A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles are of different diameters and are scattered across the page, with some larger circles acting as hubs for smaller ones.

**Bedrijfstakonderzoek**  
BTO 2021.050 | November 2021

**Voorspelling en validatie  
van de verwijdering van  
organische  
microverontreinigingen  
uit water; deel 4: filtratie  
over actieve kool**



# Rapport

## Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 4: filtratie over actieve kool

**BTO 2021.050 | November 2021**

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

### Opdrachtnummer

402045/030

### Projectmanager

Erwin Beerendonk

### Opdrachtgever

BTO - Bedrijfsonderzoek

### Auteurs

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

### Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

### Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

### Keywords

microverontreinigingen, QSPRs, drinkwaterzuivering, actieve kool, (geavanceerde) oxidatie, membraanfiltratie

### Jaar van publicatie

2021

### Meer informatie

dr. ir. C.H.M. Hofman-Caris

T 0653198167

E roberta.hofman-caris@kwrwater.nl

PO Box 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

The logo for KWR (Knowledge and Water Research Institute) consists of the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font.

November 2021 ©

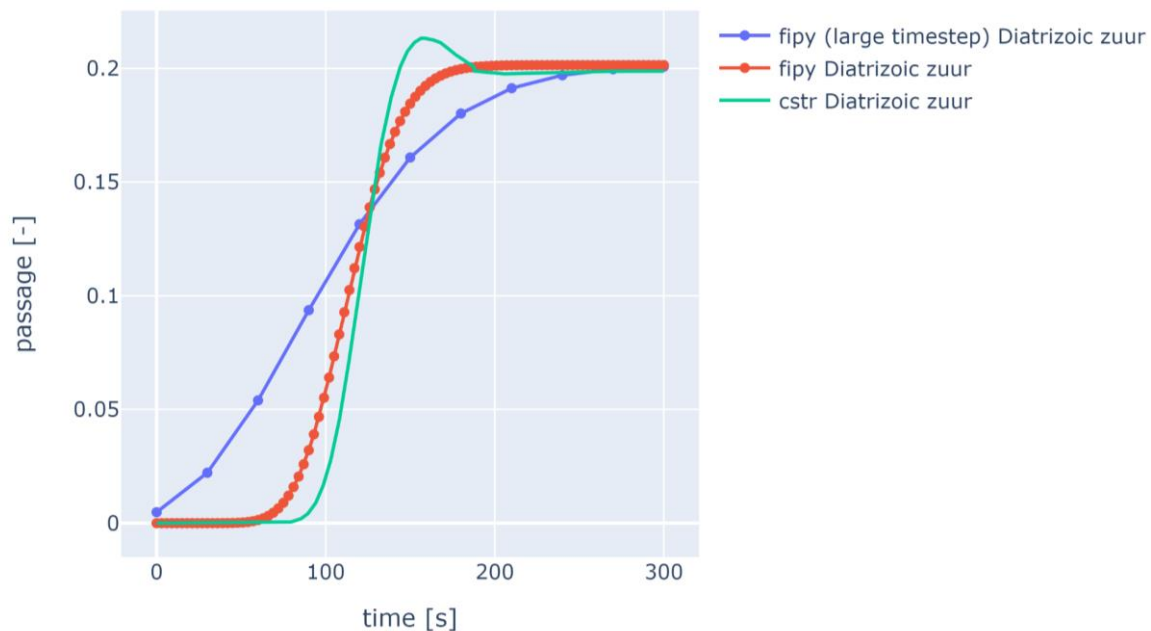
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

# Managementsamenvatting

## NOM beïnvloedt OMV-adsorptie op actieve kool op verschillende manieren

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

De adsorptie van organische microverontreinigingen (OMV's) op actieve kool in puur water is wel te modelleren, maar in werkelijkheid spelen de aanwezigheid en samenstelling van natuurlijk organisch materiaal NOM een grote rol in de effectiviteit van het adsorptieproces. In dit project is onderzocht op welke manieren NOM de adsorptie van OMV's beïnvloedt, en hoe dit met een model kan worden beschreven. Om zowel de invloed van concurrentie voor adsorptieplekken als van porieblokkering mee te nemen, kan een 'drie componenten model' worden toegepast. Daarnaast bleek het belangrijk om ook filmlaagdiffusie in het model te implementeren. Om voldoende data te verzamelen voor de modellering zijn adsorptie-experimenten uitgevoerd met water dat op verschillende manieren was voorbehandeld, waardoor de samenstelling van NOM werd gevarieerd. Dit bleek inderdaad van invloed op de Freundlichconstanten, die de adsorptie van OMV's beschrijven. Er zijn echter aanvullende experimenten nodig van adsorptieparameters en uitbreiding van het model om de praktijkdata goed te kunnen nabootsen.



Doorbraak curves van diatrizoïnezuur zoals bepaald met implementatie in de pythonbibliotheek FiPy (waarbij een grote en een kleine tijdstap is gebruikt) en met in serie geschakelde CSTR's

### **Belang: Voorspellen wanneer een GAC-filter doorbreekt.**

Adsorptie op GAC (granulaire actieve kool)-filters is een veel toegepast proces in de drinkwaterbereiding voor verwijdering van organische microverontreinigingen, kleur en geur. Na verloop van tijd neemt de adsorptie van OMV's af, en moet de GAC worden gereactiveerd. Dit reactivatieproces is relatief duur en heeft ook een relatief grote milieu-impact. Vanuit het oogpunt van bedrijfsvoering wordt die regeneratie meestal na een bepaalde vaste tijdsperiode uitgevoerd, maar als die regeneratiefrequentie kan worden geoptimaliseerd (en bijvoorbeeld verlaagd kan worden), zou dat veel kunnen schelen in kosten en milieu-impact. Hiervoor is het noodzakelijk de doorbraak van aanwezige OMV's te kunnen voorspellen onder praktijkcondities.

### **Aanpak: uitbreiding bestaand adsorptiemodel**

Door KWR is eerder al een model ontwikkeld om doorbraakcurves van OMV's te berekenen op basis van de OMV-kool adsorptie-isothermen en procescondities en ontwerpparameters als reactorhoogte en het debiet. Het is echter van groot belang ook de effecten van NOM, zoals concurrentie met OMV's om adsorptieplekken en porieblokkering, door NOM in deze modellering te verwerken. Met behulp van een 'drie componenten model' blijkt dit mogelijk te zijn, maar dan moet wel nog film laagdiffusie in het model worden geïmplementeerd. Om de benodigde praktische data te verkrijgen zijn adsorptie-isothermen van OMV's en

opgelost organisch koolstof (DOC) gemeten in water met verschillende NOM-samenstelling.

### **Resultaten: Modelresultaten worden steeds beter**

Het nu ontwikkelde model is al redelijk in staat de verschillende effecten van NOM te beschrijven. Wel zijn nog aanvullende aanpassingen nodig, omdat NOM op verschillende manieren de adsorptie van OMV's beïnvloedt. Bovendien is het nodig nog enkele experimentele data van de adsorptie van OMV's en NOM te bepalen, om in te vullen in de modellen. Daarmee zou dan de adsorptie onder realistische omstandigheden (beter) in te schatten zijn.

### **Toepassing: Beter begrip van effectiviteit koolfilters**

Modellen die het effect van de aanwezigheid van NOM op de adsorptie van OMV's beschrijven worden steeds beter. Uiteindelijk zal het mogelijk worden om onder realistische omstandigheden steeds beter betrouwbare inschattingen te maken van doorbraakcurves, en daarmee het filtratieproces te optimaliseren. Hiervoor is wel uitbreiding van de modellen nodig.

### **Het Rapport**

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water* (BTO-2021.050). Dit rapport vormt deel 4 uit een serie van 4 rapporten over modellering van verschillende waterzuiveringsprocessen (BTO 2020.056, BTO 2020.063 en BTO 2020.066).

#### **Meer informatie**

dr. ir. C.H.M. Hofman-Caris  
T 0653198167  
E [roberta.hofman-caris@kwrwater.nl](mailto:roberta.hofman-caris@kwrwater.nl)

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands



## Bedrijfsparagraaf

In de bedrijfsparagraaf wordt de relevantie van het onderzoek voor de drinkwaterbedrijven beschreven. Kennis en inzicht in de verwijdering van organische microverontreinigingen is om meerdere redenen relevant voor drinkwaterbedrijven:

### *Nieuwe stoffen in het nieuws*

Er is een toename van OMV in bronnen voor drinkwater. Door verbeterende analysetechnieken worden deze in steeds lagere concentraties gedetecteerd. De laatste jaren is er bijna elk jaar wel een “nieuwe” microverontreiniging die het nieuws haalt of in ieder geval in een deel van waterwereld voor opschudding zorgt. Op dergelijke momenten worden er direct dure meetcampagnes gestart om te kunnen uitzoeken of, en in welke mate, een dergelijke stof door onze zuiveringen wordt verwijderd en dus of deze microverontreiniging uiteindelijk in het drinkwater terechtkomt. Het zou een geweldige stap vooruit zijn als we op basis van stoffeigenschappen al direct met een grote mate van waarschijnlijkheid kunnen zeggen in welke hoeverre een dergelijke microverontreiniging door onze zuiveringen wordt verwijderd. Hiermee kan de omvang van de benodigde meetcampagne beter worden ingeschat. Dit onderzoek draagt bij aan de ontwikkeling van die tool.

### *Keuze over innamestops of bijschakelen zuivering*

Voor onbekende nieuwe stoffen is het lastig in te schatten wanneer we dan daadwerkelijk extra zuiveringstechnieken in moeten zetten, en ook hoe goed die dan werken. We hebben behoefte aan een duidelijke, volledige en nauwkeurige voorspellingstool. Dit kan helpen bij de inschatting hoe goed de aanwezige processen werken, of een extra zuiveringstechniek moet worden toegepast, of dat het beter is over te gaan tot een innamestop. Dit is relevant voor de drinkwaterbedrijven of we de inname MOETEN staken, of KUNNEN staken. Dit rapport maakt deel uit van een serie van vier rapporten waarin de modellering van veel voorkomende processen (membraanfiltratie, oxidatie en filtratie over actieve kool) wordt beschreven.

### *Voorkómen, verwijderen, chemisch omzetten*

Bescherming van de bron is belangrijk om ervoor te zorgen dat ongewenste stoffen zo min mogelijk aanwezig zijn in het oppervlakte- of grondwater bestemd voor de productie van drinkwater. Als dat niet of in beperkte mate mogelijk is en de stoffen toch in het ruwwater aanwezig zijn, wordt door veel bedrijven ingezet op verwijdering van de desbetreffende stoffen. Alleen wanneer ook verwijdering (technisch en/of economisch) onvoldoende mogelijk is, zal overwogen worden zuiveringsstappen in te zetten die deze stoffen omzetten. Deze aanpak (waar mogelijk stoffen niet omzetten, maar inzetten op bronbescherming en verwijdering) wordt gehanteerd uit voorzorg, omdat het bij omzetting mogelijk is ongewenste (en onbekende) stoffen te vormen met toxische eigenschappen.

### *Voorspellen van verwijderingsrendementen*

Het is van belang om te weten wat er op ons afkomt wat betreft verontreinigingen in bronnen voor drinkwater. Hoe eerder we inzicht hebben wat er op ons afkomt des te meer tijd we hebben om te kunnen reageren. Indien de zuivering uitgebreid moet worden, is het van belang om te weten hoe de verschillende zuiveringsprocessen de relevante stoffen kunnen omzetten of verwijderen. Een voorspellingsmodel voor verwijdering van (organische) microverontreinigingen met verschillende zuiveringstechnieken in diverse watermatrices kan de drinkwaterbedrijven hierbij ondersteunen. In dit rapport is onderzoek beschreven naar de modellering van filtratieprocessen over actieve kool, waarbij geprobeerd is de invloed van de watermatrix mee te nemen in de modellering.

## Samenvatting

Drinkwaterbedrijven zien zich regelmatig geconfronteerd met de aanwezigheid van “nieuwe” organische microverontreinigingen (OMV)’s. Soms gaat het om echt nieuwe verbindingen, maar soms ook om stoffen die al langere tijd in het water voorkomen, maar nu pas geanalyseerd kunnen worden, of om stoffen waarvoor de richtwaarden verlaagd worden. Om vast te stellen of deze verwijderd kunnen worden in de bestaande zuivering, of om te bepalen welke additionele zuiveringstechniek het effectiefst zou zijn om dergelijke OMV te verwijderen, zijn meestal kostbare experimenten nodig. Indien het mogelijk zou zijn om vooraf met enige zekerheid te kunnen voorspellen hoe deze OMV zich in een zuiveringsproces gedragen, zou dat een forse besparing, zowel in geld als in tijd, betekenen. Dit geldt zeker ook voor adsorptieprocessen op actieve kool, het onderwerp van dit rapport, dat het vierde deel is uit de serie over het ontwikkelen van modellen voor veel toegepaste of nieuwe behandelingstechnieken voor drinkwater (stofselectie, membraanfiltratie en (geavanceerde) oxidatie waren de andere delen uit deze serie rapporten).

In principe is redelijk bekend hoe adsorptie van OMV’s op actieve kool plaatsvindt. Binnen KWR is in eerder onderzoek (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018) een model ontwikkeld, dat is gebaseerd op een eendimensionaal transportmodel met een term voor convectie door het bed, diffusie van de microverontreiniging in de porie van de actieve kool, en adsorptie. Dit model biedt de mogelijkheden om doorbraakcurves van OMV’s te berekenen op basis van de OMV-kool adsorptie-isothermen en ontwerp- en procescondities als reactorhoogte en het debiet. Dergelijke parameters zijn geschikt om die doorbraakcurves in een ‘schone’ oplossing te berekenen, maar zodra er ook natuurlijk organisch materiaal (NOM) aanwezig is, wordt het adsorptieproces op verschillende manieren gehinderd door het NOM. Niet alleen kunnen bepaalde moleculen in het NOM adsorptieplekken voor OMV’s bezetten, maar grotere NOM-fracties kunnen ook de toegang tot poriën voor OMV’s blokkeren, en op die manier verwijdering van OMV’s in de praktijk dwarsbomen (zie ook (Hofman-Caris and Siegers 2021)). Dergelijke processen kunnen niet worden verwaarloosd, omdat NOM in de regel in ongeveer 1000 maal hogere concentraties aanwezig is dan OMV’s (in de orde grootte van mg/L in plaats van µg/L).

Een manier om de invloed van NOM toch mee te nemen in de modellering is door het effect van NOM te benaderen als het effect veroorzaakt door één fictieve component, de zogenaamde ‘equivalent background component’. Hierbij wordt concurrentie om adsorptieplekken door NOM beschreven alsof die veroorzaakt wordt door die fictieve component. Bij deze benadering wordt echter het effect van porieblokkering niet meegenomen. Dit kan wel in het model worden verwerkt met de zogenaamde ‘drie componenten methode’, waarbij de eerste component de OMV is, de tweede de EBC die model staat voor fracties van NOM die adsorptieplekken bezetten, en de derde de NOM-fractie die porieblokkering veroorzaakt. Uit de literatuur is verder gebleken dat bij een empty bed contact time (EBCT) van > 2 minuten filmlaagdiffusie door NOM (massatransportlimitering) de doorbraakcurves beïnvloedt. Dit bleek inderdaad bevestigd te worden door de resultaten van het drie componenten model in de literatuur, die lieten zien dat filmlaagdiffusie niet verwaarloosd kan worden.

Om voldoende data te hebben voor de modellering zijn diverse adsorptie-experimenten uitgevoerd met zowel OMV’s als DOC (opgelost organisch koolstof). Hierbij werd water gebruikt dat op verschillende manieren was voorbehandeld. De variatie in molecuulgrootteverdeling van NOM was na NF-behandeling echter minder groot dan vooraf was verwacht. Wel bleken er significante verschillen voor te komen in de samenstelling van met UF en traditioneel voorbehandeld water, wat van invloed bleek te zijn op de adsorptie van NOM op PAC. Bovendien bleek dit ook gevolgen te hebben voor de Freundlichconstanten van verschillende OMV’s, die hoger waren bij voorbehandeling met NF. De Freundlichconstanten van NOM bleken echter juist lager te worden hierdoor.

Om te voorkomen dat de adsorptie-resultaten werden beïnvloed door gelijktijdig optredende biodegradatie, is geprobeerd de biologie in de experimenten uit te schakelen. Batch-experimenten om adsorptie-isothermen te bepalen duren vaak ongeveer vier weken, en daardoor kan het optreden van biodegradatie bij toepassing van granulaire kool niet bij voorbaat worden uitgesloten. Aangezien uit eerder onderzoek bekend was dat autoclaveren niet altijd voldoende effectief is, is geprobeerd dit te bewerkstelligen met behulp van  $\gamma$ -straling. Hierdoor bleek echter de samenstelling van DOC significant te worden veranderd. De conclusie hiervan is dan ook dat bestraling niet kan worden toegepast in adsorptie-experimenten, omdat de eigenschappen van het DOC hierdoor teveel worden veranderd. Uiteindelijk is het probleem 'opgelost' door gebruik te maken van gemalen kool. Dit heeft het voordeel dat de experimenten veel sneller kunnen worden uitgevoerd (in de grootteorde van dagen in plaats van weken), waardoor biodegradatie geen significante bijdrage zal leveren aan de verwijdering van OMV's. Deze benadering heeft echter het nadeel dat eventuele effecten van porieblokkering niet meer zichtbaar zijn.

Het model dat de adsorptie van actieve kool in aanwezigheid van organisch materiaal beschrijft is op dit moment nog niet perfect. Er is zeker vooruitgang geboekt in dit project, en we zijn op de goede weg om concurrentie door NOM en porieblokkering in het model te verwerken. De driecomponentenmethode met filmlaagdiffusie lijkt hiervoor bruikbaar te zijn. Door te werken met bestaande Pythonbibliotheken is het mogelijk geworden om de benodigde transportvergelijkingen op te lossen. Het bestaande model moet nu nog op drie terreinen verbeterd worden: de competitie op het kooloppervlak, de diffusie van OMV's in de korrel en door de diffusiefilmlaag om de korrel, en de bacteriologische afbraak van OMV's in aanwezigheid van NOM. Daarnaast moeten er meer adsorptieparameters experimenteel worden bepaald, die vervolgens in het nieuwe model kunnen worden geïmplementeerd.

Het project is begeleid door een groep drinkwaterexperts, die bestond uit Jantinus Bruins (WLN), Liesbeth Verdickt (De Watergroep), Menno van Leenen (Oasen), René van der Aa (Waternet), Rinnert Schurer (Evides) en David de Ridder (Evides).



# Inhoud

<i>Managementsamenvatting</i>	<b>1</b>
Bedrijfsparagraaf	<b>6</b>
Samenvatting	<b>7</b>
Inhoud	<b>9</b>
<b>1 Algemene introductie</b>	<b>10</b>
<b>2 Experimenteel</b>	<b>13</b>
2.1 Uitgevoerde experimenten	13
2.2 Materiaal en methoden	13
2.2.1 Type water	13
2.2.2 Actieve kool	13
2.2.3 Bestraling van water en actieve kool	14
<b>3 Resultaten en discussie</b>	<b>15</b>
3.1 Effect behandeling van ruw water op samenstelling NOM	15
3.2 Effect radioactieve bestraling	17
3.3 DOC isothermen	18
3.3.1 Effect van waterbehandeling op DOC-samenstelling	18
3.4 Freundlich isothermen	19
<b>4 Modelling</b>	<b>26</b>
4.1 Inleiding	26
4.2 Modelbeschrijving	27
4.3 Numerieke optimalisatie	28
4.4 Verfijning van het poriediffusie- en competitie-model	30
<b>5 Discussie</b>	<b>37</b>
<b>6 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>39</b>
6.1 Conclusies	39
6.2 Aanbevelingen	40
<b>7 Referenties</b>	<b>42</b>
I Data adsorptie-isothermen	<b>45</b>
II Rapportage wiskundestudenten	<b>51</b>

# 1 Algemene introductie

Bronnen voor drinkwater bevatten steeds hogere concentraties (organische) microverontreinigingen, en bovendien neemt het aantal stoffen, dat wordt aangetroffen, alomteergeroe toe. Een aantal jaar geleden werd al becijferd dat het om een jaarlijkse vracht van 300 miljoen ton zou gaan (Schwarzenbach, Escher et al. 2006). De afgelopen jaren is er wereldwijd uitgebreid onderzoek gedaan naar diverse technologieën om dergelijke verontreinigingen te verwijderen, en ook in Nederland, in het kader van het Bedrijfstakonderzoek, zijn diverse projecten uitgevoerd. Technologieën die in dit kader zijn onderzocht, zijn bijvoorbeeld filtratie over granulaire actieve kool, toevoeging van poederkool, geavanceerde oxidatie (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ultrafiltratie en omgekeerde osmose. Van tientallen stoffen is inmiddels bekend hoe ze zich in dergelijke processen gedragen. Voor nieuwe c.q. onbekende stoffen is het soms mogelijk om op basis van structuurvergelijkingen en ervaring te voorspellen welke verwijderingstechniek effectief zou kunnen zijn, maar in veel gevallen zijn toch experimenten nodig om uitsluitsel te kunnen geven.

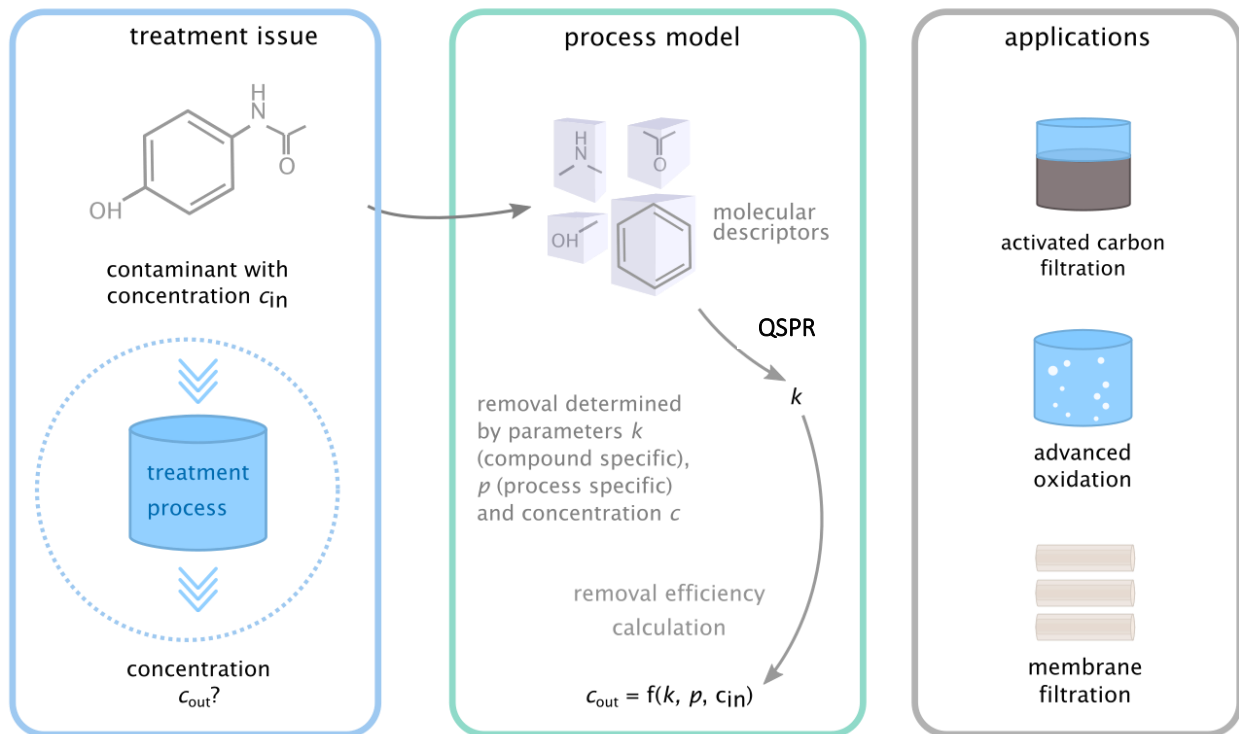
Dergelijke experimenten zijn erg duur, en het zou dus zeker een voordeel zijn als betrouwbaardere voorspellingen gedaan zouden kunnen worden. In dit verband lijken QSPRs een oplossing te kunnen bieden. “QSPR” staat voor “Quantitative Structure Property Relationship”. Het betekent dat er gezocht wordt naar een statistisch verband tussen de moleculaire structuur van een stof en zijn gedrag in bepaalde situaties. Die moleculaire structuur wordt wiskundig beschreven aan de hand van diverse parameters, waaronder afmetingen, aanwezigheid van functionele groepen, molmassa, enzovoort. Dergelijke verbanden kunnen alleen op een betrouwbare manier worden verkregen, als ze gebaseerd worden op een groot aantal experimentele gegevens. Daarnaast is een onafhankelijke set gegevens nodig om te controleren of een ontwikkelde QSPR ook inderdaad voldoet voor andere situaties of stoffen. Dit betekent dat er een grote set goed gedocumenteerde data nodig is, om een betrouwbare QSPR te kunnen ontwikkelen, en goede voorspellingen te kunnen doen.

Bij KWR is eerder al onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van QSPRs voor nanofiltratie, omgekeerde osmose en geavanceerde oxidatie (Verliefde, Cornelissen et al. 2005, Wols and Vries 2012, Vries, Wols et al. 2013, Vries, Wols et al. 2017, Albergamo, Blankert et al. 2019, Albergamo, Blankert et al. 2020). Er is echter nog meer onderzoek nodig, om betrouwbare voorspellingen te kunnen doen voor allerlei waterbehandelingstechnieken. In dit onderzoek is gekeken of de modellen voor membraanfiltratie kunnen worden uitgebreid met andere typen membranen. Hiermee zouden de modellen zowel voor traditioneel spiraal gewonden membranen ook voor LBL (“layer by layer”) holle vezel-membranen kunnen worden toegepast.

Wereldwijd worden er verschillende geavanceerde oxidatieprocessen toegepast in de drinkwaterzuivering. In Nederland wordt wel UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toegepast, maar in het buitenland zijn op ozon gebaseerde processen gangbaarder. Fotolyse door UV-straling en oxidatie door hydroxylradicalen, die ontstaan door fotolyse van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, is gemodelleerd. Door tevens reacties die plaatsvinden onder invloed van ozon te modelleren, is het ook mogelijk geavanceerde oxidatieprocessen als O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>3</sub>/UV te modelleren. Ook dit was onderdeel van het huidige onderzoeksproject.

Adsorptieparameters van organische microverontreinigingen op actieve kool zijn in een eerder onderzoek gemodelleerd, maar hierbij kon nog geen rekening worden gehouden met de concurrentie die in de praktijk altijd optreedt door Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018). In het huidige project is gepoogd juist die effecten wel mee te nemen.

Een overzicht van de toegepaste modelbenadering die voor alle behandelingsmethoden is gebruikt, is gegeven in Figuur 1.



Figuur 1: modelbenadering voor alle waterbehandelingsprocessen

Het idee is om met behulp van moleculaire software de stoffeigenschappen van moleculen te bepalen (de zogenaamde "descriptor"). Een statistisch model legt vervolgens verband tussen deze stoffeigenschappen en een eigenschap of reactieconstante in een proces. Voor een nieuwe stof kunnen dan de stoffeigenschappen berekend worden, en daarmee kan de eigenschap of reactieconstante voor die stof worden voorspeld. Met behulp van het procesmodel leidt dit tot een voorspelde verwijdering van de stof in een zuiveringsproces.

Om goede QSPRs te kunnen ontwikkelen, is het nodig een representatieve stoffenset te gebruiken, waarin alle eigenschappen worden vertegenwoordigd die van invloed zijn op het gedrag van stoffen in een zuivering. In BTO 2020. 056 (deel 1 van deze serie rapporten; (Hofman-Caris, Wols et al. 2020)) is beschreven hoe deze lijst tot stand is gekomen. Deze stoffen zijn gebruikt in het in dit rapport beschreven onderzoek naar adsorptie op actieve kool.

#### Leeswijzer

In dit rapport, deel 4 van de serie, wordt de adsorptie van de modelstoffen uit de lijst op granulaire actieve kool gemodelleerd. Tevens wordt hierin meegenomen wat het effect is van de aanwezigheid van natuurlijk organisch materiaal op deze adsorptie. Er zijn ook experimenten uitgevoerd, waarin data zijn verzameld met betrekking tot de invloed van diverse NOM-fracties, die in de modellen gebruikt kunnen worden. Achteraf bleek de toegepaste methode niet tot de gewenste verschillen in samenstelling van de NOM-fracties geleid te hebben, en bovendien is het binnen het kader van dit project nog niet gelukt om het model ver genoeg uit te werken om betrouwbare resultaten te verkrijgen. Wel geeft dit rapport inzicht in de te volgen werkwijze, zowel wat betreft het verzamelen

van de juiste experimentele data als de aanpassing van bestaande modellen, om uiteindelijk tot een model te komen wat de adsorptie van OMV's in aanwezigheid van NOM goed kan beschrijven en voorspellen.

In deel 1 van de serie is een overzicht gegeven van de werkwijze die is gehanteerd om een selectie te maken van representatieve stoffen, en van de uiteindelijke lijst die in dit onderzoek is gebruikt.

Deel 2 (BTO 2020.063; (Hofman-Caris and Wols 2020)) ontrafelt en modelleert ozonatieprocessen aan de hand van in de literatuur gevonden reactieconstanten, en deel 3 (BTO 2020.066; (hofman-Caris, Wols et al. 2020)) beschrijft de resultaten van het modelleren van membraanprocessen.

Het project is begeleid door een groep drinkwaterexperts, die bestond uit Jantinus Bruins (WLN), Liesbeth Verdickt (De Watergroep), Menno van Leenen (Oasen), René van der Aa (Waternet), Rinnert Schurer (Evides) en David de Ridder (Evides).

## 2 Experimenteel

### 2.1 Uitgevoerde experimenten

Het is voor de modellering (en het begrip van de processen) belangrijk onderscheid te kunnen maken tussen adsorptie en biodegradatie van OMV. Om biodegradatie tijdens langdurige experimenten te kunnen uitschakelen zijn diverse methoden mogelijk. Uit eerder onderzoek naar pyrazool (Bertelkamp, Hijnen et al. 2016) was gebleken dat verhitting niet altijd de biologische omzetting volledig kan uitschakelen. Daarom is in dit onderzoek in eerste instantie gekozen voor uitschakeling met behulp van gammastraling. Dat bleek echter tot een significante verandering in de NOM-structuur te leiden, en om die reden is uiteindelijk toch ervoor gekozen geen sterilisatie uit te voeren maar gebruik te maken van kortdurende experimenten met gemalen en gezeefde granulaire actieve kool (< 180 µm).

Er zijn adsorptie-isothermen bepaald met water met verschillende “fracties” NOM en water zonder NOM (Milli-Q). De watertypen met NOM waren afkomstig uit het water van Evides van locatie Kralingen (Biesbosch water).

### 2.2 Materiaal en methoden

#### 2.2.1 Type water

Er is gebruik gemaakt van drie verschillende typen water, om hiermee de invloed van NOM (DOC) op de adsorptie in kaart te kunnen brengen:

- Milli-Q, dat dus geen NOM bevat
- Traditioneel voorbehandeld (TV) water van Evides. Dit is afkomstig uit de Biesboschbekkens (waar het onthard is), en is behandeld met coagulatie, flocculatie, sedimentatie, dubbellaagsfiltratie en UV.
- Water direct uit de Biesboschbekkens (na ontharding), dat bij Evides alleen is voorbehandeld met capillaire NF (met een cut-off van 1000 Dalton).

Er zijn isothermen bepaald van opgelost koolstof (DOC) en organische microverontreinigingen (OMV) in verschillende typen water. Om een eerlijke vergelijking te kunnen maken voor de DOC-isotherm, zijn de experimenten uitgevoerd bij vergelijkbare concentraties koolstof. Voor het bepalen van de DOC isotherm met het NF voorbehandelde Biesbosch water is in eerste instantie het DOC (en ook het zoutgehalte) van het water “ingedikt” bij KWR door middel van RO (omgekeerde osmose). Hierna is het water verdund met Milli-Q naar een vergelijkbare DOC concentratie als in het traditioneel voorbehandelde Biesbosch water (in een verhouding van 2,8 L geconcentreerd permeaat en 7,2 L Milli-Q). De OMV isotherm met NF voorbehandeld water is uitgevoerd met NF-voorbehandeld Biesbosch water zonder RO-voorbehandeling.

#### 2.2.2 Actieve kool

De ‘verse’ en voorbeladen granulaire actieve kool in dit project was afkomstig van Evides. Bij ‘verse’ kool ging het om vers gereactiveerd TL830 kool, aangevuld met 20 % maagdelijke TL830 kool (om de kool die in de praktijkfilters wordt gebruikt zo goed mogelijk te benaderen). Bij Evides op locatie Kralingen wordt Chemviron TL830 kool toegepast in de koolfilter; dit type is ook gebruikt bij de in dit rapport beschreven experimenten. Het actieve kool-

type TL830 was voorbeladen met permeaat uit de NF-pilot, en de actieve kool (TL830) uit het praktijkfilter was afkomstig uit koolfilter 103 van Kralingen. Beide monsters werden begin mei boven uit de filters genomen. AKF 5 had toen 37.540 BV (bedvolumes) gelopen, en de kool uit het praktijkfilter 103 had 67.703 BV gelopen<sup>1</sup>. De verse kool voor de experimenten met Milli-Q is verkregen uit een voorraad van circa 1 m<sup>3</sup> van Evides, dit was droog materiaal opgeslagen in een open zak.

Beide typen voorbeladen kool adsorbeerden nauwelijks DOC meer (praktijk informatie, verreweg de meeste DOC-opname vindt plaats in de eerste 20.000 BV's) en mogelijk ook al minder OMV. In eerste instantie zou ongemalen GAC gebruikt worden voor de experimenten. Doordat bij ongemalen kool een lange standtijd bij de isothermen (zes weken) nodig zou zijn, werden om microbiologische afbraak te voorkomen de flessen met water en granulaire actieve kool bestraald met radioactieve straling. Uit de analyses bleek de bestraling echter een ongewenste invloed te hebben op de samenstelling van het aanwezige DOC. Hierop is besloten de granulaire actieve kool te vermalen zodat een veel kortere standtijd (drie dagen in plaats van zes weken) toegepast kon worden. Aangezien op deze manier microbiologische afbraak sterk kon worden beperkt dan wel voorkomen, was sterilisatie niet meer nodig. Het is in dat geval echter wel mogelijk dat effecten die kunnen worden veroorzaakt door porieblokkering niet zichtbaar worden.

De voorbeladen GAC is gedurende drie dagen gedroogd bij 70 °C. Dit is een relatief lage temperatuur, om te voorkomen dat NOM zou kunnen degraderen (hoewel dat niet voor 100 % te garanderen is). De verse kool werd gedurende één dag bij 105 °C gedroogd. Na droging werd de kool gemalen met een blender en droog gezeefd tot < 180 µm. Daarna werd een slurry van 10 g/l met de fractie < 180 µm gemaakt in de watertypen beschreven in paragraaf 2.2.1, die ook zijn gebruikt voor de isothermen. Van deze slurry werden bepaalde volumes gepipetteerd met een micropipet met aangepaste punt in de flessen met water en OMV's. Opgemerkt dient te worden dat door het malen tot PAC mogelijk nieuw oppervlak ontstaat, of oppervlak vrij gemaakt kan worden dat eerder geblokkeerd was. Het is dus mogelijk dat de eigenschappen van de PAC enigszins afwijken van die van de oorspronkelijke GAC.

Voor de experimenten met Milli-Q en verse gemalen kool (< 180 µm) werd 0-2-5-10-20-40-75-150 mg PAC/l gebruikt voor de OMV isothermen. Voor de experimenten met NF en niet-voorbehandeld Biesbosch water en voorbeladen gemalen kool werd 0-5-10-20-40-75-150-300 mg PAC/l gebruikt voor de DOC isotherm en 0-2-5-10-20-40-75-150 mg PAC/l voor de OMV isothermen. De flessen met water en PAC zijn 3 dagen geroerd op roerplateau's met een snelheid van 350/min bij een temperatuur van 15 °C in een koelbroedstoof. Hierna is het water gefiltreerd door middel van vacuümfiltratie over een 0,45 µm nitrocellulose membraanfilter. De gefiltreerde watermonsters voor de OMV analyses zijn overgebracht in voorgespoelde PE-monsterflessen en zijn ingevroren bij -25 °C voor een gelijktijdige analyse. Voor de DOC-isothermen zijn de gefiltreerde watermonsters binnen één week geanalyseerd. Voor de bepaling van DOC-isothermen is gebruik gemaakt van verse poederkool slurry, voor de isothermen van OMV's van PAC uit de installatie die met traditioneel voorbehandeld water werd gevoed, en voor de NF-isothermen van PAC uit de installatie die bij Evides was gevoed met NF-permeaat.

### 2.2.3 Bestraling van water en actieve kool

Water, met daarin NOM en actieve kool, is opgestuurd naar Synergy Health Ede B.V. (Onderdeel van STERIS). Die hebben de monsters bestraald met minimaal 25 kGy.

---

<sup>1</sup> Indien we alleen het bovenste deel van het koolfilter beschouwen, waaruit deze monsters zijn genomen, dan waren die met meer bedvolumes behandeld, doordat er dezelfde hoeveelheid water gefilterd is, maar dat omgerekend wordt over een kleiner volume.

## 3 Resultaten en discussie

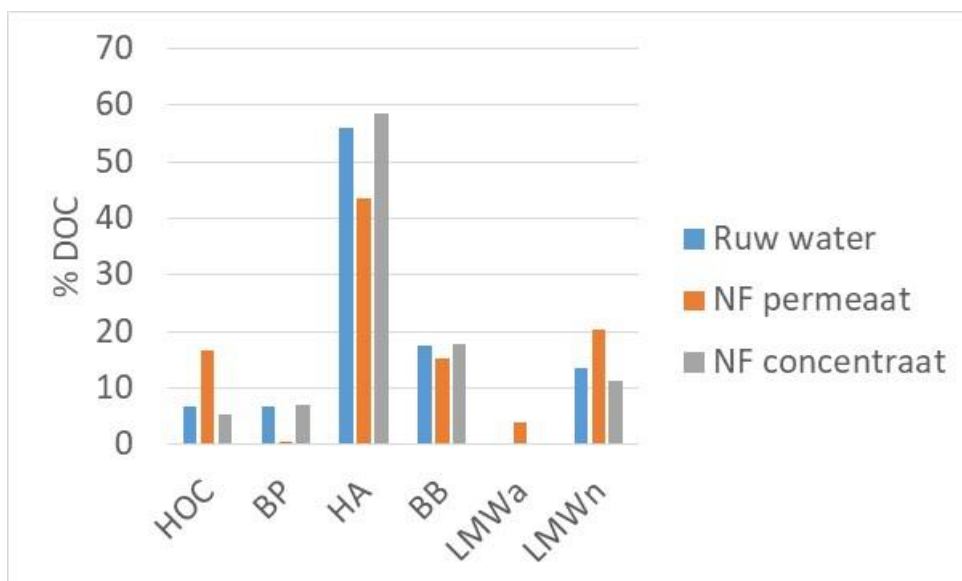
### 3.1 Effect behandeling van ruw water op samenstelling NOM

DOC kan worden gekarakteriseerd aan de hand van LC-OCD metingen. Daarmee kunnen de volgende fracties worden onderscheiden (Huber, Balz et al. 2011):

Tabel 1: verschillende NOM-fracties (Huber, Balz et al. 2011)

Fractie	Beschrijving	Molmassa
DOC	Opgelost organisch koolstof	
HOC	Hydrofobe fractie van DOC	
CDOC	Hydrofiële fractie van DOC	
Biopolymeren (BP)	Deel van CDOC	>> 20.000
Humuszuren (HA)	Deel van CDOC	Ca. 1000
Bouwstenen (van humuszuren) (BB)	Deel van CDOC	300-500
Neutrale componenten met lage molmassa (LMWn)	Deel van CDOC	< 350
Zuren met lage molmassa (LMWa)	Deel van CDOC	< 350

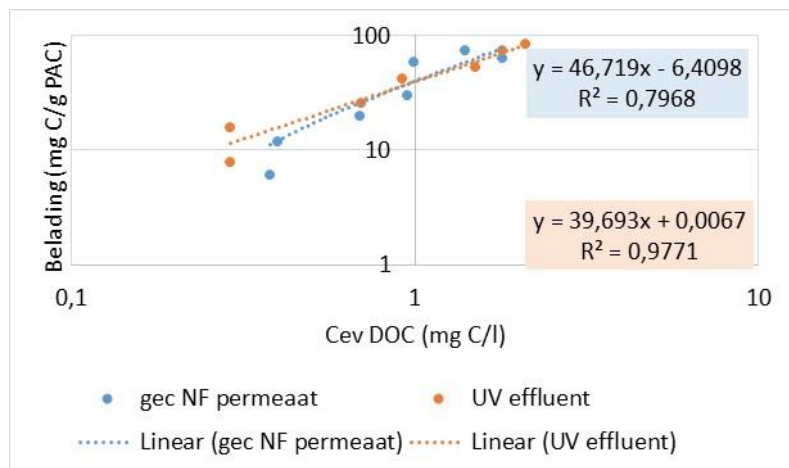
De DOC-samenstelling van het ruwe water en van het water na NF-behandeling (NF permeaat en concentraat), is weergegeven in Figuur 2.



Figuur 2: samenstelling DOC in ruw water en water na NF-behandeling (permeaat en concentraat) (monsters genomen op 12 nov. 2018). Voor verschillende componenten zie Tabel 1

Het NF-permeaat blijkt iets meer HOC en LMWn te bevatten, en wat minder HA. De verschillen zijn echter niet zo groot, wat is veroorzaakt doordat een NF-membraan met een cut-off van 1000 D is gebruikt. Uit de data bleek dat het ruwe water ongeveer 3790 ppb DOC-C bevatte, en het permeaat slechts 779 ppb (het concentraat bevatte 8229 ppb DOC-C).

Ook uit de gemeten Freundlich-isothermen (Figuur 3) is te concluderen dat er geen wezenlijk verschil was tussen de drie typen water, wat de bevindingen uit Figuur 2 bevestigt.

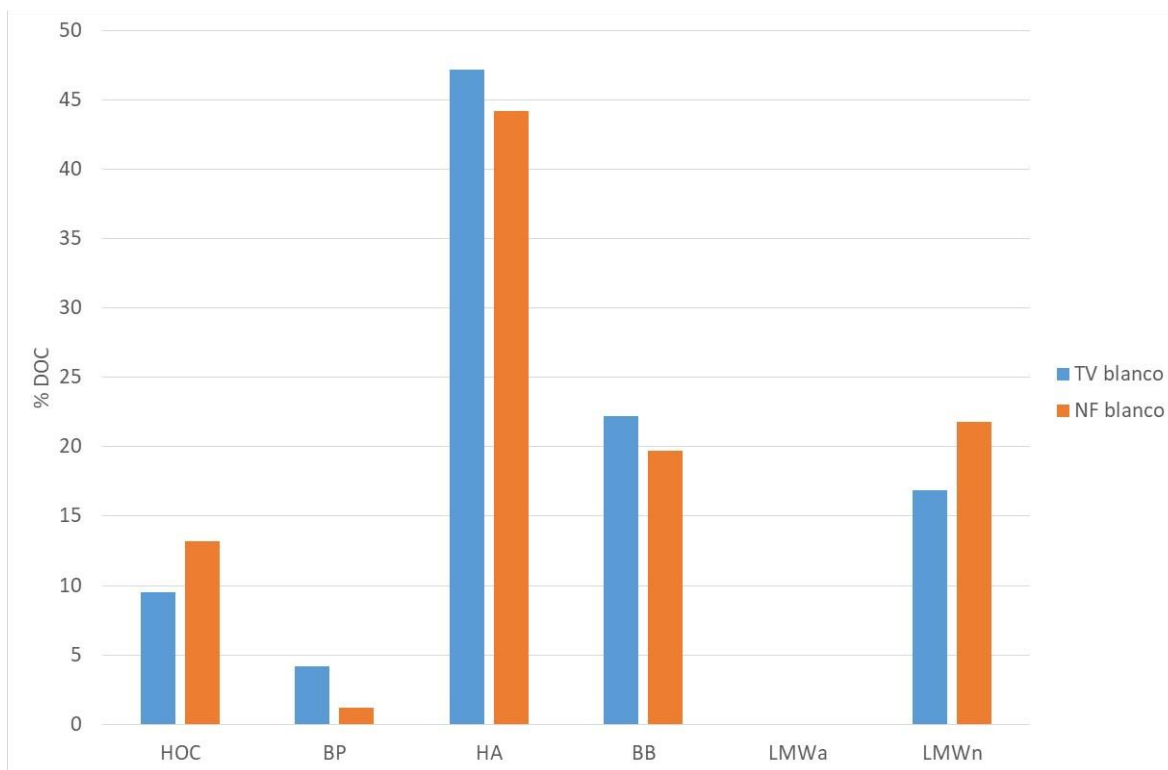


Figuur 3: adsorptie-isothermen van NOM uit geconcentreerd NF permeaat en traditioneel voorbehandeld water (UV effluent)

De verschillen in samenstelling bleken slechts klein te zijn, wat verklaart waarom de beide isothermen bijna over elkaar heen vallen.

Begin 2020 zijn nieuwe monsters genomen, en is de samenstelling bepaald van traditioneel voorbehandeld (TV) Biesboschwater en NF-permeaat. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 4.





Figuur 4: effect van traditionele voorbehandeling (TV) en NF permeaat (na concentratie-correctie) op samenstelling DOC. Monsters genomen in jan. 2020. Voor verschillende componenten zie Tabel 1

Uit Figuur 4 is op te maken dat in verhouding het traditioneel voorbehandelde water iets meer grotere moleculen bevat (humuszuren, biopolymeren en bouwstenen), terwijl het NF water (permeaat na RO concentrering) dan juist wat meer kleinere moleculen bevat. Maar de verschillen tussen beide type water (met een vergelijkbare totale DOC-concentratie) zijn klein, waardoor er niet zo goed conclusies te trekken zijn als oorspronkelijk de bedoeling was.

### 3.2 Effect radioactieve bestraling

Zoals in paragraaf 2.2.3 uiteengezet, is geprobeerd biologische activiteit op de actieve kool uit te schakelen met behulp van radioactieve straling. Dit bleek echter een groot effect te hebben op de hoeveelheid DOC die in het water aanwezig was. Die bleek namelijk af te nemen van ongeveer 2,5 mg C/L naar 0,78 mg C/L<sup>2</sup>. Om deze reden is besloten niet verder te gaan met bestraling van de monsters. Om toch geen effecten van biodegradatie te krijgen, is besloten de kool te malen, waardoor de experimenten in een veel kortere periode konden worden uitgevoerd. Op deze manier wordt de bijdrage van biodegradatie significant beperkt, zonder dat de samenstelling van NOM wordt beïnvloed. Een nadeel is dat effecten van porieblokkering niet kunnen worden waargenomen.

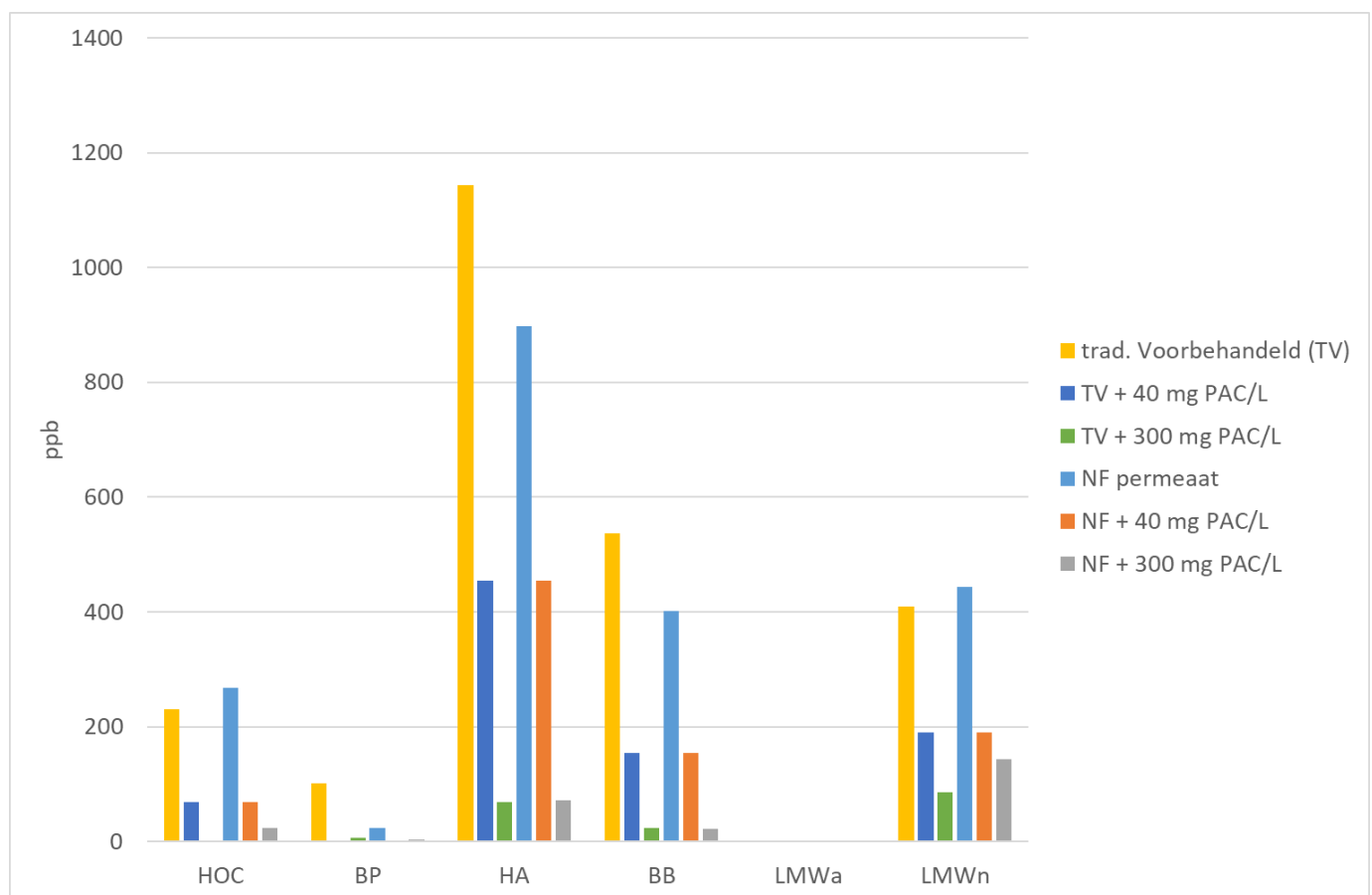
<sup>2</sup> Het zou interessant zijn na te gaan wat er precies met DOC gebeurt onder invloed van straling, maar dat was helaas binnen het kader van dit onderzoek niet mogelijk.

### 3.3 DOC isothermen

In Figuur 3 zijn de DOC isothermen van het geconcentreerde NF permeaat en het TV water weergegeven. Wat opvalt is dat de isothermen elkaar overlappen. Hieruit blijkt dat met de NF behandeling, behalve een lagere concentratie, niet significant een verandering van de DOC adsorptie (en dus waarschijnlijk van de molecuulgrootte verdeling) bewerkstelligt.

#### 3.3.1 Effect van waterbehandeling op DOC-samenstelling

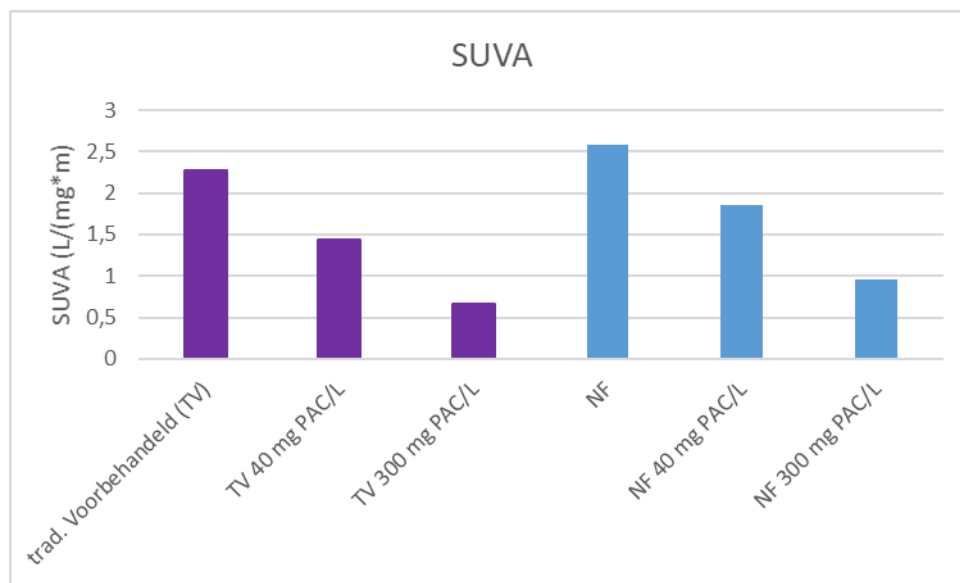
Figuur 5 toont het effect van het toevoegen van 40 of 300 mg PAC/L op de samenstelling van DOC in TV en NF water. Hiervoor is verse PAC gebruikt.



Figuur 5: effect van toevoegen van PAC op de samenstelling van DOC

Het traditioneel voorbehandelde water bevat iets meer BP, HA en BB dan NF-water, maar iets minder HOC en LMWn. In het traditioneel voorbehandelde water verwijderd een kleine hoeveelheid PAC in feite alle fracties in gelijke mate (ongeveer 65%), en bij een grotere hoeveelheid PAC worden ze allemaal, behalve LMWn voor >90% verwijderd (LMWn voor 79%). In NF is wel een voorkeursverwijdering te zien: een kleine hoeveelheid PAC verwijderd alle BP en 74% van HOC, terwijl van de andere fracties ongeveer 60% verwijderd wordt. Bij een grotere hoeveelheid PAC is de totale verwijdering van alle fracties vergelijkbaar of hooguit iets lager, maar dat verschil valt eigenlijk binnen de meetfout. Het effect op de aromaticiteit is weergegeven in Figuur 6. Het traditioneel voorbehandelde water heeft een lagere SUVA-waarde en daarmee een lager gehalte aan aromatische stoffen dan

het NF-permeaat, en bovendien blijkt PAC de SUVA-waarde verder te verlagen. NF lijkt minder aromatische componenten te verwijderen dan de traditionele voorbehandeling.



Figuur 6: effect van toevoegen van PAC op aromaticiteit van DOC

### 3.4 Freundlich isothermen

De isothermen zijn gefit met behulp van de Freundlich vergelijking:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Hierin is  $q_e$  de belading van de PAC en  $C_e$  de concentratie van de component in de waterfase bij evenwicht.

Van een aantal organische microverontreinigingen zijn adsorptie-isothermen gemeten. Deze OMV's zijn als mengsel gedoseerd aan het water. In een aantal gevallen bleek echter de adsorptie door PAC zo effectief te zijn, dat geen echte isotherm gemeten kon worden. Dit was met name het geval in Milli-Q, waar geen concurrentie optreedt door DOC. Bij een aantal stoffen bleek totaal geen adsorptie op te treden. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2: aantal bruikbare metingen voor adsorptie-isothermen. ++ vrijwel complete adsorptie, alle metingen onder de analysegrens; + een aantal metingen geeft concentraties onder de analysegrens; - bij kleine hoeveelheden PAC trad geen adsorptie op; -- nergens kon adsorptie worden waargenomen.

Stof	Milli-Q	Na TV	Na NF
TOC			
Iopamidol	++		+
Amidotrizoïne zuur	++	--	-
Acesulfaam	+	--	--
Dimethylaminoantipyrine	++	--	+
Gabapentine			--
Fenoterol	++	+	++
Benzotriazool	+		
Sucralose	++		+
Fenazon	+	-	
2,4,6-Trimethylaniline	++		+
Propranolol	++	++	++
3-Hydroxycarbamazepine	++		+
Erythromycine A	++	+	++
Thiacloprid	++	+	+
Cortison	++	+	++
Carbamazepine	++		+
Tetrabutylammonium	++		+
Fosthiazaat	++		+
Bezafibraat	++		+
Azoxystrobin	++		++
PFOA	++		-
Guanylurea	--		+
Melamine			-
Metformine	--		--
urotropine	--		+

Bij de metingen waarbij alleen ++ of - werd waargenomen, zijn geen isothermen berekend. Bij de metingen met + of - is een aantal punten weggelaten, om de isotherm te kunnen fitten.

De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 7, Figuur 8, en Figuur 9.

Het is duidelijk dat ook met deze aanpassingen niet van elke stof een goede adsorptie-isotherm is verkregen. In Milli-Q werd voor fenazon, benzotriazool en acesulfaam geen echte adsorptiecurve gemeten. Bij teveel monsters werd alle stof geadsorbeerd, waardoor er geen afhankelijkheid van  $C_e$  kon worden vastgesteld. Deze experimenten zouden moeten worden herhaald met een lagere dosis adsorbens. Voor gabapentine en melamine lukte dit wel.

In traditioneel voorbehandeld water werden voor iopamidol, dimethylaminoantipyrine en DOC redelijke adsorptie-isothermen verkregen. Zoals te verwachten was, is de belading met DOC veel hoger dan die met OMV, ook in vergelijking tot de andere grafieken.

Benzotriazool, sucralose, fenazon, 2,4,6-trimethylaniline, 3-hydroxycarbamazepine, erythromycin A, cortison, carbamazepine, tetrabutylammonium, fosthiazaat, bezafibraat, en azoxystrobin werden ook redelijke adsorptie-

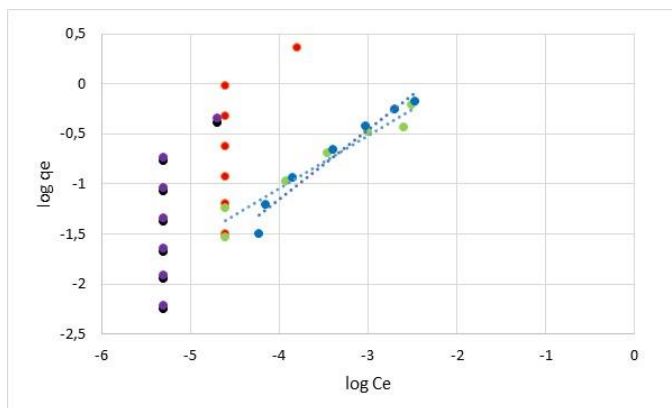
isothermen verkregen, maar het aantal bruikbare punten op de isotherm van fenoterol en thiacloprid was te laag om er een betrouwbare modelberekening mee uit te kunnen voeren.

De resultaten voor PFOA en de zogenaamde HILIC<sup>3</sup>-componenten (guanylureum, melamine en metformine) gaven helaas ook niet echt bruikbare isothermen. Wat guanylureum en metformine betreft zou dit kunnen samenhangen met complexvorming. In een eerder onderzoek was al vastgesteld dat adsorptie van deze beide componenten op actieve kool sterk beïnvloed wordt door de aanwezigheid van NOM (Hofman-Caris, Siegers et al. 2016). Mogelijk hangt dit samen met een soort complexvorming tussen de OMV en NOM, waarvan op dit moment nog niet bekend is hoe die plaatsvindt en welke rol die exact speelt in het adsorptieproces.

Als we de resultaten in traditioneel voorbehandeld water vergelijken met die in het door middel van NF voorbehandelde water, vallen wel enkele dingen op:

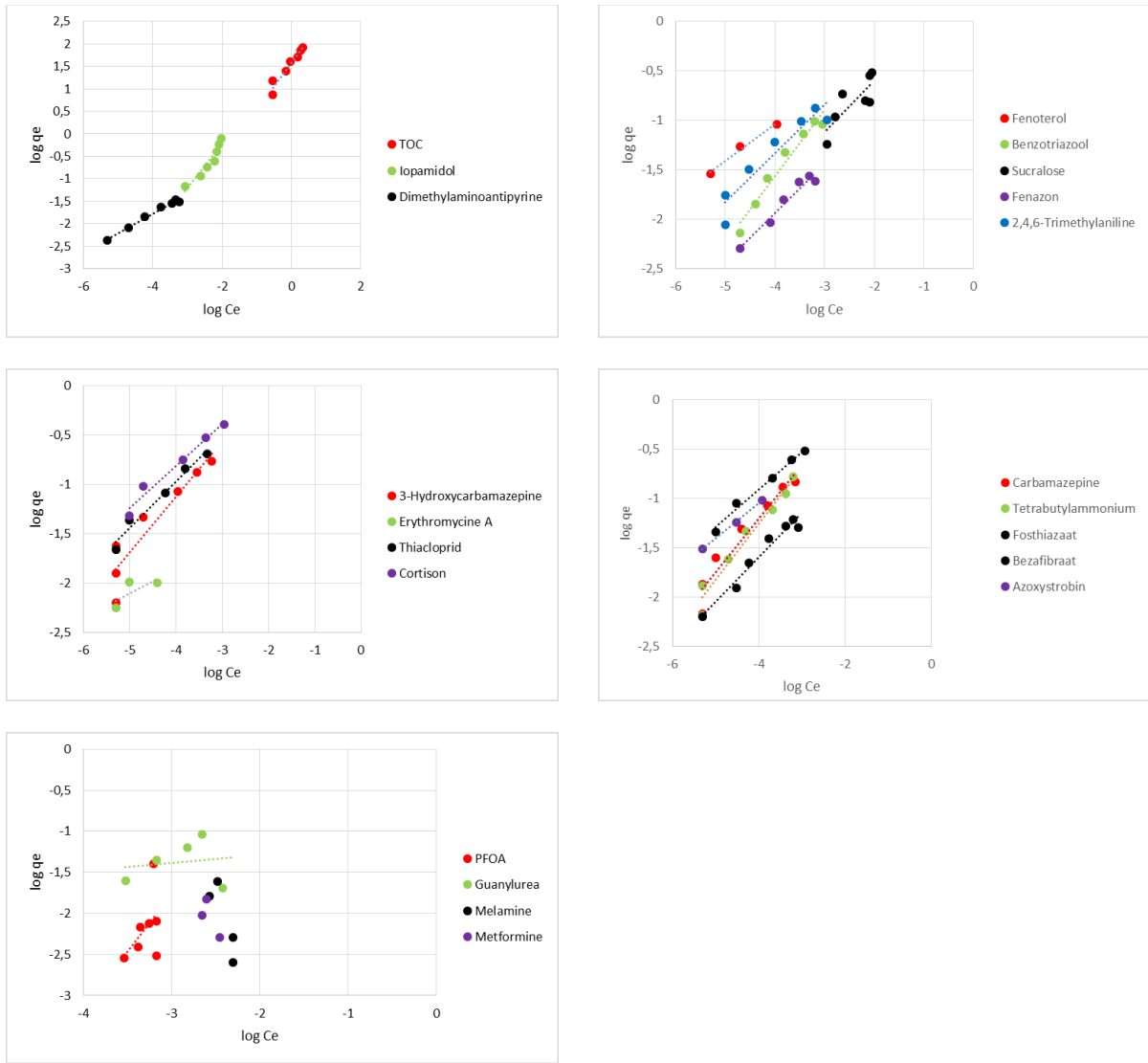
- Er zijn over het algemeen meer punten die niet meegenomen konden worden voor de isothermberekeningen: voor fenoterol, erythromycine A, cortison en azoxystrobine werden in traditioneel voorbehandeld water wel isothermen bepaald, en in met NF voorbehandeld water niet. Voor amidotrizoïnezuur was dit echter precies andersom. Ook voor PFOA, guanylureum, melamine en metformine konden betere adsorptie-isothermen worden bepaald in met NF voorbehandeld water dan in traditioneel voorbehandeld water.
- Er is geen groot verschil in de adsorptie-isothermen te zien voor DOC, iopamidol, dimethylaminoantipyrine, fenazon, 2,4,6-trimethylaniline, hydroxycarbamazepine, carbamazepine, thiacloprid, tetrabutylammonium, fosthiazaat en bezafibraat.
- Er is wel verschil in de adsorptie-isothermen bepaald voor benzotriazol en sucralose.

De hier boven genoemde overeenkomsten en verschillen zijn niet eenvoudig te duiden, zeker niet aan de hand van de nu beschikbare, beperkte informatie. In een vervolgonderzoek zullen meer adsorptiedata verzameld worden. De bruikbare data van de adsorptie-isothermen zullen worden gebruikt in de modellering.

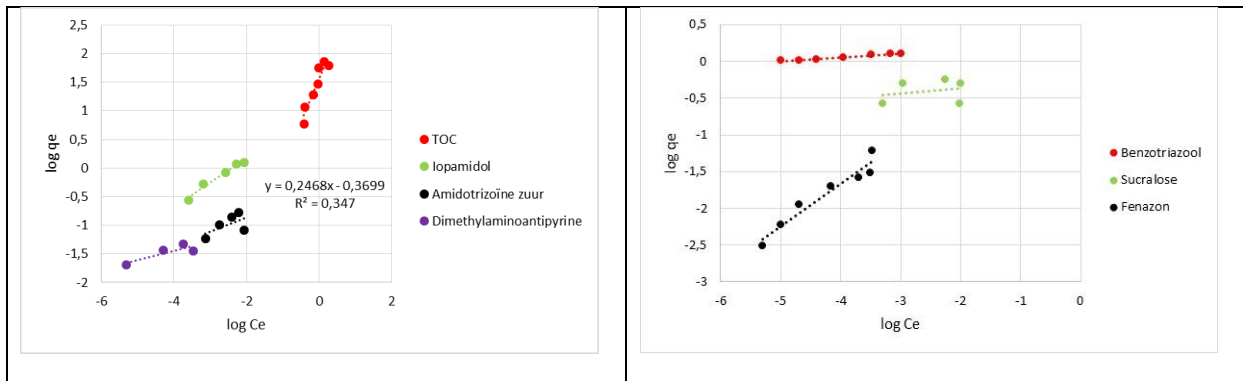


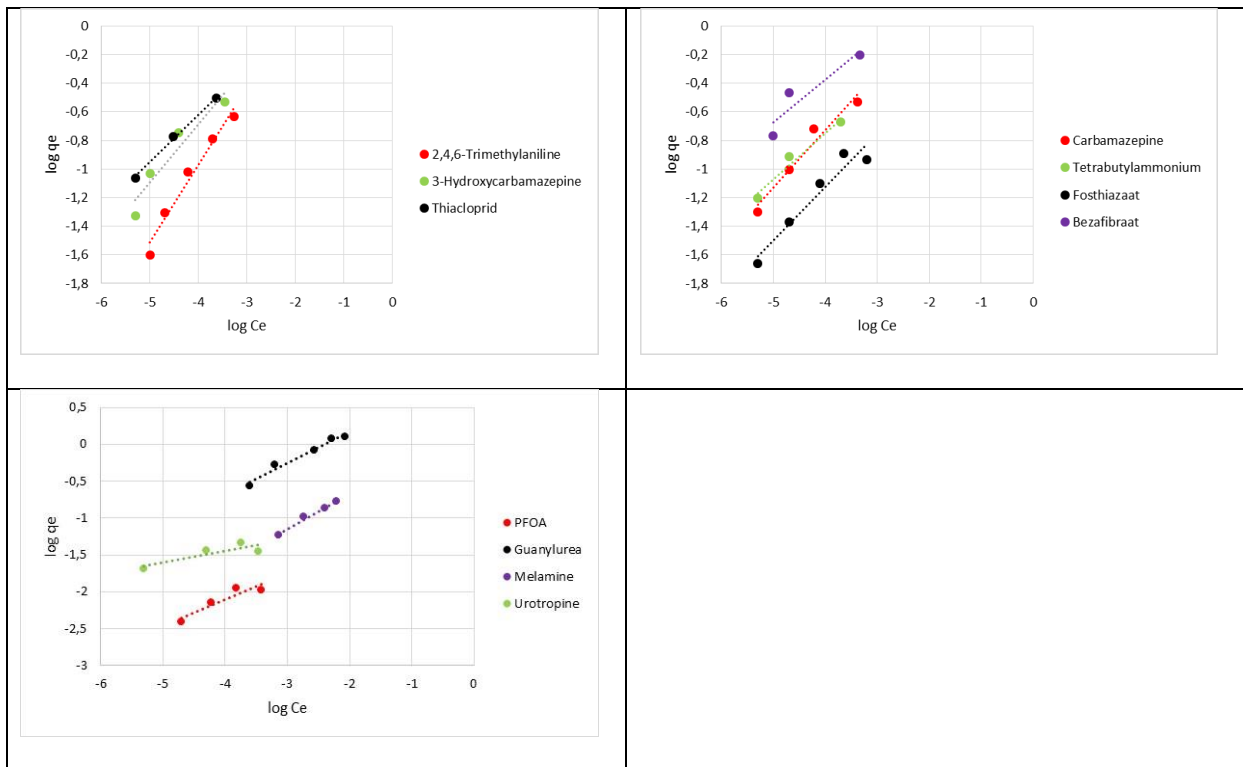
Figuur 7: adsorptie-isothermen in Milli-Q ● acesulfaam K ● gabapentine ● melamine ● fenazon ● benzotriazol

<sup>3</sup> De term HILIC heeft betrekking op de gebruikte analysemethode, waarmee urotropine, metformine, guanylureum en melamine worden geanalyseerd.



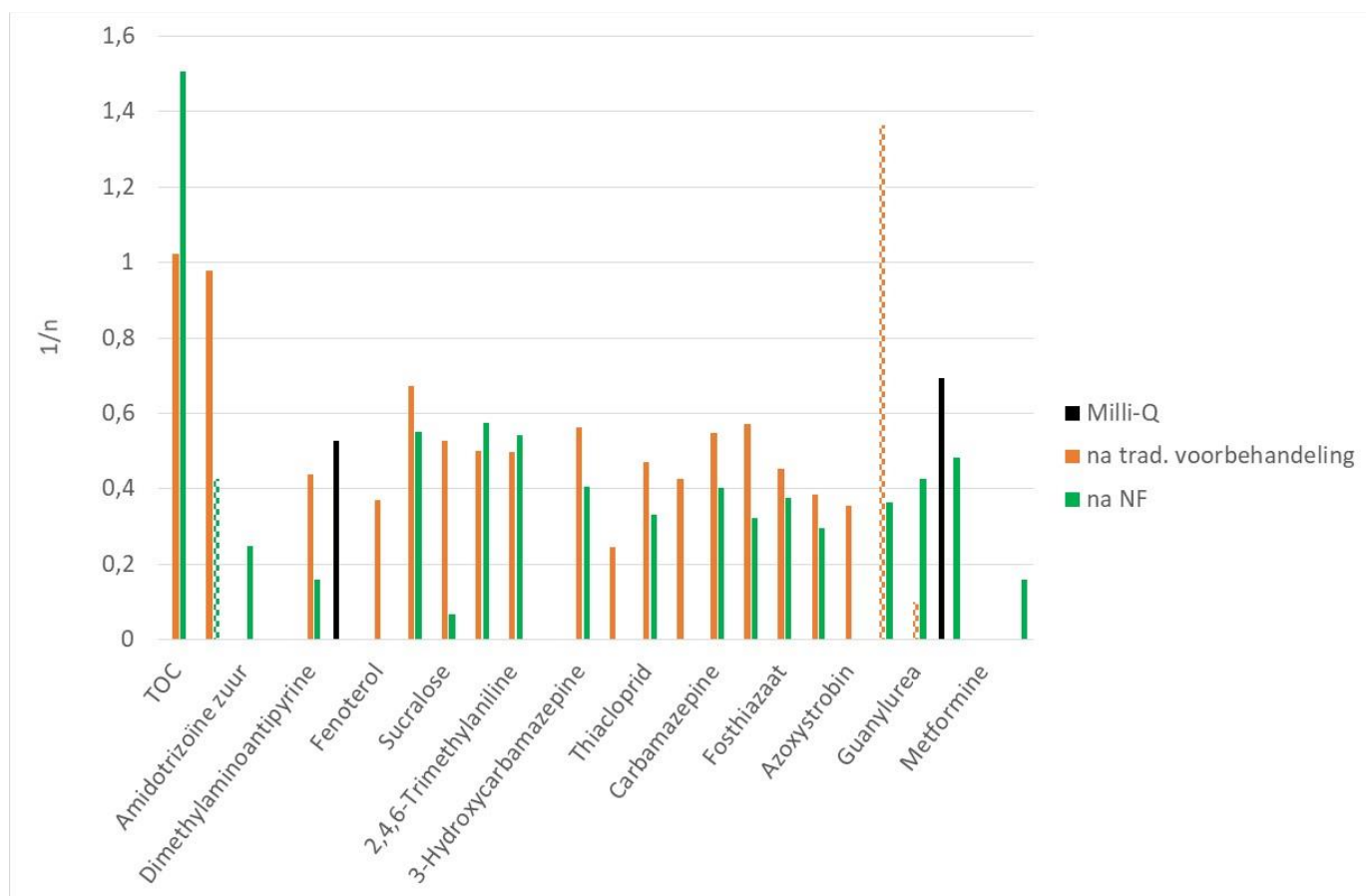
Figuur 8: adsorptie-isothermen in traditioneel voorbehandeld water





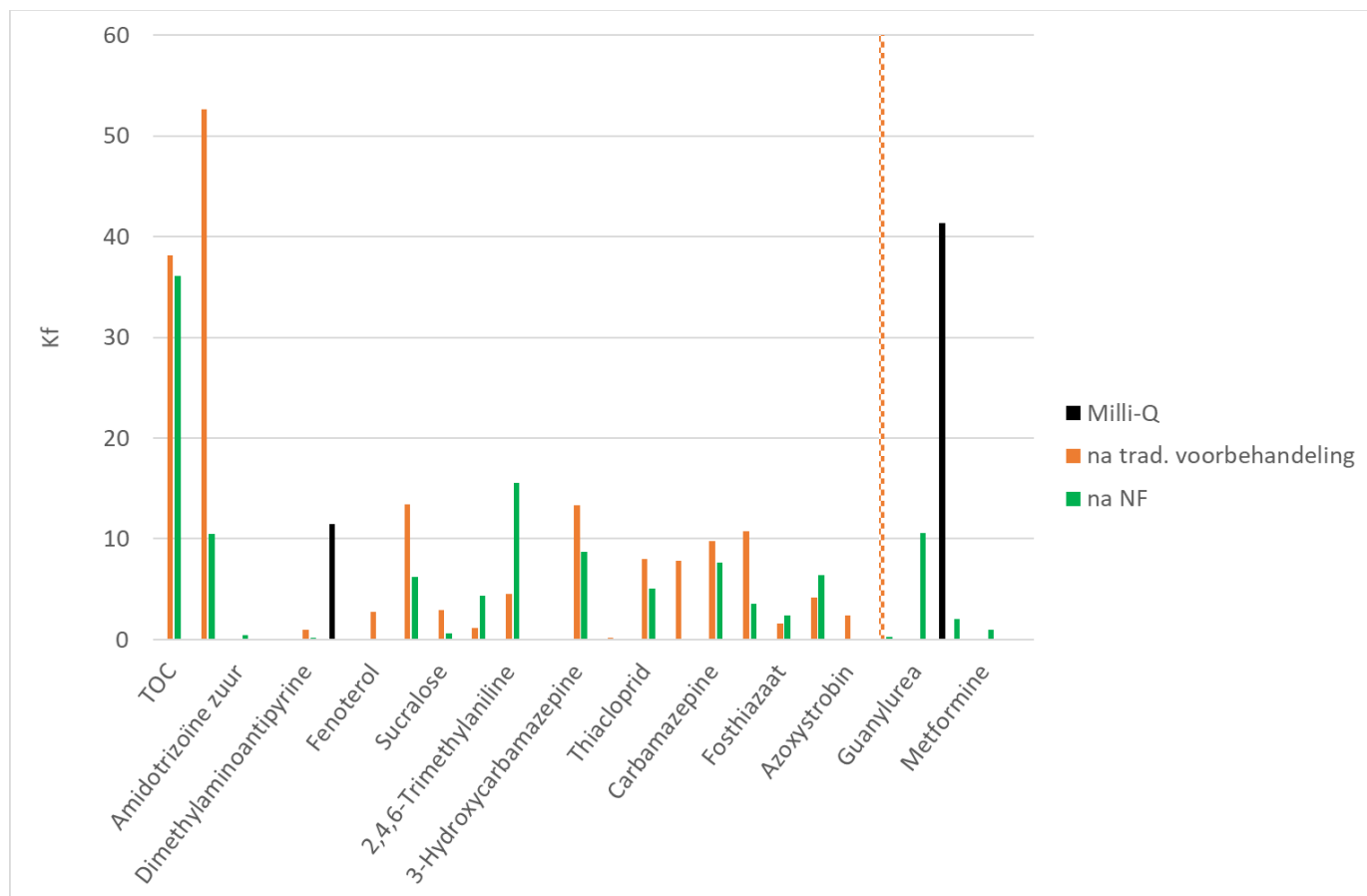
Figuur 9: adsorptie-isothermen in met NF voorbehandeld water

Het effect van DOC op de waarde  $1/n$  is weergegeven in Figuur 10, het effect op  $K$  is weergegeven in Figuur 11. Het valt op dat  $1/n$  voor de meeste stoffen hoger is in traditioneel voorbehandeld water dan in NF voorbehandeld water, behalve voor DOC. Dit geldt ook voor de meeste  $K$ -waarden. Een verklaring daarvoor is op dit moment nog niet duidelijk. Zoals eerder vermeld zullen deze (op den duur) data worden gebruikt als input voor de modellering van de adsorptieprocessen.



Figuur 10: Freundlich parameter  $1/n$  in Milli-Q, na traditionele voorbehandeling en na NF. Bij de geblokte balken was de correlatiecoëfficiënt  $R^2 < (of <<) 0,5$ . Bij de andere waardes was  $R^2 > 0,85$ .





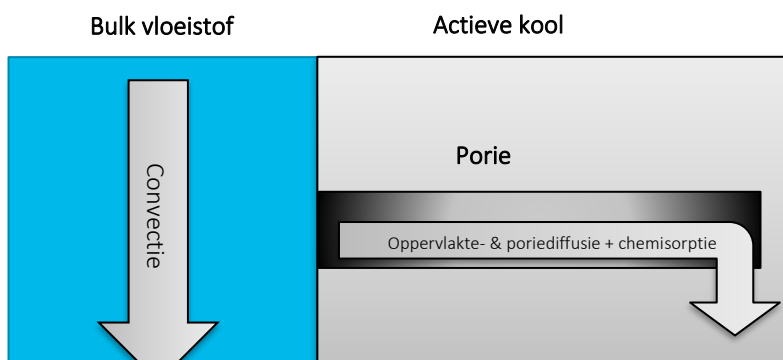
Figuur 11: Freundlich parameter  $K_f$  in Milli-Q, na traditionele voorbehandeling en na NF. Bij de geblokte balken was de correlatiecoëfficiënt  $R^2 < 0,5$ . Bij de andere waardes was  $R^2 > 0,85$ .

## 4 Modelling

### 4.1 Inleiding

Bij het modelleren van adsorptie op actieve kool wordt in de literatuur rekening gehouden met twee typen diffusie: poriediffusie en oppervlakediffusie. Bij poriediffusie wordt uitgegaan van de concentratie van de OMV's in water, terwijl bij oppervlakediffusie de diffusie bepaald of berekend wordt op basis van de belading van de actieve kool. Dit laatste is het geval in het hier beschreven onderzoek. Voor de modellering van de adsorptie van organische microverontreinigingen is er binnen KWR een model geïmplementeerd in Python. Dit model volgt de aanpak zoals breed beschikbaar in de literatuur (Hand, Crittenden et al. 1984, Aa, Rietveld et al. 2010) en in detail is beschreven in (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018). Het model is gebaseerd op een eendimensionaal transportmodel met een term voor convectie door het bed, diffusie van de microverontreiniging in de porie van de actieve kool, en adsorptie. Dit model biedt de mogelijkheden om doorbraakcurves van OMV's te berekenen op basis van de OMV-kool adsorptie-isothermen en ontwerp- en procescondities als reactorhoogte en het debiet. Ook kan hierin de competitie met Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) worden meegenomen, door gebruik te maken van het 'equivalent background component' concept (EBC). Hierin wordt de adsorptie van NOM gemodelleerd alsof het gaat om de adsorptie van één bepaalde stof. In ditzelfde rapport (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018) is aangetoond dat voor de meeste bestudeerde stoffen de doorbraakcurves goed konden worden gereproduceerd op basis van gemeten adsorptie-isothermen van de OMV's (in afwezigheid van NOM). Dit duidt erop dat de belangrijkste fysische processen verdisconteerd zijn in dit model.

Een kwetsbaarheid van het model is dat er parameters gefit moeten worden. Dit maakt het moeilijk om het model toe te passen voor een willekeurige stof in een willekeurige watermatrix (met zijn specifieke NOM karakteristieken). Het gaat dan vooral om de parameters die de competitie met NOM beschrijven en de parameter die beschrijft hoe snel de OMV van de buitenkant van de korrel naar de binnenkant diffundeert. De modeluitkomsten bleken gevoelig voor deze parameters; het is dus belangrijk deze goed te schatten. Helaas bieden waarden uit de literatuur geen houvast omdat het mogelijke bereik van deze parameters soms wel twee ordegrottes bedraagt, en er dus veel specifiekere informatie nodig is. Om meer te grip te krijgen op de invloed van NOM op de adsorptie zijn de experimenten uit hoofdstuk 2 en 3 uitgevoerd. Op basis van die experimenten konden echter helaas geen verbeteringen aan het model worden afgeleid. Mede op basis van literatuur, (Ding, Mariñas et al. 2006) is er daarom voor gekozen om het model te verbeteren door de diffusie van de deeltjes in de korrel te beschrijven. Bovendien zijn er grote verbeteringen aangebracht in de snelheid en met name de stabiliteit van het model (numerieke optimalisatie). Deze twee verbeteringen worden in de komende secties beschreven.



Figuur 12 - schematische weergave van adsorptieproces vanuit bulk vloeistof op actieve kool.

## 4.2 Modelbeschrijving

Het gebruikte model is beschreven in een eerder BTO-rapport (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018) en wordt hier kort herhaald. Aangezien het filter een gepakt bed betreft, wordt voor de granulaire actieve kool (GAK) reactor aangenomen dat deze onder plug flow condities wordt bedreven. Daardoor kan het transport van een stof door de eendimensionale convectie vergelijking worden beschreven met een bronterm voor de adsorptie. Wanneer wordt aangenomen dat de diffusie in de filmlaag (van het water om de korrel) veel sneller is dan de diffusie in de korrel, kan dit worden geschreven als:

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

met

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

waarbij  $c_i$  de concentratie is van een stof  $i$  in het water ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).  $t$  is de tijd (s),  $v$  is de superfiële snelheid van het water (m/s);  $\varepsilon$  is de porositeit van het GAK-bed en  $x$  is de diepte in het filterbed (m);  $\rho_{kool}$  is de dichtheid van de koolkorrels ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\rho_{kool} (1 - \varepsilon)$  is de massa kool per volume-eenheid filterbed, dus  $\rho_{kool} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$  is de massa kool per volume-eenheid water (bulkdichtheid,  $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $\gamma$  is de stofoverdrachtscoëfficiënt van het buitenste oppervlak van de korrel naar de kern van de korrel ( $\text{s}^{-1}$ );  $q_{s,i}$  is de belading aan het oppervlak van de kool met stof  $i$  (uitgedrukt in  $\text{mol}/\text{kg}$  kool); en  $q_{b,i}$  is de belading van het binnenste van de kool met stof  $i$  ( $\text{mol}/\text{kg}$  kool). Conceptueel kan de  $q_{b,i}$  ook gezien worden als de gemiddelde belading van de koolkorrel.  $D_{s,i}$  is de intradeeltjes diffusie constante van stof  $i$  (voor de diffusie in de koolkorrel;  $\text{m}^2/\text{s}$ ) en  $d_p$  is de deeltjesdiameter (m). Hierbij is aangenomen dat de concentratiefilmlaag oneindig dun is. Dit is geoorloofd omdat diffusie in de korrel de snelheidsbeperkende 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. Dit is te schrijven als:

$$\frac{\partial q_{b,i}}{\partial t} = \gamma (q_{s,i} - q_{b,i}) \quad (2).$$

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

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, maar is ook afhankelijk van competitie met NOM (Sontheimer 1988). Formeel wordt de isotherm afgeleid als de sombelading van de kool in evenwicht met de waterfase. Vergelijking (2) beschrijft echter de kinetiek, waarbij is aangenomen dat alleen op de rand van de korrel deze evenwichtssituatie geldt ( $q_{s,i}$ ). In de praktijk zou dat anders kunnen zijn, maar daar is geen informatie over beschikbaar. Deze aanname wordt ook in de literatuur overal toegepast. Een geschikt model voor deze competitie is de Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST). Hiermee kan de belading van de competitieve stoffen worden gemodelleerd aan de hand van hun concentraties en afzonderlijke isothermen (Sontheimer 1988, Knappe, Matsui et al. 1998, Qi, Schideman et al. 2007). Deze isothermen moeten zijn bepaald in een oplossing waarin alleen die stof aanwezig is. In navolging van de literatuur wordt de mate van competitie van NOM gemodelleerd als de competitie met één (fictieve) *Equivalent Background Component*; de isotherm van deze component wordt doorgaans empirisch bepaald.

De IAST kan worden toegepast op een oplossing met twee stoffen (1 OMV en EBC); de adsorptie van deze beide stoffen kan dan worden beschreven met een Freundlich isotherm. Waarschijnlijk is de belading met EBC veel groter is dan die met de OMV, omdat de concentratie van EBC (mg/L) ongeveer een factor 1000 hoger is dan die van de OMV ( $\mu\text{g/L}$ ). Onder deze aanname kunnen concentraties OMV en EBC worden bepaald uit de respectievelijke belading volgens onderstaande set vergelijkingen:

$$q_{s,omv} = \left( \frac{K_{omv} n_{omv}}{n_{ebc}} \right)^{n_{omv}} q_{s,ebc}^{1-n_{omv}} c_{omv} \quad (3)$$

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

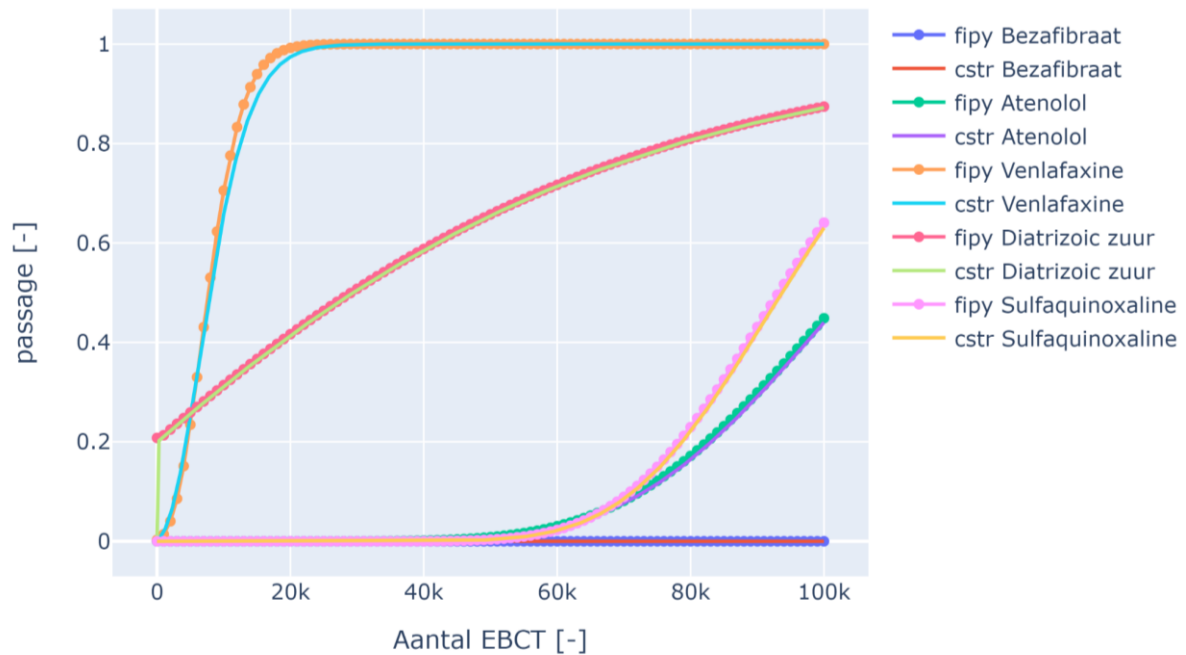
Hier staat  $c$  voor de concentratie,  $q_s$  voor de belading aan de buitenkant van de korrel,  $K$  en  $n$  voor de constanten uit de Freundlich isotherm ( $q = Kc^{1/n}$ ) en de subscripten verwijzen naar de waardes voor de OMV en EBC. Merk op dat de laatste vergelijking gewoon de Freundlich vergelijking is voor de adsorptie van de EBC. Het model gaat in principe uit van één OMV, maar is toepasbaar voor mengsels van OMV's zo lang die elkaars adsorptiegedrag niet beïnvloeden.

### 4.3 Numerieke optimalisatie

De vergelijkingen 1-3 zijn geïmplementeerd in een model in Python. De partiële differentiaal vergelijkingen van Vergelijking (1) en (2) zijn omgeschreven naar een set gewone differentiaal vergelijkingen (in het Engels: Ordinary Differential Equations (ODE)) die een set in serie geschakelde continu geroerde batchreactoren (continuous stirred tank reactors; CSTR's) beschrijft; de concentratie in de laatste CSTR benadert de concentratie aan de uitgang van de reactor wanneer voldoende CSTR's in serie zijn geschakeld. Deze aanpak maakte het mogelijk om algoritmes te gebruiken waarmee ODE's efficiënt opgelost kunnen worden (zogenoemde ODE solvers). Deze zijn breed beschikbaar in (onder andere) de populaire Pythonbibliotheek Scipy.

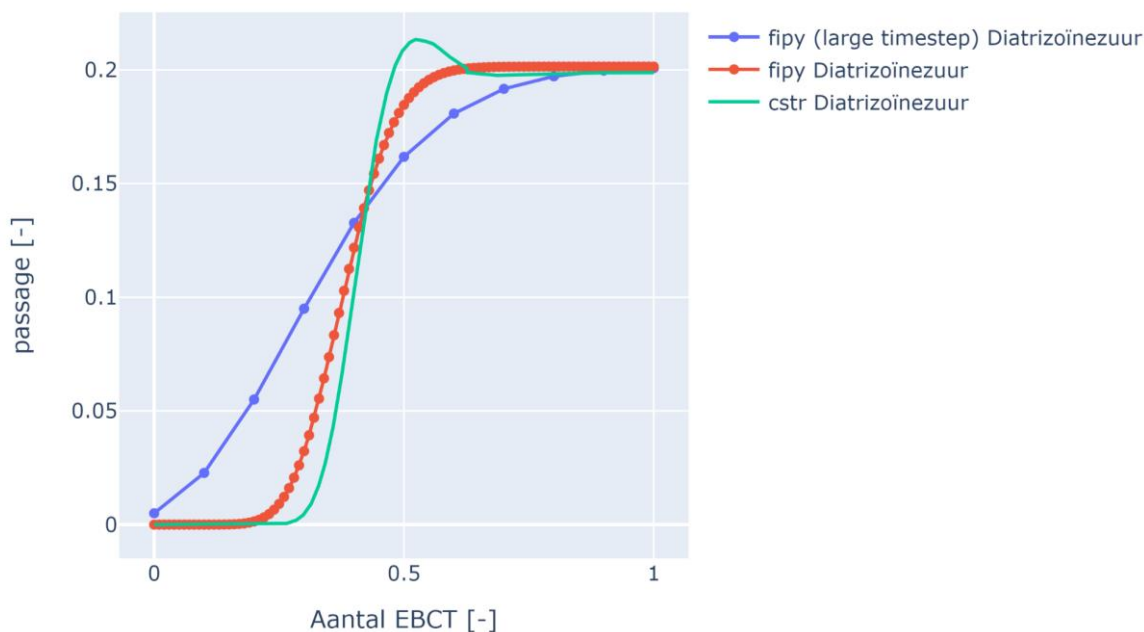
Het bleek echter dat deze solvers moeite hadden om voor elke stof tot een oplossing te komen. Waarom dit niet lukte is bestudeerd door PhD studenten tijdens het SWI in Wageningen (zie het eindrapport in Bijlage II). Zij concludeerden dat een semi-impliciete discretisatie de meest stabiele methode is om dit probleem op te lossen, in tegenstelling tot volledig impliciete of volledig expliciete methodes. De standaard ODE solvers, zoals gevonden in e.g. Matlab en Scipy, hebben een volledig impliciete formulering en zijn daardoor niet geschikt voor dit probleem. Verder lieten ze zien dat het ontkoppeld oplossen van Vergelijking (1) en (2) de resultaten ook verbeterde. Dit wil zeggen dat in elke tijdstap eerst de nieuwe belading en daarna de nieuwe concentratie wordt berekend, in plaats van dat beide tegelijkertijd worden opgelost.

Hun voorgestelde methode kan echter niet worden geïmplementeerd in de hierboven beschreven oplosmethode van in serie geschakelde CSTR's. Daarom moest het model van Vergelijking (1)-(3) opnieuw geïmplementeerd worden met een andere oplosmethode. Hierbij is ervoor gekozen om gebruik te maken van de pythonbibliotheek FiPy (<https://www.ctcms.nist.gov/fipy/>; (Guyer, Wheeler et al. 2009)) waarmee op een toegankelijke manier differentiaalvergelijkingen kunnen worden geïmplementeerd in een eindig volume (Finite Volume) formulering, terwijl flexibiliteit voor de gebruiker behouden blijft. Het eerste vereenvoudigt de implementatie, het tweede is noodzakelijk om het hierboven genoemde semi-impliciete schema te kunnen implementeren.



*Figuur 13 Doorbraakcurves van verschillende stoffen zoals berekend met de implementatie in FiPy en de in serie geschakelde CSTR's. Deze curves zijn gevalideerd in het onderzoek naar reactivatiecriteria voor actieve kool (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018)*

De ontkoppelde, semi-impliciete methode is geïmplementeerd in FiPy. Deze implementatie is toegepast om de doorbraakcurve van verschillende stoffen te modelleren. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 13, samen met de resultaten van de implementatie met in serie geschakelde CSTR's. De diffusie van sommige stoffen is zo traag dat al direct ongeveer 20 % doorslag optreedt. Bij andere stoffen verloopt de diffusie sneller, en begint doorbraak als de kool verzadigd raakt. De modelresultaten van de CSTR implementatie zijn beschreven in eerder onderzoek en worden daar ook vergeleken met experimenteel bepaalde doorbraakcurves (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018). Deze experimentele waarden zijn hier weggelaten omdat het doel van deze figuur is om te illustreren dat beide oplosmethodes tot dezelfde oplossing komen en dus dat de implementatie van beide methodes correct is. Verschillen van de twee implementatiemethodes worden duidelijk als de oplosalgoritmes het moeilijker hebben om een oplossing te vinden. Een voorbeeld hiervan is gegeven in Figuur 14 voor diatrizoïnezuur, wat een heel steile doorbraak curve heeft binnen de eerste 150 seconden van de simulatie.



Figuur 14 - Doorbraak curves van diatrizoïnezuur zoals bepaald met implementatie in FiPy (waarbij een grote en een kleine tijdstap is gebruikt) en met in serie geschakelde CSTR's. N.B. merk op dat de tijdschaal loopt tot 1 EBCT. Het gedrag over een langere periode is weergegeven in Figuur 13.

De CSTR oplosmethode heeft moeite met de steile curve en geeft een oscillatie: rond de 170 seconden komt de passage boven de 0,2 uit waarna hij onder 0,2 komt om vervolgens rond de 230 seconden te stabiliseren op 0,2. Ondanks deze oscillatie liep de simulatie niet vast. Maar als er stoffen zijn met een nog steilere doorbraakcurve dan zijn de oscillaties ook groter. Deze kunnen zo groot worden dat er geen oplossing gevonden kan worden door het oplosalgoritme. De Eindig Volume implementatie in FiPy heeft hier geen last van en is dus stabiel. Het nadeel van deze methode is dat het doorbraakfront niet nauwkeurig maar te breed wordt voorspeld. Hoe groter de tijdstap hoe prominenter het verschil. Maar in de praktijk vormt dit nauwelijks een probleem omdat doorbraakcurves doorgaans op een veel grotere tijdschaal plaatsvinden, zoals te zien in Figuur 13. In diezelfde Figuur is ook de doorbraakcurve voor diatrizoïnezuur te zien maar dan doorgerekend voor een veel langere tijd met een nog grotere tijdstap dan in Figuur 14. Ondanks dat met deze tijdstap de details van de doorbraakcurve rond 200 seconden volledig verloren zijn komt er toch exact dezelfde doorbraakcurve uit als met de CSTR implementatie. Dit komt door het semi-impliciete schema omdat dit er voor zorgt dat de onnauwkeurigheid van de steilheid van de doorbraakcurve rond de 200 seconde alleen een lokale onnauwkeurigheid is wat zich *niet* doorvertaalt naar de latere tijdstappen van de doorbraakcurve. De FiPy implementatie is dus een hele robuuste implementatie met voldoende nauwkeurigheid voor deze toepassing. Deze methode verdient dan ook de voorkeur.

#### 4.4 Verfijning van het poriediffusie- en competitie-model

In voorgaand onderzoek (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018) is gebleken dat de diffusiesnelheid in de korrel voor een belangrijk deel bepaalt hoe breed het front van de doorbraakcurve is. Het fitten van deze parameter op de kolomexperimenten leverde waarden met een verschil tot 2 ordegrottes. Dit illustreert dat het niet triviaal is welke waarde gebruikt wordt. Eigenlijk zouden deze waarden experimenteel moeten worden bepaald, maar dat zijn geen eenvoudige noch goedkope experimenten. Voor de bepaling van de diffusieconstante moet er namelijk gedurende lange tijd worden gemeten, omdat diffusie een langzaam proces is. Een risico met dergelijke langdurende experimenten is dat de invloed van biologie in het systeem moeilijk kan worden uitgeschakeld en dus interfereert met de bepaling van de diffusieconstante. Bovendien moeten deze experimenten worden herhaald voor elke stof waarvoor een doorbraakcurve moet worden bepaald. En dan is er nog niet eens rekening gehouden met de

(eventuele) invloed van NOM op de diffusie van de OMV. Daarom is in de literatuur gezocht of hier een andere aanpak mogelijk is.

Het is bekend dat de grotere componenten van NOM de poriën (deels) kunnen blokkeren waardoor de OMV minder gemakkelijk de korrel in kan diffunderen. Er is een model ontwikkeld dat de invloed van de porieblokkering wel meenemen door de effectieve diffusieconstante te verminderen als de belading van de porieblokkerende fractie van NOM toeneemt (Li, Mariñas et al. 2003, Ding, Mariñas et al. 2006, Schideman, Mariñas et al. 2006). Deze studies verwijzen naar dit model als het “drie componenten adsorptie model” (Three-Component Competitive Adsorption Model) en laten zien dat het belangrijk is om dit mechanisme te implementeren in het model. Daarom is ervoor gekozen dit ook in het model van KWR te implementeren en wordt dit model hierna kort beschreven.

Het model wordt “drie componenten adsorptiemodel” genoemd omdat er drie componenten worden onderscheiden: één OMV en twee fracties van het NOM, namelijk een fractie die in competitie is met de OMV voor adsorptieplekken en een fractie die de poriën<sup>4</sup> blokkeert. Hierbij is de fractie in competitie voor de adsorptieplekken in feite de EBC zoals die hierboven is geïntroduceerd; deze zal bestaan uit onderdelen van het NOM die een vergelijkbaar molgewicht hebben als de OMV (Tabel 1). De porieblokkerende fractie bestaat met name uit delen van NOM met een groter moleculair gewicht zoals biopolymeren. Granulaire actieve kool bevat een combinatie van poriën: Het transport van al deze componenten wordt opgelost met vergelijkingen die lijken op Vergelijking (1) en (2). Het effect voor porieblokkade wordt gemodelleerd door de diffusieconstante te verlagen afhankelijk van de belading van de porieblokkerende fractie. Het is aangenomen dat dit geldt voor zowel de OMV zelf als voor de competitieve NOM-fractie omdat ze beiden van vergelijkbaar moleculair gewicht zijn. Uit experimenten bleek dat het massatransport pas afnam als de belading door de porieblokkerende fractie groter was dan een zekere drempelwaarde. Deze afhankelijkheid wordt beschreven met de volgende vergelijkingen:

$$\frac{D_{s,i}(t,x)}{D_{s0,i}} = \begin{cases} 1, & q_{b,blok}(t,x) < q_{cr,blok} \\ e^{-\beta(q_{b,blok}(t,x)-q_{cr,blok})}, & q_{b,blok}(t,x) \geq q_{cr,blok} \end{cases} \quad (4)$$

Waarbij  $D_{s,i}$  de effectieve adsorptieconstante is (zoals ook gebruikt in Vergelijking (1) en (2));  $D_{s0,i}$  verwijst naar de diffusieconstante zonder invloed van porieblokkering;  $i$  verwijst naar de OMV of de competitieve fractie van het NOM;  $\beta$  is een experimenteel te bepalen parameter die beschrijft hoe snel de diffusie afneemt met toenemende belading van de porie blokkerende fractie;  $q_{b,blok}$  is de belading in de hele korrel van de porieblokkerende fractie; en  $q_{cr,blok}$  is de kritische belading van die fractie. In het werk van Schideman, Mariñas et al. (2006) wordt nog een extra invloed van de porieblokkerende fractie geïntroduceerd, namelijk de adsorptie van die fractie aan de buitenkant van de korrel (naast de adsorptie in de poriën *in* de korrel). Deze adsorptie vormt een barrière waardoor de OMV moeilijker van de bulkvloeistof, door de filmlaag, naar het oppervlak van de korrel kan diffunderen. Dit hebben ze geïmplementeerd door de aanname te laten vervallen dat diffusie in de filmlaag veel sneller is dan de diffusie in de porie (Vergelijking (1)). Diffusie in de filmlaag hangt in hun implementatie af van de gemiddelde belading van de porieblokkerende fractie volgens

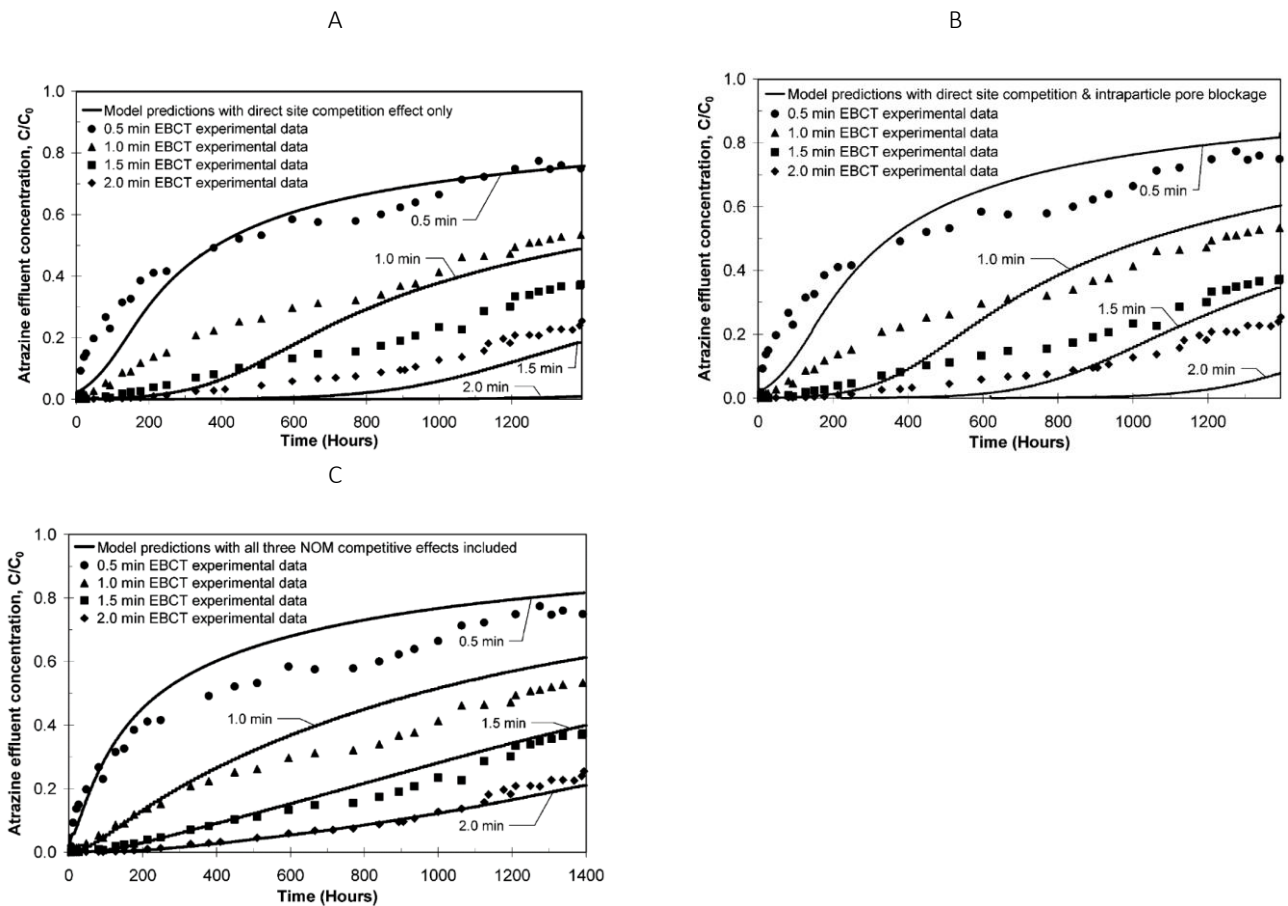
$$\frac{k_f(t,x)}{k_{f0}} = \gamma_{min} + (1 - \gamma_{min})e^{-\alpha q_{b,blok}(t,x)} \quad (5)$$

Waarbij  $k_f$  de effectieve massaoverdrachtscoëfficiënt is van de filmlaagdiffusie;  $k_{f0}$  de massaoverdrachtscoëfficiënt van de filmlaagdiffusie in afwezigheid van porieblokkerende fracties;  $\gamma_{min}$  de minimale waarde voor  $k_f$  als fractie van  $k_{f0}$ ; en  $\alpha$  is een parameter die bepaalt hoe snel de coëfficiënt afneemt met de belading. De parameters  $D_{s,i}$ ,  $\beta$ ,  $q_{cr,blok}$ ,  $k_{f0}$ ,  $\gamma_{min}$  en  $\alpha$  zijn in onafhankelijke batch experimenten bepaald voor atrazine.  $q_{cr,blok}$ , is mogelijk afhankelijk van het type NOM, maar daar is op dit moment nog geen informatie over

<sup>4</sup> Er zijn drie typen poriën te onderscheiden: macroporiën (> 50 nm), die voornamelijk voor transport dienen, mesoporiën (2 – 50 nm), en microporiën (< 2 nm). Met name microporiën spelen een belangrijke rol in de verwijdering van OMV's met behulp van GAC.

beschikbaar. Vervolgens zijn er kolom experimenten gedaan waarvan de resultaten zijn vergeleken met de modelvoorspellingen *zonder* de model parameters ook hierop te fitten. Deze resultaten zijn te zien in Figuur 15 waarbij de experimenten zijn vergeleken met simulatie voorspellingen waarin óf alleen directe competitie voor adsorptieplaatsen tussen NOM-fractie en OMV is meegenomen (A), óf directe competitie en hindering van diffusie van OMV in de korrel door een NOM-fractie (B), óf directe competitie, hindering van diffusie in de korrel én hindering van diffusie van de OMV door de filmlaag vanwege diezelfde NOM fractie. Als NOM zich bevindt aan de buitenkant van de korrel is het voor OMV's lastiger door te dringen in het binnenste van de korrel. Dit wordt gemodelleerd als een afgenomen massa-overdrachtsconstante voor de filmlaag. In welke mate dit de adsorptie beïnvloedt hangt ervan af hoe sterk de poriën van de korrel al zijn beladen met NOM, met andere woorden hoezeer de poriediffusie hierdoor al is afgenomen. Bij een hogere belading wordt poriediffusie dominant, en neemt de invloed van de modellering van de filmlaagdiffusie af. Dit moment van een hogere belading wordt eerder bereikt bij lagere EBCT's, en daardoor is het voor lagere EBCT's minder belangrijk hoe de filmlaagdiffusie wordt gemodelleerd. Bij hogere EBCT's is dit wel van belang omdat de OMV (in dit geval atrazine) hierdoor eerder begint door te breken. Dit gebeurt weliswaar met een lage concentratie, en de doorbraak neemt veel minder snel toe dan is te zien in de typische S-vormige doorbraakcurves, maar de concentratie is hoger dan in het geval filmlaagdiffusie niet van de belading met NOM afhankelijk is. Met name het begin van de doorbraakcurve wordt beïnvloed door het al dan niet meenemen van de invloed van NOM op de filmlaagdiffusie. Zodra echter porieblokkering een belangrijkere rol gaat spelen, wordt die term minder relevant voor de modellering. Schideman, Marinas et al. (2006) lieten zien dat bij hun "short bed adsorbers" instantane doorbraak van atrazine optrad, en dat de doorbraak van atrazine verder toenam met voorbelading van de kool met NOM. Dat konden ze niet beschrijven aan de hand van de weerstand in de korrel. Omdat die pas later in de doorbraakcurve van invloed is op de vorm van de doorbraakcurve. Daarom hebben ze aangenomen dat er sprake was van filmlaagdiffusie. Door filmlaagdiffusie in hun model te implementeren, werden inderdaad beter doorbraakcurves voorspeld. Of hier fysisch ook sprake is van filmlaagdiffusie als bepalende factor is niet aangetoond, maar het bleek dus wel dat het proces modelmatig beschreven kon worden met afnemende filmlaagdiffusie. In Figuur 15 laten de auteurs zien dat bij korte verblijftijden ( $EBCT \leq 1$  minuut) het voldoende is om alleen directe competitie mee te nemen. Maar voor 1,5 minuten moet ook porieblokkade meegenomen worden, en bij 2 minuten moet ook de hindering van de diffusie in de filmlaag worden meegenomen. De resultaten van deze modelsimulaties wekken vertrouwen omdat bij het berekenen van de doorbraakcurves *geen* parameters gefit hoeven te worden en er toch goede overeenstemming is tussen simulatie en experimenten. Zoals gezegd zijn die parameters in speciale, onafhankelijke batch experimenten bepaald. In de literatuur zijn tot nu toe alleen diffusieparameters voor atrazine gemeten, en die voor andere OMV's, zoals de in dit onderzoek gebruikte set, zijn nog niet bekend. Wel zijn data te vinden voor diffusieparameters in systemen waarin NOM geen rol speelt (Sherwood en Schmidt nummer), maar nog niet in systemen waarin dat wel het geval is. Omdat praktijkfilters doorgaans een EBCT hebben die veel groter is dan 2 minuten suggereren deze resultaten dat de effecten van porieblokkering en vermindering van filmlaagdiffusie ook in het KWR model moeten worden geïmplementeerd om goede voorspellingen voor praktijkfilters te kunnen doen.





Figuur 15: Uit (Schideman, Marinas et al. 2006). Doorbraakcurves van atrazine in GAC reactor zoals gemeten in experimenten en voorspeld door het model. In (A) is alleen de directe competitie voor adsorptie sites meegenomen; in (B) hetzelfde als (A) maar met het effect van de belemmering van diffusie in de korrel door een porieblokkerende NOM fractie; in (C) hetzelfde als (B) maar met het effect van hinder in de filmlaagdiffusie door adsorptie van NOM aan het oppervlak van de korrel.

Door ook de invloed van porieblokkering en filmlaagweerstand mee te nemen wordt het model dus accurater, maar de prijs daarvoor is dat er meer parameters moeten worden bepaald. Dit kan een zeer beperkende factor zijn voor de toepasbaarheid van het model en daarom zijn er een aantal vragen die beantwoord moeten worden:

1. Hoe sterk variëren de waardes van de parameters wanneer NOM uit verschillende bronnen worden gebruikt? Als deze waardes niet sterk variëren beperkt dat het aantal benodigde experimenten. Dit blijkt ook uit de resultaten die na traditionele voorbehandeling en na NF werden verkregen.
2. Hoe sterk variëren de waardes van de parameters, zoals hierboven genoemd, bij verschillende OMV's? Als deze variatie klein is, dan is het niet nodig om voor iedere willekeurige OMV de waardes te bepalen. Dan zijn er dus maar enkele experimenten nodig. Maar als de variatie groot is zullen er ook voor deze parameters QSPR's moeten worden ontwikkeld (want experimenten uitvoeren voor alle OMV's is onmogelijk). Het ontwikkelen van QSPR's is kostbaar, omdat hiervoor veel data moeten worden verzameld of experimenteel moeten worden bepaald.
3. Het is bekend dat verschillende stoffen verschillende poriediffusieconstanten hebben. De vraag is of deze variatie in waardes belangrijker is dan de invloed van porieblokkering? Bij lage belading is de stofspecifieke

porie/oppervlaktediffusie bepalend. Bij volledige belading van de kool met NOM is deze vergelijking wel relevant. Als de porieblokkering het belangrijkste is, betekent dat dat de schatting van de poriediffusieconstante minder nauwkeurig hoeft te zijn en misschien niet eens experimenteel hoeft te worden bepaald. Dit vermindert de noodzaak van experimenten. Als de variatie in poriediffusieconstanten belangrijker is, dan moeten die nauwkeurig worden bepaald. Omdat deze dan verschillen per stof zal ook hier een QSPR voor moeten worden ontwikkeld. Tegelijkertijd betekent dat dat de accuraatheid voor de parameters die porieblokkering beschrijven minder belangrijk is.

4. Is de invloed van porieblokkering even groot bij alle stoffen? De resultaten in Figuur 15 laten zien dat voor atrazine de porieblokkade van grote invloed is. Maar atrazine is een sterk adsorberende stof en daarvan zal de adsorptie vooral gelimiteerd zijn door de massaoverdracht en niet door gebrek aan adsorptiecapaciteit. Aan de andere kant, zullen er ook stoffen zijn die in hun adsorptie eerder beperkt zijn door gebrek aan adsorptiecapaciteit dan door massaoverdrachtslimitatie (bijvoorbeeld zwak adsorberende stoffen met een niet heel trage (porie)diffusie. Voor deze stoffen is het dus belangrijker dat de competitie voor adsorptieplaatsen goed wordt gemodelleerd dan dat de parameters voor porieblokkades goed worden ingeschat. Dit kan betekenen dat accurate bepaling van de porieblokkerende parameters minder van belang is (en dus ook de noodzaak voor experimenten op dat gebied minder). Merk op dat dit een andere vraag is dan onder 2. Want wanneer het antwoord op vraag 2 is dat de variatie klein is, dan kan het nog steeds zijn dat de invloed van porieblokkering beperkt is voor de ene stof terwijl het belangrijk is voor de andere stof (volgens de argumentatie hierboven).

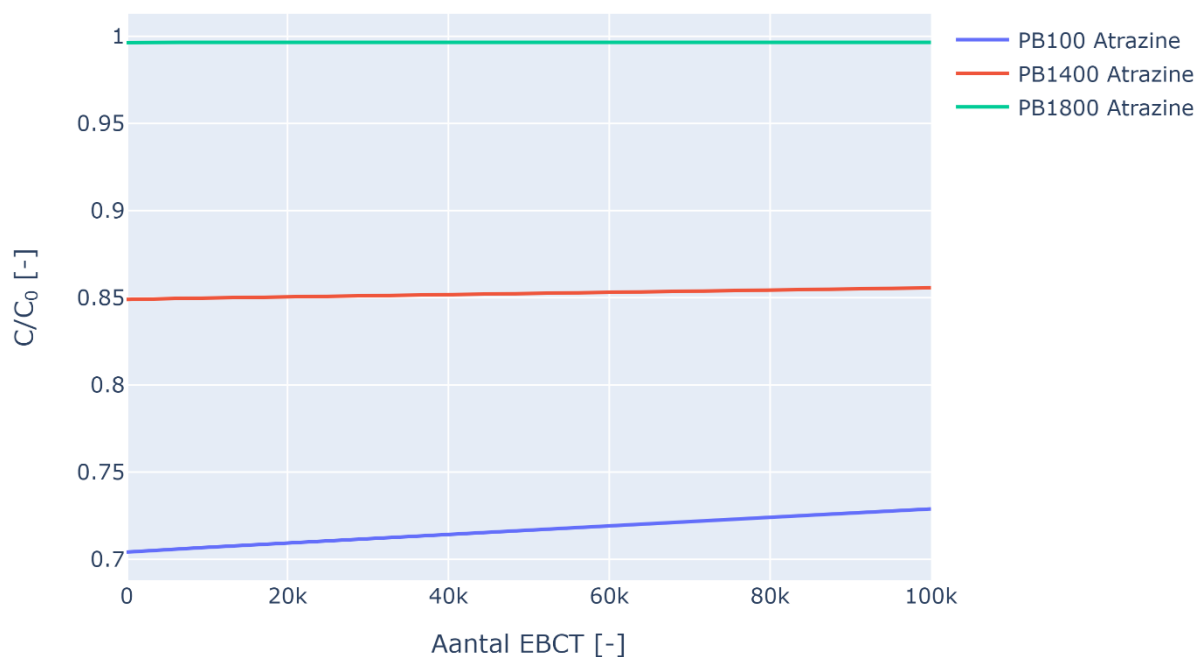
Om vragen 1-3 te beantwoorden moeten de waardes van de parameters worden gevonden voor verschillende NOM en/of OMV's. Deze kunnen soms uit bestaande literatuur worden gehaald of experimenteel worden bepaald. Dat voert te ver voor het huidige onderzoek. Vraag 4 zou kunnen worden bepaald met een gevoeligheidsanalyse wanneer het drie componenten model is geïmplementeerd. Daarom is een start gemaakt met de implementatie van dit model door eerst alleen Vergelijking (4) te implementeren en de verkregen effectieve diffusieconstante te gebruiken bij het oplossen van Vergelijkingen (1) en (2). Hiermee zijn simulaties uitgevoerd waarbij dezelfde parameters zijn gebruikt als uit Tabel 2 in het artikel van Ding, Mariñas et al. (2006) (zie

Tabel 3 in dit rapport). Hierbij namen de auteurs aan dat de adsorptie en diffusie van de competitieve fractie hetzelfde zijn als die van de OMV. Dit is een pragmatische keuze geweest, maar inmiddels is aangetoond dat de competitieve fractie van NOM in de praktijk afhankelijk kan zijn van het type OMV's (Wang, Mitchell et al. 2021). Merk op dat de adsorptie van de porieblokkerende fractie veel lager is dan die van de rest met een Freundlich constante  $K_f$  die vijf orde groottes lager is dan die van de OMV. De waardes van de influentconcentratie van de porieblokkerende fractie moesten een factor 100 worden verlaagd voor onze simulaties, omdat anders atrazine meteen door zou breken en er geen invloed van de porieblokkerende fractie zichtbaar was. Waarom dit nodig is, is niet direct te achterhalen. In de eerste plaats wordt door Ding, Mariñas et al. (2006) een ander systeem gemodelleerd, namelijk een PAC-membraan systeem, wat minder gevoelig is voor porieblokkering. Bovendien hebben zij minder aannames gebruikt, waardoor hun transportvergelijkingen anders zijn dan Vergelijkingen (1) en (2). Dit maakt het ook onmogelijk om een verificatie van de modelimplementatie uit te voeren. Zonder deze verificatie zijn de modellen nog niet betrouwbaar. Toch zijn er simulaties uitgevoerd om te laten zien hoe het model zich gedraagt.

De resultaten van de simulaties staan in Figuur 16 en laten zien dat de doorbraakcurves veranderen bij toenemende concentratie van de porieblokkerende fractie. De adsorptie van atrazine is gelimiteerd in massatransport door de toegenomen blokkade van de poriën door NOM en breekt daardoor eerder door. Verder zijn de resultaten van het model nog niet goed genoeg aangezien ze niet lijken op de resultaten van Schideman. In dit rapport is echter geprobeerd of met minimale inspanning, het drie componenten model (deels) geïmplementeerd kan worden. Dit blijkt niet het geval, en dus zullen de aannames, die gedaan zijn voor het afleiden van (1) en (2), moeten worden herzien. Gezien de resultaten in Figuur 16 is de diffusie door de filmlaag niet te verwaarlozen, waardoor de derde term in Vergelijking (1) moet worden herschreven.

Tabel 3- Gebruikte parameters voor het drie componenten adsorptiemodel gebaseerd op Tabel 2 uit de publicatie van Ding, Mariñas et al. (2006) alleen zijn de influentconcentraties van de blokkerende NOM fractie 100 keer lager dan in de oorspronkelijke publicatie. In de eenheid van sommige parameters staat 'mg AK' of 'g AK' wat duidt op de hoeveelheid actieve kool.

Parameter	Atrazine	Competitieve fractie	Porieblokkerende fractie
$K_f$ ( $\mu\text{g}/\text{mg AK})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$	26,5	26,5	$7,83 \times 10^{-6}$
1/n	0,409	0,409	1,94
influent concentratie ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	1	4	73,10
$D_{50}$ ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$2,11 \times 10^{-10}$
$q_{cr}$ ( $\text{mg}/(\text{g AK})$ )			122
$\beta$ ( $(\text{g AK})/\text{mg}$ )			0.058



Figuur 16 - Doorbraakcurves van atrazine als functie van de empty bed contact time (EBCT) bij verschillende concentraties van porieblokkerende NOM fracties (PB).

## 5 Discussie

Filtratie over actieve kool is een proces dat heel veel en ook al vele jaren wordt toegepast in de praktijk van de drinkwaterzuivering. Hoewel het op het eerste oog een vrij eenvoudig proces lijkt, blijkt het bij nadere beschouwing uiterst complex te zijn. Er treden allerlei verschillende processen op, zoals diffusie, adsorptie, concurrentie, porieblokkering en biodegradatie, en die worden allemaal weer beïnvloed door het type actieve kool, de belading ervan, de aard en concentratie van de OMV's en de samenstelling van de watermatrix.

Op een gegeven moment zal elk koolfilter in effectiviteit afnemen, en dan moet de kool gereactiveerd worden. Wanneer dat punt bereikt is, is niet alleen een kwestie van waterkwaliteit maar hangt ook af van praktische parameters. Met het oog op de bedrijfsvoering kiezen veel waterbedrijven uit praktische overwegingen voor reactivatie van de koolfilters na een bepaalde standtijd. Omdat koolfiltratie zowel wat betreft kosten als milieu-impact een belangrijke bijdrage levert aan de drinkwaterzuivering, zou het mooi zijn als een betere inschatting gemaakt zou kunnen worden van op welk moment een koolfilter op basis van zijn levensduur aan reactivatie toe is. Daarnaast speelt zeker ook mee dat er telkens nieuwe OMV's worden aangetroffen in bronnen voor drinkwater, waarvan op voorhand niet bekend is hoe die door een koolfilter verwijderd kunnen worden. Het zou dus handig zijn als er modellen waren, waarmee de doorslag voorspeld kan worden, omdat op die manier dure experimenten kunnen worden voorkomen.

Inmiddels is het redelijk gelukt om modellen te maken waarmee in een 'schone' watermatrix, zonder bijvoorbeeld NOM, kan worden voorspeld hoe de adsorptie van een bepaalde stof op GAC zal verlopen (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018). In de praktijk speelt echter de aanwezigheid van NOM een heel belangrijke rol in die adsorptie. NOM-moleculen kunnen met OMV's concurreren om adsorptieplekken, en grote NOM-moleculen kunnen poriën blokkeren, en op die manier adsorptie van OMV's in de poriën hinderen. In dit project is geprobeerd die effecten van NOM te verwerken in de modellering.

Het is hierbij mogelijk gebleken om met bestaande Pythonbibliotheken de transportvergelijkingen op te lossen, waardoor een stabielere oplossing voor het model werd verkregen. Dit is vooral van belang voor steile doorbraakcurves. Om concurrentie door NOM op het GAC-oppervlak te kunnen modelleren, kan NOM worden beschouwd als een soort gemiddelde organische component (de equivalent background component, EBC). Indien echter ook porieblokkering door NOM optreedt, blijkt dit model niet te voldoen, en moet het worden uitgebreid met porieblokkering zoals bijvoorbeeld in het zogenaamde 'driecomponenten adsorptie competitie' model wordt beschreven. Dit model beschrijft adsorptie-competitie tussen OMV's en NOM, maar daarbij ook de invloed van NOM op het porie-oppervlak en filmlaagdiffusie. Resultaten uit de literatuur suggereren dat dat NOM ook de filmlaagdiffusie van OMV's naar de kool beïnvloedt, en dat die parameter zeker ook in de modellering moet worden meegenomen. Uit het onderzoek van Schideman, Marinas et al. (2006) en het recente werk van Wang, Mitchell et al. (2021) blijkt echter dat er ook gekeken zou moeten worden naar welke fracties van NOM welke mate van competitie vertonen met welke OMV's. Dit zal in vervolgonderzoek moeten worden meegenomen. Dit kan worden geïmplementeerd in het drie-componentenmodel.

Als input voor het model zijn data nodig van adsorptie-isothermen van de afzonderlijke OMV's en van NOM (DOC) in verschillende watermatrices. Daarom zijn van een set aan modelstoffen (zie (Hofman-Caris, Wols et al. 2020)) en van DOC adsorptie-isothermen bepaald. Hiervoor zijn verschillende typen water gebruikt: milli-Q, met NF

voorbehandeld water van Evides en traditioneel voorbehandeld water van Evides, zoals beschreven in dit rapport. Uit analyses bleek echter dat het verschil in DOC-samenstelling tussen beide typen voorbehandeld water niet heel groot was, waardoor in de metingen ook geen duidelijke verschillen konden worden waargenomen. Het is een tijdrovende en dure procedure om adsorptie-isothermen op te stellen, waarbij pas achteraf kan worden vastgesteld of de juiste omstandigheden zijn toegepast om een goede isotherm te bepalen. Voor een groot aantal OMV's is het mogelijk gebleken om de adsorptieparameters te bepalen, maar voor sommige zijn nog extra data nodig in bepaalde matrices.

Die adsorptieparameters kunnen worden gebruikt in de modellering, maar de huidige modellen zijn op dit moment nog niet zo ver ontwikkeld dat het mogelijk is om adsorptie van OMV's in aanwezigheid van NOM goed te kunnen voorspellen. De verwachting is wel dat dat in de (nabije) toekomst de modellen steeds verder verbeterd kunnen worden op basis van onderzoek. De in dit onderzoek verzamelde data kunnen in dat vervolgonderzoek worden gebruikt, om de modellen te verbeteren en te valideren (zie ook de aanbevelingen in paragraaf 6.2).

Een belangrijke factor, die nog niet is besproken hier, is het optreden van biodegradatie in een GAC-filter. Het is bekend dat bij langdurig gebruik van GAC micro-organismen op de kool gaan groeien, die ook een bijdrage kunnen leveren aan de afbraak van OMV's en eventueel NOM. Indien dat laatste plaatsvindt, zal dat weer invloed hebben op de competitie en het optreden van porieblokkering. Welke micro-organismen dat zijn, en in welke mate ze bijdragen aan de totale OMV-verwijdering van het GAC-filter is sterk afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de samenstelling van de watermatrix. Het is niet op voorhand te zeggen vanaf welk moment precies biodegradatie een significante bijdrage aan de verwijdering van OMV's gaat leveren. Er zijn verschillende manieren om deze biodegradatie te voorkomen, maar deze hebben allemaal hun nadelen (zoals effecten op de samenstelling van DOC of het kool-oppervlak, of onvolledige inactivatie van de micro-organismen). De simpelste methode is het gebruik van gemalen actieve kool, want dan kan worden volstaan met een veel kortere duur van de experimenten (in de orde van uren in plaats van weken). Dit heeft echter het nadeel dat porieblokkering niet kan worden waargenomen op de kool, terwijl die in GAC natuurlijk wel een rol kan spelen. Daar staat tegenover dat deze werkwijze beschouwd kan worden als een soort 'worst-case' benadering, omdat nu alleen adsorptie op het kooloppervlak wordt beschouwd, en niet de mogelijke extra bijdrage door biodegradatie op de kool. Een andere optie is het gebruik van OMV's waarvan bekend is dat ze bestand zijn tegen biodegradatie.

De modellering van de verwijdering van OMV's door middel van filtratie over GAC is met dit onderzoek een flinke stap vooruit gekomen, hoewel het nog niet is gelukt om een model te ontwikkelen dat deze verwijdering volledig kan beschrijven en voorspellen onder praktijkcondities. Adsorptie in een GAC-bed is een ingewikkeld proces, en er is nog meer onderzoek nodig om de invloed van met name DOC hierop beter kwantitatief te kunnen meenemen in het model. Wel is het zo dat elke stap vooruit in deze modellering leidt tot een beter begrip van het proces, en helpt om betere inschattingen te maken over de effectiviteit ervan onder procescondities.

## 6 Conclusies en aanbevelingen

### 6.1 Conclusies

- De adsorptie van organische microverontreinigingen (OMV's) op actieve kool in puur water is goed te modelleren. In aanwezigheid van opgelost organisch koolstof (DOC) is het proces lastiger te beschrijven.
- Om zowel de invloed van concurrentie voor adsorptieplekken als van porieblokkering mee te nemen, kan een 'drie componenten model' worden toegepast. Daarnaast bleek het belangrijk om ook filmlaagdiffusie in het model te implementeren. Hoewel het model nog niet helemaal klaar is, lijken we wel op de goede weg te zijn om onder praktijkomstandigheden adsorptie op GAC uiteindelijk te kunnen modelleren en voorspellen.
- Om voldoende data te verzamelen voor de modellering zijn adsorptie-experimenten uitgevoerd met water dat op verschillende manieren was voorbehandeld, waardoor de samenstelling van NOM werd gevarieerd. Dit bleek inderdaad van invloed op de Freundlichconstanten, die de adsorptie van OMV's beschrijven. Er zijn echter aanvullende experimenten nodig en uitbreiding van het model om de praktijkdata goed te kunnen nabootsen
- Het is lastig om biodegradatie in langdurige experimenten te voorkomen. Verhitting in een autoclaaf blijkt niet in alle gevallen de biologie voldoende uit te schakelen. Behandeling met  $\gamma$ -straling zou volgens de literatuur effectief moeten zijn, maar bleek de samenstelling van DOC zodanig aan te tasten, dat de resultaten niet meer bruikbaar waren voor vergelijking met onbehandeld water.
- Bovengenoemd probleem met het optreden van biodegradatie kan worden beperkt door gebruik te maken van PAC in plaats van GAC bij de bepaling van adsorptie-isothermen. Deze experimenten kunnen in een veel kortere periode worden uitgevoerd, maar hierbij wordt de invloed van porieblokkering niet of in elk geval in veel mindere mate meegenomen. Deze is echter in de praktijk niet verwaarloosbaar, zoals blijkt uit modelleringsresultaten uit de literatuur.
- De in dit onderzoek toegepaste voorbehandeling met behulp van NF gaf helaas niet de gewenste variatie in de molecuulgrootteverdeling van DOC. Hiervoor zou een kleinere molecular weight cut-off (MWC) nodig zijn geweest. Wel bleken er significante verschillen te bestaan in de samenstelling van met NF en traditioneel voorbehandeld water, wat weer enigszins van invloed bleek te zijn op de adsorptie van NOM op PAC.
- Het lastige aan het meten van adsorptie-isothermen is dat op voorhand niet altijd goed kan worden ingeschat welke concentraties moeten worden ingezet. Daardoor bleek niet in alle gevallen een goede adsorptie-isotherm verkregen te zijn. Voor de OMV's waarvoor dit wel het geval was bleek dat het type voorbehandeling van invloed was op de Freundlich-constanten  $1/n$  en  $K$  van verschillende OMV's, die beide hoger waren bij het traditioneel voorbehandelde water. Dit gold echter niet voor de resultaten met DOC, daar waren beide waarden juist lager. Op dit moment is hiervoor nog geen verklaring te geven.
- Het is mogelijk om met bestaande Pythonbibliotheken (FiPy) de transportvergelijkingen op te lossen waarbij er niet wordt ingeleverd op snelheid of nauwkeurigheid. Hierdoor hoeft niet meer gebruikt te worden gemaakt van ODE solvers van de pythonbibliotheek (SciPy) waardoor het oplosalgoritme stabiel is geworden. Dit geldt met name voor steile doorbraakcurves.

- Uit de literatuur blijkt dat het voor atrazine belangrijk is om ook het blokkeren van GAC- poriën door NOM mee te nemen in het modelleren van adsorptie van OMV. Het zogenoemde drie componenten adsorptie competitie model lijkt hiervoor geschikt te zijn.
- Uit literatuur blijkt ook dat het hinderen van de filmlaagdiffusie door NOM belangrijk is voor de bepaling van doorbraakcurves van atrazine bij een EBCT > 2 minuten. Aangezien dit in de drinkwaterpraktijk standaard het geval is, zullen we dat ook in onze modellering moeten meenemen.
- Resultaten van het drie componenten model laten zien dat de diffusie door de diffusiefilmlaag om de koolkorrels niet te verwaarlozen is; filmlaagdiffusie moet daarom in het model worden geïmplementeerd.

## 6.2 Aanbevelingen

Het model behoeft grofweg nog drie verschillende verbeteringen.

- 1) Een generieke beschrijving van de competitie om adsorptieplaatsen op actieve kool van verschillende OMV's met verschillende fracties van NOM, die wat betreft grootte en lading van elkaar afwijken. Dit moet het mogelijk maken om de evenwichtsconcentratie van een willekeurige OMV voor een gegeven NOM te bepalen. Hiervoor moeten de Freundlich isothermen van de verschillende fracties van NOM worden bepaald terwijl de Freundlich constanten van een OMV met bestaande QSPR's kunnen worden bepaald.
- 2) Een generieke beschrijving van de diffusie van OMV's in de korrel en door de diffusiefilmlaag om de korrel. Het drie componenten competitieve adsorptiemodel biedt hiervoor verschillende startpunten en geeft goede resultaten voor atrazine. De vraag is of dit model ook werkt voor andere OMV's of andere NOM types. Bovendien is onbekend hoe groot de spreiding is voor de bijbehorende parameters ( $D_{s,i}$ ,  $\beta$ ,  $q_{cr,blok}$ ,  $k_{f0}$ ,  $\gamma_{min}$  en  $\alpha$ ) wanneer verschillende OMV's en NOM (combinaties) worden gebruikt. Het verdient dus aanbeveling te onderzoeken hoe generiek het drie componenten competitieve adsorptiemodel is.
- 3) Een generieke beschrijving van de bacteriologische afbraak van OMV's (in de aanwezigheid van NOM) en NOM. Hiervoor is binnen het huidig en voorgaande onderzoek weinig aandacht geweest en hier liggen nog grote uitdagingen. Aangezien bij filtratie over GAK in de praktijk altijd biodegradatie zal gaan plaatsvinden, is ook dit een belangrijk onderwerp om in modellering mee te nemen.

De inschatting is dat voor de antwoorden op 1) meer te vinden is in de literatuur waardoor daar grotere stappen kunnen worden gemaakt met minder (kostbare) experimenten. Bovendien bepaalt het effect in 1) wanneer een kool verzadigd is en niet meer OMV kan opnemen terwijl de effecten in 2) alleen de vorm van de doorbraakcurve beschrijven. Alhoewel beiden relevant zijn, is het verfijnen van 2) een hogere orde effect dan 1). Het verdient dus aanbeveling om vervolgonderzoek in eerste instantie te richten op de competitie tussen OMV en NOM. Waarschijnlijk zullen niet alle antwoorden te vinden zijn in de literatuur; dit biedt een goed startpunt voor het ontwerpen van de benodigde experimenten.

Als filmlaagdiffusie wordt beïnvloed door NOM, zou dit effect tegengegaan kunnen worden door de filtratiesnelheid te verhogen, omdat daarmee de filmlaag dunner wordt.



Om biodegradatie tijdens adsorptie-experimenten uit te sluiten, kan gebruik worden gemaakt van gemalen kool, maar dat heeft het nadeel dat porieblokkering wordt verminderd. Een andere optie is het gebruik van OMV's waarvan bekend is dat ze niet of nauwelijks biodegradeerbaar zijn.

Om een grotere variatie te krijgen in NOM-samenstelling voor adsorptie-experimenten wordt aangeraden aan ander type voorbehandeling toe te passen. NF is wel mogelijk, mits een lagere MWC wordt gebruikt, en hiervoor de juiste instellingen worden toegepast. Op het moment wordt er nog onderzoek gedaan naar hoe het beste verschillende fracties NOM verkregen kunnen worden voor deze experimenten.

Verder zouden voor de bepaling van adsorptie-isothermen voor de stoffen uit dit rapport in een aantal gevallen andere kooldoseringen moeten worden gehanteerd. Die zijn vast te stellen op basis van de huidige resultaten (maar waren niet vooraf in te schatten).

## 7 Referenties

Aa, L. T. J. v. d., L. Rietveld and J. C. v. Dijk (2010). Simultaneous removal of natural organic matter and atrazine in biological granular activated carbon filters: model validation. IWA Specialist Conference 'Water and Wastewater Treatment Plants in Towns and Communities of the XXI Century: Technologies, Design and Operation, Moscow, Russia.

Albergamo, V., B. Blankert, E. R. Cornelissen, B. Hofs, W. J. Knibbe, W. van der Meer and P. de Voogt (2019). "Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment." Water Research **148**: 535-545.

Albergamo, V., B. Blankert, W. G. J. van der Meer, P. de Voogt and E. R. Cornelissen (2020). "Removal of polar organic micropollutants by mixed-matrix reverse osmosis membranes." Desalination **479**.

Bertelkamp, C., W. Hijnen and C. H. M. Hofman-Caris (2016). Pyrazool - Inventarisatie full-scale data en verkennend experimenteel onderzoek, BTO 2016.203(s), KWR Watercycle Research Institute.

Ding, L., B. J. Mariñas, L. C. Schideman, V. L. Snoeyink and Q. Li (2006). "Competitive effects of natural organic matter: Parametrization and verification of the three-component adsorption model COMPSORB." Environmental Science and Technology **40**(1): 350-356.

Guyer, J. E., D. Wheeler and J. A. Warren (2009). "FiPy: Partial differential equations with python." Computing in Science and Engineering **11**(3): 6-15.

Hand, D. W., J. C. Crittenden and W. E. Thacker (1984). "Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems." Journal of Environmental Engineering (United States) **110**(2): 440-456.

Hofman-Caris, C. H. M., M. Korevaar, W. G. Siegers, D. Vries and B. A. Wols (2018). Doorbraakcurves voor het vaststellen van reactivatiecriteria voor actieve kool, BTO 2018.087, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M., W. Siegers and J. Hofman (2016). Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent, BTO 2016.064, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M. and W. G. Siegers (2021). Ca-adsorptie op Granulaire Actieve Kool

Effecten op pH van inloopwater en adsorptiecapaciteit van GAC, BTO 2021.030, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

hofman-Caris, C. H. M., B. Wols, D. Vries, M. Korevaar, D. Harmsen and E. Cornelissen (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 3: membraanprocessen, BTO 2020.066, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M. and B. A. Wols (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 2: oxidatieve processen, BTO 2020.063, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Hofman-Caris, C. H. M., B. A. Wols, D. Vries, M. Korevaar and W. Siegers (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 1: stofselectie, BTO 2020.056, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

Huber, S. A., A. Balz, M. Abert and W. Pronk (2011). "Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)." Water Research **45**(2): 879-885.

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.

Li, Q., B. J. Mariñas, V. L. Snoeyink and C. Campos (2003). "Three-component competitive adsorption model for flow-through PAC systems. 1. Model development and verification with a PAC/membrane system." Environmental Science and Technology **37**(13): 2997-3004.

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.

Schideman, L. C., B. J. Marinas, V. L. Snoeyink and C. Campos (2006). "Three-component competitive adsorption model for fixed-bed and moving-bed granular activated carbon adsorbers. Part II. Model parameterization and verification." Environmental Science and Technology **40**(21): 6812-6817.

Schideman, L. C., B. J. Mariñas, V. L. Snoeyink and C. Campos (2006). "Three-component competitive adsorption model for fixed-bed and moving-bed granular activated carbon adsorbers. Part I. Model development." Environmental Science and Technology **40**(21): 6805-6811.

Schwarzenbach, R. P., B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. Von Gunten and B. Wehrli (2006). "The challenge of micropollutants in aquatic systems." Science **313**(5790): 1072-1077.

Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Scott Summers, R. (1988). Activated carbon for water treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH).

Verliefde, A., E. Cornelissen, G. Amy, B. Van Der Bruggen and H. Van Dijk (2005). A QSAR/QSPR-methodology for rejection of trace organic pollutants in nanofiltration. 2005 Water Quality Technology Conference Proceedings, WQTC 2005.

Vries, D., B. A. Wols and P. De Voogt (2013). "Removal efficiency calculated beforehand: QSAR enabled predictions for nanofiltration and advanced oxidation." Water Science and Technology: Water Supply **13**(6): 1425-1436.

Vries, D., B. A. Wols, M. Korevaar and E. Vonk (2017). AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.

Wang, Q., R. L. Mitchell, R. Hofman, J. Yu, M. Yang, L. C. Rietveld and F. Zietzschmann (2021). "How properties of low molecular weight model competitors impact organic micropollutant adsorption onto activated carbon at realistically asymmetric concentrations." Water Research **202**.

Wols, B. A. and D. Vries (2012). "On a QSAR approach for the prediction of priority compound degradation by water treatment processes." Water Science and Technology **66**(7): 1446-1453.



# I Data adsorptie-isothermen

Tabel 4: DOC adsorptiemetingen na traditionele voorbehandeling water

PAC (mg/L)	DOC (mg/L)
0,00	2,5
4,86	2,1
9,73	1,8
19,46	1,5
38,91	0,92
72,96	0,7
145,96	0,29
291,97	0,29

Tabel 5: adsorptie-metingen in traditioneel voorbehandeld water (concentraties in µg/L)

stof	Actieve kool (mg/L)							
	0,00	1,97	4,93	9,85	19,70	39,42	73,93	147,75
Iopamidol	11	9,4	8,1	7,1	6,2	3,8	2,4	0,86
Amidotrizoïne zuur	11	11	10	10	10	9,7	8,9	7,4
Acesulfaam	4,9	5,0	4,8	5,0	4,9	4,8	4,8	5,0
Dimethylaminoantipyrine	0,63	0,57	0,46	0,35	0,17	0,06	0,02	<0.01
Gabapentine	5,0	5,0	4,9	4,9	4,9	4,8	4,6	4,1
Fenoterol	0,29	0,11	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Benzotriazool	1,1	0,92	0,62	0,38	0,16	0,07	0,04	0,02
Sucralose	9,6	9,0	8,2	8,1	6,5	2,3	1,6	1,1
Fenazon	0,77	0,75	0,65	0,50	0,30	0,15	0,08	0,02
2,4,6-Trimethylaniline	1,3	1,1	0,64	0,34	0,10	0,03	<0.02	<0.02
Propranolol	0,73	0,08	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
3-Hydroxycarbamazepine	0,94	0,60	0,28	0,11	0,02	<0.01	<0.01	<0.01
Erythromycine A	0,06	0,04	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Thiacloprid	0,87	0,47	0,16	0,06	0,01	<0.01	<0.01	<0.01
Cortison	1,9	1,1	0,44	0,14	0,02	<0.02	<0.02	<0.02
Carbamazepine	1,0	0,71	0,36	0,16	0,04	0,01	<0.01	<0.01
Tetrabutylammonium	0,97	0,64	0,42	0,21	0,05	0,02	<0.01	<0.01
Fosthiazaat	0,94	0,84	0,64	0,42	0,17	0,06	0,03	<0.01
Bezafibraat	1,8	1,2	0,58	0,21	0,03	<0.02	<0.02	<0.02
Azoxystrobin	0,31	0,12	0,03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

PFOA	0,71	0,63	0,67	0,68	0,56	0,44	0,42	0,29
<b>stof</b>	<b>Actieve kool (mg/L)</b>							
	0,00	1,97	4,93	9,86	19,73	39,43	74,02	147,84
Guanylurea	4,0	4,7	4,0	3,8	2,2	1,5	0,67	0,3
Melamine	5,1	6,5	6,0	6,4	5,0	5,0	3,3	2,7
Metformine	3,6	4,4	4,0	4,3	3,5	3,6	2,5	2,2
Urotropine	3,3	4,4	4,0	4,4	3,6	3,9	2,9	3,0

Tabel 6: data adsorptie-isothermmetingen in traditioneel voorbehandeld water

stof	Log qe							Log Ce						
	1,9 2	1,8 6	1,7 1	1,6 1	1,3 9	1,1 8	0,8 8	0,3 2	0,2 6	0,1 8	- 0,0 4	- 0,1 5	- 0,5 4	- 0,5 4
DOC														
Iopamidol	0,0 9	0,2 3	0,4 0	0,6 1	0,7 4	0,9 3	1,1 6	2,0 3	2,0 9	2,1 5	2,2 1	2,4 2	2,6 2	3,0 7
Amidotrizoïne zuur		0,6 9	0,9 9	1,2 9	1,4 8	1,5 5	1,6 1	1,9 6	2,0 0	2,0 0	2,0 0	2,0 1	2,0 5	2,1 3
Acesulfaam														
Dimethylaminoantipyrine	1,5 2	1,4 6	1,5 5	1,6 3	1,8 4	2,0 8	2,3 7	3,2 4	3,3 4	3,4 6	3,7 7	4,2 2	4,7 0	5,3 0
Gabapentine		1,6 9	1,9 9	2,2 9	2,2 9	2,2 7	2,2 2	2,3 0	2,3 1	2,3 1	2,3 1	2,3 2	2,3 4	2,3 9
Fenoterol	1,0 4	1,2 6	1,5 4	1,8 4	2,1 4	2,4 1	2,7 1	3,9 6	4,7 0	5,3 0	5,3 0	5,3 0	5,3 0	5,3 0
Benzotriazol	1,0 4	1,0 1	1,1 4	1,3 2	1,5 8	1,8 4	2,1 4	3,0 4	3,2 1	3,4 2	3,8 0	4,1 5	4,4 0	4,7 0
Sucralose	0,5 2	0,5 5	0,8 2	0,8 0	0,7 3	0,9 7	1,2 4	2,0 5	2,0 9	2,0 9	2,1 9	2,6 4	2,8 0	2,9 6
Fenazon	1,9 9	1,6 1	1,5 6	1,6 2	1,8 0	2,0 3	2,2 9	3,1 2	3,1 9	3,3 0	3,5 2	3,8 2	4,1 0	4,7 0
2,4,6-Trimethylaniline	0,9 9	0,8 7	1,0 1	1,2 2	1,4 9	1,7 6	2,0 6	2,9 6	3,1 9	3,4 7	4,0 0	4,5 2	5,0 0	5,0 0
Propranolol	0,4 8	0,8 4	1,1 3	1,4 3	1,7 4	2,0 1	2,3 1	4,1 0	5,0 0	5,3 0	5,3 0	5,3 0	5,3 0	5,3 0

3-Hydroxycarbamazepine	- 0,7 6	- 0,8 7	- 1,0 7	- 1,3 3	- 1,6 2	- 1,9 0	- 2,2 0	- 3,2 2	- 3,5 5	- 3,9 6	- 4,7 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Erythromycine A	- 1,9 9	- 1,9 9	- 2,2 5	- 2,5 5	- 2,8 6	- 3,1 3	- 3,4 3	- 4,4 0	- 5,0 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Thiacloprid	- 0,6 9	- 0,8 4	- 1,0 9	- 1,3 6	- 1,6 6	- 1,9 3	- 2,2 3	- 3,3 3	- 3,8 0	- 4,2 2	- 5,0 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Cortison	- 0,3 9	- 0,5 3	- 0,7 5	- 1,0 2	- 1,3 2	- 1,5 9	- 1,8 9	- 2,9 6	- 3,3 6	- 3,8 5	- 4,7 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0
Carbamazepine	- 0,8 3	- 0,8 9	- 1,0 7	- 1,3 1	- 1,6 0	- 1,8 7	- 2,1 7	- 3,1 5	- 3,4 4	- 3,8 0	- 4,4 0	- 5,0 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Tetrabutylammonium	- 0,7 8	- 0,9 5	- 1,1 1	- 1,3 3	- 1,6 2	- 1,8 8	- 2,1 9	- 3,1 9	- 3,3 8	- 3,6 8	- 4,3 0	- 4,7 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Fosthiazaat	- 1,2 9	- 1,2 2	- 1,2 8	- 1,4 1	- 1,6 5	- 1,9 1	- 2,2 0	- 3,0 8	- 3,1 9	- 3,3 8	- 3,7 7	- 4,2 2	- 4,5 2	- 5,3 0
Bezafibraat	- 0,5 2	- 0,6 1	- 0,7 9	- 1,0 5	- 1,3 4	- 1,6 2	- 1,9 2	- 2,9 2	- 3,2 4	- 3,6 8	- 4,5 2	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0
Azoxystrobin	- 1,0 2	- 1,2 5	- 1,5 1	- 1,8 1	- 2,1 1	- 2,3 8	- 2,6 9	- 3,9 2	- 4,5 2	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
PFOA	- 1,3 9	- 2,0 9	- 2,5 2	- 2,1 2	- 2,1 6	- 2,4 1	- 2,5 5	- 3,2 0	- 3,1 7	- 3,1 7	- 3,2 5	- 3,3 6	- 3,3 8	- 3,5 4
Guanylurea			- 1,6 9	- 1,0 4	- 1,2 0	- 1,3 5	- 1,6 0	- 2,3 3	- 2,4 0	- 2,4 2	- 2,6 6	- 2,8 2	- 3,1 7	- 3,5 2
Melamine				- 2,3 0	- 2,6 0	- 1,6 1	- 1,7 9	- 2,1 9	- 2,2 2	- 2,1 9	- 2,3 0	- 2,3 0	- 2,4 8	- 2,5 7
Metformine				- 2,3 0		- 1,8 3	- 2,0 2	- 2,3 6	- 2,4 0	- 2,3 7	- 2,4 6	- 2,4 4	- 2,6 0	- 2,6 6
urotropine						- 2,2 7	- 2,6 9	- 2,3 6	- 2,4 0	- 2,3 6	- 2,4 4	- 2,4 1	- 2,5 4	- 2,5 2

Tabel 7: DOC adsorptiemetingen in NF water

PAC (mg/L)	DOC (mg/L)
0,00	2,1
4,87	1,8
9,73	1,4
19,47	0,99
38,94	0,95
73,06	0,69
146,07	0,4
292,23	0,38

Tabel 8: adsorptie-metingen in NF water (concentraties in µg/L)

stof	Actieve kool (mg/L)							
	0,00	1,97	4,93	9,86	19,72	39,26	74,01	147,91
Iopamidol	11	8,5	5,2	2,7	0,63	<0.50	<0.50	<0.50
Amidotriazoïne zuur	9,4	9,2	9,3	8,6	6,1	4,0	1,8	0,73
Acesulfaam	5,1	5,2	5,2	5,3	5,2	4,9	4,9	5,0
Dimethylaminoantipyrine	0,41	0,34	0,18	0,05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Gabapentine	4,5	4,5	4,6	4,8	4,6	4,4	4,0	3,5
Fenoterol	0,08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Benzotriazol	1,2	1,0	0,67	0,32	0,11	0,04	0,02	0,01
Sucralose	11	10	9,7	5,5	1,1	<1.0	<1.0	<1.0
Fenazon	0,46	0,34	0,31	0,20	0,07	0,02	0,01	<0.01
2,4,6-Trimethylaniline	1,0	0,54	0,20	0,06	0,02	<0.02	<0.02	<0.02
Propranolol	0,48	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
3-Hydroxycarbamazepine	0,93	0,35	0,04	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Erythromycine A	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Thiacloprid	0,86	0,24	0,03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cortison	2,1	0,23	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Carbamazepine	1,0	0,42	0,06	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tetrabutylammonium	0,62	0,20	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fosthiazaat	0,86	0,63	0,23	0,08	0,02	<0.01	<0.01	<0.01
Bezafibraat	1,7	0,46	0,02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Azoxystrobin	0,21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PFOA	0,59	0,59	0,54	0,54	0,38	0,15	0,06	0,02
stof	Actieve kool (mg/L)							
	0,00	1,97	4,92	9,86	19,72	39,43	73,98	147,80
Guanylurea	5,3	5,3	4,8	4,1	3,2	2,2	1,3	0,68





Thiacloprid	- 0,5 0	- 0,7 7	- 1,0 6	- 1,3 6	- 1,6 6	- 1,9 4	- 2,2 4	- 3,6 2	- 4,5 2	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Cortison	- 0,0 2	- 0,3 7	- 0,6 7	- 0,9 7	- 1,2 7	- 1,5 5	- 1,8 5	- 3,6 4	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0
Carbamazepine	- 0,5 3	- 0,7 2	- 1,0 0	- 1,3 0	- 1,6 0	- 1,8 7	- 2,1 7	- 3,3 8	- 4,2 2	- 4,7 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Tetrabutylammonium	- 0,6 7	- 0,9 1	- 1,2 1	- 1,5 1	- 1,8 1	- 2,0 8	- 2,3 8	- 3,7 0	- 4,7 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Fosthiazaat	- 0,9 3	- 0,8 9	- 1,1 0	- 1,3 7	- 1,6 6	- 1,9 4	- 2,2 4	- 3,2 0	- 3,6 4	- 4,1 0	- 4,7 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
Bezafibraat	- 0,2 0	- 0,4 7	- 0,7 7	- 1,0 7	- 1,3 7	- 1,6 4	- 1,9 4	- 3,3 4	- 4,7 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0	- 5,0 0
Azoxystrobin	- 0,9 8	- 1,3 8	- 1,6 8	- 1,9 8	- 2,2 8	- 2,5 6	- 2,8 6	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0
PFOA		- 1,9 9	- 2,2 9	- 1,9 7	- 1,9 5	- 2,1 5	- 2,4 1	- 3,2 3	- 3,2 7	- 3,2 7	- 3,4 2	- 3,8 2	- 4,2 2	- 4,7 0
Guanylurea	0,1 0	0,0 7	0,0 7	0,2 8	0,5 6	0,8 4	1,1 4	2,0 7	2,2 8	2,5 7	3,2 0	3,6 0	3,6 0	3,6 0
Melamine	0,9 9	1,6 9	1,0 9	0,7 8	0,8 6	0,9 9	1,2 3	2,0 4	2,0 3	2,0 7	2,2 1	2,4 0	2,7 4	3,1 4
Metformine					- 2,2 9	- 2,5 7	- 3,1 7	- 2,2 8	- 2,2 8	- 2,2 8	- 2,2 8	- 2,3 1	- 2,3 1	- 2,3 0
urotropine	- 1,4 5	- 1,3 3	- 1,4 4	- 1,6 9	- 1,9 9	- 2,2 6	- 2,5 6	- 3,4 7	- 3,7 4	- 4,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0	- 5,3 0

## II Rapportage wiskundestudenten

# Predicting the removal performance of activated carbon filters in water treatments

Garnet Akeyr (Leiden University, Netherlands)  
Karel Keesman (Wageningen University, Netherlands)  
Mara Smeele (Leiden University, Netherlands)  
Mia Jukic (Leiden University, Netherlands)

## Abstract

In this paper we investigate a model for the removal of pollutants in surface water via adsorption onto the surface of activated carbon (AC). Both micropollutants and organic matter are present in surface water due to a variety of sources such as industrial waste, agricultural runoff and household pharmaceuticals. The presence of these contaminants makes surface water unsuitable for drinking and so they must be filtered out. One of the final steps in the filtration process involves using AC as an adsorbate. Models used to estimate the removal efficiency of activated carbon for different contaminants have value in that optimal conditions for the process of water filtration can be found, and the removal efficiency of new contaminants can be estimated. We examined multiple approaches to improve the computational efficiency of the model used by KWR Water and conclude by offering recommendations based on our results.

KEYWORDS: adsorption filtration

## 1 Introduction

We consider a problem posed by KWR Water at SWI 2019. KWR Water is a water research institute focused on the entirety of the water cycle, providing the water industry with solutions and advice on their operations. One of the key steps in the water cycle is the treatment of surface water, which comprises around 40% of the drinking water in the Netherlands. In one of the latter stages of the purification process, micropollutants and natural organic matter (NOM) are filtered out of the water via adsorption onto activated carbon (AC).

Carbon filtering is a common type of water purification method, since activated carbon is considered an ideal material for filtration due to its very high porosity. During the process the contaminants that go inside the filter are adsorbed onto each carbon particle's surface. Due to the porous structure of the carbon particles, the contaminants then diffuse inside the pores. The process is illustrated in Figure 1. Once all pore space is covered, the carbon gets worn-out and should be changed. Not changing the filter on time will lead to the release of certain contaminants with the outflow from the carbon filter. Therefore simulating the process until the carbon filter becomes saturated is very useful in operation of the process. Furthermore, the efficiency of this process is generally unknown for newly detected micropollutants, which leads KWR to developing a model to simulate the filtration process.

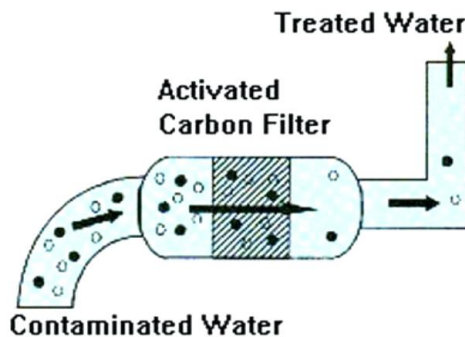


Figure 1: Illustration of water filtration via an activated carbon filter.

The model used by KWR is based on ideal adsorbed solution theory (IAST) using principles from thermodynamics. A key feature of IAST is that the rate of adsorption of contaminants is dependent on the other contaminants present, if any. For a more in-depth treatment of IAST and the thermodynamics relevant to it, the interested reader may consult Perrich (1981).

In this report we will reformulate the mathematical model used by KWR water and will further propose numerical methods, which can be used to solve two of the main problems of the company—robustness of the computational methods (at present, KWR water solver does not always converge to a solution), large run-times for some numerical experiments.

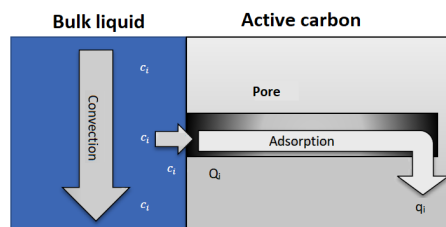


Figure 2: Schematic of the adsorption process in water filtration from Vries et al. (2017).

The organisation of the report is as follows. In section 2, the IAST model used by KWR Water is examined and a reformulation in dimensionless quantities is presented. Section 3 describes the approach of KWR water for finding the solution of the problem. Section 4 presents the approaches we used to address the issues KWR Water had in their approach and Section 5 contains results from numerical experiments for troublesome values of the model parameters. We conclude in Section 6 by offering recommendations on how to improve the simulations based on our results.

## 2 Mathematical model

The process of carbon filtration is modelled in Vries et al. (2017) by a system of partial differential equations. For each compound the concentration of micropollutant or natural organic matter is described by a one-dimensional convection-adsorption equation. Diffusion is assumed to be negligible in comparison to convection and the water flow rate is assumed to be constant.

The equation for the concentration is coupled to an equation describing the load on the carbon.

### 2.1 Original form of the model

Let  $c_i(x, t)$  and  $q_i(x, t)$  be the concentration and load of compound  $i$  inside the carbon at time  $t$  at the point  $x$ .

Let  $t \in [0, T]$  and  $x \in [0, X]$ , where  $x = X$  corresponds to the inlet of the carbon filter.

Then carbon filtration is modelled by the following system of PDEs, following Vries et al. (2017):

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{\nu}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \rho \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \gamma (Q_i - q_i), \\ \frac{\partial q_i}{\partial t} &= \gamma (Q_i - q_i).\end{aligned}\tag{1}$$

We close the PDE system by imposing the following initial and boundary conditions:

$$c_i(x, 0) = 0, \quad q_i(x, 0) = 0, \quad c_i(X, t) = c_{in}.$$

Let us consider the physical meaning of the terms in each equation:

- In the equation for the concentration  $c_i$ , the term  $\frac{\nu}{\epsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x}$  is a convection term, where  $\nu$  is the constant velocity of the water flow and  $\epsilon$  is the filter bed porosity. The term  $\rho \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \gamma (Q_i - q_i)$  describes the adsorption, where  $Q_i$  is the load of compound  $i$  on the surface of the carbon and  $\gamma = \frac{6 \cdot 10 \cdot D_s}{d_p^2}$  is the rate of transfer of a compound into the pore Vries et al. (2017). Here,  $D_s$  is the intraparticle diffusion constant and  $d_p$  is the particle diameter. The parameter  $\rho$  is the density of the carbon, so that  $\rho \frac{1-\epsilon}{\epsilon}$  is the mass of carbon per volume unity.
- The equation for the load describes the change of the load due to surface diffusion.

The load on the surface of the carbon,  $Q_i$ , can be computed, based on empirical laws. If we assume there is only one compound in the water then  $Q_i$  can be determined by the Freundlich isotherm

$$Q_i = K_{F,i} c_i^{\frac{1}{n_i}},\tag{2}$$

Table 1: Model parameters

parameter	description	order of magnitude
$\gamma[\frac{1}{s}]$	rate of transfer of a compound into a pore	$\sim 10^{-6}$
$\nu[\frac{m}{s}]$	velocity of the water flow	$\sim 10^{-1}$
$c_{in}[\frac{mol}{m^3}]$	initial concentration	$\sim 10^{-2}$
$\epsilon[-]$	filter bed porosity	$\sim 10^0$
$\rho[\frac{g}{m^3}]$	density of the carbon	$\sim 10^6$
$K_F[\frac{mol}{g}(\frac{m^3}{mol})^{1/n}]$	mass based Freundlich constants	$\sim 10^{-2}$
$1/n[-]$	Freundlich exponent of compound	$\sim 0$

where  $K_{F,i}$  and  $n_i$  are the so called Freundlich parameters of compound  $i$ . If there are multiple compounds in the water, there is competition between the different compounds and adsorption is limited. This competition can be modeled using Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) (Vries et al., 2017). In this report, we will not go in further detail about IAST, since for our computations we assumed for simplicity that there is only one compound in the water.

### 3 KWR’s current approach—basic idea and issues

KWR water uses the original form of the model (1) to model carbon filtration. To solve the partial differential equations, KWR water discretises space to obtain a system of ODEs. To solve the system of ODEs, KWR water uses a build-in Python solver. To take the competition between micro-pollutants and natural organic matter into account a Python built-in package for IAST is used. Figure 3 shows a sketch of the approach.

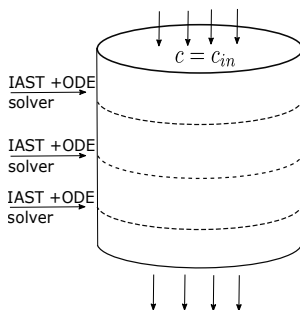


Figure 3: Sketch of the approach of KWR water for simulating carbon filtration.

As mentioned in Section 1, two main problems occur when using the Python solver—for some parameter values the solution does not converge or takes too much



time to compute. Our goal was to localise the problem with the current approach and suggest a numerical scheme that is more robust and more efficient. For simplicity we assumed there is only one compound in the water. So we assume there is no competition, therefore we can ignore IAST. The reason for this assumption is that we think the problem of the current approach is due to using the Python built-in ODE solver and that the IAST method does not cause any problems.

In this respect, we note the following. To solve the system of ODEs the built-in Python solver uses adaptive numerical methods with a high order of convergence. However, the spatial discretization introduces a first-order approximation error and it is impractical to use high order methods for integration over time.

Thus, in the following sections we construct several different numerical methods and implement them in Mathematica and MATLAB for numerical experiments.

### 3.1 Dimensionless model formulation

Before setting up numerical schemes, we rewrite the system of equations (1) in dimensionless quantities in order to decrease the number of parameters in (1). Also, this might reduce the problems in numerical schemes caused by different orders of magnitude of parameters, see Table 1.

We perform the change of variables

$$\bar{t} = \gamma t, \quad \bar{x} = \frac{\gamma}{\nu} x, \quad \bar{c}_i = \frac{c_i}{c_{in}}, \quad \bar{q}_i = \frac{\rho q_i}{c_{in}}. \quad (3)$$

Hence, the system of equations (1)-(2) now becomes

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial \bar{t}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial \bar{x}} - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} (\bar{Q}_i - \bar{q}_i) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \bar{t}} = \bar{Q}_i - \bar{q}_i, \quad (5)$$

$$\bar{Q}_i = \frac{\rho}{c_{in}} K_{F,i} MW_i^{\frac{1}{n_i-1}} (c_{in} \bar{c}_i)^{\frac{1}{n_i}}, \quad (6)$$

where  $MW$  is the molar weight of the compound and  $\bar{Q}_i$  is a function of  $\bar{c}_i$ . Very important effect due to rescaling of the variables is the change of the boundary conditions. Namely,

$$\bar{c}(x, 0) = 0, \quad \bar{c}(X, t) = 1, \quad \bar{q}(x, 0) = 0. \quad (7)$$

Therefore, from now on, we always solve this reformulated model. Also, we omit the bars above the  $c$  and  $q$ .

## 4 Numerical methods

The temporal domain is  $[0, T]$  and the spatial domain is  $[0, X]$ , for some parameters  $T$  and  $X$ . We discretize the domain with the mesh  $(x_k, t_l)$ , where  $x_k$  and  $t_l$  are defined

as follows

$$\begin{aligned} x_k &= k\Delta x, & k = 0, \dots, n, & \quad n = X/(\Delta x), \\ t_l &= l\Delta t, & l = 0, \dots, m, & \quad m = T/(\Delta t). \end{aligned} \quad (8)$$

We denote by  $c_k^l$  and  $q_k^l$  approximations of  $c(x_k, t_l)$  and  $q(x_k, t_l)$ . Taking initial conditions into account, we define  $c_k^0 = 0$ ,  $q_k^0 = 0$  for  $k = 0, \dots, n$ .

### 4.1 Explicit scheme

First we set up an explicit scheme for solving the problem (4)-(7). The main idea behind any explicit scheme is to calculate the value of an approximation at a later time from the value of an approximation at the current time. Hence, replacing the derivatives by corresponding finite-difference representations, we obtain following system of algebraic equations

$$\frac{c_k^{l+1} - c_k^l}{\Delta t} = \frac{1}{\epsilon} \frac{c_{k+1}^l - c_k^l}{\Delta x} - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} (Q(c_k^l) - q_k^l) \quad (9)$$

$$\frac{q_k^{l+1} - q_k^l}{\Delta t} = Q(c_k^l) - q_k^l, \quad (10)$$

for  $l = 0, \dots, m - 1$  and  $k = 0, \dots, n - 1$ . For  $k = n$  we have boundary condition  $c_n^l = 1$  from which we compute  $q_n^{l+1}$  using formula (10). This scheme is straightforward to implement due to the fact that we calculate the solution in the time step  $l+1$  explicitly using the information we obtained in the step  $l$ . Hence, we get the following algorithm.

For  $l = 0, \dots, m - 1$ :

For  $k = 0, \dots, n - 1$ :

$$c_k^{l+1} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\Delta t}{\Delta x} c_{k+1}^l + \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \frac{\Delta t}{\Delta x}\right) c_k^l - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \Delta t (Q(c_k^l) - q_k^l),$$

$$q_k^{l+1} = (1 - \Delta t) q_k^l + \Delta t Q(c_k^l),$$

For  $k = n$ :

$$c_n^{l+1} = 1, \quad q_n^{l+1} = (1 - \Delta t) q_n^l + \Delta t Q(c_n^l).$$

The function  $Q$  is defined as  $Q(c) = \frac{\rho}{c_{in}} K_F M W_i^{\frac{1}{n-1}} (c_{in} c)^{\frac{1}{n}}$ . Now we describe disadvantages of this method. Recall that we want  $c_k^{l+1} \geq 0$ , since  $c$  represents concentration. In order to achieve this, we rewrite the equation (9) as

$$c_k^{l+1} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\Delta t}{\Delta x} c_{k+1}^l + c_k^l \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \frac{\Delta t}{\Delta x} - \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \Delta t K_F M W_i^{\frac{1}{n-1}} c_k^{\frac{1}{n} - 1}\right) + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} q_k^l. \quad (11)$$

Therefore, in order to ensure that  $c_k^{l+1}$  stays non-negative, we derive condition on  $\Delta t$ :

$$\Delta t \leq \frac{1}{\frac{1}{\Delta x \epsilon} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} K_F M W^{\frac{1}{n-1}} (c_k^l)^{1/n-1}} \quad (12)$$

Notice that  $c_i^k \ll 1$  and  $1/n - 1 < 0$ . Therefore,  $\Delta t$  must be very small in order to ensure  $c_k^{l+1} \geq 0$ , which represents a numerical obstacle that is hard to overcome. Therefore, we turn our attention to the implementation of implicit and semi-implicit methods which do not have such a strict requirement on the smallness of  $\Delta t$ .

## 4.2 Implicit scheme

In contrast to the explicit scheme, an implicit method finds a solution by solving an equation involving both the current state of the system and the next one. Replacing the right-hand-sides in the system (1) with the corresponding finite-difference approximations, we get the following scheme:

$$\frac{c_k^{l+1} - c_k^l}{\Delta t} = \frac{1}{\epsilon} \frac{c_{k+1}^{l+1} - c_k^{l+1}}{\Delta x} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} (Q(c_k^{l+1}) - q_k^{l+1}) \quad (13)$$

$$\frac{q_k^{l+1} - q_k^l}{\Delta t} = Q(c_k^{l+1}) - q_k^{l+1}, \quad (14)$$

for  $l = 0, \dots, m-1$  and  $k = 0, \dots, n-1$ . If we denote with  $\mathbf{c}^l$  and  $\mathbf{q}^l$  the vectors  $\mathbf{c}^l = (c_1^l, \dots, c_{n-1}^l, 1)$  and  $\mathbf{q}^l = (q_1^l, \dots, q_n^l)$ , we get the following algorithm.

For  $l = 0, \dots, m-1$ :

$$\mathbf{c}^{l+1} - \frac{\Delta t}{\epsilon} F(\mathbf{c}^{l+1}) + \Delta t \frac{1-\epsilon}{\epsilon} G(\mathbf{c}^{l+1}, \mathbf{q}^{l+1}) = \mathbf{c}^l, \quad (15)$$

$$\mathbf{q}^{l+1} - \Delta t G(\mathbf{c}^{l+1}) = \mathbf{q}^l \quad (16)$$

$$(17)$$

where vector functions  $F$  and  $G$  are defined as

$$F(\mathbf{c}^{l+1}) = \left[ \frac{c_{k+1}^{l+1} - c_k^{l+1}}{\Delta x} \right] \quad (18)$$

$$G(\mathbf{c}^{l+1}, \mathbf{q}^{l+1}) = [Q(c_k^{l+1}) - q_k^{l+1}] \quad (19)$$

Notice that  $\mathbf{c}^{l+1}$  and  $\mathbf{q}^{l+1}$  are vectors of dimension  $n$ . Therefore, in each time step the numerical solver has to find roots of the system of  $2n - 1$  coupled equations.

After implementing the method in MATLAB, the task of finding roots ( $\mathbf{c}^{l+1}, \mathbf{q}^{l+1}$ ) of nonlinear equations (15) and (16) seemed to be too difficult, especially for values of  $1/n$  close to 0. MATLAB function *fsolve* often resulted with the message that step size became too small and it could make no more progress. Hence, we turned our attention to developing and implementing a semi-implicit scheme.

### 4.3 Semi-implicit scheme

Semi-implicit schemes are a compromise between explicit and implicit numerical methods, which both suffer from its standard drawbacks. The explicit method requires very small time step in order to converge while an implicit method brings difficulties in the form of finding roots of highly nonlinear multivariable functions. One possible approach to tackle both problems is to treat some terms explicitly and the others implicitly. Since the requirement in explicit scheme on smallness of  $\Delta t$  comes from the nonlinear adsorption term  $Q$ , we have decided to treat that term implicitly in the calculations of the concentrations  $c_k$ . Hence, we get the following finite-difference approximation of (1).

$$\begin{aligned} \frac{q_k^{l+1} - q_k^l}{\Delta t} &= \frac{Q(c_k^l) - q_k^l}{\Delta x} \\ \frac{c_k^{l+1} - c_k^l}{\Delta t} &= \frac{1}{\epsilon} \frac{c_{k+1}^l - c_k^l}{\Delta x} - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} (Q(c_k^{l+1}) - q_k^{l+1}), \end{aligned} \quad (20)$$

for  $l = 0, \dots, m-1$  and  $k = 1, \dots, n-1$ . Therefore, we propose the following algorithm.

For  $l = 0, \dots, m-1$ :

For  $k = 0, \dots, n-1$ :

$$q_k^{l+1} = (1 - \Delta t)q_k^l + \Delta t Q(c_k^l), \quad (21)$$

$$c_k^{l+1} + \Delta t \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} Q(c_k^{l+1}) = \left(1 - \frac{\Delta t}{\epsilon \Delta x}\right) c_k^l + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} q_k^{l+1} \quad (22)$$

For  $k = n$ :

$$c_n^{l+1} = 1, \quad q_n^{l+1} = (1 - \Delta t)q_n^l + \Delta t Q(c_n^l).$$

Notice that we have reversed the order of equations. First we calculate  $q_k^{l+1}$  using an explicit forward finite-difference formula. Then we find the value  $c_k^{l+1}$  as a root of a nonlinear equation (22).

## 5 Numerical experiments

In this section, we shall present results from numerical simulations, corresponding to parameter values shown in table 1, that led to difficulties in the current version of KWR's software. The numerical results are based on an implementation of the semi-implicit scheme (20) that we derived in the previous section. The numerical domain in non-dimensional units is defined by  $x \in [0, 1]$ ,  $t \in [0, 150000]$ . The latter corresponds to a simulation of more than one year in the physical time domain. The space-discretization step is chosen to be  $h = 0.1$  and the time-discretization step is  $\Delta t = 1$ . For all of the simulations we consider the following values of the model

parameters, proposed by KWR water:  $\gamma = 2.45 \times 10^{-12}$ ,  $\epsilon = 0.4$ ,  $\rho = 440000$  and  $\nu = 0.144$ .

We shall present results for two different compounds—natural organic matter (NOM) and a micropollutant, namely Furosemide. We believe that the difficulties in the numerical solution, if they exist, should be clearly visible even in the case of a single compound. Thus, we present results for this simple case. It can be further generalized by implementing IAST for multiple compounds.

**Example 1.** We choose parameter values  $K_f = 0.018$  and  $1/n = 0.9$ , corresponding to NOM. Results for  $c(t)$  and  $q(t)$  are depicted in Fig.4 and in Fig.5, respectively. The rightmost edge (i.e.,  $x = 1$ ) corresponds to the top of the filter, where the inlet boundary condition is imposed, and  $x = 0$  corresponds to the bottom.

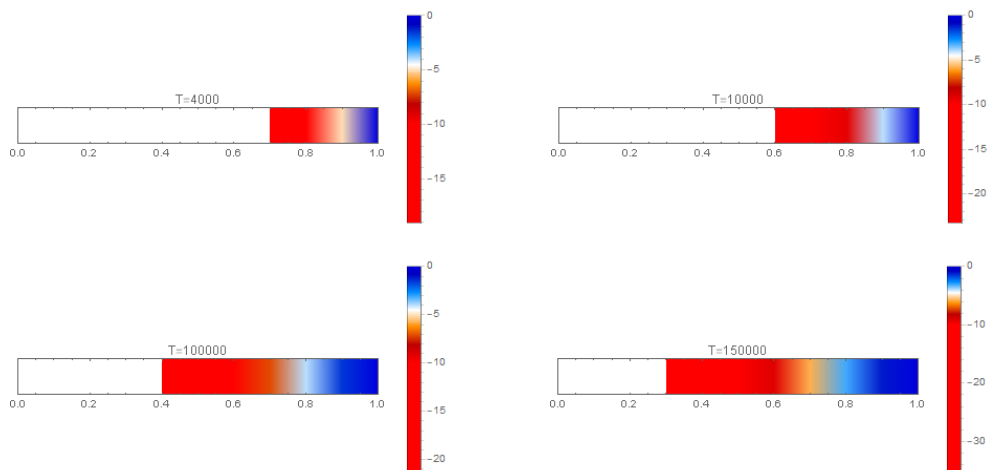


Figure 4: Results for the concentration  $c$  in log-scale, natural organic matter, for  $T = 4000$ ,  $T = 10000$ ,  $T = 100000$  and  $T = 150000$ .

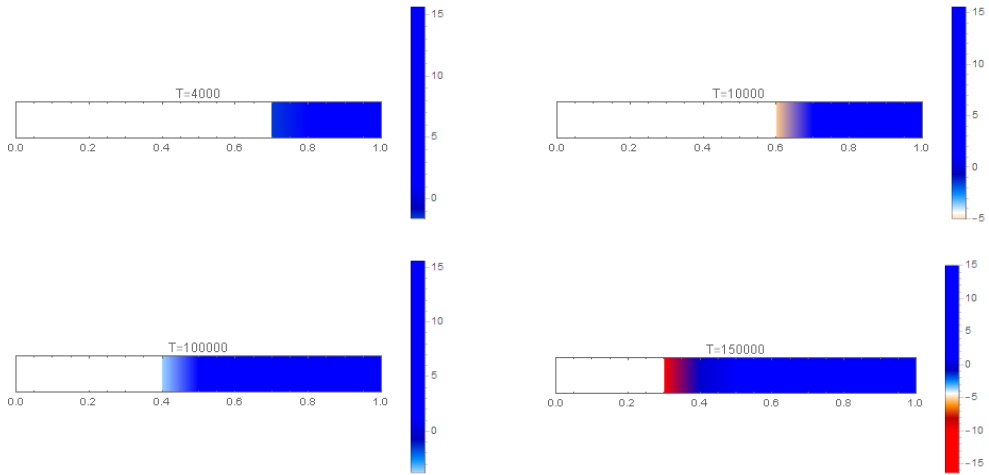


Figure 5: Results for the load  $q$  in log-scale, natural organic matter, for  $T = 4000$ ,  $T = 10000$ ,  $T = 100000$  and  $T = 150000$ .

As can be seen from the pictures, the qualitative behaviour of the numerical solution seems to be physically plausible, given the time the filter gets "exhausted", starting from the top and progressing to the bottom. Following this, the concentration of the contaminant in the water gets also gradually increased, until at the bottom the concentration gets equal to 1, thus, the filter is completely exhausted.

**Example 2.** In this second example, we use parameter values  $K_f = 0.34608$  and  $1/n = 0.0574$ , corresponding to the micropollutant Furosemide. The corresponding results are presented in Fig.6 and Fig.7.

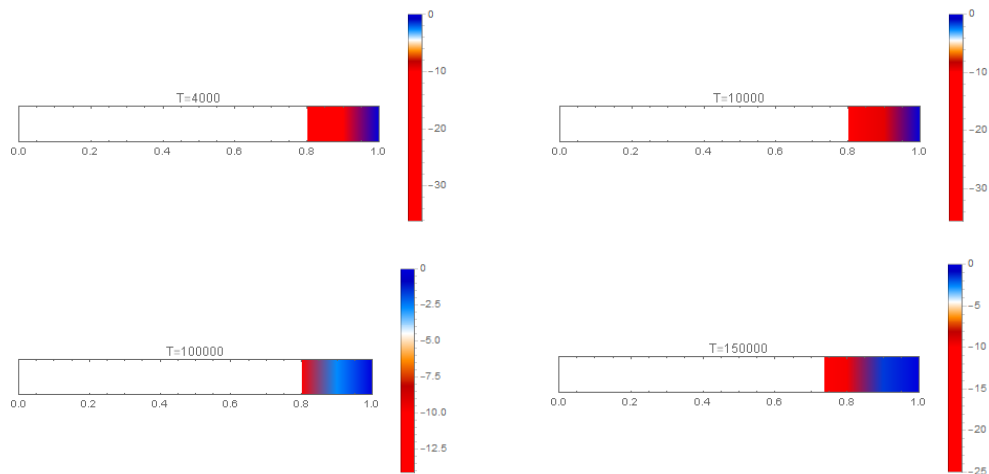


Figure 6: Results for the concentration  $c$  in log-scale, micropollutant, for  $T = 4000$ ,  $T = 10000$ ,  $T = 100000$  and  $T = 150000$ .

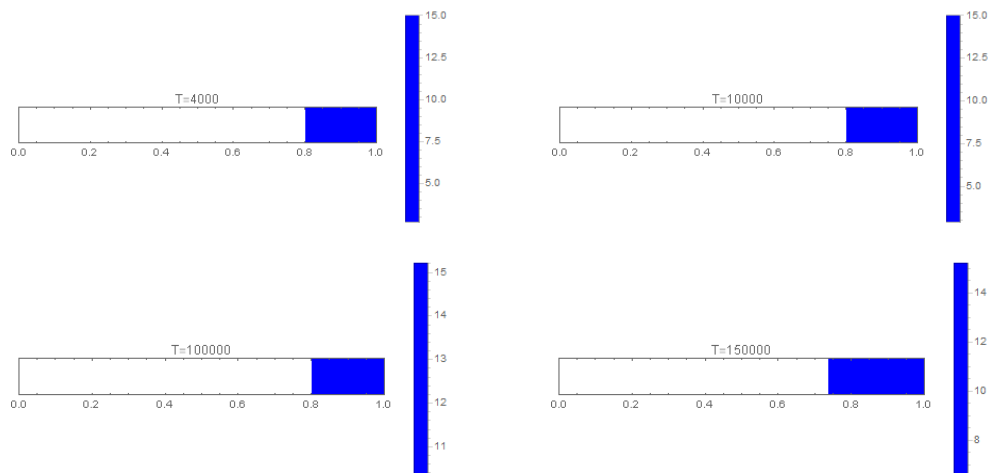


Figure 7: Results for the load  $q$  in log-scale, micropollutant, , for  $T = 4000$ ,  $T = 10000$ ,  $T = 100000$  and  $T = 150000$ .

As can be seen, for the micropollutant it takes more time for the filter to get exhausted, which can also be expected.

Further experiments were conducted with various model parameters, provided by KWR water, corresponding to compounds that KWR water's software was not able

to simulate. All the experiments ran successfully and showed similar qualitative behaviour. Thus, we omit them here in order not to make the presentation unnecessarily complicated.

Concerning computational times, when ran on a PC in Wolfram Mathematica, the simulations take about 15min. Of course, the computations are expected to be much quicker, when the algorithm is implemented in a compiled programming language.

## 6 Conclusion and recommendations

In the present work, we have considered a well-known mathematical model, describing the process of filtering water by carbon filters. We have pointed out numerical difficulties that the company KWR water was facing, when trying to solve the corresponding system of PDEs. Thus, we have conducted the following steps that seem to give very good results towards solving the problem:

- We have rewritten the mathematical model in dimensionless quantities and hence, reduced the number of parameters;
- We have constructed a semi-implicit finite-difference scheme that seems to be solving the numerical stability problems in the present algorithms. Furthermore, we believe that the correct way to attack this problem is by implementing such an semi-implicit scheme. Many built-in ODE solvers, especially those using adaptive time steps, do not seem to be appropriate for this problem.

Due to the lack of time, we have carried out experiments that include only one compound in water. We suggest that the next step should be to include multiple compounds, using IAST. The generalization should be relatively easy. Further numerical experiments and comparison to empirical observations are needed, in order to validate the applicability of the proposed approach.

## References

- J. Perrich. *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*. CRC Press, 1981.
- D. Vries, B. Wols, M. Korevaar, and E. Vonk. Aquapriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen. 2017.