat resulteerde in bijna allemaal nullen), en dus was er met die descriptoren geen onderscheid tussen de stoffen te maken. Deze descriptoren zijn hierboven in grijs weergegeven, omdat ze in de uiteindelijke selectie om deze reden niet zijn meegenomen.

Van de fingerprints zijn er 106 geselecteerd die relevant zijn voor adsorptie (zie Bijlage 1). De fingerprints die niet voorkwamen in de lijst met 2500 stoffen of die in minder dan 5 van de 2500 stoffen voorkwamen, zijn geschrapt, zodat er in totaal 58 fingerprints overbleven.



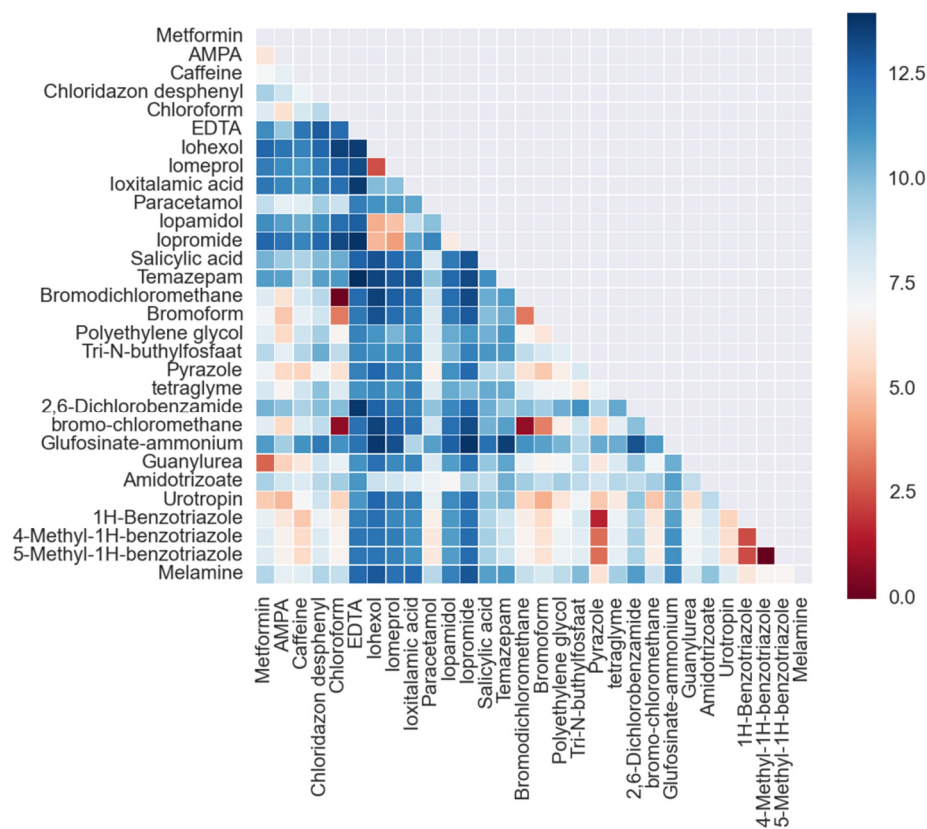
Figuur 2-1 Correlaties tussen de descriptoren.

2.4 Opstellen selectielijst

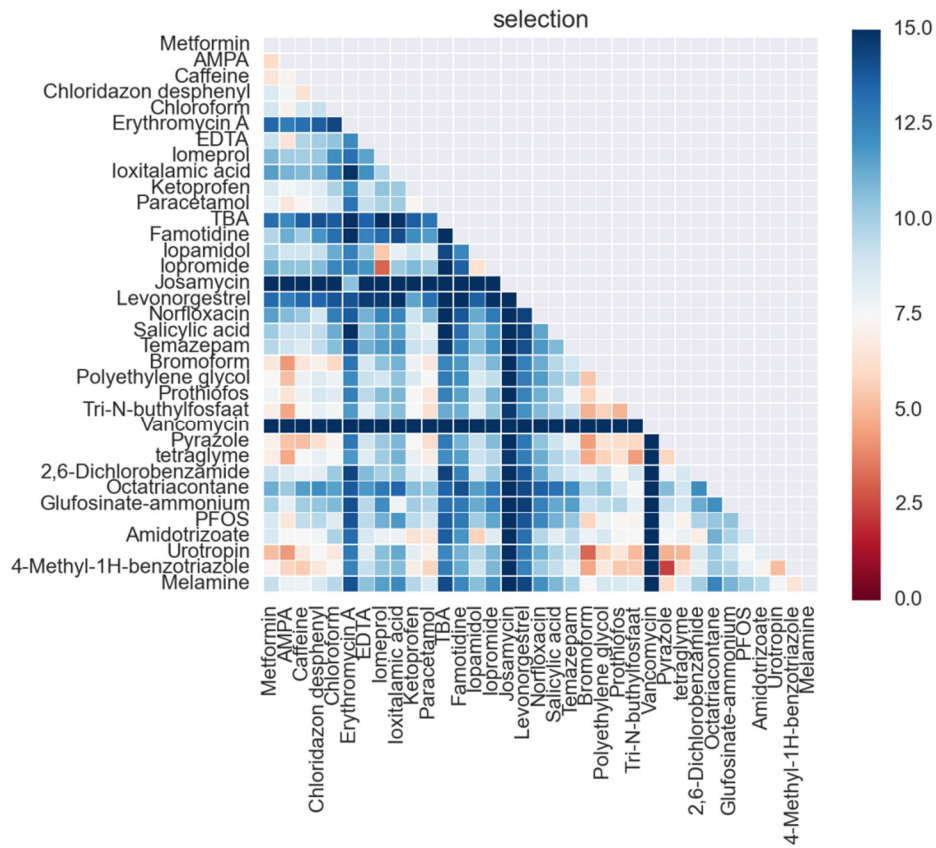
Voor de selectielijst is begonnen met de top30 van Evides. Vervolgens is telkens van stoffen die teveel op elkaar lijken er één geschrapt (zie Figuur 2-2, afstandsmatrix: de rode cellen geven aan dat die twee stoffen nagenoeg dezelfde eigenschappen hebben, en hiervan is dus één stof niet meegenomen in de verdere selectie). De stoffen die om die reden geen deel uitmaakten van de selectie zijn: Bromo-chloromethane, Bromodichloromethane, 5-methyl-1H-benzotriazole, 1H-benzotriazole, Guanylurea, lohexol. Bij deze keuze is ook rekening gehouden met de verkrijgbaarheid, analysemogelijkheden en praktische aspecten van gebruik van de stoffen. Er zat daarna weinig overlap meer tussen de 24 overgebleven stoffen, zoals is te zien in Figuur 2-3, waar de afstandsmatrix van de uiteindelijke selectielijst is weergegeven. Deze lijst bevat meer dan de hier uitgekozen 24 stoffen, zoals hieronder wordt beschreven.

In Figuur 2-4 zijn de vioolplots van de stoffen weergegeven. De groene plots links geven aan binnen welke range de waarden voor een bepaalde descriptor in het totale overzicht van 2500 stoffen kunnen variëren. In het midden, de oranje plots, is deze range aangegeven voor de lijst met 24 stoffen (top24). Hieruit blijkt dat deze top24 wat stoffeigenschappen betreft niet helemaal representatief is ten opzichte van de totale lijst met stoffen die kunnen voorkomen (Figuur 2-4). Zo blijkt dat bv. de molecuulmassa in de lijst met 25 stoffen varieert tussen 0 en 1400, terwijl in de Top24 de maximale molecuulmassa slechts 600 is. En de parameter “nX” komt in de totale lijst van 2500

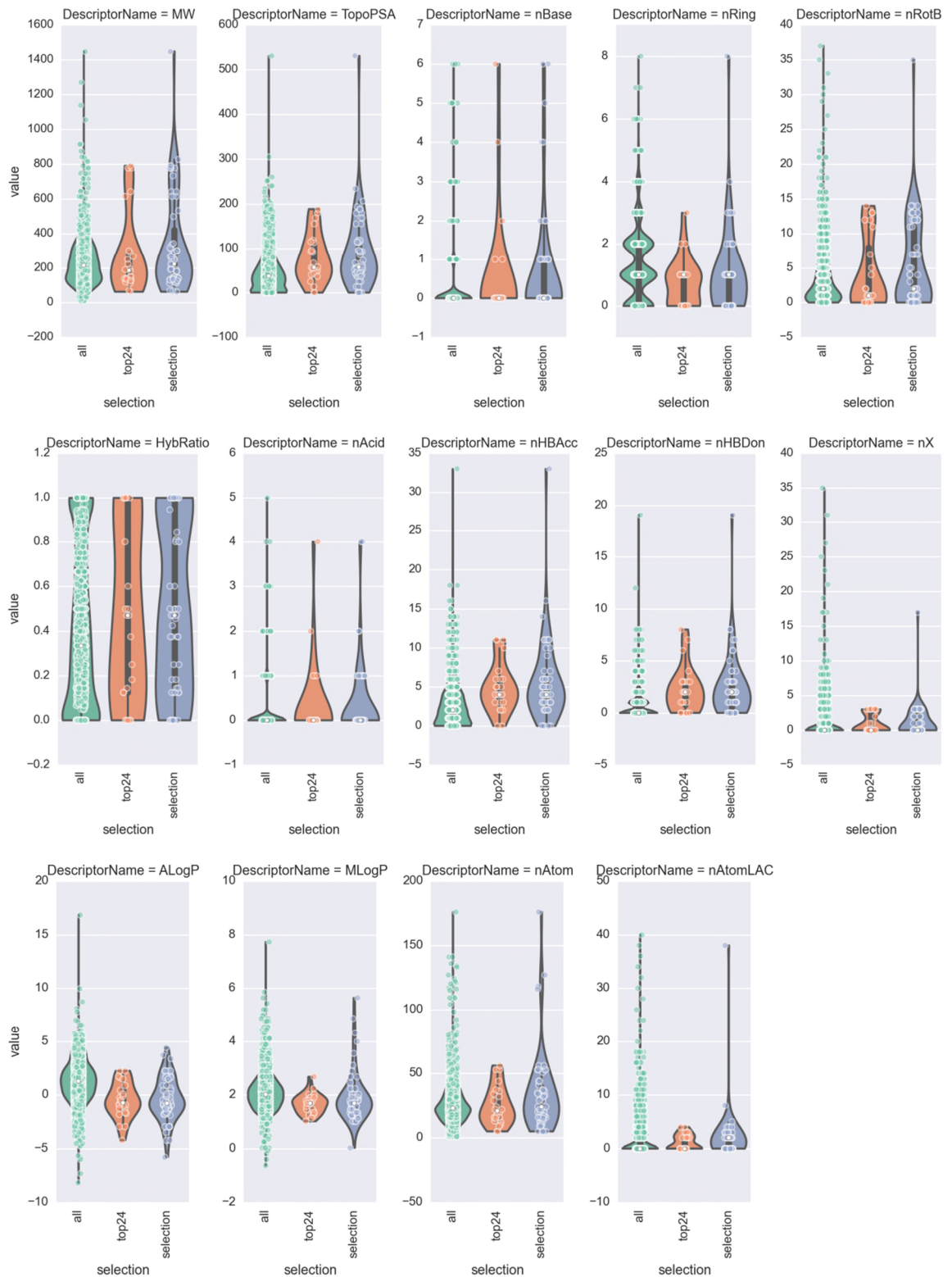
stoffen voor tot een waarde van 35, maar in de Top24 slechts tot 4. Bovendien ontbreken er 26 van de 58 relevante fingerprints. Daarom is een aantal stoffen toegevoegd: Prothiofos, Octatriacontane, Josamycin, Famotidine, PFOS, Ketoprofen, Erythromycin A, Vancomycin, Levonorgestrel, TBA, Norfloxacin. Zoals te zien is in de blauwe plots rechts in Figuur 2-4 worden de extremen (minimale en maximale waarden van de verschillende parameters) worden nu beter gepresenteerd. Overigens is de vorm van de vioolplots minder van belang: de breedte van de plot geeft alleen aan bij hoeveel stoffen uit de betreffende lijst deze waarde wordt gevonden. Met deze lijst ontbreken er nog maar 8 van de 58 fingerprints (zie Bijlage 1). Er zit weinig overlap tussen de 35 stoffen van de aldus verkregen selectielijst, zoals blijkt uit Figuur 2-3, waar de afstandsmatrix voor alle 35 stoffen is weergegeven (Er zijn weinig tot geen “rode cellen” te zien).



Figuur 2-2 Verschil tussen stoffen ('afstandsmatrix') binnen de top30 stoffenlijst van Evides. Als een combinatie van stoffen rood scoort (geen "afstand"), betekent dit dat de stoffen zoveel op elkaar lijken, dat één ervan geschrappt is uit de selectielijst.



Figuur 2-3 Verschil tussen stoffen ('afstandsmatrix') binnen de selectielijst. Hierbij is van duo's die teveel op elkaar leken (de "rode combinaties" in Figuur 2-2) één stof niet meegenomen.



Figuur 2-4 Violdiagrammen waarin per stofeigenschap de verdeling van de numerieke waarden wordt getoond voor de complete lijst ('all'), de top24 lijst gebaseerd op de lijst van Evides ('top24') en selectielijst ('selection', top24 met toevoeging van 11 stoffen).

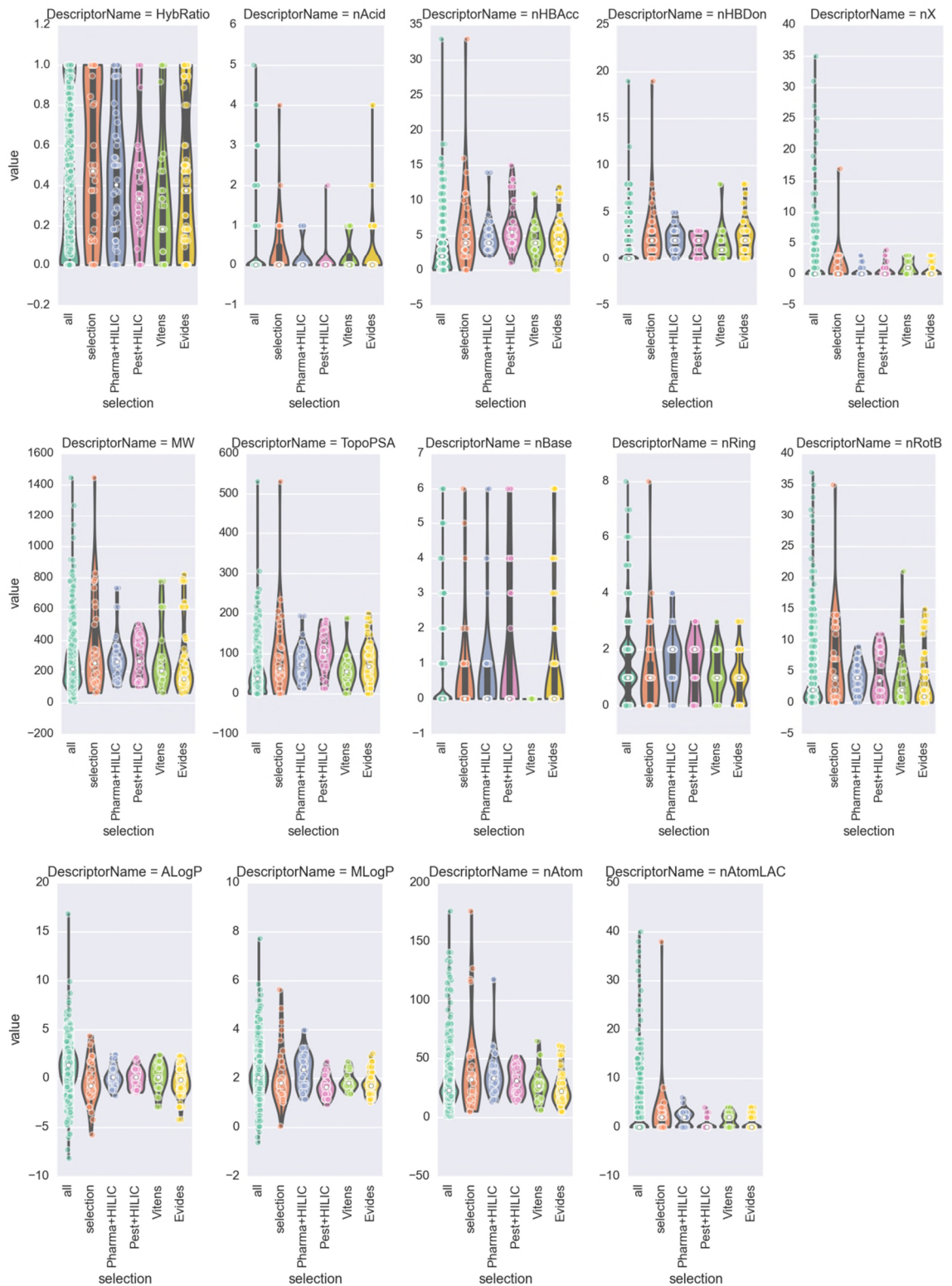
2.5 Opstellen analyselijst

De opgestelde selectielijst geeft een breed palet aan stofeigenschappen weer. Echter, qua analysekosten is het erg duur om met deze selectielijst experimenten uit te voeren, omdat verschillende stoffen met andere methoden geanalyseerd moeten worden. De ontwikkeling van een nieuwe methode, die de analyses van meerdere stoffen kan combineren, is te kostbaar binnen dit project. Daarom is gezocht naar een andere manier om een representatieve lijst stoffen op te stellen. Als alternatief voor de top30 lijst van Evides zijn de lijsten van stoffen die met dezelfde analysemethoden geanalyseerd kunnen worden opgevraagd bij het laboratorium van KWR. Hiervan zijn drie methoden interessant voor dit project: “gewasbeschermingsmiddelen”, “geneesmiddelen”, en “HILIC” (zie Tabel 2-2). De geneesmiddelenmethode bevat de meeste stoffen. De HILIC methode bevat 4 hydrofiele stoffen, die wel relevant kunnen zijn voor actieve kool. Door de HILIC methode te combineren met de pesticides- of geneesmiddelenmethode kan een breed scala aan stoffen geanalyseerd worden. Vervolgens is gekeken of deze verzameling stoffen ook gebruikt kan worden als uitgangspunt om een lijst samen te stellen die alle relevante stofeigenschappen omvat.

De verdeling per stofeigenschap is weergegeven in Figuur 2-5. Zoals verwacht is de analyselijst op basis van geneesmiddelen of pesticiden minder representatief dan de eerder gemaakte selectielijst (zie Figuur 2-3 en Figuur 2-4). Over het algemeen kunnen min of meer vergelijkbare verbindingen met één analysemethode bepaald worden, en die vertegenwoordigen dus waarschijnlijk een beperktere doorsnede van alle stoffen. De analyselijst op basis van geneesmiddelen is voor de meeste stofeigenschappen iets representatiever dan die op basis van pesticiden. Daarnaast bevat de lijst op basis van geneesmiddelen ook minder missende vingerafdrukken (er missen er 21 ten opzichte van 33 voor de pesticiden lijst, zie Bijlage 1). De analyselijst bevat ook een aantal stoffen die overlappen met de relevante stoffen van Vitens en Evides. De analyselijst gebaseerd op de lijsten voor geneesmiddelen en HILIC wordt daarom gekozen voor het vervolg van dit onderzoek, vanaf hier genaamd “analyselijst”. De analyselijst lijkt ook representatief voor de stoffen van Vitens en Evides (Figuur 2-5).

Tabel 2-2 Overzicht met stoffen per analysemethode. De vetgedrukte stoffen komen ook voor in de lijst van Vitens (V) of Evides (E). Schuingedrukte stoffen zijn later geschrapt, omdat deze erg lijken op andere stoffen in de geneesmiddelen lijst.

Pesticiden	Geneesmiddelen	Geneesmiddelen
Amidosulfuron	Amidotrizoate (V, E)	<i>Prednisolone</i>
Azimsulfuron	Atenolol	Propranolol
Clomazone	Bezafibrate	<i>Propyfenazon</i>
Cyromazin	Carbamazepine	Salbutamol
Dimethenamid	Clenbuterol	Sotalol
Ethoxysulfuron	Clindamycin (E)	Sulfachloropyridazine
Florasulam	Cortisol	<i>Sulfadiazine</i>
Foramsulfuron	<i>Cortisone</i>	Sulfamethoxazol
Fosthiazate	<i>Cyclophosphamide</i>	Sulfaquinoxaline
Imidacloprid	Diclofenac (V)	Terbutaline
Iodosulfuron-methyl	Erythromycin A	<i>Tramadol</i>
Mefenpyr-diethyl	Fluoxetine	Trimethoprim
Mesotrione	Furosemide	Venlafaxine
Nicosulfuron	Gemfibrozil	
Oxasulfuron	Ifosfamide	HILIC
Prosulfuron	Ketoprofen	Guanylurea (E)
Pymetrozine	Lincomycin (E)	Melamine (E)
Pyraclostrobin	Metoprolol	Metformin (E)
Pyrimethanil	Metronidazol	Urotropin (E)
Rimsulfuron	Naproxen	
Sulcotrione	Niacin	
Sulfosulfuron	Paracetamol (E)	
Tembotrione	Paroxetine	
Thiacloprid	Pentoxifylline	
Thiodicarb	Fenazon (V)	
Triflusulfuron-methyl	<i>Pindolol</i>	



Figuur 2-5 Violdiagrammen waarin per stoffeigenschappen de verdeling van de numerieke waarden wordt getoond voor de complete lijst ('all'), de selectielijst ('selection'), de Pharma+HILIC methode lijst, de pesticiden+HILIC methode lijst ('pest+HILIC'), de lijst van Vitens en de lijst Evides.

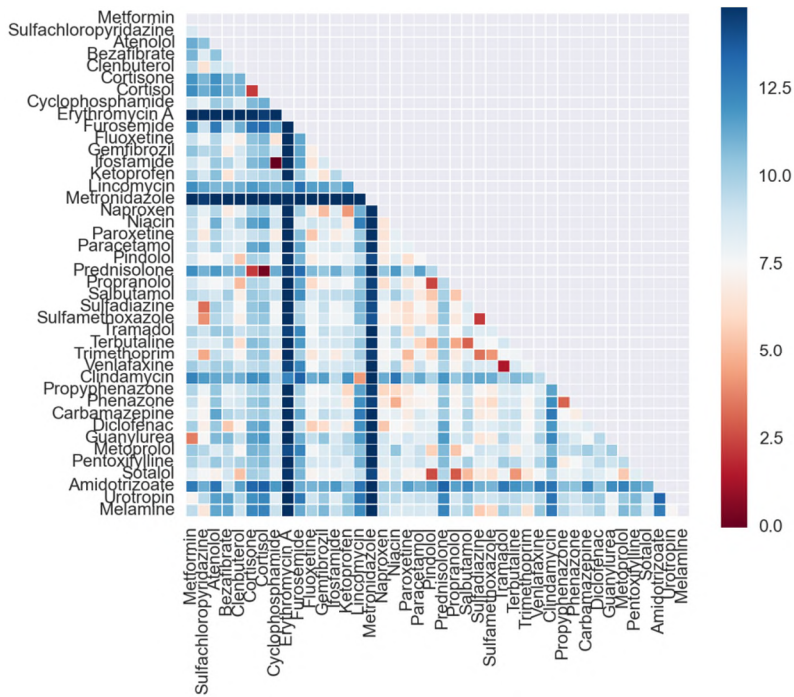
Ook voor de “pharma _ HILIC”lijst is een afstandsmatrix opgesteld (zie Figuur 2-6). Hieruit blijkt dat een aantal stoffen, wat betreft stoffeigenschappen die relevant zijn voor AKF, erg op elkaar lijken (de donkerrode cellen in Figuur 2-6). Dit zijn: Cyclofosfamide, Cortisone, Prednisolone, Pindolol, Sulfadiazine, Tramadol, Propyfenazon. Deze stoffen zijn dan ook verwijderd uit de uiteindelijke set aan stoffen die voor verdere experimenten gebruikt is (Figuur 2-7: hierin zijn geen donkerrode cellen meer te zien, wat betekent dat er binnen deze set stoffen weinig overlap in relevante stoffeigenschappen meer voorkomt).

2.6 Clusteranalyse

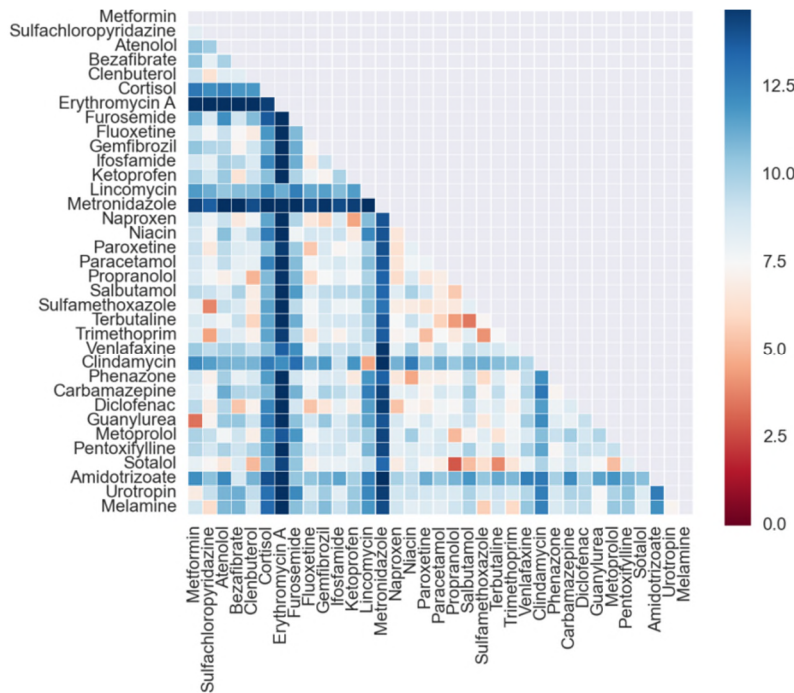
Tenslotte is een clusteranalyse uitgevoerd (Tabel 2-3). Met een clusteranalyse worden stoffen op basis van stoffeigenschappen geclusterd. Hiervoor zijn de relevante stoffen van Evides en Vitens samen met die van de analyselijst gebruikt. De resultaten van de clusteranalyse zijn wel afhankelijk van het aantal clusters dat gekozen wordt. Hierdoor kunnen sommige stoffen in het ene geval wel in hetzelfde cluster vallen en in het andere geval niet. De clusters die dicht bij elkaar in de buurt liggen lijken meer op elkaar dan de clusters die verder van elkaar afstaan. Uiteindelijk zijn negen clusters samengesteld, zoals hieronder weergegeven. Uit de clusteranalyse blijkt dat in de meeste clusters ook stoffen zitten die in de analyselijst voorkomen; dit is een bevestiging dat de analyselijst representatief lijkt voor de stoffen van Vitens en Evides.

Tabel 2-3 Stoffen per cluster volgens de clusteranalyse. Vetgedrukte stoffen zijn die stoffen die in de analyselijst voorkomen. De cursief en vetgedrukte stoffen komen zowel in de analyselijst als in de lijsten van Vitens (V) of Evides (E) voor. Niet vetgedrukte stoffen komen in de lijsten van Vitens of Evides voor, maar niet in de analyselijst.

Cluster	Stoffen in cluster
0	EDTA
1	Triclocarban, Salicylic acid, Paracetamol (E), Paroxetine , Niacin , Temazepam, DEET, Fenazon (E), Pyrazole, Azoxystrobin, 2,6-Dichlorobenzamide, Prosulfocarb, Fluoxetine , Saccharin, Sulfamethoxazol , Primidone, Carbamazepine , Sulfachloropyridazine , Melamine (E), 5-Methyl-1H-benzotriazole, Bentazon, 4-Methyl-1H-benzotriazole, Bisphenol A, Bromacil, Bisphenol S, Trimethoprim , Chloridazon desphenyl, 1H-Benzotriazole, Pentoxifylline , Diethylphthalate, Caffeine.
2	Fenhexamid, Amidotrizoate (V, E), Diclofenac (V), Mecoprop, Priothioconazole, Gemfibrozil , Furosemide , Ketoprofen , Naproxen , Bezafibrate
3	Iohexol, Iopamidol, Iopromide, Iomeprol.
4	Metoprolol , Sotalol , Clenbuterol , Terbutaline , Atenolol , Propranolol , Salbutamol .
5	Erythromycin A .
6	Clindamycine (E), Lincomycine (E).
7	Chloroform, Cis-1,2-dichloroethylene, Guanylurea (E), Diglyme, Tris(2-butoxyethyl) phosphate, bromo-chloromethane, AMPA, Urotropine (E), Cyclohexylsulfamic acid, Triglyme, 1-Butanol, Bromodichloromethane, Bromoform, Polyethylene glycol, Metolachlor, Ifosfamide , Tri-N-buthylfosfaat, Metformine (E), Chloroethene, Gabapentin, Tetraglyme, Trichloroethylene.
8	p-nitrophenol, Dikegulac, o-nitrophenol, Ioxitalamic acid, Metronidazol , Glufosinate-ammonium.
9	Venlafaxine , Cortisol .



Figuur 2-6 Verschil tussen stoffen ('afstandsmatrix') van de geneesmiddelen+HILIC lijst. Zeven cellen laten een grote overeenkomst zien (donkerrode cellen, "distance ≈ 0).



Figuur 2-7 Verschil tussen stoffen ('afstandsmatrix') van de geneesmiddelen+HILIC lijst na schrappen van gelijken stoffen.

2.7 Samengevat

Er is een methode ontwikkeld om tot een voor AKF representatieve selectie van stoffen te komen. Met behulp van de doorbraakcurves van zo'n representatieve set van stoffen kan een regeneratiecriterium afgeleid worden. Er zijn twee lijsten ontwikkeld: een "selectielijst" en een "analyzelijst". De selectielijst is het meest representatief voor de stoffen die in de waterbronnen kunnen voorkomen. Experimenten met deze complete lijst zijn echter duur qua analyses. De analyzelijst is gemaakt op basis van beschikbare analysemethoden. Deze methode omvat een lijst met geneesmiddelen, aangevuld met 4 hydrofiele stoffen (HILIC). De analyzelijst is weliswaar minder representatief voor alle stoffen, maar is wel representatief voor een groot aantal stoffen, waaronder de stoffen die voor Evides en Vitens relevant zijn.

Met de stoffen van de analyzelijst is vervolgens het experimenteel onderzoek uitgevoerd. Uit het experimenteel onderzoek zijn adsorptie-isothermen en doorbraakcurves bepaald worden.

3 Experimenten

3.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk is beschreven hoe een selectie is gemaakt van stoffen, waarvan de eigenschappen zoveel mogelijk de hele range bestrijken van wat relevant is voor het al dan niet adsorberen op bijvoorbeeld actieve kool. De reden hiervoor is dat Evides en Vitens hun actieve koelfiltratie beter willen kunnen begrijpen en voorspellen.

Om iets te kunnen zeggen over de looptijd van een GAC-filter is het belangrijk informatie te hebben over doorbraakcurves van deze selectie van stoffen. Daarom zijn experimenten uitgevoerd, om voldoende data te verkrijgen voor de modellering van betrouwbare doorbraakcurves.

Er zijn twee typen experimenten uitgevoerd:

- Bepaling van adsorptie-isothermen. Hiervoor zijn op het lab van KWR batch-experimenten uitgevoerd met geregenereerde kool van Evides in Kralingen
- Kolom-experimenten, uitgevoerd bij zuiveringsstation Kralingen met dezelfde actieve kool als in de batch-experimenten, en het influentwater van de koelfilters in Kralingen.

3.2 Aanpak

3.2.1 Batch experimenten voor bepaling adsorptie-isothermen

Bij deze experimenten is uitgegaan van geregenereerde actieve kool (F400, Chemviron) van Evides, en de stoffen die in paragraaf 2.5 zijn geselecteerd voor dit onderzoek. De stoffen werden opgelost in demi-water, waaraan de actieve kool werd toegevoegd. Om te voorkomen dat de adsorptie-isotherm van de ene stof wordt beïnvloed door een andere stof (bij batch-experimenten zijn de concentraties aanzienlijk hoger dan in de praktijk en bij kolom-experimenten), kunnen er maximaal ongeveer 12 stoffen in een mengsel aanwezig zijn. Daarom zijn er drie verschillende sets van stoffen toegepast voor dit onderzoek, om uiteindelijk de hele "analyselijst" te kunnen bestuderen. Deze verbindingen kunnen geanalyseerd worden met behulp van de "geneesmiddelen" methode in combinatie met de HILIC-methode. Deze sets zijn samengesteld op basis van de volgende uitgangspunten:

- Alle HILIC componenten komen voor in één set (in verband met de analysekosten, omdat die apart van de geneesmiddelen geanalyseerd moeten worden)
- Elke set bevat ongeveer evenveel (12) stoffen
- Elke set bevat ongeveer evenveel componenten (op molbasis)
- De stoffen in elke set vertonen een ongeveer gelijke verhouding tussen positief en negatief geladen componenten, om te voorkomen dat er verschillen optreden in bv. onderlinge interacties van de stoffen.

Op deze manier zouden de sets ongeveer vergelijkbare resultaten moeten opleveren.

Doordat de HILIC set bestaat uit vier componenten met een relatief hoge analysegrens, moeten zij ook in relatief hoge concentraties worden toegevoegd. Tegelijkertijd is de

molmassa van deze vier componenten veel lager dan die van de andere stoffen. Dit betekent dat toevoeging van deze componenten in één set voor de experimenten leidt tot een hoog gehalte aan positief geladen stoffen. Om toch niet teveel stofjes aanwezig te hebben, is ervoor gekozen deze set uit minder componenten te laten bestaan.

Deze overwegingen leiden tot de volgende drie sets (Tabel 3-1 t/m Tabel 3-3):

Tabel 3-1: Set 1 voor batch-experimenten

Naam	Conc. (µg/L)	Mw	Lading bij pH 7	Hoeveelheid (mol)
Atenolol	1	266,30	1	0,003755
Fluoxetine	1	309,30	1	0,003233
Salbutamol	1	239,30	1	0,004179
Metoprolol	1	267,2	1	0,003743
Clenbuterol	1	277,2	1	0,003608
Cortisol	3	362,5	0	0,002759
Metronidazol	1	171,20	0	0,005841
Pentoxifylline	1	278,30	0	0,003593
Clindamycine	1	425,00	0	0,002353
Diclofenac	1	295,00	-1	0,00339
Gemfibrozil	1	250,2	-1	0,003997
Bezafibraat	1	361,80	-1	0,002764
Furosemide	1	330,7	-1	0,003024

Tabel 3-2: Set 2 voor batch-experimenten

Naam	Conc. (µg/L)	Mw	Lading bij pH 7	Hoeveelheid (mol)
Erythromycine A	3	733,9	1	0,001363
Propranolol	1	259,3	1	0,003857
Terbutaline	1	225,3	1	0,004439
Sotalol	1	272,1	1	0,003675
Venlafaxine	1	277,4	1	0,003605
Paroxetine	1	329,4	1	0,003036
Carbamazepine	1	236,1	0	0,004235
Ifosfamide	1	261,1	0	0,00383
Paracetamol	3	151,2	0	0,006614
Sulfamethoxazol	1	253,1	-1	0,003951
Amidotrizoaat	1	614,00	-1	0,001629
Sulfaquinoxaline	1	300,3	-1	0,00333
Ketoprofen	1	254,30	-1	0,003932

Tabel 3-3: Set 3 voor batch-experimenten

Naam	Conc. (µg/L)	Mw	Lading bij pH 7	Hoeveelheid (mol)
------	--------------	----	-----------------	-------------------

Lincomycin	1	406,50	1	0,00246
Trimethoprim	1	290,1	0.5	0,003447
Fenazon	1	188,1	0	0,005316
Sulfachloropyridazine	1	284,7	0	0,003512
Naproxen	1	230,1	-1	0,004346
Niacin	1	123,10	-1	0,008123
Guanylurea	5	102,1	2	0,009794
Melamine	5	126,1	1	0,00793
Metformine	5	129,2	2	0,00774
Urotropine	5	140,2	0	0,007133

Een totaal overzicht van alle drie de sets is gegeven in Tabel 3-4.

Tabel 3-4: overzicht van de samenstellingen van set 1 t/m 3

Parameter	Set 1	Set 2	Set 3
Totaal (μg)	15	17	26
Totaal (mol)	0,046	0,047	0,060
Totaal mol +	0,019	0,020	0,047
Totaal mol -	0,013	0,013	0,012
Verhouding +/-	1,406	1,555	3,784

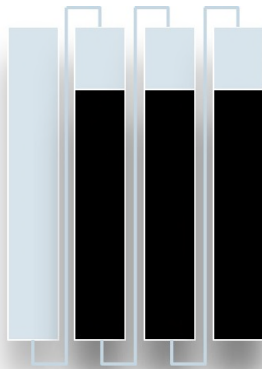
Aan deze sets werden verschillende hoeveelheden actieve kool toegevoegd (0-600 mg/L, zie Bijlage III), waarna ze gedurende zes weken bij constante temperatuur (12 °C) werden geroerd. Daarna werd de evenwichtsconcentratie van de stoffen, en daarmee ook de belading van de actieve kool, bepaald.

3.2.2 Kolom-experimenten in Kralingen

Voor het kolom-onderzoek in Kralingen zijn kolommen met een diameter van 3,5 cm van KWR gevuld met vers geregenereerde actieve kool van Evides. Er werden vier kolommen in serie geschakeld, zoals weergegeven in Figuur 3-1 en Figuur 3-2. Monsternamenpunten bevonden zich na kolom 1 (het influent), na kolom 2 (na 5 min. contacttijd) en na kolom 4 (15 min. contacttijd). Op deze manier kan in één experiment het effect van de contacttijd worden bepaald.



Figuur 3-1: Kolomopstelling in Kralingen. Van links naar rechts: plaatsing, opstelling, doseerunit en monstername



Figuur 3-2: schematische weergave van de kolomopstelling in Kralingen

De experimenten werden uitgevoerd met influentwater van de koolfilters in Kralingen (NOM concentratie van 3,2 mg/L). Dit influentwater bevat uiteraard organische microverontreinigingen, maar de concentraties kunnen variëren, en bovendien komen waarschijnlijk niet alle stoffen uit de “analyselijst” (altijd) voor in het water. Daarom is ervoor gekozen de stoffen uit de analyselijst periodiek toe te voegen aan het influent van de kolommen. Anderhalf uur nadat met dosering van de microverontreinigingen was begonnen werd de monstername gestart, zodat begin-effecten werden uitgesloten. Continue dosering zou een bijzonder kostbare aangelegenheid zijn geworden, en daarom is besloten de microverontreinigingen uit de analyselijst periodiek aan het water toe te voegen. Dit leidde wel tot enkele extra vragen:

1. Wat is de invloed van de influentconcentratie van OMV's op het adsorptiegedrag? Is het (momentane) verwijderingspercentage afhankelijk van de influentconcentratie OMV?
2. Wat is de invloed van de aanwezigheid van organisch materiaal op de adsorptie van OMV's?

3. Kun je voor de experimenten OMV's periodiek doseren in plaats van continu? Wat betekent deze experimentele procedure indien andere OMV-concentraties worden toegepast, en bij langere tijdsduren van het experiment, waarbij meer belading van de kolom met OMV en NOM optreedt?

Uit een literatuuronderzoek (zie Bijlage IV) bleek dat in aanwezigheid van natuurlijk of achtergrond organisch materiaal (NOM) over het algemeen de adsorptie van OMV's bepaald wordt door de adsorptie van en concurrentie door dit NOM. In de regel komt het NOM voor in concentraties in het mg/L-bereik, terwijl OMV's in ng/l of µg/L voorkomen. De NOM-concentraties zijn daardoor zoveel hoger, dat de relatieve verwijdering van OMV's (C/C_0 , waarbij C de concentratie van een OMV is en C_0 de influentconcentratie van die OMV) onafhankelijk is van de waarde van C_0 (zie Bijlage IV).

Bovendien blijkt dat in aanwezigheid van een relatief hoge concentratie NOM in vergelijking met de concentraties aan individuele OMV's de adsorptie van elke OMV bepaald te worden door zijn concurrentie met het NOM, en niet door de andere OMV's (uiteraard is die situatie bij batch-experimenten voor de bepaling van adsorptie-isothermen anders). De verwijdering van OMV's door actieve kool neemt wel af met toenemende belading van de kool, maar dat vrijwel geheel door de belading met bepaalde fracties uit het NOM veroorzaakt (volgens de literatuur met name relatief laag moleculair neutraal of zuur materiaal). Indien uitgedrukt als een percentage verwijdering (C/C_0) is de verwijdering dus wel afhankelijk van de belading van de kool (met NOM), maar onafhankelijk van C_0 , bij elke beladingsgraad van de kool. Dat betekent ook dat periodiek toevoegen van de OMV's geen probleem moet zijn voor het verzamelen van data om een doorbraakcurve te kunnen berekenen. Wel is het mogelijk dat eerder geadsorbeerde OMV's in de loop van de tijd weer gedesorbeerd worden als hun concentratie in het water lager is, maar dat hangt ook weer af van de poriegrootte van de kool en de samenstelling van het NOM. Voor de adsorptiecapaciteit van de kool maakt het echter nauwelijks uit, want die wordt in feite alleen bepaald door de belading van de kool met NOM. Ook in de literatuur is beschreven dat doorbraakcurves voor pesticiden afhankelijk zijn van de hoeveelheid organisch materiaal op de kool, maar dat doorbraakcurves die verkregen zijn door af en toe pesticiden te doseren vrijwel identiek zijn aan doorbraakcurves die worden verkregen door continu pesticiden over de kool te voeren [7].

Daarom is besloten om bij deze experimenten periodiek een mengsel van alle 36 componenten van de analyselijst toe te voegen.

3.3 Beschrijving experimenten

3.3.1 Bepaling van adsorptie isothermen

Voor de uitvoering van de batch-experimenten voor de bepaling van de adsorptie isothermen is in 1-l flessen een reeks van zes oplopende koolmassa's (0 - 600 mg/L) toegevoegd aan één liter demiwater met daarin de opgeloste stoffen. Deze mengsels zijn gedurende zes weken geroerd en in een koelbroedstoof geplaatst bij 12 °C. Er zijn drie series van zes flessen ingezet vanwege het grote aantal stoffen dat moest worden onderzocht. De stoffen zijn verdeeld en er zijn drie verschillende stockoplossingen aangemaakt. Van elke van de drie stockoplossingen is een adsorptie isotherm voor elke component opgesteld. Daarnaast is van elke oplossing een blanco zonder actieve kool ingezet welke dient als referentie.

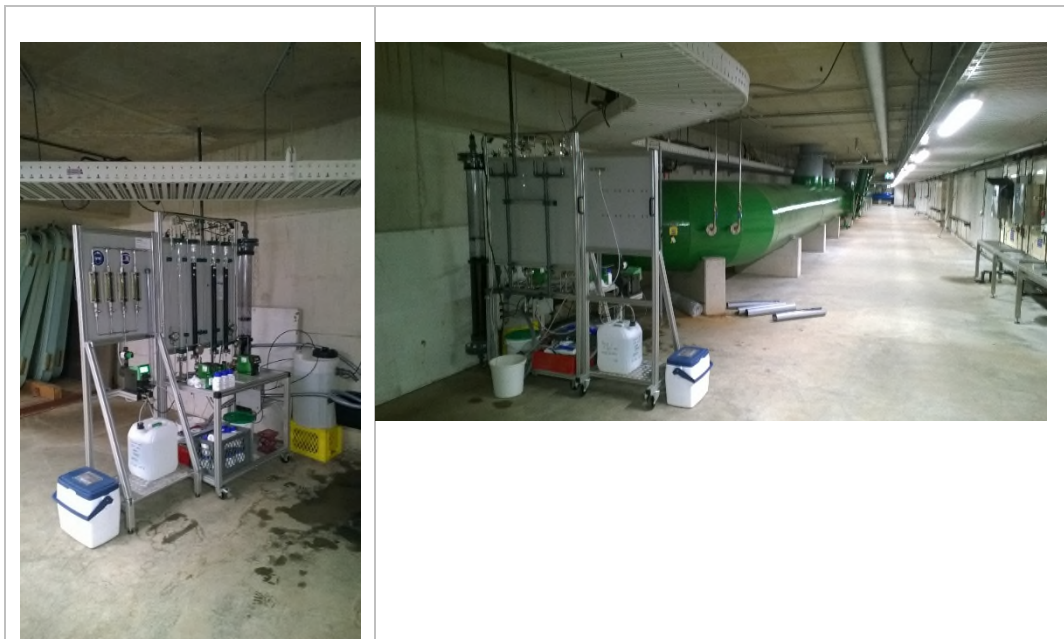
De stockoplossingen bestonden uit drie oplossingen van stoffen uit de analyselijst in een concentratie van 1-5 mg/l, die door het laboratorium van KWR zijn aangeleverd, genaamd oplossing 1, 2 en 3 (zie ook Tabel 3-1 t/m Tabel 3-3). De gewenste concentratie in het water is 1-5 µg/l, afhankelijk van de onderste analysegrens van de stof. De concentratie wordt zodanig gekozen, dat 99% verwijdering nog vast te stellen is. Per stockoplossing is een verdunning aangemaakt van 10 l ultrapuur water (10 ml oplossing 1, 2 of 3 in 10 l ultrapuur water).

In Tabel 3-1 t/m Tabel 3-3 zijn de stoffen vermeld, het stock nummer geeft aan in welke van de drie stocks de stof is opgelost. Daarnaast zijn het molecuulgewicht (MW) en de lading bij pH 7 vermeld.

De actieve kool (gereactiveerde F400-Chemviron uit de Berenplaat) is deels gewassen met ultrapuur water, daarna gedroogd bij 105 °C in een stoof gedurende twee dagen [8]. Hierna is de actieve kool droog afgewogen in hoeveelheden van 0-15-30-60-150-300-600 mg en overgebracht in een 1 l Schott fles met roervlo met 20 ml ultrapuur water. De kool met water en roervlo is verwarmd tot circa 80 °C op een verwarmplateau om de lucht te verwijderen uit de poriën van de actieve kool. Na afkoeling is 1 l van een verdunde stockoplossing met een maatcilinder toegevoegd aan de fles met actieve kool en in een koelbroedstoof bij 12 °C weggezet (roersnelheid 180/min, roervlo 30 mm) gedurende zes weken. Bij alle tussenstappen is de fles met inhoud gewogen voor het kunnen berekenen van de hoeveelheid gebruikte water (zie Bijlage III). De experimenten zijn gestart op 23 oktober 2017 en gestopt op 4 dec 2017. Op 5-3-2018 zijn nieuwe flessen met lagere kooldoseringen ingezet omdat bleek dat bij de lage kooldoseringen uit de eerste serie metingen meer stoffen werden geadsorbeerd dan verwacht, zodat er geen goede isotherm kon worden gemaakt. De lagere massa's kool zijn overgebracht in 2 liter flessen om het inwegen van een lagere massa mogelijk te maken. De massa's bij deze flessen bedroegen 0-4-8-12 mg per l water.

3.3.2 Kolomexperimenten

Bij Evides op zuiveringsstation Kralingen is een kolom-opstelling van KWR geplaatst, die werd gevuld met dezelfde kool die in de experimenten voor de adsorptie-isothermen is gebruikt. Deze opstelling werd gevoed door het influent van de actieve koolfilters van Kralingen (zie Figuur 3-3 voor foto's van de kolomopstelling en doseerunit). Eens in de zoveel tijd is de cocktail met stoffen (zie Tabel 3-5) gedoseerd en zijn monsters voor de analyse op de gedoseerde stoffen genomen op een vastgesteld tijdstip na 5 en 15 min leeg bed contacttijd (ct). In totaal duurde dit experiment 179 dagen en vond plaats van 21-11-2017 tot en met 19-5-2018.



Figuur 3-3 Kolomopstelling en doseerunit in zs Kralingen (Evides)

De kolommen zijn bij KWR opgebouwd en gespoeld, daarna naar Evides getransporteerd. De actieve kool is vooraf in demiwater verwarmd om lucht uit de poriën te verdrijven. Hierna is de kool als slurry in water in de kolom gegoten. Door middel van kloppen en spoelen zijn de kolommen gepakt en daarna gevuld met water bewaard. De drie in serie geschakelde kolommen hebben een inwendige diameter van 3,5 cm en waren tot 70 cm gevuld met actieve kool. Het toegepaste debiet was 8,1 l/h waardoor per kolom een contacttijd van 5 min is gerealiseerd. Door een “kattenrug”³ van circa 1 m hoogte te plaatsen na de laatste kolom werd voorkomen dat lucht intrad tijdens de meetperiode. Tijdens de doseringen werd het effluentwater van de kolommen geleid over een offeringskolom met actieve kool met een bedhoogte van circa 1 m en een inwendige diameter van 12 cm. Deze kolom GAC is hier geplaatst om te voorkomen dat gedoseerde microverontreinigingen, die niet helemaal verwijderd zijn, tijdens het experiment vanuit de pilot ergens in het water terechtkomen. Na het doorspoelen van vier maal het totale volume van het systeem is verondersteld dat er monsters genomen konden worden; dit was 1,5 h na de start van dosering. Voor het verpompen van het water en de dosering is gebruik gemaakt van digitale membraan-doseerpompen (type Grundfos Alldos DDI).

In Tabel 3-5 is weergegeven wanneer er is gedoseerd en zijn de omstandigheden en meetwaarden van het influent vermeld. De meetwaarden komen van regelmatig gekalibreerde online meetapparatuur die al ter plaatse was. Na de start van de dosering is elke keer 1,5 h gewacht met het nemen van de monsters, waarbij eerst na 15 min contacttijd (CT) en daarna na 5 min CT het effluent en daarna het influent is bemonsterd. Na het doseerdeel zijn met enige regelmaat de kolommen teruggespoeld

³ Een kattenrug is een verhoging (tot ca 0,5–1 m) van de afvoerleiding na de kolommen, hiermee wordt er meer waterdruk op de kolommen verkregen en voorkom je dat er lucht de kolom wordt ingezogen.

om de praktijkkolommen te simuleren, er is echter vastgesteld dat er geen drukopbouw plaatsvond tijdens het volledige experiment.

Tabel 3-5 Omstandigheden van het kolomexperiment te Kralingen (Evides)

Datum	Tijd dosering	Tijd monstername	Debiet (l/h)	Loop-tijd (d)	Terugspoelen kolommen	O2 (mg/l)	pH (-)	T (°C)	UV-T (%)	Troebelheid (FNU)
21-11-2017	n.v.t.	n.v.t.	8,1	0	nee	-	-	-	-	-
22-11-2017	10:15	11:45	8	1	nee	10,29	7,82	11,3	88,5	0,032
23-11-2017	09:25	10:55	8,1	2	nee	10,38	7,80	11,2	88,2	0,033
30-11-2017	12:25	13:55	8,6	9	nee	10,88	7,80	10,0	88,2	0,036
8-12-2017	09:15	10:45	8,6	17	ja	11,10	7,80	8,7	88,5	0,030
22-12-2017	09:45	11:25	8,6	31	ja	11,95	7,75	6,8	87,8	0,025
8-1-2018	09:50	11:20	8,9	48	nee	12,2	7,82	6,5	88,5	0,024
18-1-2018	10:15	11:45	8,9	58	ja	12,00	7,81	5,9	88,5	0,025
15-2-2018	12:15	13:45	8,8	86	ja	12,71	7,81	4,7	89	0,027
16-3-2018	10:10	11:40	8,8	115	ja	12,98	7,88	4,3	89	0,032
19-5-2018	09:30	11:00	3,2	179	nee	10,26	7,85	14,5	90,1	0,032

Helaas bleek op 19-5-2018 de pomp een te laag debiet aan te geven, wat later bleek te zijn veroorzaakt door een mankement. Het is niet bekend wanneer tussen 16-3-2018 en 19-5-2018 de pomp minder is gaan verpompen.

De doseeroplossing is elke keer voor de dosering vers aangemaakt uit de 3 stockoplossingen die ook voor de isothermen zijn gebruikt (zie Tabel 3-1 t/m Tabel 3-3), met dit verschil dat voor de kolomexperimenten een mengsel van alle componenten is gedoseerd. De monsters zijn genomen in 250 ml PE afsluitbare flessen, drie maal voorgespoeld en gekoeld getransporteerd naar KWR, waar ze zijn ingevroren voor een gezamenlijke analyse. De analyses van de gedoseerde stoffen zijn uiteindelijk in twee rondes uitgevoerd.

3.4 Resultaten

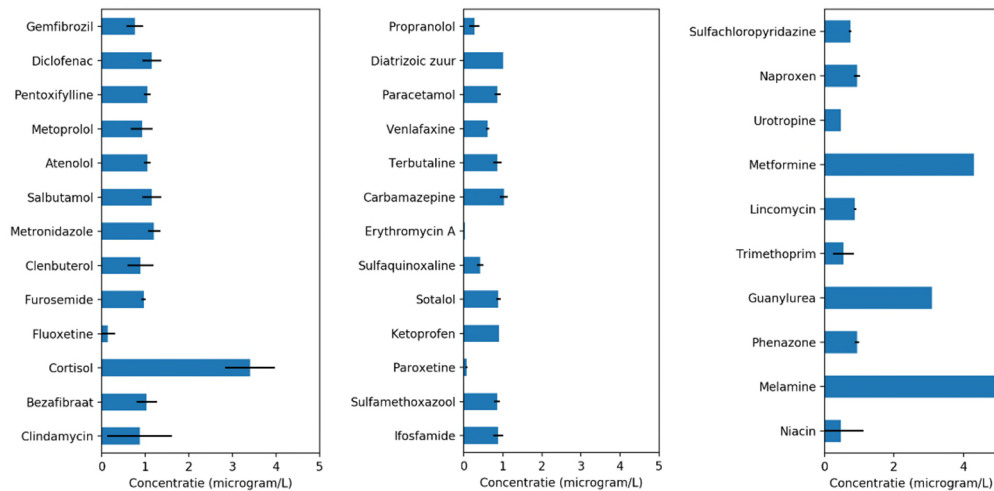
3.4.1 Resultaten adsorptie-isothermen

Voor de bepaling van de adsorptie-isothermen zijn de evenwichtsconcentraties uitgezet tegen de belading. De belading is als volgt berekend:

$$q = \frac{C_{influent} - C}{m_{kool}}$$

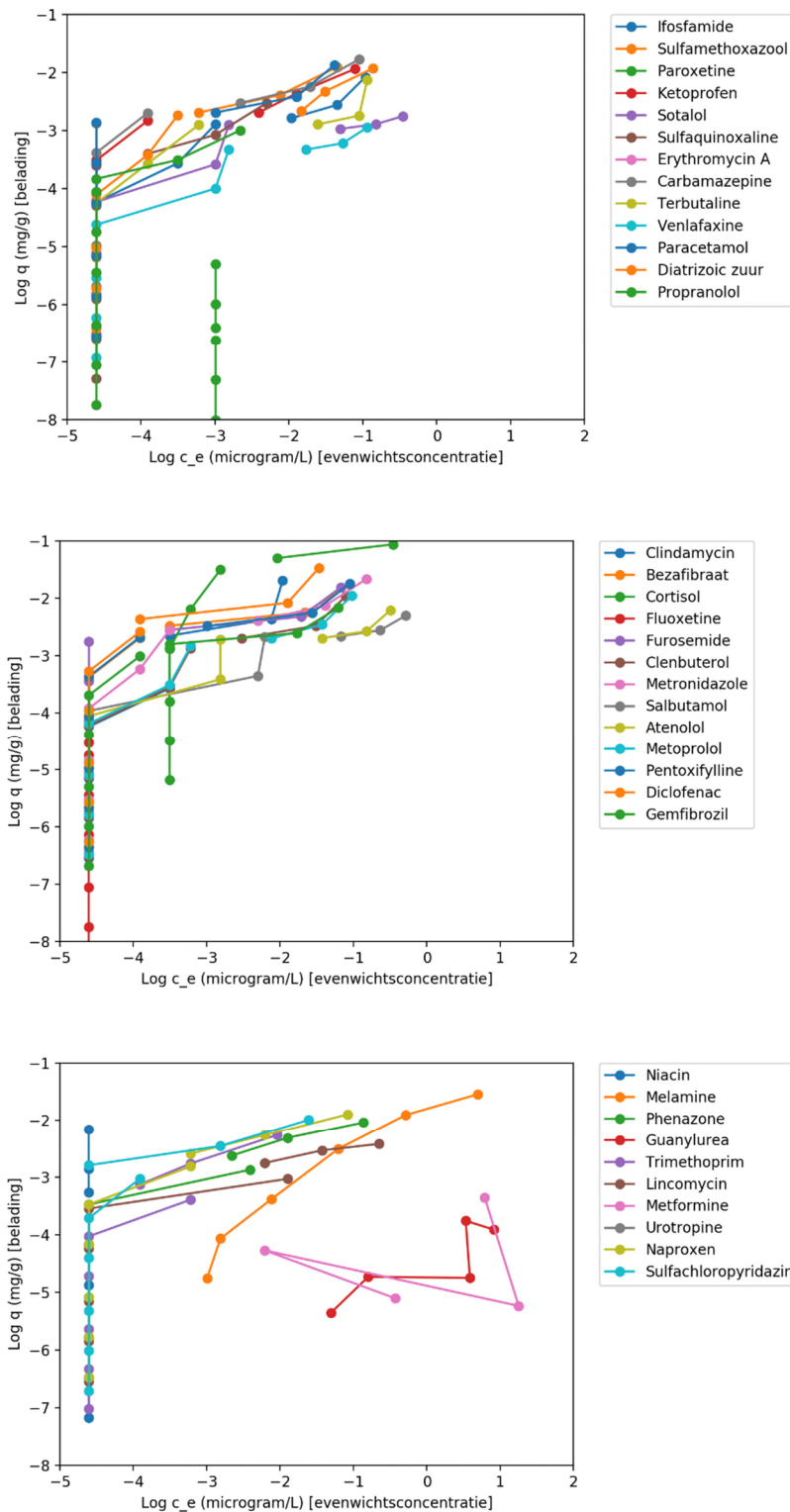
Waarbij C de gemeten concentratie van een organische microverontreiniging is na zes weken in de fles (dit is de evenwichtsconcentratie), $C_{influent}$ is de gemeten concentratie zonder kool en m_{kool} is de concentratie kool in de fles.

De influentconcentraties zijn weergegeven in Figuur 3-4. Deze moeten variëren tussen de 1 en 5 microgram/L, afhankelijk van de analysegrens van de stof. Van een aantal stoffen zijn de concentraties lager, onder meer Fluoxetine, Paroxetine, Erythromycin A, Niacin. Dit kan te maken hebben met de oplosbaarheid van de stof (uit de influentconcentraties van de kolomexperimenten blijkt dat dit alleen voor niacin geldt, zie §3.4.2), maar kan veroorzaakt worden door natuurlijke afbraak (de influentconcentraties zijn gemeten in de blanco flessenexperimenten die ook zes weken hebben gedraaid). Voor deze stoffen is het lastig om een isotherm te bepalen.



Figuur 3-4 Influentconcentraties van de stoffen bij de batch-experimenten van de drie stockoplossingen. Dit is een gemiddelde waarde van de twee batch-experimenten, het zwarte streepje geeft de standaarddeviatie aan. Voor de HILIC stoffen is er slechts één batch-experiment uitgevoerd.

De adsorptie-isothermen zijn weergegeven in Figuur 3-5. Deze zijn uitgezet in een log-log schaal. Hieruit blijkt dat veel stoffen heel goed adsorberen aan de kool (dit zijn de verticale lijnen in de figuren). Daarom zijn de flessenexperimenten herhaald met lagere koolconcentraties (zie Bijlage III). In veel gevallen vertonen de adsorptie-isothermen een rechte lijn (in log-log schaal), voor een aantal stoffen is het verloop grillig (bijv. voor metformine). Voor de HILIC stoffen liggen de isothermen, zoals verwacht, lager. Deze stoffen zijn relatief klein en polair, waardoor ze minder goed op actieve kool adsorberen.



Figuur 3-5 Adsorptie-isothermen voor de stoffen in de drie stockoplossingen.

3.4.2 Resultaten kolomexperimenten

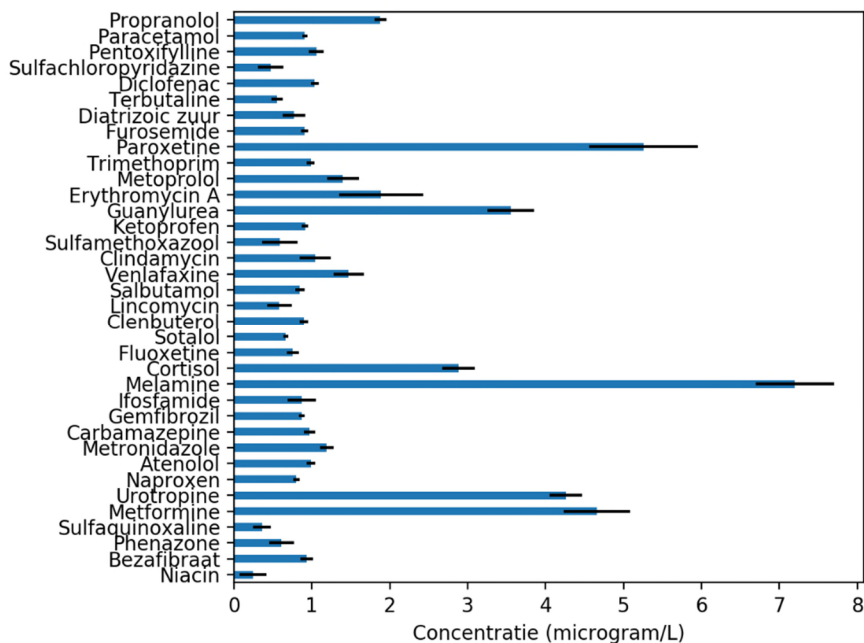
Het aantal bedvolumes (BV) is weergegeven in Tabel 3-6. Vanwege het mankement aan de pomp is tussen de laatste meetperiode een correctie op het aantal BV uitgevoerd. Er

is van uitgegaan dat halverwege deze periode (vanaf 17 april) de pomp is teruggezaakt tot de helft van het oorspronkelijke debiet.

Tabel 3-6 Overzicht aantal bedvolumina kolomexperimenten

Datum	Tijd (dagen)	BV (ct 5 min)	BV (ct 15 min)
21-11-2017	1	288	96
22-11-2017	1	288	96
23-11-2017	3	864	288
30-11-2017	7	2016	672
8-12-2017	17	4896	1632
22-12-2017	31	8928	2976
8-1-2018	45	12960	4320
18-1-2018	59	16992	5664
15-2-2018	87	25056	8352
16-3-2018	115	33120	11040
19-5-2018	162	46656	15552

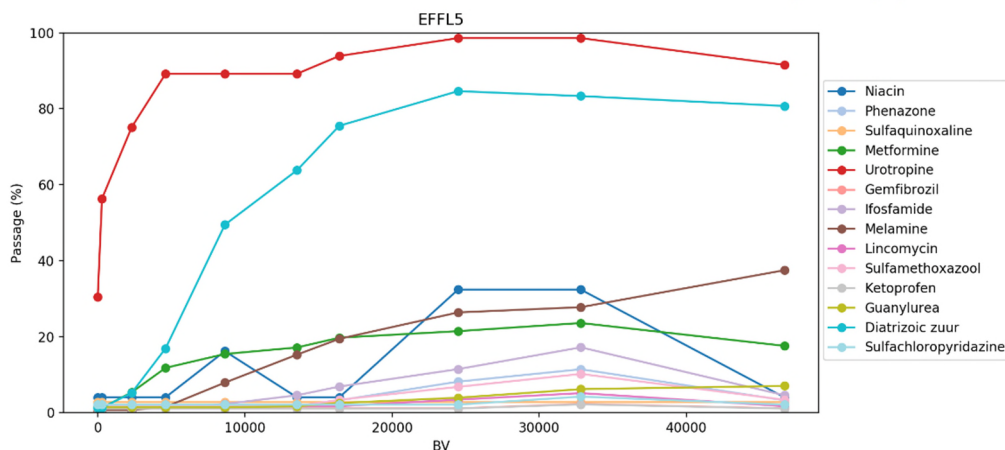
Gedurende de looptijd van het experiment zijn de influentconcentraties met uitzondering van niacin mooi in de buurt gebleven van de gedoseerde hoeveelheid (Figuur 3-6). De standaarddeviatie is klein, dus de influentconcentraties zijn ook constant gebleven gedurende de zes maanden.



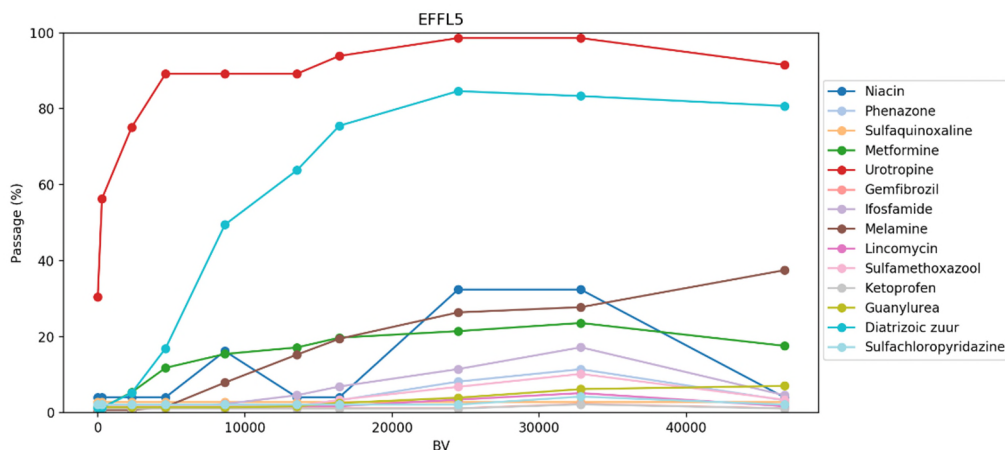
Figuur 3-6 Influentconcentraties van de organische microverontreinigingen in de kolomexperimenten (de zwarte lijnen geven de standaarddeviatie weer).

Ondanks een looptijd van zes maanden en een kortste contacttijd van vijf minuten, is de doorbraak van de stoffen laag. Veel stoffen breken na bijna 50 000 BV nog steeds niet door. De

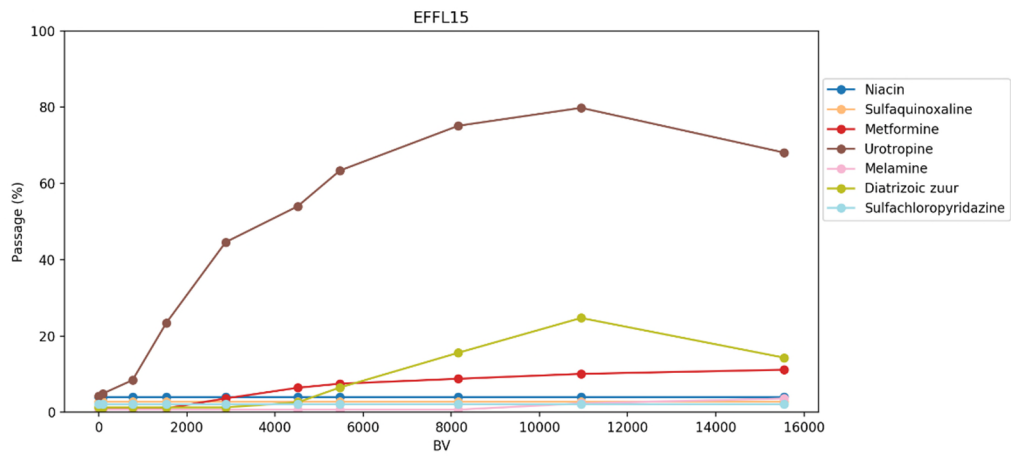
niet door. De doorbraakcurves van de stoffen die wel doorbraak laten zien zijn weergegeven in



Figuur 3-7. Urotropine en Diatrizoïnezuur breken snel door (bij respectievelijk < 1000 BV's en circa 6000 BV's), metformine breekt snel door (bij circa 5000 BV's) maar tot een concentratie van 20%. Melamine breekt door vanaf ongeveer 8000 BV's, en de concentratie loopt langzaam op. Een aantal medicijnresten begint doorbraak te laten zien na 25000-30000 BV. Opvallend is dat de doorbraak in het laatste meetpunt weer afneemt. Dit kan te maken hebben met de verstoring van het debiet in het experiment. Een ander effect is de toename in temperatuur (van 5 naar 15 graden tussen de laatste meetpunten), waardoor het filter mogelijk biologisch actiever is geworden. Na een contacttijd van 15 minuten (Figuur 3-8) is er nog minder doorbraak (al is het aantal BV nu ook een factor 3 lager). Alleen de HILIC stoffen en Diatrizoïnezuur laten doorbraak zien. Opvallend is ook dat bij een langere contacttijd de doorbraak als functie van het aantal BV ook langer duurt (bij eenzelfde aantal BV is er minder doorbraak na 15 minuten).



Figuur 3-7 Doorbraakcurves van de stoffen die doorbraak laten zien na 5 minuten contacttijd.



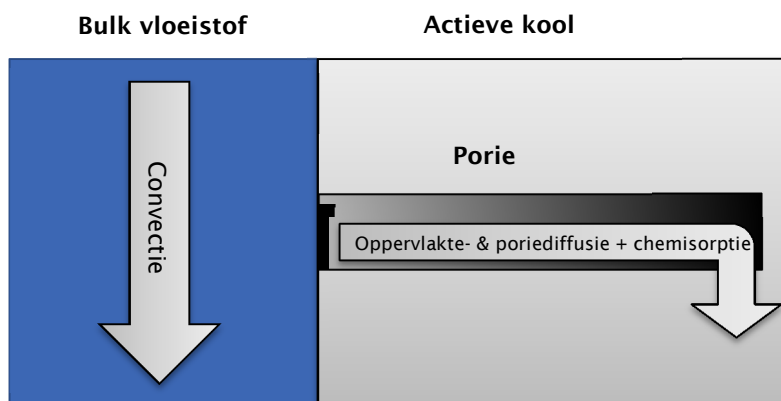
Figuur 3-8 Doorbraakcurves van de stoffen die doorbraak laten zien na 15 minuten contacttijd.

4 Modelling

4.1 Inleiding

Om te kunnen vaststellen hoe lang een actieve kool effectief OMV's kan verwijderen, is het nodig doorbraakcurves te hebben. In dit onderzoek is geprobeerd om doorbraakcurves op te stellen voor een set van 35 stoffen die zoveel mogelijk de range aan stoffeigenschappen bestrijkt die van belang is voor adsorptie. Om doorbraakcurves te berekenen is een wiskundig model gebruikt in combinatie met de experimenteel verzamelde gegevens over de adsorptie van deze stoffen uit de analyselijst op actieve kool. De hiermee berekende doorbraakcurves kunnen worden vergeleken met de gemeten doorbraakcurves. Dit geeft inzicht in de betrouwbaarheid van het model voor het voorspellen van de doorbraak van een stof in een bepaalde matrix. Het is de bedoeling dat dit uiteindelijk leidt tot een model dat aan de hand van bepaalde stoffeigenschappen kan voorspellen wanneer die stof zal doorbreken.

4.2 Beschrijving model



Figuur 4-1: schematische weergave van adsorptieproces vanuit bulk vloeistof op actieve kool.

Transportmodel

Om te kunnen voorspellen wat de verwijdering is van een stof is er gebruik gemaakt van een eendimensionaal transportmodel met een term voor convectie door het bed; diffusie van de stof in de porie van de actieve kool; en de adsorptie [9]. Dit is te schrijven als:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{v}{\varepsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \rho_{kool} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \gamma (q_{s,i} - q_{b,i})$$

$$\gamma = \frac{6 \cdot 10 \cdot D_{s,i}}{d_p^2},$$

waarbij c_i de concentratie is van een stof i in het water. t is de tijd, v is de superficiële snelheid van het water; ε is de porositeit van het GAK-bed en x is de diepte in het filterbed; ρ_{kool} is de dichtheid van de koolkorrels, dus $\rho_{kool} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$ is de massa kool per

volume-eenheid filterbed; γ is de stofoverdrachtscoëfficiënt van het buitenste oppervlak van de korrel naar de kern van de korrel; $q_{s,i}$ is de belading van het oppervlakte van de kool met stof i ; en $q_{b,i}$ is de belading van het binnenste van de kool met stof i ; $D_{s,i}$ is de intradeeltjes diffusie constante van stof i (voor de diffusie in de koolkorrel) en d_p is de deeltjesdiameter. Hierbij is aangenomen dat de concentratiefilmlaag oneindig dun is. Dit is geoorloofd omdat adsorptie aan of diffusie in de korrel de snelheidsbepalende factor is en niet de diffusie in de filmlaag. De bronterm modelleert zowel het daadwerkelijke adsorberen van de moleculen aan de actieve kool alsook het diffunderen van de moleculen in de poriën.

Met toenemende looptijd wordt de kool zwaarder beladen en zal q_b dus toenemen, wat de adsorptie doet afnemen. Onder aanname dat dit een diffusie in steady state is, is dit te schrijven als:

$$\frac{\partial q_{b,i}}{\partial t} = \gamma(q_{s,i} - q_{b,i}).$$

Merk op dat dit gelijk is aan de bronterm van de convectievergelijking waarbij het teken is omgedraaid en er voor één korrel wordt opgelost.

Modellering met competitie van natuurlijk organisch materiaal (NOM)

Om bovenstaande set vergelijkingen te sluiten is er nog een formule nodig om de belading op de rand van de korrel te bepalen: q_s . Deze hangt samen met de concentratie in de vloeistof volgens een zogenaamde isotherm, bijvoorbeeld Freundlich of Langmuir isothermen. Deze isothermen nemen echter niet eventuele competitie tussen de te modelleren stof en andere stoffen, zoals natuurlijk organisch materiaal (NOM), mee. Dergelijke isothermen zijn dus geen goed model voor de adsorptie uit het influent van drinkwaterproductie; daar zijn immers vrijwel altijd meerdere stoffen aanwezig. Met name NOM is een belangrijke concurrent voor de beschikbare adsorptieplaatsen [9]. Een geschikt model voor deze competitie is de Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST), zoals voor het eerst voorgesteld door Myers and Prausnitz [10]. IAST is oorspronkelijk ontwikkeld voor de adsorptie van gassen, maar het model heeft zich inmiddels uitgebreid bewezen voor (waterige) oplossingen. Met de IAST kan de belading worden bepaald van oplossingen met meerdere opgeloste stoffen. Het enige wat hiervoor nodig is, zijn de concentraties van de stoffen *en* de afzonderlijke isothermen van die stoffen [9,11,12]. Deze isothermen moeten zijn bepaald in een oplossing met alleen die stof. Om hier niet te ver uit te weiden wordt de lezer verwezen naar [9](hoofdstuk 3.3.4) voor meer details.

Nu is het tijdrovend, kostbaar en vaak onmogelijk om voor elke fractie van NOM de isothermen te bepalen. Daarom is er het concept van Equivalent Background Component (EBC) bedacht [12]. Voor de modellering wordt dan uitgegaan van de concentratie van een fictieve component (de EBC), die het effect van het hele NOM vertegenwoordigt in de beschrijving. De adsorptie van een stof in een watermatrix kan dan worden bepaald met het gebruik van IAST; de isothermen en concentraties van die stof en die van de EBC worden dan gebruikt als input voor de IAST. Hierbij is de EBC dus niet een echte stof maar een modelstof die de invloed van alle andere stoffen modelleert. Deze aanpak is geïnspireerd op de observatie dat in typische watermatrices NOM in veel hogere concentraties aanwezig is dan de microverontreinigingen. NOM en EBC zijn dus vergelijkbaar maar niet hetzelfde. Deze aanpak is met succes toegepast [11,12] om adsorptie te beschrijven van microverontreinigingen in competitie met NOM.

Wanneer de IAST wordt toegepast op een oplossing met twee stoffen (1 OMV en EBC), en deze stoffen kunnen elk worden beschreven met een Freundlich isotherm, dan kan hun concentratie worden bepaald uit hun respectievelijke belading volgens de volgende set vergelijkingen:

$$c_{omv} = \frac{q_{omv}}{q_{omv} + q_{ebc}} \left(\frac{n_{omv}q_{omv} + n_{ebc}q_{ebc}}{n_{omv}K_{omv}} \right)^{n_{omv}};$$

$$c_{ebc} = \frac{q_{ebc}}{q_{omv} + q_{ebc}} \left(\frac{n_{omv}q_{omv} + n_{ebc}q_{ebc}}{n_{ebc}K_{ebc}} \right)^{n_{ebc}}.$$

Hier staat c voor de concentratie, q voor de belading, K en n voor de constanten uit de Freundlich isotherm ($q = Kc^{\frac{1}{n}}$) en de subscripten verwijzen naar de waarden voor de OMV en EBC. Als nu wordt aangenomen dat de belading van EBC veel groter is dan de belading met OMV, dan kunnen deze vergelijkingen worden omschreven naar

$$q_{omv} = \left(\frac{K_{omv}n_{omv}}{n_{ebc}} \right)^{n_{omv}} q_{ebc}^{1-n_{omv}} c_{omv};$$

$$q_{ebc} = K_{ebc} c_{ebc}^{1/n_{ebc}}.$$

Waarbij de laatste gewoon de Freundlich vergelijking is voor de adsorptie van de EBC. Verder hebben we hier aangenomen dat de concentratie EBC niet afneemt omdat in de praktijk, ten opzichte van de totale hoeveelheid NOM, maar een klein deel aan de kool adsorbeert. Verder hebben we aangenomen dat de adsorptie van de EBC in evenwicht is. Dit is geldig omdat in de praktijk na ongeveer 10.000 bedvolumes doorbraak optreedt van NOM; dit werd ook bevestigd door verkennende simulaties. Dat wil dus zeggen dat gedurende de hele simulatie de concentratie EBC constant is en dus ook de belading van de kool met EBC. Hiermee wordt q_{ebc} dus een constante.

Tenslotte dient nog te worden opgemerkt dat we de bovenstaande set differentiaalvergelijkingen oplossen als 100 in serie geschakelde continu geroerde vaten (CSTR); het volume van een reactor is $1/100^e$ van het totale bedvolume kool.

4.2.1 Bekende en onbekende parameters

In voorgaande sectie zijn de vergelijkingen geïntroduceerd waarmee het actieve koolfilter kan worden gemodelleerd. Deze vergelijkingen hebben enkele parameters die moeten worden ingesteld. De parameters, die de reactor en de kool beschrijven, zijn achtergrond snelheid v ; hoogte van het bed L ; porositeit van het bed ε ; contacttijd (empty bed contact time) EBCT; soortelijk gewicht kool ρ_{kool} ; en korrel diameter d_p . Deze zijn bekend en weergegeven in Tabel 4-1.

Verder moet er ook een waarde voor de intrakorrel diffusieconstante $D_{s,i}$ worden bepaald. Deze waarde verschilt per stof en per type kool en korrelgrootte. Bovendien vallen de waarden in de literatuur in een hele brede range van verschillende ordegroottes. Tenslotte is het kostbaar en niet triviaal om deze experimenteel te bepalen. Daarom hebben we ervoor gekozen om de waarden voor D_s niet als inputvariabele te gebruiken, maar te gebruiken om de modelresultaten te fitten op de uitkomsten van de kolomexperimenten. Er is geen diffusieconstante voor de EBC nodig omdat de dynamica hiervan wordt genegeerd en er niet voor diffusie wordt opgelost.

Verder dienen de parameters van de Freundlich-isothermen van zowel alle OMV's als het EBC te worden ingevoerd. Voor de OMV's kunnen deze waarden worden bepaald

aan de hand van de resultaten van de flessenexperimenten uit hoofdstuk 3. Voor de meeste stoffen konden betrouwbare fits worden gemaakt. Voor tien stoffen konden geen betrouwbare fits worden gemaakt doordat ze óf minder dan drie punten boven de detectiegrens hadden óf omdat ze een te lage statistische betrouwbaarheid vertoonden ($r^2 < 0.4$). De stoffen met deze onbetrouwbare fits zijn niet meegenomen in de modellering. De waarden van de gevonden Freundlich parameters met hun statistische betrouwbaarheid zijn weergegeven in Tabel 4-2. De grafieken van de experimentele data met de gefitte Freundlich isothermen zijn te vinden in Bijlage II.

Voor de EBC zijn er geen adsorptieparameters bekend. Evenmin is de concentratie bekend. De concentratie van EBC zou kunnen worden geschat op basis van aantal gram NOM in het water, maar de concentratie EBC moet in molen worden opgegeven. Omdat het molgewicht van EBC niet bekend is (het betreft immers een fictieve component), is zijn molconcentratie dus ook een onbekende. Zowel de adsorptieparameters als de concentratie EBC zullen, net als de diffusieconstanten van de stoffen, moeten worden gefit. Dit is gebeurd door de modelresultaten van de kolomproeven te fitten aan de metingen van de kolomproeven. Eerst zijn de drie EBC parameters gefit, zodat voor zoveel mogelijk stoffen een zo goed mogelijke doorbraakcurve wordt voorspeld. Vervolgens is de diffusieconstante van elke stof aangepast om een verbetering tussen meting en model te krijgen.

Als uitgangspunt voor de diffusieconstante van EBC is genomen $D_s = 20 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Deze waarde is hoger dan wat over het algemeen wordt aangetroffen voor NOM of, als die gebruikt wordt, de EBC. Deze standaardwaarde is met opzet aan de hoge kant gekozen zodat de adsorptie niet gelimiteerd is door massaoverdracht. Op die manier wordt de belading na een gegeven aantal bedvolumes volledig bepaald door de maximale belading voor een gegeven EBC concentratie. Alleen als het nodig was om betere match te krijgen met de experimenten is deze waarde veranderd. Als het model een te late doorbraak voorspelt van een stof zorgt het verlagen van de diffusieconstante ervoor dat die sneller doorbreekt. Het verlagen van de diffusieconstante betekent immers dat de stof minder snel van de buitenkant naar de binnenkant van de korrel kan diffunderen. Hierdoor kan, in een gegeven tijdsbestek, minder aan de kool adsorberen, en treedt eerder vermindering van de verwijdering op. Tegelijkertijd zal het ook langer duren voordat de verwijdering naar 0 gaat omdat de totale maximaal te behalen belading gelijk blijft. In andere woorden, de overgang van 100% naar 0% verwijdering gaat minder abrupt met een lagere diffusieconstante.

Als de doorbraak van het model te vroeg wordt voorspeld, dan kan doorgaans het verhogen van de diffusieconstante niet leiden tot een latere doorbraak omdat de maximale belading al is bereikt. In dat geval is de enige mogelijkheid om de hoeveelheid geadsorbeerde EBC te verlagen door ofwel de concentratie of de Freundlichparameters aan te passen.

Tabel 4-1 Overzicht van de gebruikte parameters in het model om het pilot- praktijkfilter te modelleren.

Parameter	Eenheid	Beschrijving	Waarde	Filter
v	m/min	achtergrond snelheid	0.14	Pilotfilter
	m/min	achtergrond snelheid	0.21	Praktijkfilter
L	m	hoogte van het bed	0.7	Pilotfilter
			4.23	Praktijkfilter
EBCT	min	contacttijd (empty bed contact time)	5	Pilotfilter
			19	Praktijkfilter
ε	-	porositeit van het bed	0.4	Pilotfilter
ρ_{kool}	kg/m ³	soortelijk gewicht kool	490	Pilot- en praktijkfilter
d_p	mm	korreldiameter	1.2	Pilot- en praktijkfilter
D_s	m ² /s	Intradeeltjesdiffusie constante	<i>Verschild per stof</i>	Pilot- en praktijkfilter

Tabel 4-2: overzicht van de parameterwaarden van de Freundlich isothermen (K_f en $\frac{1}{n}$) gefit op basis van de resultaten van de flessenexperimenten beschreven in Hoofdstuk 3. De eenheid van K_f is $[(\mu\text{mol/g})(\text{L/nmol})^{1/n}]$. De kolom r^2 geeft de statistische betrouwbaarheid weer van de fit. De stoffen waarvan de fit is geclassificeerd als onbetrouwbaar, zijn als aparte set weergegeven.

Set	OMV	K_f	$1/n$	r^2
1	Atenolol	0,00780	0,24	0,57
	Bezafibraat	0,00409	0,18	0,69
	Clenbuterol	0,00478	0,21	0,42
	Diclofenac	0,04487	0,31	0,71
	Furosemide	0,05740	0,35	0,76
	Gemfibrozil	0,00152	0,12	0,51
	Metoprolol	0,00931	0,25	0,51
	Metronidazol	0,07306	0,34	0,84
	Pentoxifylline	0,02993	0,30	0,79
2	Cortisol	0,06435	0,31	0,78
	Lincomycin	0,02360	0,34	0,68
	Naproxen	0,04588	0,32	0,99
	Fenazon	0,18693	0,42	0,85
	Trimethoprim	0,00855	0,26	0,63
	Sulfachloropyridazine	0,13777	0,40	1,00
	Melamine	0,83344	0,56	0,97
3	Carbamazepine	0,04230	0,32	0,82
	Diatrizoïnezuur	0,09324	0,43	0,87
	Ifosfamide	0,03965	0,35	0,73
	Ketoprofen	0,11324	0,40	0,89
	Paracetamol	1,14268	0,53	0,86
	Sotalol	0,00570	0,24	0,71
	Sulfamethoxazol	0,22550	0,44	0,96
	Sulfaquinoxaline	0,51033	0,52	0,96
	Terbutaline	0,35939	0,50	0,69
	Venlafaxine	0,00290	0,22	0,50
Onbetrouwbaar	Clindamycine	0,00001	-0,18	0,07
	Fluoxetine			
	Salbutamol	0,00033	0,02	0,01
	Niacin			
	Guanylureum	0,00071	0,17	0,05
	Metformine	0,00004	-0,07	0,01
	Urotropine			
	Erythromycin A			
	Paroxetine			
	Propranolol	0,09878	0,45	1,00

4.3 Vergelijking van model en metingen

Zoals hiervoor beschreven, is geprobeerd het model te fitten aan de kolomexperimenten. Dit is gedaan door de concentratie en Freundlichparameters van de EBC te veranderen én door de diffusieconstanten van de OMV's aan te passen. De EBC parameters zijn gelijk voor alle OMV's, de diffusieconstante is stofafhankelijk. Dit leidt tot de resultaten in Figuur 4-2; hierin worden simulatieresultaten samen getoond met de experimenten. In deze figuur is te zien dat voor Set 1 alle stoffen onder de detectiegrens blijven voor zowel de experimenten als de simulatie. In Set 2 zijn er wel stoffen die doorbreken. Voor Diatrizoïnezuur, Ifosfamide en Sulfamethoxazol voorspelt het model goed de doorbraak: de voorspelde curves komen goed overeen met de metingen. Voor Venlafaxine en voor Solatol voorspelt het model een doorbraak maar wordt dat niet gemeten in de experimenten. Alle overige stoffen laten zowel in model als in experiment geen doorbraak zien tot aan 50.000 bedvolumes. Van de stoffen die doorbreken na 50.000 bedvolumes kan de doorbraakcurve niet worden vergeleken met experimenten; het experiment duurde immers tot aan 50.000 bedvolumes. Metingen over een langere duur (tot aan 100.000 of 150.000 bedvolumes) zouden de nauwkeurigheid van het model kunnen vergroten. Voor set 3 geldt een vergelijkbare observatie als voor set 1 en 2. De doorbraak van Melamine en Fenazon wordt correct voorspeld, inclusief de dynamica. Voor Lincomycin en Trimethoprim wordt onterecht een doorbraak voorspeld door het model. Alle overige stoffen breken zowel in model als experimenten niet door tot aan 50.000 bedvolumes. Het is aan te raden meer experimenten te doen met een groter aantal bedvolumes, om ook van de stoffen die in dit project nog niet doorbraken curves te kunnen bepalen en checken met het model.

De gebruikte waarden voor de EBC parameters zijn te vinden in Tabel 4-3; deze zijn in lijn met literatuurwaarden [11]. Al moet hierbij wel worden aangetekend dat het bereik van literatuurwaarden voor Freundlichparameter K_f en de concentratie voor EBC meer dan een orde grootte beslaan. De waarden voor de diffusieconstanten staan in Tabel 4-4. Ook deze waarden vallen binnen het bereik van literatuurwaarden [9].

Het is goed te zien hoe de diffusieconstante de vorm van de doorbraakcurve bepaalt; hoe lager zijn waarde, hoe minder scherp de overgang van geen doorbraak naar volledige doorbraak is (zie Tabel 4-4 en ook Figuur 4-2). Aan de vorm van de doorbraakcurve kan dus ook iets worden afgeleid over de limiterende factor die de doorbraak veroorzaakt:

- de maximale belading is bereikt (gegeven deze EBC concentratie) of
- de massaoverdracht naar de kern van de korrel is niet afdoende.

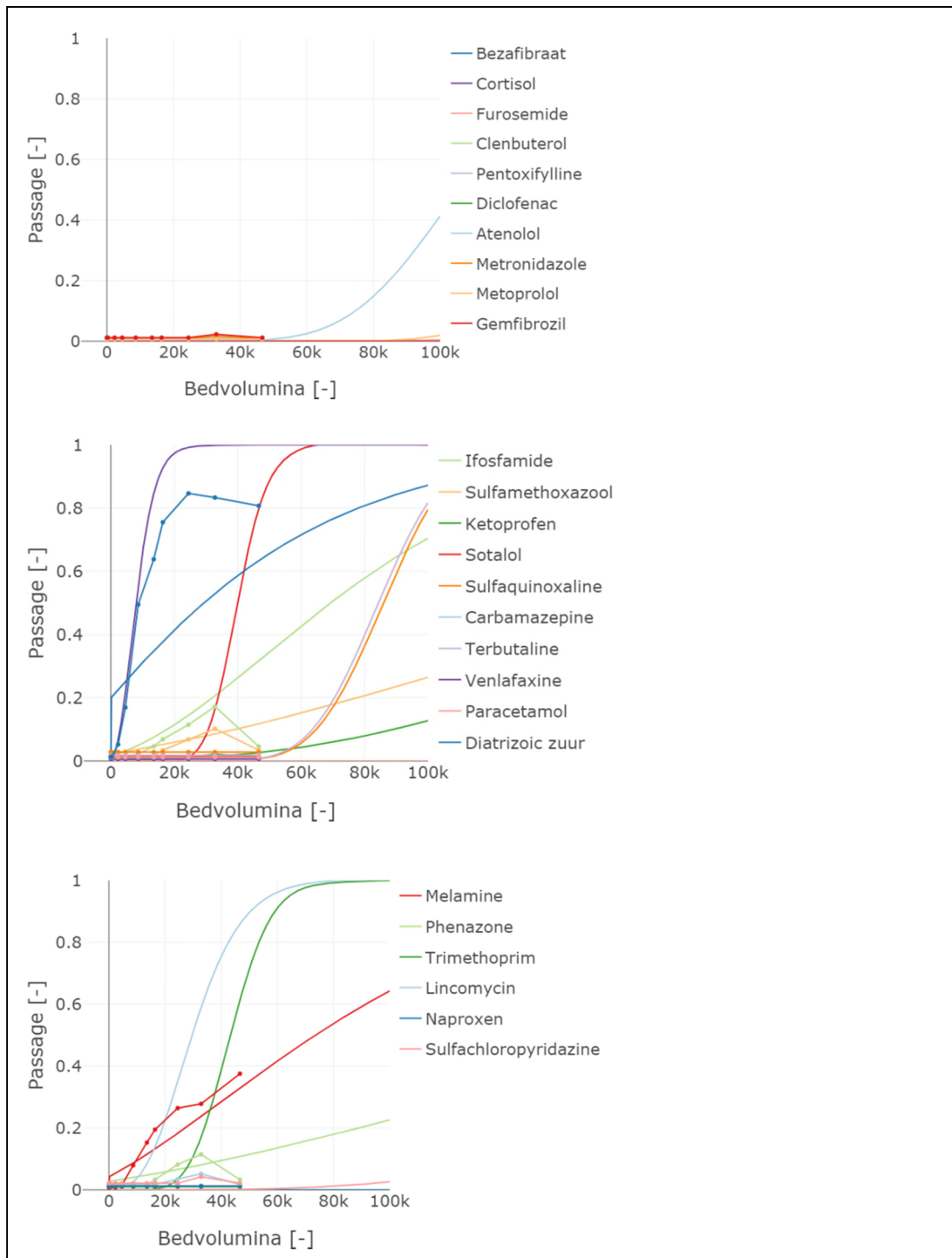
In het eerste geval zal de passage binnen enkele tienduizenden bedvolumes van 0% naar 100% gaan. Bij het model geldt dit voor de meeste stoffen die doorbreken; in de experimenten is dit alleen te zien voor Diatrizoïnezuur. Als massaoverdracht beperkend is zal de passage veel langzamer toenemen. Bij het model is dit te zien voor alle stoffen met een diffusieconstante onder $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ waarvan de doorbraak al begint voor 50.000 bedvolumes. Bij de experimenten geldt dit voor alle stoffen die (beginnen met) doorbreken (behalve Diatrizoïnezuur).

Tabel 4-3: Gebruikte waarden voor EBC.

Constante	Waarde	Eenheid
Concentratie	5.4	$10^{-2} \mu\text{mol/L}$
K_f	1.8	$10^{-2} (\mu\text{mol/mg})(\text{L}/\mu\text{mol})^{1/n}$
$1/n$	0.9	-

Tabel 4-4: De gebruikte diffusieconstanten.

Set	OMV	$D_s (10^{-15} \text{ m}^2/\text{s})$
1	Atenolol	10
	Bezafibraat	1
	Clenbuterol	20
	Diclofenac	5
	Furosemide	2
	Gemfibrozil	20
	Metoprolol	20
	Metronidazol	1
	Pentoxifylline	5
2	Cortisol	1
	Lincomycin	9
	Naproxen	20
	Fenazon	0.4
	Trimethoprim	20
	Sulfachloropyridazine	1.5
	Melamine	1
3	Carbamazepine	10
	Diatrizoïnezuur	1
	Ifosfamide	1.5
	Ketoprofen	1
	Paracetamol	5
	Sotalol	50
	Sulfamethoxazol	0.5
	Sulfaquinoxaline	20
	Terbutaline	20
	Venlafaxine	20



Figuur 4-2: De passage van verschillende stoffen als functie van het aantal bedvolumes zoals voorspeld door het model. Van boven naar beneden tonen de figuren de resultaten van respectievelijk de stoffen in de sets 1, 2 en 3. De stoffen waarvoor geen isotherm kon worden gefit zijn weggelaten. De lijnen met een marker zijn de resultaten van de kolomexperimenten, de lijnen zonder marker zijn de resultaten van de simulaties. Veel stoffen vallen onder de detectiegrens voor de gehele gemeten en/of gemodelleerde looptijd. Hierdoor zijn de lijnen van die stoffen niet te onderscheiden

De vorm van de doorbraakcurve wordt door het model voor de meeste stoffen die in de experimenten doorbreken goed voorspeld. Daarmee werd dus ook duidelijk of massaoverdracht limiterend is of niet: bij alle componenten met een $D_s \leq 2$ (bezafibraat, furosemide, metronidazol, cortisol, fenazon, sulfachloropyridazine, melamine, ifosfamide, ketoprofen en sulfamethoxazol) is massaoverdracht inderdaad limiterend. De enige uitzondering hierop is Diatrizoïnezuur. Hierbij laten de experimenten een heel smal front zien naar (volledige) doorbraak, wat suggereert dat de kool volledig is beladen en de oppervlakediffusie snel is. Terwijl het model alleen maar zo snel een doorbraak laat zien als massaoverdracht limiterend is door de diffusieconstante naar $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ te verlagen. Op basis van de Freundlichparameters is het ook vreemd te zien dat Diatrizoïnezuur zo snel al doorbreekt in de experimenten. De constanten zijn vergelijkbaar met die van Ketoprofen, maar die stof breekt helemaal niet door. Omdat de oorzaak niet in limitatie van de massaoverdracht kan worden gezocht, moet het betekenen dat Diatrizoïnezuur een (veel) sterkere competitie van NOM ervaart dan voorspeld wordt door de IAST. Of er moet een mechanisme zijn dat niet wordt beschreven door het model, bijvoorbeeld het blokkeren van poriën door NOM.

Anderzijds zijn er ook stoffen die (veel) sneller doorbreken in het model vergeleken met de experimenten: Venlafaxine, Sotalol, Trimethoprim en Lincomycin. Voor al deze stoffen geldt dat de doorbraakcurve een stijl front heeft; de maximale belading is bereikt voor deze stof en dus is massaoverdracht niet beperkend. Blijkbaar voorspelt de IAST een te lage maximale belading voor deze stoffen bij de gegeven NOM concentratie; competitie met NOM wordt overschat.

Het is niet eenvoudig te zien wanneer de maximale adsorptie goed wordt voorspeld op basis van de Freundlich waardes alleen. Dit komt doordat die maximale belading afhangt van zowel de K_f van de OMV en de EBC, als ook van hun $1/n$ -waarde en van de verhouding van de $1/n$ van de OMV en van EBC. Voor de gegeven Freundlichparameters van de EBC lijkt het er op dat de (vereenvoudigde) IAST de competitie tussen EBC en OMV overschat als $K_f < 0,009 \left[\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{nmol}} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$ en $0,22 \leq \frac{1}{n} \leq 0,3$. Dit betekent dat het model eerder doorbraak voorspelt dan in werkelijkheid wordt gemeten. Deze grenswaarden zijn moeilijk heel exact te bepalen omdat voor veel stoffen er geen doorbraak is gemeten. Lincomycine voldoet met $K_f = 0,024 \left[\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{nmol}} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$ en $\frac{1}{n} = 0,34$ niet aan deze voorwaarden, waardoor je zou verwachten dat de volgens het model berekende doorbraak beter overeenkomt met de werkelijke doorbraak. Toch laat Lincomycine een te vroege doorbraak laat zien in het model ten opzichte van de werkelijke meting. Waarschijnlijk wordt dit in de modelberekeningen veroorzaakt door de combinatie van $\frac{1}{n} = 0,34$ en een lage K_f .

Bij Clenbuterol wordt $K_f = 0,005 \left[\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{nmol}} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$ en $\frac{1}{n} = 0,21$ berekend uit de adsorptie-isootherm. Hiermee voldoet Clenbuterol bijna aan de voorwaarden om een te grote competitie door NOM, en dus te vroege doorbraak te voorspellen. De verwachting was derhalve dat deze stof toch redelijk snel zou doorbreken, maar uit de experimenten bleek dat dit zelfs bij 100.000 bed volumes nog niet het geval was.

Het model blijkt dus gevoelig te zijn voor de exacte waardes van de isothermen met name wanneer $K_f < 0,009 \left[\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\text{nmol}} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$ en $0,22 \leq \frac{1}{n} \leq 0,3$.

Ondanks deze tekortkomingen is het model goed in staat om de doorbraakcurves te voorspellen, ondanks dat deze curves een grote spreiding hebben in hun moment van doorbreken en de breedte van hun doorbraakfront.

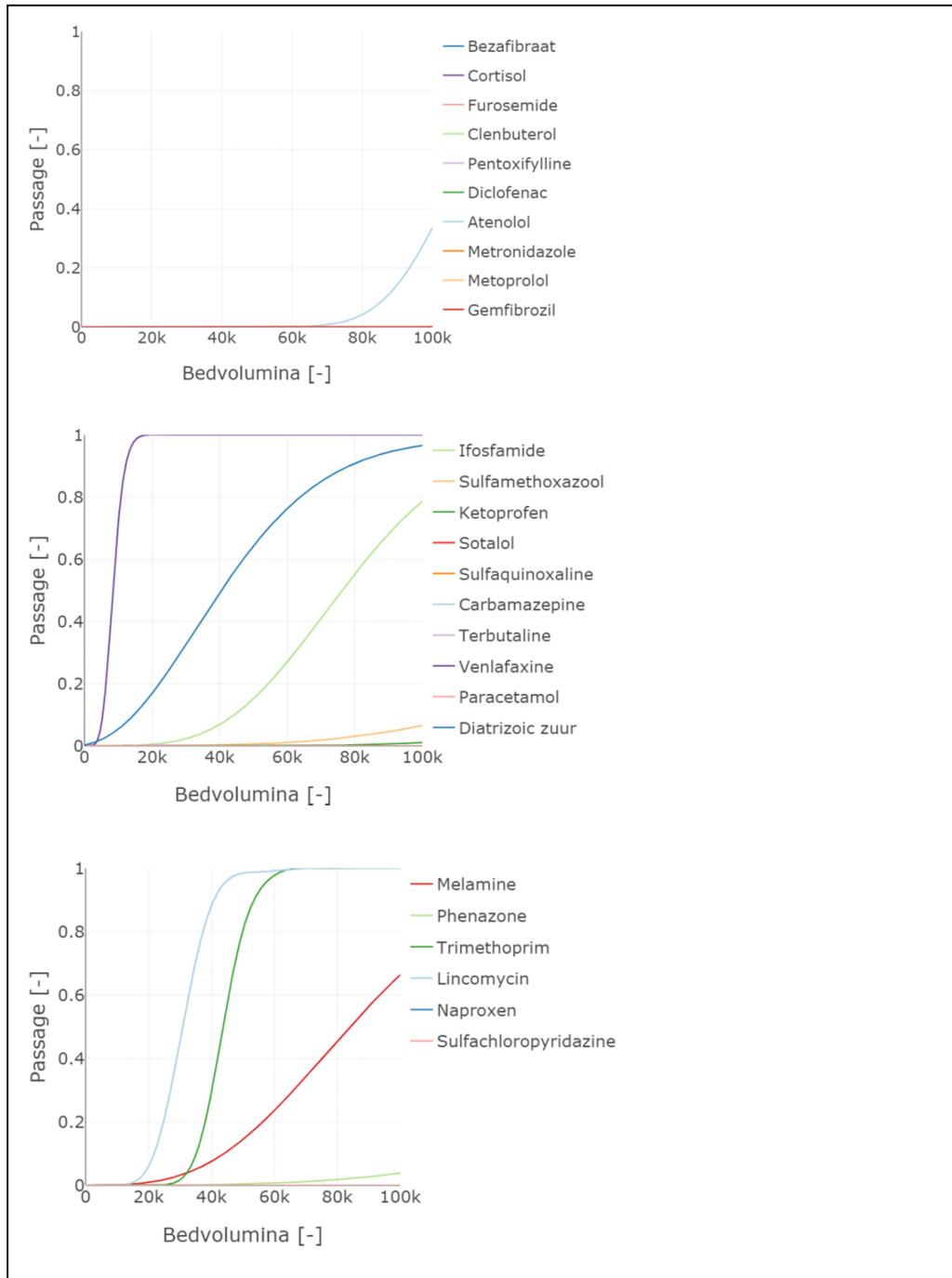
4.4 Voorspelling doorbraakcurves praktijkfilter

Nu in het voorgaande de nog onbekende parameters zijn gefit kan het model worden gebruikt om te voorspellen hoe de verwijdering zal zijn in een praktijkfilter. Hierbij is aangenomen dat tussen het pilot- en praktijkfilter

- de NOM adsorptie karakteristieken gelijk zijn;
- de NOM concentratie gelijk is;
- de diffusieconstanten van de stoffen gelijk zijn;
- de beginconcentratie van de stoffen gelijk is;
- de korrelgrootte gelijk is;
- het soortelijk gewicht van de kool gelijk is;
- de porositeit van het bed gelijk is.

Dit zijn allemaal plausible aannames omdat dezelfde soort kool en hetzelfde influent worden gebruikt. Vergeleken met het pilotfilter hoeft alleen de EBCT te worden gewijzigd naar 19 minuten om het praktijkfilter van Kralingen te modelleren.

De doorbraakcurves voor de verschillende stoffen zijn te zien in Figuur 4-3. Zoals te verwachten bij een hogere contacttijd is de verwijdering voor veel stoffen beter in het praktijkfilter. Dit geldt met name voor stoffen waarbij massaoverdracht limiterend is: Atenol, Diatrizoïnezuur, Ifosfamide, Sulfamethoxazol, Ketoprofen, Melamine en Fenazon. De verwijdering van stoffen waarvoor de maximale belading is bereikt hebben vrijwel hetzelfde verloop in pilot- als praktijkfilter. Dit is logisch omdat de looptijd is genormeerd naar het aantal gepasseerde bedvolumes. Oftewel, het totaal volume gepasseerd water per volume eenheid kool is voor beide filters gelijk bij een bepaald aantal gepasseerde bedvolumes.



Figuur 4-3: De passage van verschillende stoffen als functie van het aantal bedvolumes zoals voorspeld door het model. Van boven naar beneden tonen de figuren de resultaten van respectievelijk de stoffen in de sets 1, 2 en 3. De stoffen waarvoor geen isotherm kon worden gefit zijn weggelaten., maar nu voor het praktijkfilter van Kralingen en zonder meetpunten. Het filter op Kralingen heeft een EBCT van 19 minuten.

5 Reactivatiecriterium

5.1 Het belang van een reactivatiecriterium

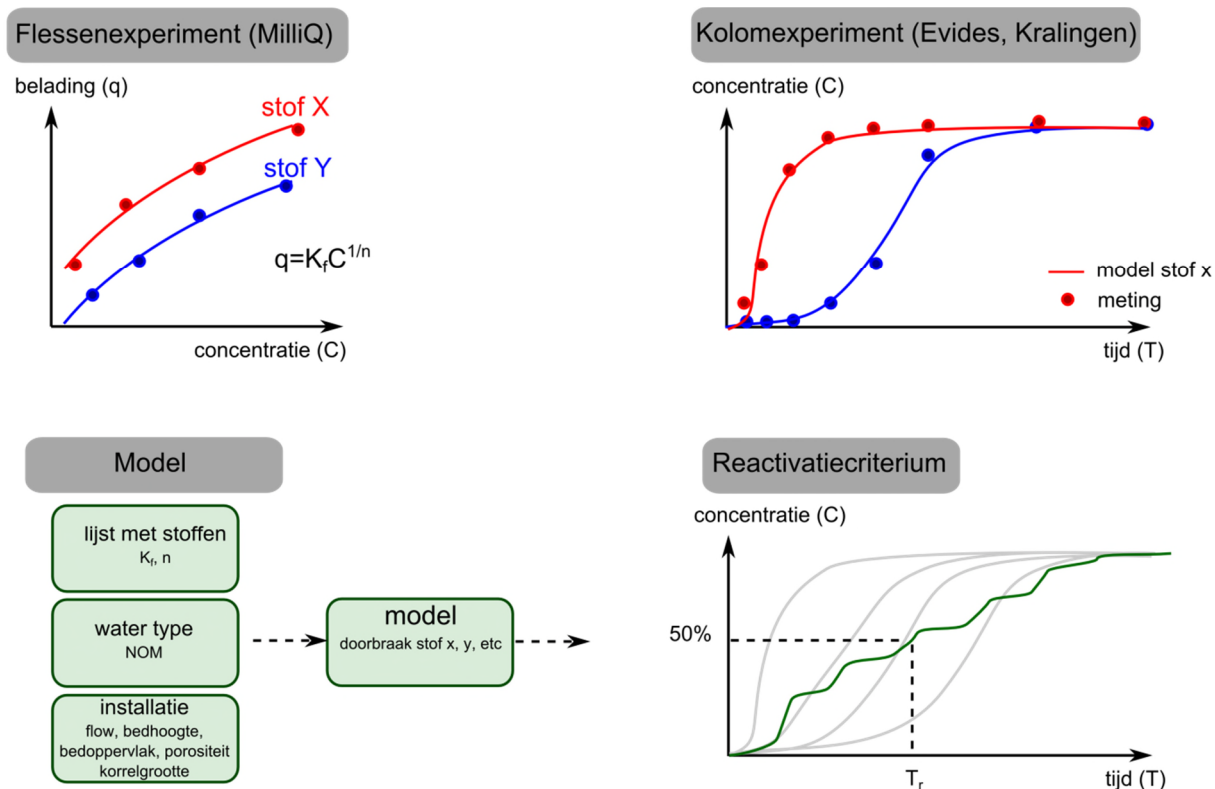
Filtratie over actieve kool is een belangrijke stap in het zuiveringsproces, maar tegelijkertijd ook een relatief dure stap. Het is belangrijk dat de kool op tijd wordt geregenereerd, zodat voldoende verwijdering van microverontreinigingen kan worden gegarandeerd. Van de andere kant moet de kool ook niet te snel worden geregenereerd, omdat dat een erg duur proces is dat bovendien een significante bijdrage levert aan de totale milieu-impact van de drinkwaterzuivering.

In het verleden werd de regeneratiefrequentie vaak bepaald aan de hand van bepaalde modelcomponenten als atrazine, maar deze stof komt tegenwoordig vrijwel niet meer in het water voor (het gebruik ervan is verboden). Bovendien wordt vanwege praktische redenen vaak een bepaalde tijdsduur tot regeneratie gehanteerd, waarbij eigenlijk niet echt wordt gecontroleerd of de adsorptiecapaciteit van de kool inderdaad onvoldoende dreigt te worden. Dat betekent dat in de praktijk vaak een langere looptijd voor een filter zou kunnen worden gehanteerd dan nu het geval is.

Als gevolg hiervan kwam de vraag op of het niet mogelijk zou zijn op basis van de passage van bepaalde componenten of een set van componenten te bepalen wat de optimale regeneratiefrequentie voor een actieve koolfilter zou moeten zijn. Dat is ook de reden dat in dit onderzoek in eerste instantie een representatieve lijst met stoffen is samengesteld. Deze stoffen vertegenwoordigen zo goed mogelijk de hele range aan eigenschappen die van belang zijn voor adsorptieprocessen en voorkomen in bronnen voor drinkwater. Vervolgens zijn Flessen- en kolomexperimenten uitgevoerd met deze stoffen. De flessenexperimenten zijn gebruikt om de adsorptie-eigenschappen van de stoffen te bepalen, uitgedrukt in de Freundlich parameters K_f en n . Deze parameters zijn op hun beurt gebruikt als input op het AKF model om de doorbraakcurves te berekenen. In het model worden naast de Freundlich parameters ook de NOM-concentratie en eigenschappen van de installatie meegenomen. Op deze manier kan voor een willekeurige installatie met een bepaald watertype een doorbraakcurve voor een stof X bepaald worden. Tenslotte zijn kolomexperimenten uitgevoerd om de gemodelleerde doorbraakcurves te valideren of kalibreren.

Uit de metingen, en de modelberekeningen, bleek dat niet alle stoffen in de voor dit project beschikbare tijd doorbraak lieten zien. Het zou goed zijn het experiment te herhalen met een langere looptijd van de filters (> 50.000 bedvolumes) om te verifiëren of het model inderdaad ook voor deze stoffen de doorbraak goed voorspeld.

Bij een set van stoffen is het ook mogelijk een gesommeerde doorbraakcurve te berekenen (zie Figuur 5-1).



Figuur 5-1: Schematische weergave van de bepaling van het reactivatiecriterium

5.2 Bepalen reactivatiecriterium

Indien het model voldoende betrouwbare resultaten geeft, kan het gebruikt worden om doorbraakcurves voor de set met representatieve stoffen te berekenen. Dit kan gedaan worden voor een willekeurige installatie met een willekeurig watertype. Op deze manier kan worden voorspeld wanneer een bepaalde stof zal doorbreken. Het reactivatiecriterium is het moment waarop de verwijdering door de actieve kool niet meer als voldoende wordt beschouwd. Op grond van de doorbraakcurves kan worden bepaald wanneer het reactivatiecriterium wordt bereikt (zie Figuur 5-1). Hoe dat reactivatiecriterium echter precies gedefinieerd moet worden is een vraag die nog niet is beantwoord in dit onderzoek, en die in feite een bedrijfsbeslissing is. Er zijn verschillende mogelijkheden om het reactivatiecriterium vast te stellen. Hierbij spelen verschillende overwegingen:

- Wat is de maximale passage van een component die voor een individueel koolfilter en/of in het totaal aantal praktisch filters nog acceptabel wordt geacht? Anders gezegd: bij welk percentage passage spreken we van doorbraak? Een actieve koolkolom kan een hele tijd vrijwel alles van een bepaalde component verwijderen, maar dan zal langzaam de concentratie van de stof in het effluent gaan toenemen. Bij welke effluentconcentratie wordt de grens echter overschreden?
- Geldt die maximaal acceptabele passage vóór een bepaalde component, en zo ja, hoe wordt bepaald welke component dat dan is? Er zijn stoffen die snel doorbreken, zoals metformine en guanyleureum, maar weinig toxisch zijn, en dan lijkt het niet noodzakelijk meteen de kool te regenereren. Toxiciteit zou eventueel een criterium kunnen zijn om de grenswaarde voor een bepaalde

component te bepalen, maar dat is niet voor alle stoffen bekend. Bovendien hangt het ook af van de concentraties waarin de verschillende stoffen voorkomen. Als een toxische component in slechts heel lage concentraties voorkomt is het denkbaar dat andere componenten al een te hoge doorbraak laten zien voordat de toxische component de grenswaarde heeft bereikt.

- Een andere optie is om niet naar één specifieke stof te kijken, maar naar een combinatie van stoffen, zoals in dit onderzoek gedaan is. Het is mogelijk de individuele doorbraakcurves samen te voegen tot één doorbraakcurve van de hele set (zie Figuur 5-1, de gesommeerde doorbraakcurve). Als reactivatietijd kan dan gekozen worden voor het tijdstip (of aantal bedvolumes) waarop bijvoorbeeld 50% van het totaal is doorgebroken. Welk percentage hiervoor precies wordt gekozen is een bedrijfskeuze: 25% of 75% zou bijvoorbeeld ook genomen kunnen worden. Hiervoor kunnen ook andere criteria bedacht worden, zoals het moment waarop 50% van de stoffen volledig is doorgebroken. Dan is de vraag echter bij welke gecombineerde concentratie de grens moet worden gelegd, en of elke component even zwaar meegewogen moet worden in de sommatie van de curves? Eventueel kan er nog een weging aan de verschillende stoffen worden toegekend, b.v. op basis van hun toxiciteitsgegevens. Voor de keuze van de stoffen kan gebruik gemaakt worden van de volledige stoffenset die in dit onderzoek is opgesteld (Hoofdstuk 2) of de set van geneesmiddelen en HILIC stoffen. Van de laatstgenoemde set zijn ook metingen gedaan in dit onderzoek, zodat doorbraakcurves beschreven kunnen worden. Om gebruik te maken van de volledige set van stoffen, kunnen bijvoorbeeld QSARs toegepast worden om de adsorptie-eigenschappen van deze stoffen te bepalen. Daarnaast zou voor een praktische vergelijking ook gebruik gemaakt kunnen worden van een stof waarvan de doorbraakcurve veel lijkt op de gecombineerde doorbraakcurve.

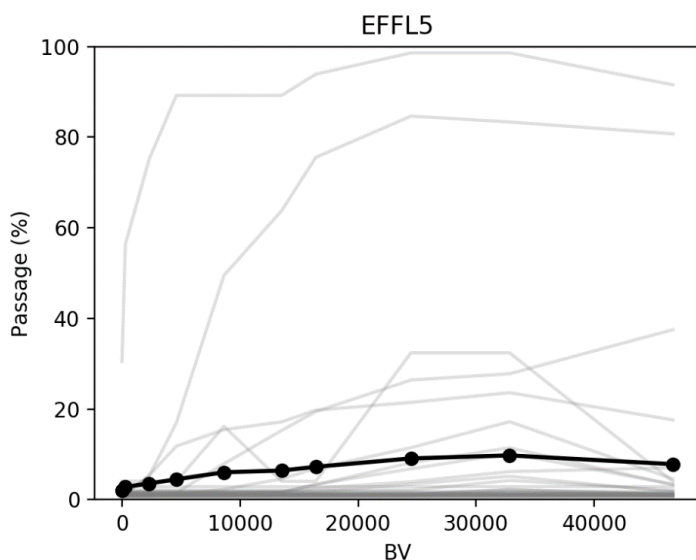
Voor de bepaling van de doorbraakcurves kan het in dit onderzoek gepresenteerde model gebruikt worden. Het model kan doorbraakcurves voor een groot deel van de geteste stoffen voorspellen voor de F400 kool in het water van Kralingen. Indien de doorbraakcurves van een andere koolsoort en/of watermatrix voorspeld moeten worden, moet het model wel aan de hand van metingen gekalibreerd worden. Hiervoor zijn extra kolomexperimenten nodig. Een alternatieve methode is meer gebaseerd op de gemeten doorbraakcurves. De metingen moeten dan wel lang genoeg worden voortgezet om tot een voldoende hoog aantal bedvolumes te komen, zodat doorbraak ook echt kan worden gemeten. Vervolgens moeten voor een andere installatie in een ander watertype de gemeten doorbraakcurves vertaald worden naar die andere situatie. Hiervoor is dan wel een extra meting nodig van de doorbraak van één of enkele stoffen in de nieuwe situatie. De schaling naar de nieuwe situatie kan dan gedaan worden met hulp van het model. Met name de NOM competitie is een lastige parameter in het model. Met een nieuwe meting kan deze competitie voor één of enkele stoffen gekalibreerd worden, waarna de doorbraakcurves van de andere stoffen met het model voorspeld kunnen worden. Er hoeft niet per se gebruik te worden gemaakt van een model: als alternatief kunnen de metingen van de kolomexperimenten direct geschaald worden met een schaalfactor. Deze schaalfactor volgt dan uit de verhouding van de doorbraakcurves voor een paar gemeten stoffen in de nieuwe situatie met die van de metingen in de kolomexperimenten voor dezelfde stoffen in de oude situatie. Hierbij wordt dan aangenomen dat de doorbraakcurve als geheel geschaald kan worden door de x-as (tijd of bedvolumes) dimensieloos te maken. Door dit te doen kan ook de reactivatietijd direct geschaald worden. Deze methode is waarschijnlijk iets minder betrouwbaar dan de methode via het model.

Een andere mogelijkheid is om een kleine kolom mee te laten lopen met de echte filters, en daarin af en toe een voor de drinkwaterbedrijven relevante stof te spiken, om de verwijdering te testen. Metingen aan deze stof kunnen dan rechtstreeks als regeneratiecriterium gebruikt worden, met behulp van het model of via extrapolatie van de metingen.

Uit bovenstaande wordt duidelijk dat reactivatiecriteria voor actieve kool op verschillende manieren kunnen worden vastgesteld. Het is echter een bedrijfsbeslissing welke methode de voorkeur zou moeten krijgen, en welke grenzen gehanteerd moeten worden. Met behulp van doorbraakcurves (experimenteel of met behulp van een model opgesteld) kan worden voorspeld wanneer dit criterium bereikt wordt en de kool dus moet worden gereactiveerd, om voldoende verwijdering van organische microverontreinigingen te kunnen blijven garanderen.

5.3 Voorbeeldberekening reactivatiecriterium op basis van gemeten data

Op basis van de metingen in de kolommen kan een somdoorbraakcurve gemaakt worden. Hierbij wordt het percentage doorbraak van iedere OMV bij elkaar opgeteld en gedeeld door het aantal OMV's, zodat een sompercentage ontstaat. Binnen de 50 000 BV van het experiment is de somdoorbraak niet groter dan 10% bij een contacttijd van 5 minuten (Figuur 5-2). Om tot een regeneratiecriterium op basis van metingen te komen, moeten de metingen langer duren. Bovendien is er nog een vertaling nodig naar praktijkcondities.

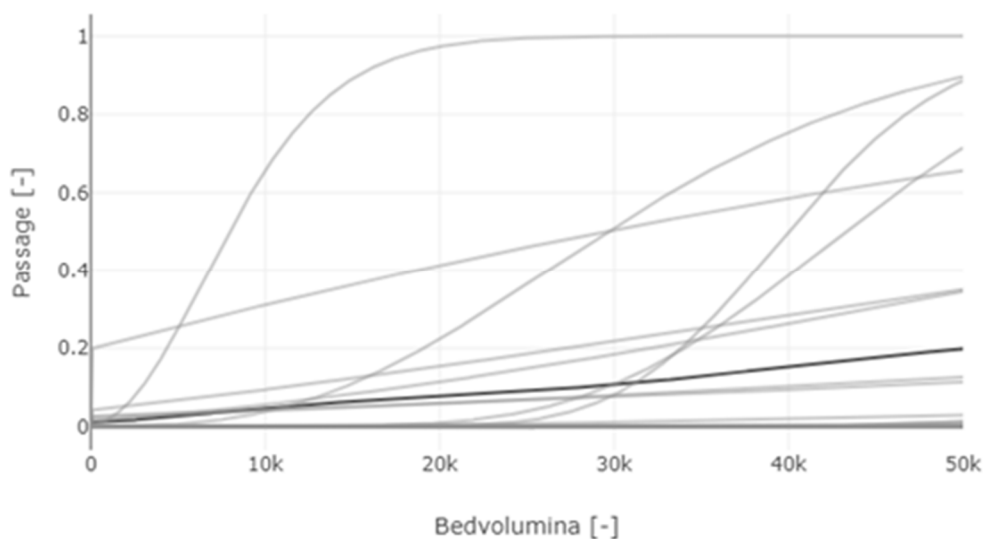


Figuur 5-2 Somdoorbraak van alle stoffen op basis van de kolomexperimenten bij een contacttijd van 5 minuten. Lichtgrijze lijntjes zijn de individuele stoffen. Het zwarte lijntje is de somdoorbraak.

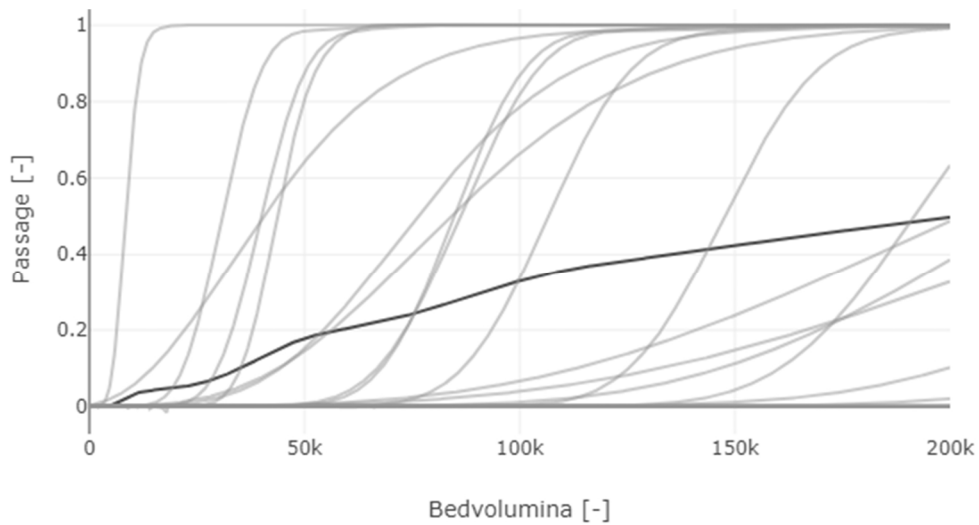
5.4 Voorbeeldberekening reactivatiecriterium op basis van simulatiedata

Net als voor de metingen kan ook een gemiddelde passage worden berekend voor de simulatiedata. Om een vergelijking te maken met de resultaten uit de voorgaande sectie is dit allereerst gedaan voor het pilotfilter met de instellingen uit sectie 4.3; de resultaten zijn weergegeven in Figuur 5-3. Het gemiddelde wordt met een factor twee overschat wanneer dit wordt vergeleken met de experimenten (Figuur 5-32). Dit heeft er enerzijds mee te maken dat het model de doorbraak van sommige stoffen overschat. Tegelijkertijd is er ook een aantal stoffen uit de experimenten niet meegenomen in de simulatie, omdat de Freundlich isothermen daarvan niet konden worden bepaald (zie sectie 4.2). Omdat deze stoffen in de praktijk tijdens de experimenten niet doorbraken, zou het gemiddelde lager zijn als deze stoffen wel meegenomen werden.

Uit voorgaande resultaten blijkt dat binnen een redelijke betrouwbaarheid de gemiddelde passage kan worden berekend voor een cocktail aan stoffen en een gegeven aantal bedvolumes. Door de parameters voor het model aan te passen kan het model de vertaling maken van pilot- naar praktijkfilter. Dit kan helpen bij de zoektocht naar een objectief reactivatiecriterium. Hier worden resultaten getoond voor het praktijkfilter uit Kralingen met dezelfde simulatieparameters als in 4.4; de resultaten zijn te zien in Figuur 5-4. De gemiddelde passage neemt maar langzaam toe in de tijd; na 200.000 bedvolumes is het gemiddelde slechts rond de 50%. Tegelijkertijd is te zien dat 11 van de 26 gesimuleerde stoffen bij 200.000 bedvolumes al volledig doorgebroken zijn. De reden dat de gemiddelde verwijdering slechts geleidelijk toeneemt komt dus niet doordat alle stoffen steeds meer doorbreken, maar doordat geleidelijk steeds meer stoffen volledig doorbreken. De meeste stoffen die doorbreken gaan van volledige verwijdering naar volledige doorbraak in 30.000 tot 50.000 bedvolumes. Dit is kort vergeleken met het aantal bed volumes dat nodig is om alle stoffen te laten doorbreken. Wellicht kan voor het reactivatiecriterium beter naar het aantal doorgebroken stoffen worden gekeken dan naar het percentage doorbraak als geheel.



Figuur 5-3: Passage van alle stoffen waarvan de isothermen bepaald konden worden als functie van bedvolumes. De donkere lijn geeft de gemiddelde passage van al die stoffen weer. Instellingen voor het pilot filter met EBCT=5 min.



Figuur 5-4: Passage van alle stoffen waarvan de isothermen bepaald konden worden als functie van bedvolumes voor het praktijkfilter van Kralingen (EBCT=19 min). De donkere lijn geeft de gemiddelde passage van al die stoffen weer.

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

In dit onderzoek is een methode ontwikkeld een representatieve set stoffen voor een bepaald onderzoek samen te stellen.

Deze methode is vervolgens toegepast om een selectie van stoffen te maken voor dit onderzoek, zodanig dat het hele bereik aan eigenschappen die van belang zijn voor adsorptie zoveel mogelijk wordt bestreken. Voor praktische toepasbaarheid is bij de keuze van individuele stoffen in deze selectie uitgegaan van verbindingen die met twee analysemethodes geanalyseerd kunnen worden en in de praktijk worden aangetoond in het water. Op deze manier is een selectie stoffen verkregen die representatief is voor het adsorptiegedrag op actieve kool.

Met behulp van de bepaling van adsorptie-isothermen en kolomexperimenten is het mogelijk gebleken een model op te stellen dat de doorbraak van microverbindingen kan voorspellen. Dit model kan worden gebruikt voor een willekeurige installatie en een willekeurig watertype, maar moet wel eerst gekalibreerd worden hiervoor (met name met betrekking tot de NOM competitie).

Er zijn verschillende manieren om een reactivatiecriterium vast te stellen. Dit kan worden gebaseerd op basis van praktijkmetingen, modelberekeningen, of een combinatie van beide. Wat exact als definitie van het reactivatiecriterium wordt gehanteerd is een bedrijfskeuze. Dit criterium zou kunnen worden gedefinieerd als een bepaald percentage doorbraak van één enkele component of de gecombineerde doorbraak van een mengsel van componenten, waarbij eventueel een weging wordt toegepast.

Het in dit onderzoek ontwikkelde model kan worden gebruikt om te voorspellen wanneer dat criterium wordt bereikt, en wat dus het optimale moment is voor regeneratie van de actieve kool.

De in dit onderzoek ontwikkelde methodiek kan worden gebruikt voor adsorptie op actieve kool, ongeacht het systeem of het watertype. Op basis van enkele metingen in een systeem kan het model hierop worden toegepast, en gebruikt voor het voorspellen van doorbraakcurves in dit systeem.

6.2 Aanbevelingen

Om de prestaties van een praktijkfilter te kunnen doorrekenen zijn de volgende gegevens van belang:

- Diffusieconstanten van de stoffen die in de simulatie worden gebruikt zijn niet alleen afhankelijk van de stoffen zelf, maar ook van het type actieve kool en de korrelgrootte van de kool. Uit de voorbeelden in dit rapport blijkt echter dat het mogelijk is een schatting te maken van de correcte orde grootte, waarmee al een groot deel van de modellering kan worden uitgevoerd. Het wordt echter aanbevolen deze diffusieconstanten bij elk ander type kool opnieuw moeten te bepalen, om voorspellingen met behulp van het model nauwkeuriger te maken.

- Competitie met NOM speelt een belangrijke rol, en kan in principe worden gemodelleerd aan de hand van een fictieve component EBC (Equivalent Background Component). NOM bestaat echter uit verschillende fracties, die elk op hun eigen manier het adsorptieproces kunnen beïnvloeden. Het wordt aanbevolen het model verder te verfijnen door adsorptie-isothermen van de relevante fracties te bepalen en te gebruiken voor de modellering.
- Voor nieuwe stoffen, die niet in dit onderzoek zijn meegenomen, moeten de isothermparameters bepaald worden. Op het ogenblik wordt in het kader van een ander project (Aqua Priori) geprobeerd deze adsorptie-isothermen te voorspellen op basis van de chemische eigenschappen van de stoffen. Tot die tijd zijn experimentele gegevens echter onmisbaar, en wordt aangeraden ze experimenteel vast te stellen.
- Voor de validatie en/of calibratie van het model zijn nu metingen gebruikt met doorbraakcurves tot en met 50 000 BV. Echter, een groot deel van de stoffen is dan nog niet doorgebroken. Het wordt daarom aanbevolen om ook metingen met een langere looptijd (t/m 100 000 of 150 000 BV) uit te voeren, zodat het model verbeterd kan worden. Ook kan met deze metingen beter een reactivatiecriterium puur op basis van metingen opgesteld worden (zie hoofdstuk 5).

7 Referenties

- Aschermann, G., F. Zietzschmann and M. Jekel (2018). "Influence of dissolved organic matter and activated carbon pore characteristics on organic micropollutant desorption." Water Research **133**: 123-131.
- Chowdhury, Z. K., R. S. Summers, G. P. Westerhoff, B. J. Leto, K. O. Nowack and C. J. Corwin (2013). Activated carbon: solutions for improving water quality. Denver, USA, American Water Works Association.
- Corwin, C. J. and R. S. Summers (2011). "Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles." Water Research **45**(2): 417-426.
- Corwin, C. J. and R. S. Summers (2012). "Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption." Journal - American Water Works Association **104**(1): 43-44.
- De Ridder, D. J., M. McConville, A. R. D. Verliefe, L. T. J. Van Der Aa, S. G. J. Heijman, J. Q. J. C. Verberk, L. C. Rietveld and J. C. Van Dijk (2009). "Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon." Drinking Water Engineering and Science **2**(2): 57-62.
- Gillogly, T. E. T., V. L. Snoeyink, J. C. Vogel, C. M. Wilson and E. P. Royal (1999). "Determining GAC bed life." Journal / American Water Works Association **91**(8): 98-110.
- Graham, M. R., R. S. Summers, M. R. Simpson and B. W. MacLeod (2000). "Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters." Water Research **34**(8): 2291-2300.
- Haist-Gulde, B., G. Baldauf and H. J. Brauch (1995). Removal of Organic Micropollutants by Activated Carbon. Handbook of Environmental Chemistry. **5**: 103-128.
- Jarvie, M. E., D. W. Hand, S. Bhuvendralingam, J. C. Crittenden and D. R. Hokanson (2005). "Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter." Water Research **39**(11): 2407-2421.
- Kennedy, A. M., A. M. Reinert, D. R. U. Knappe, I. Ferrer and R. Summers (2015). "Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants." Water Research **68**: 238-248.
- Knappe, D. R. U., Y. Matsui, V. L. Snoeyink, P. Roche, M. J. Prados and M. M. Bourbigot (1998). "Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters." Environmental Science and Technology **32**(11): 1694-1698.
- Matsui, Y., T. Kamei, E. Kawase, V. L. Snoeyink and N. Tambo (1994). "GAC adsorption of intermittently loaded pesticides." Journal / American Water Works Association **86**(9): 91-102.
- Matsui, Y., D. R. U. Knappe, K. Iwaki and H. Ohira (2002). "Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves." Environmental Science and Technology **36**(15): 3432-3438.
- Matsui, Y., D. R. U. Knappe and R. Takagi (2002). "Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effect of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification." Environmental Science and Technology **36**(15): 3426-3431.
- Myers, A. L. and J. M. Prausnitz (1965). "Thermodynamics of mixed-gas adsorption." AIChE Journal **11**(1): 121-127.
- Qi, S., L. Schideman, B. J. Mariñas, V. L. Snoeyink and C. Campos (2007). "Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water." Water Research **41**(2): 440-448.

- Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Scott Summers, R. (1988). Activated carbon for water treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH).
- Summers, R. S., S. M. Kim, K. Shimabuku, S. H. Chae and C. J. Corwin (2013). "Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter." Water Research 47(10): 3507-3513.
- Velten, S., D. R. U. Knappe, J. Traber, H. P. Kaiser, U. von Gunten, M. Boller and S. Meylan (2011). "Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers." Water Research 45(13): 3951-3959.
- Vries, D., B. A. Wols, M. Korevaar and E. Vonk (2017). AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen. Nieuwegein, KWR Watercycle Research Institute.
- Zietzschmann, F., C. Stützer and M. Jekel (2016). "Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater - Aligning breakthrough curves and capacities." Water Research 92: 180-187.

Bijlage I Beschrijving van de vingerafdrukken

De aanwezigheid van iedere vingerafdruk per lijst met stoffen. Het getal geeft de fractie van de stoffen aan in de lijst waarin de vingerafdruk voorkomt.

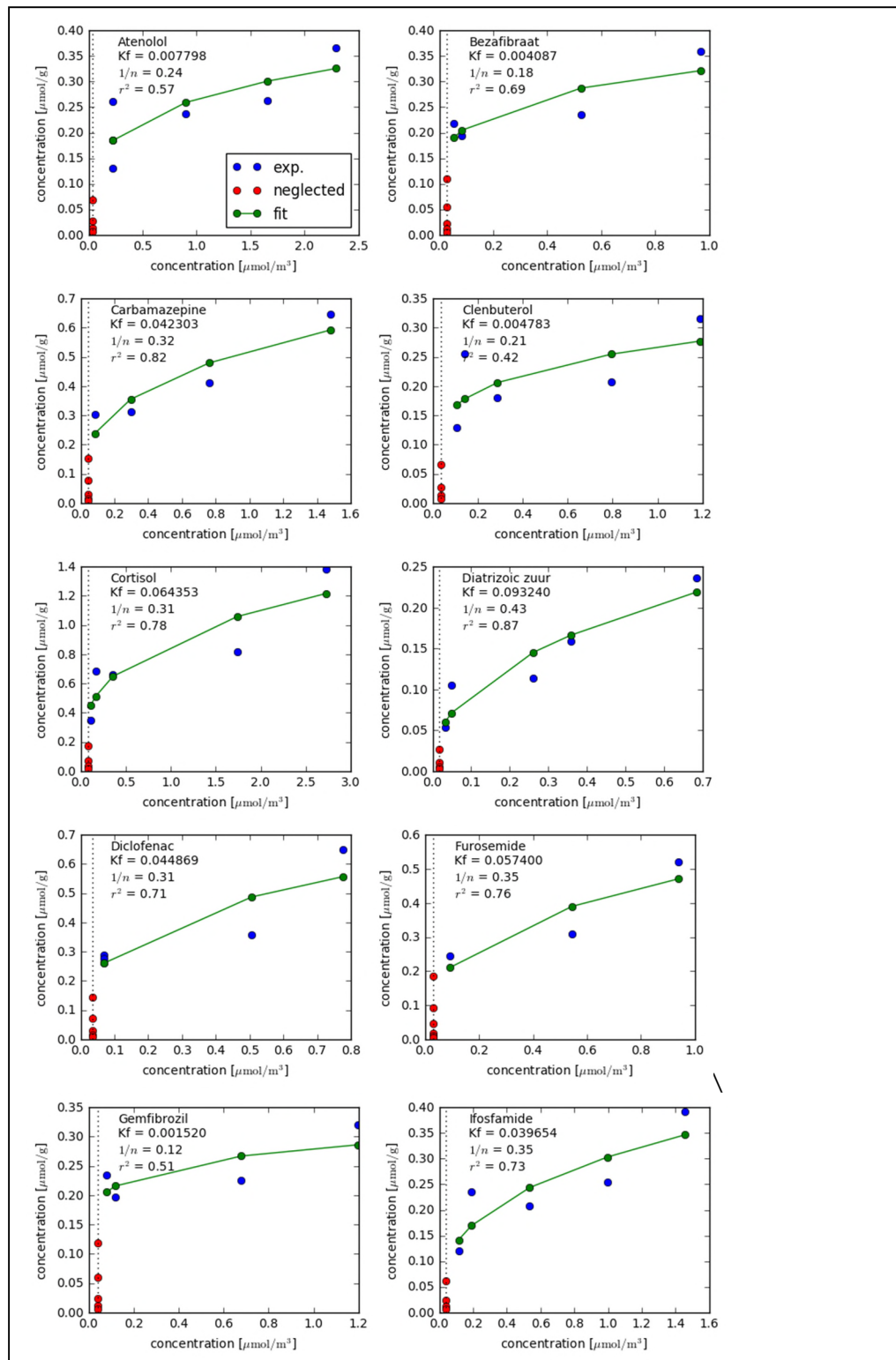
DescriptorName	DescriptorDescription	all	top24	selecti on	Pest	Pharma+ HILIC	Eviden s	Viten s
SubFP302	Rotatable bond	0.70	0.67	0.73	1.00	0.87	0.68	0.70
SubFP274	Aromatic	0.62	0.54	0.53	0.92	0.70	0.60	0.70
SubFP1	Primary carbon	0.49	0.25	0.36	0.54	0.55	0.33	0.52
SubFP2	Secondary carbon	0.29	0.08	0.20	0.27	0.33	0.10	0.18
SubFP88	Carboxylic acid derivative	0.28	0.54	0.54	0.38	0.40	0.57	0.82
SubFP287	Conjugated double bond	0.27	0.46	0.46	0.62	0.43	0.52	0.68
SubFP275	Heterocyclic	0.26	0.25	0.29	0.85	0.40	0.27	0.36
SubFP171	Arylchloride	0.23	0.08	0.10	0.27	0.10	0.09	0.16
SubFP137	Vinylogous ester	0.14	0.33	0.32	0.31	0.23	0.35	0.59
SubFP143	Carbonic acid derivatives	0.11	0.08	0.08	0.65	0.12	0.13	0.11
SubFP12	Alcohol	0.11	0.21	0.24	-	0.30	0.18	0.11
SubFP3	Tertiary carbon	0.10	-	0.08	0.12	0.23	0.02	-
SubFP84	Carboxylic acid	0.09	0.21	0.22	-	0.20	0.20	0.27
SubFP135	Vinylogous carbonyl or carboxyl derivative	0.08	0.38	0.32	0.31	0.15	0.40	0.66
SubFP296	Charged	0.08	0.08	0.08	0.08	0.02	0.06	0.02
SubFP85	Carboxylic ester	0.07	-	0.02	0.15	-	0.01	0.02
SubFP299	Salt	0.07	0.08	0.07	0.08	0.02	0.06	0.02
SubFP297	Anion	0.07	0.08	0.07	0.08	0.02	0.06	0.02
SubFP5	Alkene	0.07	-	0.03	-	0.07	-	-
SubFP49	Ketone	0.07	-	0.07	0.12	0.13	-	-
SubFP4	Quaternary carbon	0.07	-	0.02	0.04	0.07	0.02	0.02
SubFP169	Phenol	0.06	0.08	0.08	-	0.10	0.10	-
SubFP14	Secondary alcohol	0.06	0.13	0.15	-	0.23	0.13	0.09
SubFP28	Primary aromatic amine	0.06	0.04	0.03	0.04	0.17	0.05	-
SubFP8	Alkylchloride	0.05	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.02
SubFP298	Kation	0.05	-	0.02	0.08	0.02	0.01	-
SubFP23	Amine	0.05	0.04	0.10	-	0.10	0.05	-
SubFP16	Dialkylether	0.04	0.08	0.10	0.12	0.05	0.05	0.07
SubFP13	Primary alcohol	0.04	0.21	0.19	-	0.08	0.15	0.11

SubFP100	Secondary amide	0.04	0.25	0.22	0.04	0.18	0.30	0.27
SubFP26	Tertiary aliph amine	0.03	0.04	0.07	-	0.10	0.05	-
SubFP15	Tertiary alcohol	0.03	-	0.05	-	0.12	0.01	-
SubFP139	Vinylogous halide	0.02	0.25	0.20	0.08	0.07	0.27	0.36
SubFP41	1,2-Diol	0.02	0.13	0.14	-	0.07	0.10	-
SubFP101	Tertiary amide	0.02	0.08	0.07	0.12	-	0.06	0.02
SubFP40	1,2-Aminoalcohol	0.01	-	0.05	-	0.17	-	-
SubFP33	Tertiary mixed amine	0.01	-	0.02	-	-	-	-
SubFP136	Vinylogous acid	0.01	0.04	0.03	-	-	0.02	-
SubFP48	Aldehyde	0.01	-	0.02	-	-	-	-
SubFP86	Lactone	0.01	-	0.03	-	0.03	-	-
SubFP37	Dialkylthioether	0.01	-	0.02	-	-	-	-
SubFP99	Primary amide	0.01	0.04	0.05	-	0.02	0.05	0.09
SubFP76	Enamine	0.01	0.04	0.05	-	-	0.05	0.09
SubFP128	Peptide C term	0.01	-	0.02	-	-	-	-
SubFP6	Alkyne	0.01	-	0.02	-	-	-	-
SubFP38	Alkylarylthioether	0.01	-	-	-	-	-	-
SubFP56	Acetal	0.01	-	-	-	-	-	0.02
SubFP35	Ammonium	0.00	-	0.02	-	-	-	-
SubFP27	Quaternary aliph ammonium	0.00	-	0.02	-	-	-	-
SubFP32	Secondary mixed amine	0.00	-	-	-	0.02	-	-
SubFP109	Amidine	0.00	-	0.02	-	-	-	-
SubFP72	Enol	0.00	-	-	-	-	-	-
SubFP52	Imine	0.00	0.04	0.03	-	-	0.02	-
SubFP170	1,2-Diphenol	0.00	-	-	-	-	-	-
SubFP103	Alkyl imide	0.00	-	-	-	-	-	-
SubFP36	Alkylthiol	0.00	-	-	-	-	-	-
SubFP74	Enolether	0.00	-	-	-	-	0.01	-
SubFP127	Peptide middle	0.00	-	0.02	-	-	-	-
	Totaal niet voorkomend	0	26	8	33	21	20	30

Bijlage II

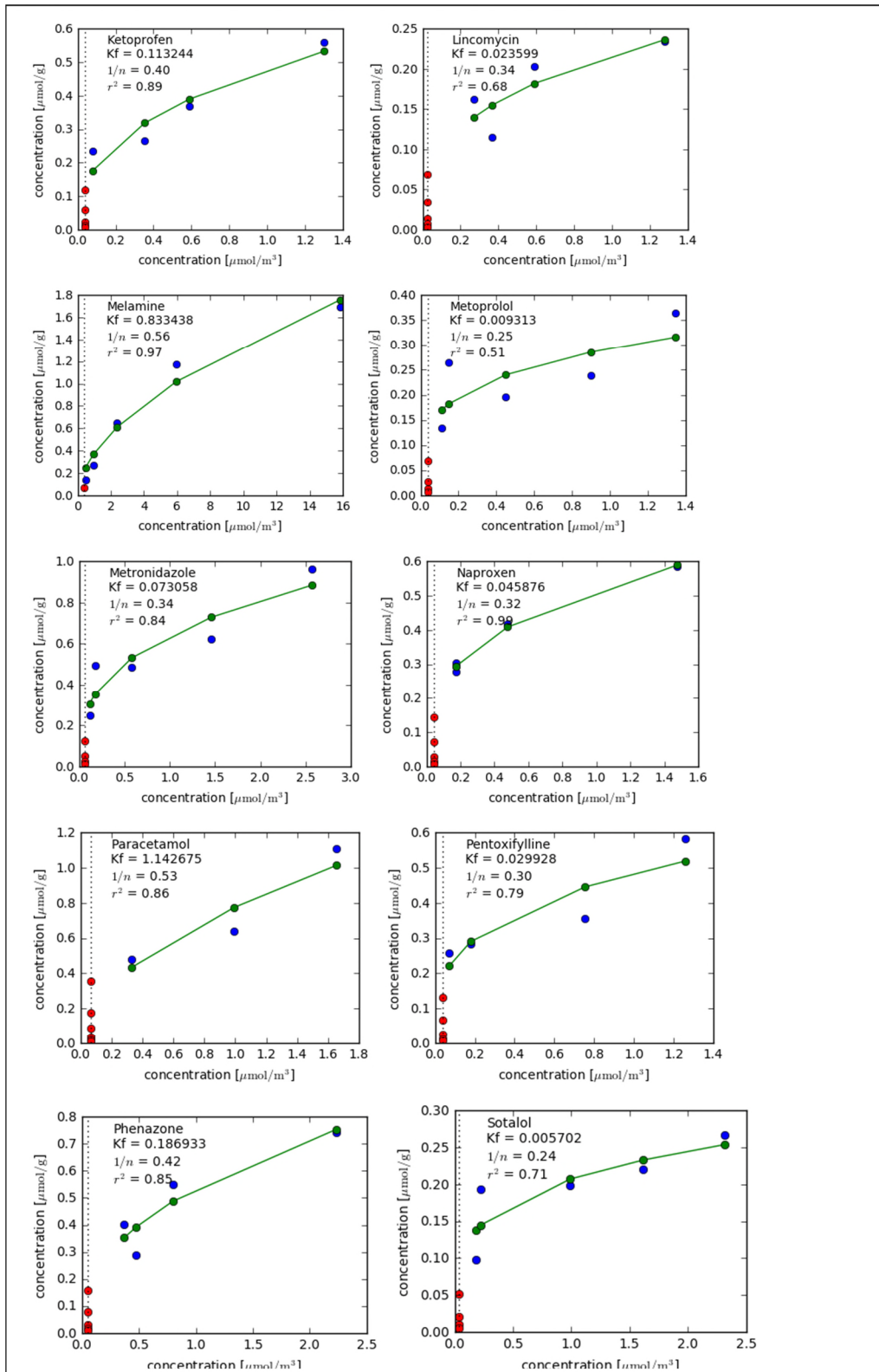
Freundlich isothermen van de flessenexperimenten

In deze bijlagen worden de resultaten getoond van alle isothermen zoals gefit met de resultaten van de flessenexperimenten. Voor het bepalen van de fits zijn concentraties onder de detectiegrens niet meegenomen in de fit, net zo min als concentraties met negatieve belading. In de figuren zijn deze punten aangegeven met een rode stip. De gemeten waarden die wel meegenomen zijn worden weergegeven met een blauwe stip; en de gefitte vergelijking wordt weergegeven met een groene lijn. Sommige isothermen zijn geclassificeerd als onbetrouwbaar en zijn daarom niet meegenomen in het modellerwerk van hoofdstuk 4. Zij worden als onbetrouwbaar beschouwd als er minder dan drie punten overbleven na bovenstaande selectie. Ook wanneer de gefitte isotherm een afname van de belading liet zien met toenemende concentratie wordt die als onbetrouwbaar gezien, omdat deze trend tegenovergesteld is aan wat te verwachten valt op basis van de literatuur.

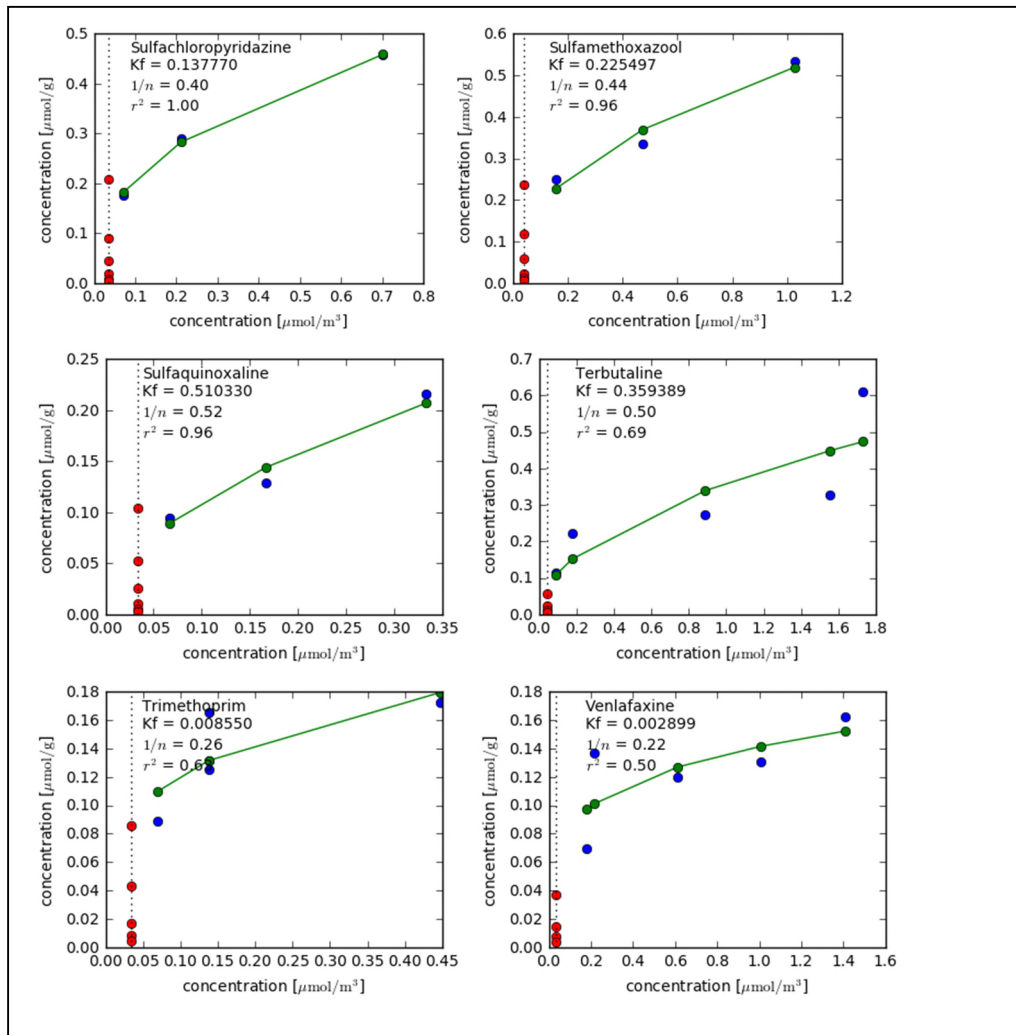


Figuur II-7-1 Overzicht van de isothermen voor de verschillende stoffen in de flessenexperimenten. De punten geven de gemeten waarden aan; de blauwe punten zijn meegenomen in de fit, de rode niet omdat ze ofwel onder de detectiegrens vallen of omdat ze een negatieve belading hebben. De groene lijn is de fit. De gestippelde lijn geeft de detectiegrens aan van de stof in kwestie. De naam van de stof staan in het tekstblok. Verder ook de gefitte freundlich parameters, K_f en $1/n$ en

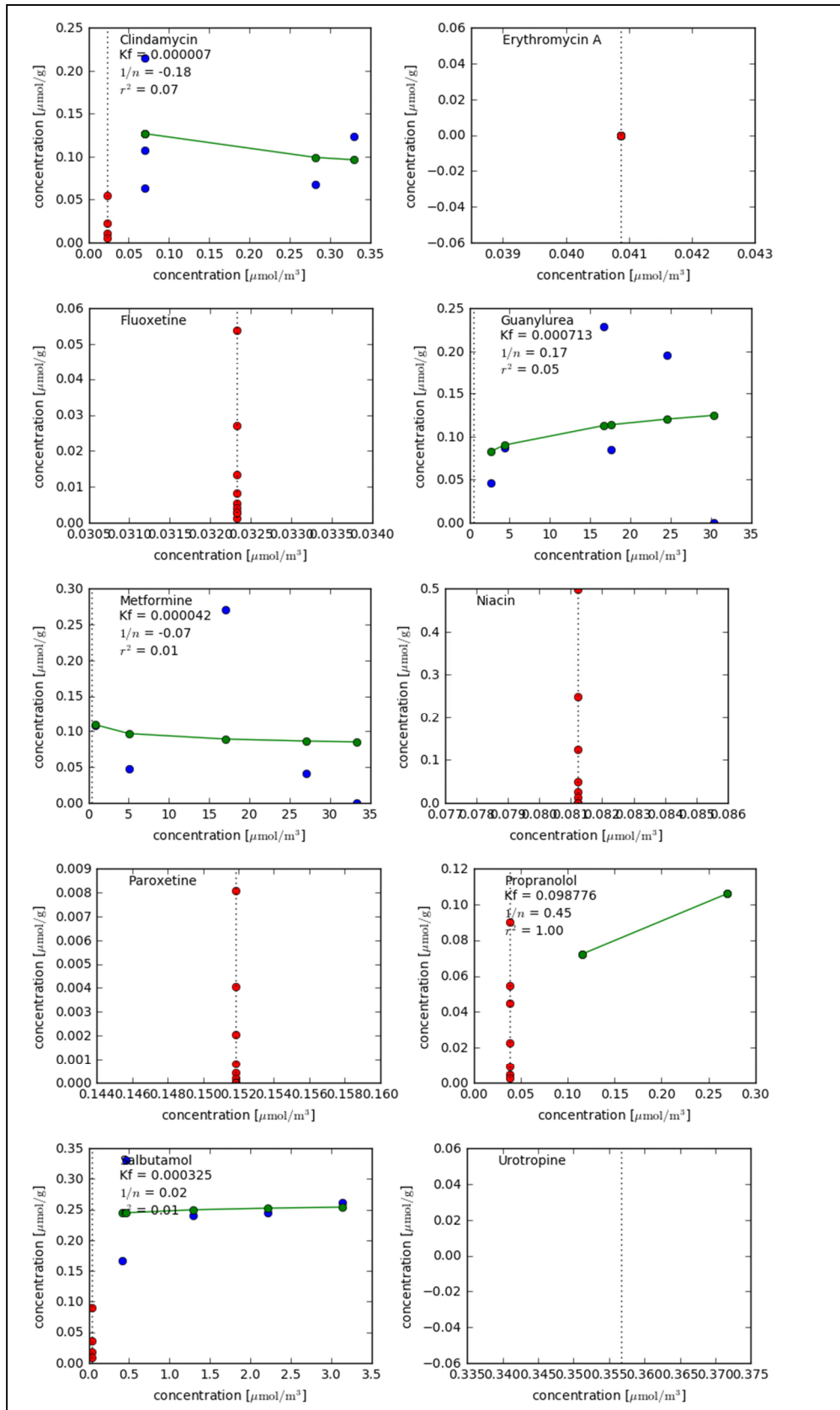
tenslotte een maat voor de kwaliteit van de fit r^2 ; K_f is in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{\frac{1}{n}}$. Al de isothermen in deze figuur zijn meegenomen in de modelresultaten in hoofdstuk 4.



Figuur II-7-2 Hetzelfde als Figuur II-7-1 maar nu voor andere stoffen.



Figuur II-7-3 Hetzelfde als Figuur II-7-1 maar nu voor andere stoffen.



Figuur II-7-4 Dit is hetzelfde als Figuur II-7-1 maar dan voor alle isothermen die zijn gekwalificeerd als onbetrouwbaar: minder dan drie meetpunten boven de detectiegrens en/of negatieve exponent in de fit en/ of te lage kwaliteit ($r^2 < 0.4$).

Bijlage III Ingewogen massa's van de 3 adsorptie-isothermen

Monster nummer	Massa's AKF (mg)	Concentratie AKF (mg/l)	Massa fles + vlo (g)	Massa met AKF en water (g)	Massa met stockoplossing (g)	Massa water (g)	Opmerking
1-0	0	0,00	582,3	601,6	1596,9	995,3	
1-0-2	0	0,00	531,4	549,9	1547,2	997,3	ingezet op 5-3-18
1-4	9	4,43	1037,6	1076,2	3070,8	1994,6	in 2 liter
1-8	18	8,84	1023,1	1061,3	3059	1997,7	in 2 liter
1-12	23	11,29	1026,4	1064,1	3062,8	1998,7	in 2 liter
1-15	16	15,79	540	558,9	1553	994,1	
1-30	30	29,59	585,9	604,8	1599,8	995	
1-60	66	65,11	584,6	604,2	1598,4	994,2	
1-150	156	153,70	584,3	603,6	1599,4	995,8	
1-300	306	301,12	545,1	564,7	1561,6	996,9	
1-600	601	592,18	536,2	556,3	1551,7	995,4	
2-0	0	0,00	577,4	596,5	1594	997,5	
2-0-2	0	0,00	600,5	618,3	1615,4	997,1	ingezet op 5-3-18
2-4	9	4,45	1029,6	1067,3	3052,5	1985,2	in 2 liter
2-8	17	8,37	1024,3	1059,8	3056,3	1996,5	in 2 liter
2-12	23	11,33	1024	1063	3053,3	1990,3	in 2 liter
2-15	17	16,71	541,9	561,2	1559	997,8	
2-30	28	27,57	591,9	611,5	1607,6	996,1	
2-60	59	58,23	522,6	542,2	1535,8	993,6	
2-150	147	145,26	583,9	603,1	1596	992,9	
2-300	297	293,04	542,1	562	1555,9	993,9	
2-600	593	585,10	584,7	605	1598,8	993,8	
3-0	0	0,00	583,9	603	1597,4	994,4	
3-0-2	0	0,00	583,8	602,7	1597,3	994,6	ingezet op 5-3-18
3-4	9	4,43	1029,3	1067,8	3059,9	1992,1	in 2 liter
3-8	16	7,86	1023,2	1061,9	3059,5	1997,6	in 2 liter
3-12	25	12,30	1022,1	1061,2	3054,3	1993,1	in 2 liter
3-15	19	18,72	584,5	603,4	1599,3	995,9	
3-30	34	33,54	583,5	602,7	1597,1	994,4	
3-60	64	63,06	538,9	558,8	1553,9	995,1	
3-150	146	143,95	533,5	553,4	1547,9	994,5	
3-300	310	305,51	583,9	603,8	1598,9	995,1	

3-600	601	590,72	534,8	554,9	1552,8	997,9
-------	-----	--------	-------	-------	--------	-------

Bijlage IV

Memo “Effect van concentraties op adsorptie van OMV's op actieve kool”

Bestemd voor: Rinnert Schurer (Evides)
Betreft: Effect van concentraties op adsorptie van OMV's op actieve kool
Kopie / afschrift: Sander Nugteren (Evides), Bas Wols, Dirk Vries (KWR)
Van: Roberta Hofman-Caris
Datum: 23 augustus 2018

1. Inleiding

Evides gaat een groot pilotonderzoek doen naar de adsorptie van organische microverontreinigingen (OMV's) op (biologisch actieve) granulaire actieve kool (BACF). Hierbij doen zich enkele vragen voor:

4. Wat is de invloed van de influentconcentratie van OMV's op het adsorptiegedrag? Is het (momentane) verwijderingspercentage afhankelijk van de influentconcentratie OMV? Indien dat namelijk het geval zou zijn, zouden de resultaten niet vertaalbaar zijn naar andere concentraties.
5. Wat is de invloed van de aanwezigheid van organisch materiaal op de adsorptie van OMV's?
6. Kun je voor de experimenten OMV's af en toe doseren in plaats van continu? Wat betekent deze experimentele procedure indien andere OMV-concentraties worden toegepast, en bij langere tijdsduren van het experiment, waarbij meer belading van de kolom met OMV en NOM optreedt?

In dit memo wordt een antwoord gegeven op deze vragen op basis van een korte scan van relevante literatuur.

2. Invloed van de influentconcentraties van OMV's

Bij veel experimenten met actieve kool in de literatuur zijn adsorptie-isothermen bepaald. Hieruit blijkt dat de verlaging van de concentratie van een stof uit de vloeistoffase c.q. de belading van de actieve kool afhankelijk is van de evenwichtsconcentratie die wordt bereikt, totdat het kooloppervlak verzadigd raakt. Dit zou erop kunnen wijzen dat de verwijdering van een organische microverontreiniging (OMV) met behulp van actieve kool afhankelijk is van de influentconcentratie van de kool. In de drinkwaterpraktijk zou dit kunnen betekenen dat resultaten die bij een

bepaalde concentratie OMV worden behaald niet representatief zijn voor andere influentconcentraties.

Een verschil met bovengenoemde experimenten voor de bepaling van adsorptie-isothermen is wel dat in batch-experimenten zich een evenwichtssituatie instelt, wat bij kolomexperimenten (dus bij gebruik van granulaire kool in kolommen) niet het geval is. Wel kan een kolom worden beschouwd als bestaande uit verschillende zones, waarin zich min of meer een evenwichtssituatie voordoet, die gedurende de looptijd van de kolom wel verandert (de zone met de meeste belading “loopt” steeds verder door de kolom).

Volgens Knappe, Matsui, Snoeyink, Roche, Prados and Bourbigot [12] is de capaciteit van poederkool (PAC) voor microverontreinigingen in oplossingen met meerdere componenten direct evenredig met de beginconcentratie bij een bepaalde dosis adsorbens. Dit komt overeen met de bevindingen van Haist-Gulde, *et al.* [13], die ook vaststelt dat de adsorptiecapaciteit van actieve kool hoger is als de influentconcentratie OMV's hoger is. Zij geeft ook aan dat co-adsorptie-isothermen op een dubbel logaritmische schaal vaak geen rechte lijnen zijn, afhankelijk van de adsorbeerbaarheid van de OMV's en andere stoffen die kunnen adsorberen, zoals NOM. Dit wordt veroorzaakt doordat er competitieve adsorptie optreedt op het oppervlak. In de literatuur wordt het effect van NOM vaak beschreven door aan te nemen dat NOM bestaat uit één hypothetische component (de “equivalent background compound”: EBC). Modelleren van de adsorptie van atrazine in aanwezigheid van NOM (in de vorm van EBC) door laat zien dat de adsorptiecurves (belading versus concentratie in de waterfase) niet lineair zijn bij atrazineconcentraties tussen 10 en 50 µg/L en PAC-doses tussen 3 en 8 mg/L. Adsorptie-isothermen worden daarom vaak beschreven met behulp van het model van Freundlich.

De Freundlich isotherm kan worden uitgedrukt met vergelijking (1):

$$q = KC^{1/n} \quad (1)$$

waarin $1/n \leq 1$, wat leidt tot een asymptotisch afvlakkende curve van q vs. C . Dit betekent dat de verwijdering afhankelijk is van de concentratie.

Dit leidt voor een systeem met één microverontreiniging en NOM in de vorm van EBC tot vergelijking (2) en (3):

$$C_{1,0} - q_1 C_c - \frac{q_1}{q_1 + q_2} \left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1} = 0 \quad (2)$$

$$C_{2,0} - q_2 C_c - \frac{q_2}{q_1 + q_2} \left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 K_2} \right)^{n_1} = 0 \quad (3)$$

Hierbij verwijst subscript 1 naar de microverontreiniging en 2 naar NOM.

$C_{1,0}$ = beginconcentratie OMV

q_1 = evenwichtsconcentratie OMV op adsorbens

C_c = PAC dosis

K = Freundlich constant, die de belading van het adsorbens bij $c=1$ weergeeft.

$1/n$ = Freundlich exponent, die de helling van de rechte lijn weergeeft, indien $\log q$ wordt uitgezet als functie van $\log C$.

Voor niet-lineaire isothermen is de evenredigheid tussen de adsorptiecapaciteit van PAC en de influentconcentratie van een OMV bij elke PAC dosis in overeenstemming met de "ideal adsorbed solution theory" indien aan twee voorwaarden wordt voldaan:

1. De EBC belading van de actieve kool (q_2) is veel hoger dan de belading met de OMV.
2. De Freundlich exponenten $1/n_1$ en $1/n_2$ zijn vergelijkbaar (dat wil zeggen tussen 0,1 en 1).

Dit leidt tot de volgende formule (vergelijking (4)):

$$q_1 = \frac{C_{1,0}}{C_c + \frac{1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1}} \quad (4)$$

Uit het onderzoek van Knappe et al. bleek dat de EBC-belading bij een bepaalde PAC dosis onafhankelijk was van de beginconcentratie van een OMV. Dit betekent ook dat het percentage verwijdering van de OMV bij een bepaalde PAC-dosis onafhankelijk is van de beginconcentratie van die component. Dit blijkt wanneer de massabalans voor de microverontreiniging (vergelijking (5), waarbij C_d):

$$C_{1,0} = C_{1,eq} + q_1 C_c \quad (5)$$

wordt ingevuld in vergelijking (4), wat leidt tot vergelijking (6):

$$\frac{C_{1,eq}}{C_{1,0}} = \frac{\frac{1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1}}{C_c + \frac{1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1}} \quad (6)$$

De evenwichtsconcentratie EBC in de vloeibare fase is verwaarloosbaar bij hoge PAC-doses, waardoor de belading kan worden benaderd met:

$$q_2 \approx \frac{C_{2,0}}{C_c} \quad (7)$$

En combinatie van (6) en (7) leidt tot vergelijking (8):

$$\frac{C_{1,eq}}{C_{1,0}} = \frac{\frac{1}{C_{2,0}} \left(\frac{n_2 C_{2,0}}{n_1 K_1} \right)^{n_1}}{C_c^{n_1}} \quad (8)$$

De auteurs hebben deze theoretische verbanding in de praktijk getoetst door middel van experimenten met PAC op lab-schaal. Dit resulteerde in een lineair verband tussen $\log C_{eq}/C_0$ en $\log C_c$ bij PAC-doses groter dan ongeveer 10 mg/L, ongeacht de beginconcentratie atrazine (die varieerde tussen 36,0 en 8,3 $\mu\text{g/L}$, en tussen 26,4 en 212,2 $\mu\text{g/L}$ in de literatuur). De conclusie van dit onderzoek was dan ook dat in de aanwezigheid van NOM, dat concurreert voor adsorptieplekken, het verwijderingspercentage van een OMV bij een bepaalde PAC-dosis onafhankelijk is van de beginconcentratie van de OMV, mits die OMV in lage concentraties aanwezig is. Dit geldt zowel voor sterk als voor zwak adsorberende stoffen als respectievelijk atrazine en MIB. Om in termen van een Freundlich isotherm te blijven: de waarde van K is afhankelijk van de NOM-concentratie, dus de adsorptiecurve verschuift, maar het percentage verwijdering blijft gelijk.

De verwijdering van MIB werd ook door bestudeerd in laboratorium kolomexperimenten met GAC, bij twee influentconcentraties met drie verschillende EBCTs ("empty bed contact times") en een vaste totaal organisch koolstof (TOC)-concentratie in het influent. Verlenging van de EBCT van 5 naar 20 min. leidde ertoe dat doorbraak, in dit geval gedefinieerd als een effluentconcentratie MIB van 20 ng/L, pas na langere tijd werd bereikt. Bij een lagere influentconcentratie MIB werd doorbraak ook later bereikt dan bij een hogere MIB-concentratie. Maar indien de resultaten werden uitgezet als C/C_0 , dus in feite het verwijderingspercentage werd weergegeven, dan bleek dat 10% doorbraak in beide gevallen na 150 dagen werd bereikt. Inderdaad blijkt de influentconcentratie van een OMV niet van invloed te zijn op het verwijderingspercentage van een OMV, wat in overeenstemming is met de bevindingen van Knappe et al. [12]

Een vergelijkbaar resultaat, onafhankelijkheid van C_0 bij concentraties tussen 50 en 200 ng/L, werd gevonden bij andere EBCTs en met andere types water. Dit is ook in overeenstemming met het werk van Graham, *et al.* [14]. Deze laatste auteurs vonden bij batch-experimenten op lab-schaal met PAC dat de verwijdering van geosmine en MIB met behulp van PAC in natuurlijk water, dus in aanwezigheid van NOM, onafhankelijk was van de beginconcentraties, als de evenwichtsconcentratie werd berekend als percentage van de beginconcentratie (die varieerde van 40 tot 180 ng/L). Zij toonden aan dat de verwijdering van een microverontreiniging alleen afhankelijk is van de stoffen die de adsorptie domineren, dus in de meeste gevallen van NOM.

Deze resultaten zijn weer in overeenstemming met de resultaten die rapporteerden voor MIB (in lab-kolomexperimenten met GAC), maar ook voor andere OMV's worden vergelijkbare bevindingen gerapporteerd. bestudeerden de verwijdering van simazine en asulam met behulp van GAC in water met NOM op pilotschaal gedurende drie jaar. Zij stelden vast dat ongeacht voorbeladingstijd en bedhoogte het verwijderingspercentage van deze microverontreinigingen gelijk bleef. Deze observaties werden vervolgens met behulp van een model (gebaseerd op de "ideal adsorbed solution theory" en een "pore surface diffusion model") onderbouwd. Vergelijkbare resultaten worden gerapporteerd door Corwin and Summers [15] voor 17 organische microverontreinigingen in RSSCT-experimenten. Hierbij wordt een kleinschalig model van een GAC-kolom toegepast, gevuld met gemalen GAC. Deze experimenten vragen veel minder materiaal en leiden sneller tot doorbraak dan experimenten met echte GAC-kolommen (vandaar de naam: "Rapid small scale column tests", RSSCT), maar de resultaten zijn niet altijd één op één vertaalbaar naar een echte GAC-kolom. Voor onderlinge vergelijkingen zijn ze echter wel geschikt. Inderdaad bleek ook hier voor alle stoffen de relatieve verwijdering onafhankelijk van de beginconcentraties. Een hogere NOM-concentratie leidt tot eerdere doorbraak van een GAC-kolom, en ook bij hogere influentconcentraties treedt eerder doorbraak op, indien de doorbraak wordt weergegeven op massabasis. Maar indien de gegevens genormaliseerd worden, en dus naar het percentage verwijdering van de micro's wordt gekeken, wordt geen invloed van de beginconcentratie gevonden.

concluderen over doorbraakcurves van mengsels van organische microverontreinigingen in water dat NOM bevat: "Samenvattend, als veel organische microverontreinigingen aanwezig zijn in erg lage concentraties in vergelijking met het achtergrond organisch materiaal, wordt de adsorptie van elke microverontreiniging bepaald door zijn concurrentie met het achtergrond organisch materiaal en niet door de aanwezigheid van andere organische microverontreinigingen. Als deze omstandigheden zich voordoen, kunnen doorbraakcurves als geldig worden beschouwd onder alle condities, aangezien ze niet afhangen van de concentratie van andere microverontreinigingen in de watermatrix."

hebben quantitative structure activity relationships (QSARs) bepaald voor de verwijdering van OMV's in water met behulp van GAC. Deze batch-experimenten werden uitgevoerd op lab-schaal met verse kool en beladen kool uit het full-scale filter van Weesperkarspel (Waternet). Hierbij vonden ze dat C_e/C_0 afhankelijk is van $\log D$ (een pH-afhankelijke octanol-water verdelingscoëfficiënt, K_{ow}), de lading en de \log GAC-concentratie, maar dus niet van de influentconcentraties van de OMV's, wat in overeenstemming is met bovenstaande bevindingen.

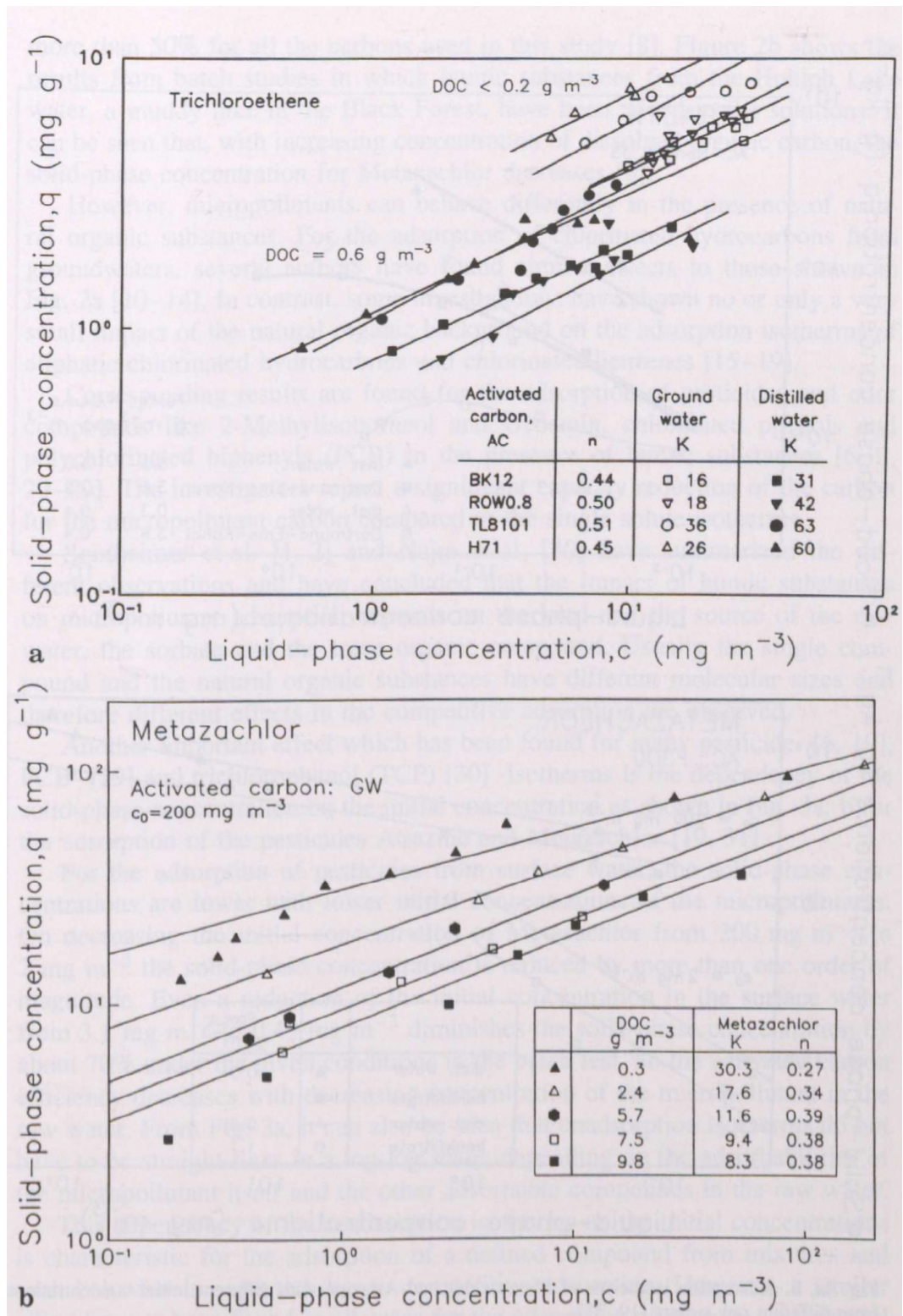
hebben pilot- en full scale-experimenten uitgevoerd met behulp van GAC-kolommen. Zij presenteren hun doorbraakcurves op basis van verwijderingspercentages, indien de concentraties OMV's voldoende laag zijn. Dit betekent volgens deze auteurs in de orde grootte van ng/L tot het lage $\mu\text{g/L}$ gebied bij een NOM-concentratie van circa 2-4 mg/L. Dit komt overeen met het onderzoek van Zietzschmann, *et al.* [16]. Het is wel belangrijk dat de OMV-concentraties onder een bepaalde grenswaarde blijven, om het relatieve doorbraakgedrag niet te beïnvloeden. Deze auteurs stelden vast dat als C/C_0 wordt uitgezet tegen mg LMW (laag molecuulair) organisch materiaal/g GAC de doorbraakcurves in drinkwater en RWZI effluent over elkaar vallen. Dit betekent dat als de influent concentraties OMV en LMW NOM bekend zijn de doorbraakcurves en adsorptiecapaciteiten in elk type water kunnen worden voorspeld op basis van bekende gegevens van een bepaald water.

Voor carbamazepine werd 20% doorbraak in dit onderzoek bereikt bij 20.000 bedvolumes, onafhankelijk van de influentconcentratie. Voor primidone werd 50% doorbraak bereikt bij 20.000 bedvolumes bij lage (1 µg/L) en gemiddelde (10 µg/L) concentraties, maar bleek bij dit aantal bedvolumes de doorbraak 60% te bedragen als werd uitgegaan van hogere influentconcentraties (40-50 µg/L). Bij de lage en gemiddelde concentraties vallen de relatieve doorbraakcurves in drinkwater inderdaad over elkaar. Bij de hoogste influentconcentraties wordt echter eerder doorbraak bereikt. Hieruit wordt geconcludeerd dat bij concentraties ≤ 10 µg/L in drinkwater, met een NOM-gehalte van 5 mg/L, de influent OMV-concentraties geen invloed hebben op de relatieve doorbraakcurves. In RWZI effluent werd voor carbamazepine 50% doorbraak gemeten bij 20.000 bedvolumes en wordt deze doorbraak voor primidon bereikt bij 10.000 bedvolumes. Ook hier werd geen invloed van de influentconcentraties waargenomen. In het geval van RWZI effluent, met een NOM-gehalte van circa 11 mg/L, geldt dit tot concentraties van ongeveer 50 µg/L. Beide grenswaarden, 10 en 50 µg/L, geven echter meer een ordegrootte dan een echte grenswaarde aan. Het verschil wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het aanwezige organische materiaal. De capaciteit van het gebruikte GAC is wel afhankelijk van de influentconcentraties. Bij hogere concentraties concurreren de OMV's meer met het aanwezige organische materiaal, waardoor de adsorptiecapaciteit voor de OMV's toeneemt.

3. Invloed van NOM

De invloed van NOM is in voorgaande paragraaf al een paar keer ter sprake gekomen. bestudeerden de adsorptie van verschillende fracties NOM op actieve kool in twee pilot-kolommen met GAC bij Zurich Water Works. Zij stelden vast dat in eerste instantie humuszuren, bouwstenen en laag moleculair organisch materiaal (zowel zuren als neutrale componenten) goed en irreversibel werden geadsorbeerd op de kool. Wel namen de concentraties van deze stoffen in het effluent langzaam toe, totdat een soort pseudo-steady state concentratie werd bereikt. De fractie biopolymeren werd echter slecht verwijderd, waarschijnlijk doordat ze te groot zijn om in de poriën te kunnen doordringen. Dit is in overeenstemming met bevindingen van Evides (informatie van Evides).

Uit onderzoek blijkt ook telkens dat de aanwezigheid van NOM wel een negatieve invloed heeft op de adsorptiecapaciteit van GAC voor OMV's. De adsorptiecapaciteit van GAC voor OMV's is evenredig met de influentconcentraties OMV in het water [13,17], maar neemt af met toenemende NOM-gehalten. Verschillen tussen doorbraakcurves in drinkwater en RWZI effluent kunnen dus worden toegeschreven aan de concentraties laag moleculair organisch materiaal in het water (zowel zuren als neutrale verbindingen), die concurreren met de OMV's. Directe competitie tussen OMV's en laag moleculair NOM is een belangrijke factor, waarschijnlijk belangrijker dan porieblokkering (al hangt dit natuurlijk ook af van de grootte van de poriën). Dit is weer in overeenstemming met de resultaten die rapporteren. Deze auteurs hebben een model opgesteld dat ze hebben getoetst aan de gegevens van elf studies op pilot- en full-scale uit de literatuur. Zij stelden vast dat indien GAC is voorbeladen met NOM nog steeds wel het Freundlich adsorptiemodel kan worden toegepast, maar dat de K-waarde voor de OMV dan lager is dan in het geval de kool niet was voorbeladen. Een voorbeeld hiervan is gegeven in Figuur 7-5.



Figuur 7-5: q als functie van C : effect van de aanwezigheid van NOM op de K -waarde bij de adsorptie van verschillende OMV's [13].

De aanwezigheid van andere OMV's blijkt geen invloed te hebben op de K -waardes, doordat hun concentraties zoveel lager zijn.

Matsui et al. constateerden bij hun onderzoek naar de verwijdering van asulam en simazine met behulp van GAC dat de zone waarin stoftransport van de NOM-fractie die met asulam concurreerde sneller door de kool bewoog dan de zone waarin de NOM-fractie die met simazine concurreerde erdoor liep [18,19]. Asulam adsorbeert minder sterk aan de kool dan simazine. Daardoor ondervindt asulam dus niet alleen concurrentie van de sterk adsorberende NOM-fracties maar ook van de NOM-fracties die minder sterk adsorberen [19]. Doordat niet alleen de concentratie maar dus zeker ook de samenstelling van het NOM (met name het gehalte LMW componenten) van belang is voor de uiteindelijke verwijdering van OMV's is het belangrijk voor een voorspelling van full-scale GAC-adsorptie experimenten uit te voeren met de watermatrix die ook in de full scale installatie wordt gebruikt.

Bij toepassing van GAC in full scale installaties is in het algemeen de NOM-concentratie veel (zeker een factor 1000) hoger dan de OMV-concentraties. Dit betekent dat de kool voornamelijk beladen wordt door NOM, en dat adsorptie van NOM op de kool in feite de standtijd grotendeels bepaalt. Naarmate de belading met NOM toeneemt, neemt de verwijdering van OMV's af (zie hierboven). Dat NOM neemt niet alleen adsorptieplekken in, die daardoor niet meer beschikbaar zijn voor de OMV, maar kan poriën ook blokkeren, waardoor het adsorptieoppervlak niet meer bereikbaar is. Daardoor neemt de verwijdering van OMV's uit water af met toenemende belading van de kool. Ook het percentage verwijdering van OMV's neemt bij toenemende belading van de kool af (de K-waarde wordt kleiner), maar blijft wel onafhankelijk van de beginconcentratie OMV. De adsorptie van een OMV wordt, vanwege de lage concentraties, in het algemeen niet beïnvloed door de aanwezigheid van die OMV op het kooloppervlak, want de bezetting van het oppervlak hiermee is verwaarloosbaar ten opzichte van de bezetting met NOM. Zo lang de influentconcentratie OMV veel lager blijft dan het NOM-gehalte van het water is het verwijderingspercentage van de OMV, ongeacht de beladingsgraad van de kool, onafhankelijk van de beginconcentratie OMV. In het onderzoek van Zietzschmann, Stützer and Jekel [16] wordt een grens van ongeveer 10 µg/L aangehouden voor OMV's bij een NOM-gehalte van circa 5 mg/L (eigenlijk hebben ze vastgesteld dat bij 10 µg/L het verwijderingspercentage onafhankelijk was van de influentconcentratie OMV, en dat bij een concentratie van 40-50 µg/L wel een (klein) effect werd waargenomen: de verwijdering bedroeg na 20.000 bedvolumes geen 50 maar 40%). Bij een NOM-gehalte van ongeveer 11 mg/L werd een grootte-orde van ongeveer 50 µg/L voor de OMV-concentratie aangegeven, als een waarde waaronder het verwijderingspercentage onafhankelijk is van de influentconcentratie. Deze grenzen zijn richtwaarden en geen harde grenzen, want zo nauwkeurig zijn ze niet vastgesteld. Bovendien zal de werkelijke "grenswaarde" ook afhankelijk kunnen zijn van de samenstelling van het NOM en de structuur van de OMV.

4. Desorptie van geadsorbeerde verbindingen

Naast adsorptie van OMV's kan ook desorptie optreden. Adsorptieprocessen zijn namelijk in de regel reversibel, en er is altijd sprake van de instelling van een evenwicht. Dit zou kunnen betekenen dat bij experimenten waarbij OMV's gedoseerd worden, terwijl tussendoor water zonder die OMV's door de kool stroomt, de OMV's die eerder werden geadsorbeerd later weer kunnen worden weggespoeld. Corwin and

Summers [20] gebeurt dit trager dan zou worden voorspeld met behulp van porie- of oppervlaktediffusie modellen.

voerden hun onderzoek uit met drie commerciële types GAC, die werden gemalen voor de batch-experimenten op labschaal. Volgens deze auteurs is de adsorptie van OMV's op actieve kool in puur water vooral reversibel vanuit meso- en macroporiën. De aanwezigheid van NOM kan op twee manieren desorptie van het GAC-oppervlak beïnvloeden: het kan desorptie verhinderen doordat het de poriën blokkeert, of het kan desorptie bevorderen, doordat het de OMV's van het oppervlak verdringt. Poriënblokkering treedt vooral op bij micro- en mesoporiën, waardoor dit desorptie vertraagt. Bij macroporiën kunnen OMV's niet alleen desorberen, maar ook verdrongen worden door NOM. De kans dat NOM macroporiën blokkeert is klein, waardoor desorptie hier niet voorkomen wordt. Daarom adviseren de auteurs dan ook om bij fluctuerende influentconcentraties vooral gebruik te maken van actieve kool met micro- en mesoporiën. In principe zijn de OMV-concentraties echter zo laag dat niet verwacht wordt dat spiken en eventuele desorptie van eerder geadsorbeerde OMV's de uiteindelijke resultaten zullen beïnvloeden.

5. Betekenis van experimenten met intermitterende korte-duur OMV dosering

Om het effect van filtratie over een kolom gevuld met GAC op de verwijdering van OMV's te kunnen vaststellen, is het plan om af en toe gedurende een korte tijd deze OMV's aan het water dat door de kolom stroomt te doseren. Continue dosering zou dit experiment erg kostbaar maken, en daarom is voor deze aanpak gekozen. Dit kan worden beschouwd als het eerste moment van een doorbraak-kolomproef, die vervolgens wordt afgebroken voor wat betreft de OMV's. Met de korte-duur dosering wordt dus de momentane OMV verwijdering bepaald. Dit experiment wordt nog een aantal keren herhaald, waarbij de beladingsgraad van de kolom met NOM is toegenomen. Dit laatste zal zeker op den duur van invloed zijn op de verwijdering van de OMV's, maar hiervoor is het niet van belang of in de tussentijd deze OMV's wel of niet aanwezig waren. Hun concentraties zijn, in vergelijking met die van het NOM, dusdanig laag, dat de bezetting met OMV's niet van significante invloed is op de verwijdering van OMV's door de kool: die wordt in feite alleen bepaald door de hoeveelheid adsorptieplekken die het NOM heeft ingenomen, dan wel afgesloten in het geval porieblokkering optreedt. Indien de concentratie OMV \ll NOM-concentratie is het gevonden momentane percentage verwijdering wél representatief voor andere OMV concentraties dan de experimenteel aangelegde (zie alle voorgaande paragrafen).

Indien alleen periodiek OMV's worden toegediend is het mogelijk dat tussendoor een geadsorbeerde OMV gedesorbeerd wordt. Aangezien het aantal adsorptieplekken dat door de OMV wordt ingenomen in verhouding tot het aantal plekken waarop NOM geadsorbeerd is heel klein is, doordat er veel meer NOM aanwezig is dan OMV, maakt het voor het aantal beschikbare plekken geen verschil of een eerder geadsorbeerd OMV-molecuul wel of niet meer aanwezig is. In de regel zullen er geen of nauwelijks specifieke adsorptieplekken voor de OMV zijn, en het maakt dan ook niet uit voor de adsorptie of er NOM of een OMV is geadsorbeerd. Het verwijderingspercentage dat gemeten wordt op een bepaald moment zegt alleen iets over de concurrentiepositie van de OMV ten opzichte van die van NOM voor de op dat moment nog beschikbare adsorptieplekken, ongeacht waardoor die op dat moment bezet zijn. Dat de OMV-verwijdering op den duur minder goed verloopt wordt veroorzaakt doordat het aantal beschikbare adsorptieplekken afneemt (wat vrijwel volledig door het NOM wordt veroorzaakt, omdat daar veel meer van aanwezig is), waardoor de OMV tijdens zijn reis door de actieve kool minder kans heeft een adsorptieplek te vinden. Dit betekent dat dus ook door af en toe te spiken een "doorbraakcurve" te verkrijgen is. Dit heeft

immers niet te maken met de maximale hoeveelheid OMV die op het oppervlak geadsorbeerd kan worden, maar met de kans dat een OMV een adsorptieplek vindt op de beladen kool, in concurrentie met het aanwezige NOM. De belading van de kool wordt voor het overgrote deel veroorzaakt door adsorptie van NOM-componenten, en de aanwezigheid van OMV's speelt daarin een eigenlijk verwaarloosbare rol. Dit alles geldt ook voor OMV's die heel slecht of niet of de actieve kool adsorberen: kun concurrentiepositie ten opzichte van de NOM is zodanig dat ze vrijwel ongehinderd de actieve kool passeren.

Bij een korte-duur dosering is de kans kleiner dat er biologische afbraak van de OMV optreedt, omdat de tijdsduur te kort is voor adaptatie van de biomassa (tenzij de aanwezige biomassa toevallig, op basis van de aanwezigheid van andere componenten, wel in staat is deze OMV af te breken).. In die zin is een korte-duur proef dus conservatief, omdat zeer waarschijnlijk de verwijdering alleen berust op adsorptie, en minder op biodegradatie.

Er is een ander fenomeen dat kan optreden bij verdere belading van de kool, dat hierboven nog niet belicht is. Adsorptie is een actief proces, waarbij naast adsorptie ook continu desorptie plaatsvindt. Over het geheel genomen maakt dat niet uit voor de influent- en effluentconcentraties, maar een geadsorbeerd individueel molecuul kan best vervangen worden door een ander molecuul. Bij stoffen die minder sterk op het kooloppervlak adsorberen kan dat op den duur wel van belang zijn, doordat ze dan vervangen kunnen worden door verbindingen die wel meer affiniteit tot het kooloppervlak hebben. Indien een molecuul dat bijvoorbeeld één interactiepunt heeft met het kooloppervlak in dit proces wordt vervangen door een groter molecuul met meerdere interactiepunten zal het duidelijk zijn dat dat laatste molecuul vervolgens veel lastiger weer opnieuw te vervangen is door het kleinere molecuul. Dit verklaart waarom bepaalde, veelal relatief kleine, stoffen op den duur van de kool verdreven kunnen worden, en de effluentconcentraties daardoor zelfs in sommige gevallen hoger kunnen zijn dan de influentconcentraties. Omdat NOM-moleculen vaak groter zijn dan OMV's komt dit fenomeen in water dat NOM bevat regelmatig voor.

6. Conclusies

Uit dit beknopte literatuuronderzoek blijkt dat indien de OMV-concentraties in het influent niet te hoog zijn (dat betekent ongeveer $\leq 10 \mu\text{g/L}$ voor drinkwater (bij 5 mg NOM/L) en ongeveer $\leq 50 \mu\text{g/L}$ voor RWZI-effluent met 11 mg NOM/L) C/C_0 onafhankelijk is van C_0 , ofwel dat verwijderingspercentages OMV's niet worden beïnvloed door de influentconcentraties. De hier aangegeven grenzen zijn overigens te beschouwen als richtlijnen en niet als absolute grenswaarden, want die zijn in de literatuur (nog) niet vastgesteld.

Wel hangt de verwijdering af van de concentratie en samenstelling van het matrix-NOM. De beschouwde literatuur is hier éénduidig in: er zijn geen voorbeelden gevonden die hiermee in tegenspraak zijn.

Dit kan ook, in combinatie met de poriestructuur van de actieve kool, de eventuele desorptie van OMV's beïnvloeden. Gezien de concentraties wordt echter niet verwacht dat dit van invloed zal zijn op de resultaten van het pilotonderzoek.

7. Literatuur

1. Budinova, T.; Ekinci, E.; Yardim, F.; Grimm, A.; Björnbohm, E.; Minkova, V.; Goranova, M. Characterization and application of activated carbon produced by H_2O_2 and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* **2006**, *87*, 899-905, doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.005.
2. Prakash Kumar, B.G.; Shivakamy, K.; Miranda, L.R.; Velan, M. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 922-929, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.037.
3. Li, W.H.; Yue, Q.Y.; Gao, B.Y.; Ma, Z.H.; Li, Y.J.; Zhao, H.X. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 320-327, doi:10.1016/j.cej.2011.04.012.
4. Deng, H.; Yang, L.; Tao, G.; Dai, J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1514-1521, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.080.
5. Demiral, H.; Demiral, T.; Karabacakoglu, B.; Tımsek, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chem Eng Res Des* **2011**, *89*, 206-213, doi:10.1016/j.cherd.2010.05.005.
6. Vries, D.; Wols, B.A.; Korevaar, M.; Vonk, E. *AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen*; KWR Watercycle Research Institute: Nieuwegein, June 2017, 2017.
7. Matsui, Y.; Kamei, T.; Kawase, E.; Snoeyink, V.L.; Tambo, N. GAC adsorption of intermittently loaded pesticides. *Journal / American Water Works Association* **1994**, *86*, 91-102.
8. Sterk, G.R. *Bestrijdingsmiddelenadsorptie aan actieve kool; voorspellen van doorbraakcurven door middel van flessenexperimenten*; KIWA N.V.: Nieuwegein, June 1998, 1998.
9. Sontheimer, H.; Crittenden, J.C., Scott Summers, R. *Activated carbon for water treatment*, 2 ed.; DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH): 1988.
10. Myers, A.L.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J* **1965**, *11*, 121-127, doi:10.1002/aic.690110125.
11. Qi, S.; Schideman, L.; Mariñas, B.J.; Snoeyink, V.L.; Campos, C. Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Res.* **2007**, *41*, 440-448, doi:10.1016/j.watres.2006.10.018.
12. Knappe, D.R.U.; Matsui, Y.; Snoeyink, V.L.; Roche, P.; Prados, M.J.; Bourbigot, M.M. Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1694-1698, doi:10.1021/es970833y.
13. Haist-Gulde, B.; Baldauf, G.; Brauch, H.J. Removal of Organic Micropollutants by Activated Carbon. In *Handbook of Environmental Chemistry*, 1995; Vol. 5, pp 103-128.
14. Graham, M.R.; Summers, R.S.; Simpson, M.R.; MacLeod, B.W. Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. *Water Res.* **2000**, *34*, 2291-2300, doi:10.1016/S0043-1354(99)00390-5.
15. Corwin, C.J.; Summers, R.S. Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *J Am Water Works Assoc* **2012**, *104*, 43-44, doi:10.5942/jawwa.2012.104.0004.
16. Zietzschmann, F.; Stützer, C.; Jekel, M. Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater - Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Res.* **2016**, *92*, 180-187, doi:10.1016/j.watres.2016.01.056.

17. Kennedy, A.M.; Reinert, A.M.; Knappe, D.R.U.; Ferrer, I.; Summers, R. Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants. *Water Res.* **2015**, *68*, 238-248, doi:10.1016/j.watres.2014.10.010.
18. Matsui, Y.; Knappe, D.R.U.; Takagi, R. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effect of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3426-3431, doi:10.1021/es0113652.
19. Matsui, Y.; Knappe, D.R.U.; Iwaki, K.; Ohira, H. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3432-3438, doi:10.1021/es011366u.
20. Corwin, C.J.; Summers, R.S. Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles. *Water Res.* **2011**, *45*, 417-426, doi:10.1016/j.watres.2010.08.039.