Voorspellen van verwijdering van bestrijdingsmiddelen door actieve-koolfiltratie met behulp van adsorptie-isothermen

Samenvatting
Met behulp van adsorptie-isothermen is het mogelijk om een globale schatting te maken van de looptijden van actieve-koolfilters voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen uit water. Een voorwaarde is wel dat de adsorptie-isothermen onder voor de praktijk representatieve omstandigheden worden bepaald, omdat anders grote verschillen kunnen optreden tussen de theoretisch berekende looptijd en de looptijd in de praktijk. De belangrijkste oorzaken hiervoor zijn de aanwezigheid van Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) in het praktijkwater en kinetische aspecten. Eén en ander betekent ook dat de looptijden in praktijksituaties mogelijk verlengd kunnen worden door maatregelen te nemen om de storende invloed van NOM weg te nemen en door de negatieve invloed van de kinetische aspecten onder praktijkomstandigheden te verkleinen.
In dit artikel wordt ingegaan op genoemde aspecten die de verschillen tussen laboratorium- en praktijksituatie veroorzaken. Ook worden op basis hiervan suggesties aangedragen voor onderzoek naar mogelijkheden om de looptijden van praktijkfilters te verlengen.

Inleiding

Sinds 1 juli 1984 is in het Waterleidingbesluit een maximaal toelaatbare concentratie aan bestrijdingsmiddelen in drinkwater vastgelegd. Voor een individueel bestrijdingsmiddel is deze norm 0,1 μg/l, terwijl de som van de concentraties van verschillende bestrijdingsmiddelen in drinkwater de 0,5 μg/l niet mag overschrijden. Sindsdien is een groot aantal inventariserende studies naar het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in verschillende watertypen uitgevoerd.


R. HOPMAN
KIWA NV


M. A. MEERKERK
KIWA NV


J. C. KRUITHOF
KIWA NV

In KIWA-mededeling 113 [Hopman e.a., 1990a] wordt een overzicht gegeven van de verschillende onderzoeken. In oppervlaktewater, oevergrondwater en grondwater zijn met een hoge frequentie verschillende bestrijdingsmiddelen aangetoond in concentraties die boven de genoemde normen liggen. De mogelijkheid om in dergelijke situaties dit water te gebruiken voor de bereiding van drinkwater wordt bepaald door de toegepaste zuiveringstechnieken. De conventionele technieken (beluchting, coagulatie, zandfiltratie) zijn, met een enkele uitzondering, veelal niet in staat bestrijdingsmiddelen te verwijderen [Kruithof e.a., 1989].
Vooral voor (oever-)grondwaterbedrijven is een plotselinge ontdekking van het vóórkomen van één of meer bestrijdingsmiddelen, door de vaak weinig uitgebreide waterzuiveringssystemen een groot probleem. Zo leidde het aantonen van bentazon in oevergrondwater [Puijker e.a., 1988] tot de installatie van actieve-koolfilters bij verschillende oevergrondwaterbedrijven. Op grond van het gegeven dat er op dit moment maar voor een beperkt aantal, met name apolaire, bestrijdingsmiddelen een analysemethode op het μg/l-niveau beschikbaar is, mag verwacht worden dat in de (nabije) toekomst, met het beschikbaar komen van analysemethoden voor meer polaire verbindingen, nog meer bestrijdingsmiddelen aangetoond zullen worden in het (oever-)grondwater. Een recent voorbeeld hiervan is dikegulac. Na berichten uit Duitsland over het vóórkomen van deze verbinding in de Rijn, is in opdracht van de VEWIN door KIWA een onderzoek verricht naar het vóórkomen van dikegulac in oevergrondwater. Een onderdeel van dit onderzoek betrof de ontwikkeling van een analysemethode. Na beschikbaar komen van deze methode kon pas worden vastgesteld dat alle bronnen en het daaruit bereide drinkwater van de oevergrondwaterbedrijven verontreinigd waren met dikegulac.
Uit het onderzoek bleek ook dat het met de huidige zuiveringstechnieken (inclusief actieve-koolfiltratie en ozonisatie) niet mogelijk is om dikegulac uit het ruwe water te verwijderen [Hopman e.a., 1990b].
Om niet steeds ad hoc op een nieuwe situatie te moeten reageren is door de VEWIN, in aanvulling op het onderzoekprogramma, aan KIWA opdracht gegeven om onderzoek te doen naar de toepassingsmogelijkheden van drie technieken voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen. Het betreft adsorptieve, oxydatieve en membraantechnieken. Binnen het bestek van dit artikel wordt ingegaan op de mogelijkheden van adsorptieve technieken en vooral adsorptie aan actieve kool voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen uit water. In het verleden is door KIWA en de waterleidingbedrijven al veel onderzoek uitgevoerd naar het gebruik van actieve kool voor de verwijdering van onder andere reuk- en smaakstoffen [Kruithof en Van der Leer, 1982].
Voor de beoordeling van de economische en technische haalbaarheid van actieve-koolfiltratie voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen uit water wordt gebruik gemaakt van onderzoek op proefinstallatieschaal. Voorbeelden van proefinstallatie-onderzoek zijn: bromacil in Holten (WMO) [Van Paassen, 1991] en twee onderzoeken waarin door KIWA is geparticipeerd, 1,2-dichloorpropaan in Noord-Bargeres (WMD) en bentazon in Nieuw-Lekkerland (WZHO). Het grote voordeel van dit soort onderzoeken is het feit dat rechtstreeks antwoord wordt gegeven op een vraag over een bestaande situatie. Een nadeel is dat het veelal een lange tijd duurt voordat de gestelde vraag beantwoord kan worden. Een bijkomend nadeel kunnen de hoge kosten zijn die het onderzoek met zich meebrengt. Het is daarom noodzakelijk om gebruik te maken van alternatieve onderzoeksmethoden op laboratoriumschaal.

Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen adsorptie-isothermonderzoek en mini-

TABEL I – *Freundlich-constanten en adsorptiecapaciteiten bij een evenwichtsconcentratie van 1 μg/l voor een aantal bestrijdingsmiddelen in schoon water aan ROW 0,8 S.*

Bestrijdingsmiddel	Log K (mg/g)·(μg/l)$^{-n}$	n (–)	Quads (mg/g)
bentazon	1,67 ± 0,01	0,29 ± 0,01	47 ± 1
simazin	1,56 ± 0,04	0,44 ± 0,02	36 ± 1
dikegulac	1,1 ± 0,2	0,7 ± 0,2	12 ± 2
metolachloor	2,10 ± 0,02	0,29 ± 0,02	126 ± 1
dinoseb	1,76 ± 0,06	0,45 ± 0,07	58 ± 1
ETU	0,70 ± 0,02	0,22 ± 0,01	5 ± 1

kolomonderzoek. In het onderstaande wordt ingegaan op het adsorptie-isothermonderzoek en de voorspellende waarde van de resultaten voor het gebruik van actieve kool onder voor de drinkwaterbereiding gebruikelijke omstandigheden. In een volgend artikel zal ingegaan worden op het minikolomonderzoek, waarbij op basis van proeven met kleine kolommen en gemalen kool voorspellingen worden gedaan over de doorbraakcurves in praktijksituaties.

Adsorptie-isothermonderzoek

De vraag of een bepaald bestrijdingsmiddel goed of slecht adsorbeert aan actieve kool kan worden beantwoord door het opstellen van een zogenaamde adsorptie-isotherm. In de box hiernaast wordt ingegaan op de vraag wat een adsorptie-isotherm is en hoe deze wordt bepaald. In de literatuur zijn veel publikaties te vinden over adsorptie-isothermen voor actieve kool. Een zeer uitgebreid overzicht wordt gegeven in [Sontheimer e.a., 1988].

Adsorptie-isothermen van bestrijdingsmiddelen in schoon water

Voor een aantal bestrijdingsmiddelen zijn experimenten uitgevoerd voor de bepaling van de adsorptie-isothermen in schoon water. Onder schoon water wordt verstaan gedestilleerd en gedemineraliseerd water. De resultaten voor de bestrijdingsmiddelen bentazon, dikegulac, dinoseb, metolachloor en simazin en het afbraakprodukt van een aantal dithiocarbamaten, ETU, zijn weergegeven in afb. 4.
Alle experimenten zijn uitgevoerd met Norit ROW 0,8 S kool.

Uit deze afbeelding blijkt dat de adsorptiecapaciteit (*Qads*) sterk kan verschillen. Metolachloor en dinoseb worden door actieve kool veel beter geadsorbeerd dan bijvoorbeeld dikegulac en ETU. In tabel I zijn de waarden voor de Freundlich-constanten K en n weergegeven.
In tabel I is ook op basis van de adsorptie-isothermen berekend wat de adsorptiecapaciteit is voor de verschillende bestrijdingsmiddelen bij een evenwichtsconcentratie van 1 μg/l.

Uit tabel I blijkt dat de adsorptiecapaciteit van actieve kool bij een concentratie van 1 μg/l in schoon water afneemt in de volgorde: metolachloor > dinoseb > bentazon >simazin > dikegulac > ETU.

Theoretische adsorptiecapaciteit versus adsorptiecapaciteit in de praktijk

Op basis van de adsorptie-isothermen kan met behulp van een aantal aannames de

Theorie

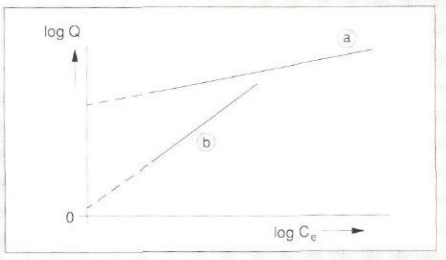
Wanneer aan een bepaald volume (V) water dat is verontreinigd met een bestrijdingsmiddel (concentratie $C = C_o$) een bepaalde hoeveelheid (m) actieve kool wordt toegevoegd zal door adsorptie van het bestrijdingsmiddel aan de actieve kool de concentratie in de waterfase afnemen.
De geadsorbeerde hoeveelheid bestrijdingsmiddel per gram kool (q) zal tegelijkertijd toenemen. Na een bepaalde tijd ontstaat een evenwicht tussen de aan de kool geadsorbeerde hoeveelheid bestrijdingsmiddel per gram kool ($q = Q$) en de concentratie in de waterfase ($C = Ce$).
De geadsorbeerde hoeveelheid bij evenwicht wordt de adsorptiecapaciteit of de belading genoemd. De relatie tussen Q en Ce (bij constante temperatuur) wordt een adsorptie-isotherm genoemd en kan op verschillende manieren worden beschreven. Een veel gebruikte beschrijving is de empirische vergelijking van Freundlich:

$$Q = K \cdot Ce^n \quad (1)$$

waarin K en n Freundlich-constanten en Q en Ce in respectievelijk mg/g kool en μg/l.
Wanneer vergelijking (1) in logarimische vorm wordt omgezet ontstaat een lineair verband:

$$\log Q = \log K + n \cdot \log Ce \quad (2)$$

In afb. 1 is de algemene beschrijving van de Freundlich-isotherm in logaritmische vorm weergegeven. De helling van de lijn geeft de waarde voor n weer. Een lage waarde voor n (0,01-0,25; zie lijn a) betekent dat de adsorptiecapaciteit van de actieve kool niet sterk afhangt van de concentratie in de waterfase. De afsnede van de Y-as (= log K) geeft de adsorptiecapaciteit bij een evenwichtsconcentratie van 1 μg/l. Hoe hoger de adsorptie-isotherm ligt (lijn a), hoe hoger de adsorptiecapaciteit van actieve kool voor het desbetreffende bestrijdingsmiddel.



Afb. 1 - Adsorptie-isotherm volgens Freundlich in logaritmische vorm.



Afb. 2 - Opstelling met magnetische roerder voor de bepaling van adsorptie-isothermen.



Afb. 3 - Roteerapparaat voor de bepaling van adsorptie-isothermen.

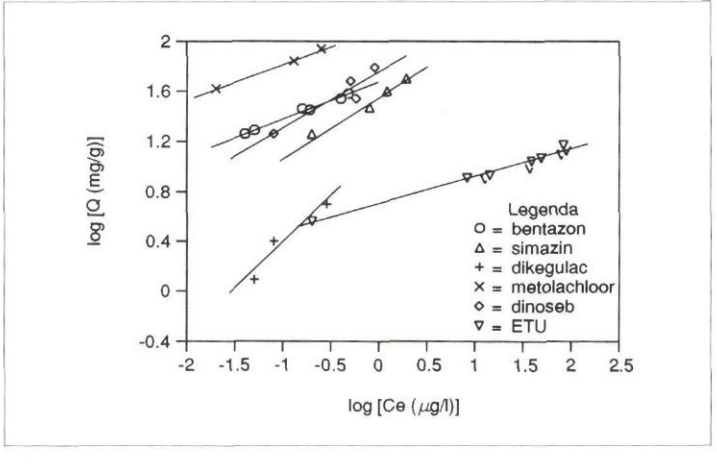
Bepaling van adsorptie-isothermen

Aan een bepaalde hoeveelheid water (schoon water of praktijkwater) wordt een bekende hoeveelheid van een bestrijdingsmiddel toegevoegd. Vervolgens wordt deze oplossing overgebracht in verschillende flessen, waarna per fles verschillende hoeveelheden kool worden toegevoegd. De kool is van te voren achtereenvolgens gemalen, gezeefd (diameter < 53 μm), gedroogd, gewogen en 'uitgekookt'. De kool wordt tijdens het experiment in suspensie gehouden door magnetische roering (zie afb. 2) of door rotatie (zie afb. 3).

Na twee weken worden de suspensies gefiltreerd en wordt de waterfase geanalyseerd op het te onderzoeken bestrijdingsmiddel. De geadsorbeerde hoeveelheid Q volgt dan uit:

$$Q = (C_o - Ce) \cdot V/m \quad (3)$$

Doordat per fles de waarde van m en dus ook van Ce en Q verschilt worden op deze wijze verschillende punten van de adsorptie-isotherm, zoals weergegeven in afb. 1 verkregen.



Afb. 4 - Adsorptie-isothermen voor een aantal bestrijdingsmiddelen in schoon water.

theoretische looptijd van een koolfilter in een praktijksituatie worden berekend. Uitgegaan wordt van een totaal filtervolume van 260 kubieke meter (ongeveer 86.000 kilogram kool) en een debiet van 7.000.000 kubieke meter per jaar (schijnbare contacttijd twintig minuten) voor de verwijdering van bentazon. De influentconcentratie is 1 μg/l en de maximale effluentconcentratie is 0,1 μg/l. Dit houdt in dat een theoretische belading bij volledige verzadiging van de kolom van 47 mg/g (zie tabel I) mogelijk is.

Voor de looptijd (T) van het filter geldt:
$T = (K \cdot Q)/(V \cdot C)$
waarin:
K: hoeveelheid kool per filter in kg;
C: concentratie influent in g/m^3;
Q: adsorptiecapaciteit van de kool in mg/g bij C = 1 μg/l;
V: debiet in m^3/jaar;
Dit betekent voor de theoretische looptijd T voor bentazon:
T(bentazon) = 580 jaar!

Gezien het feit dat voor de verwijdering van bentazon in praktijk veelal looptijden van circa een half tot één jaar worden gerealiseerd blijkt dat de adsorptiecapaciteit in de praktijk maar voor een klein deel wordt benut. Voor dikegulac en ETU kunnen op dezelfde wijze theoretische looptijden berekend worden van respectievelijk 185 en 60 jaar. Enerzijds is het van belang om na te gaan welke oorzaken ten grondslag liggen aan deze verschillen. Anderzijds is het belangrijk om na te gaan wat in de praktijk gedaan kan worden om een grotere fractie van de theoretische adsorptiecapaciteit te benutten. Op beide aspecten wordt in het onderstaande verder ingegaan.

Oorzaken voor de verschillende looptijden gebaseerd op theoretische adsorptiecapaciteit en adsorptiecapaciteit in de praktijk

Concurrentie van Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM)

In praktijkwater zijn naast het bestrijdingsmiddel ook andere verbindingen in het water aanwezig. Het gaat hierbij veelal om Natuurlijk Organisch Materiaal, afgekort als NOM, zoals humuszuren. Deze verbindingen zullen, bij gelijktijdig contact met actieve kool, adsorptieplaatsen innemen, zodat de adsorptiecapaciteit voor het bestrijdingsmiddel af zal nemen. Bovendien zijn humuszuren in staat om poriën af te sluiten zodat de adsorptieplaatsen op het interne oppervlak in deze poriën niet meer beschikbaar zijn voor het bestrijdingsmiddel. In afb. 5 is dit effect geïllustreerd voor bentazon, metolachloor en ETU. Het in deze experimenten gebruikte water is afkomstig van pompstation Rodenhuis te Bergambacht (DOC = 1,2 mg/l).

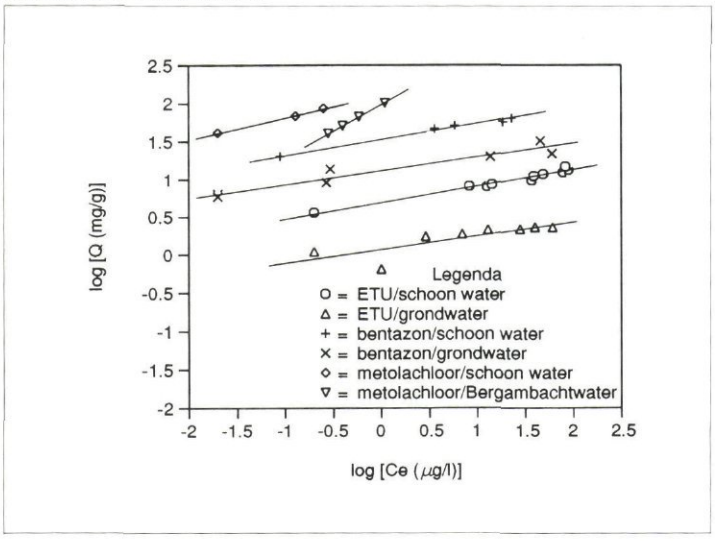
Uit afb. 5 blijkt dat bij een concentratie van 1 μg/l de afname van de adsorptiecapaciteit voor bentazon, metolachloor en ETU door de aanwezigheid van NOM respectievelijk 25%, 70% en 70% bedraagt. De theoretische looptijden, zoals op bovenbeschreven wijze berekend, zijn voor ETU en bentazon door de aanwezigheid van NOM afgenomen van respectievelijk 60 naar 17 jaar en van 580 naar 160 jaar.

Invloed van voorbelading door NOM

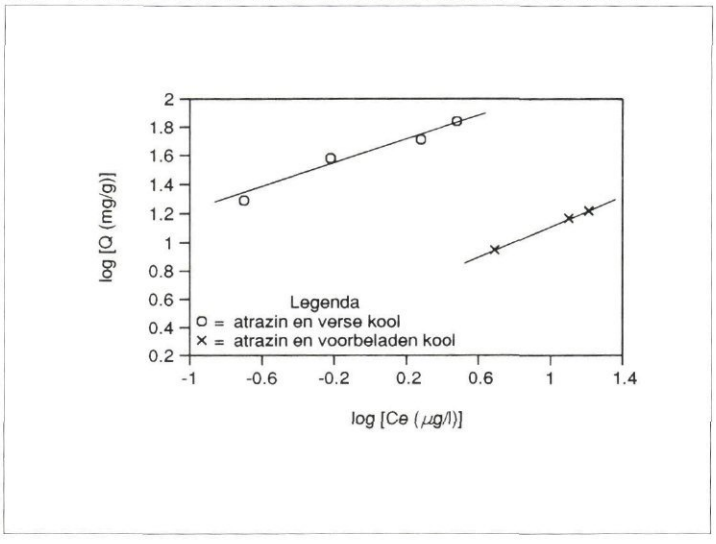
In verschillende recente publikaties [Wilmanski and Van Breemen, 1990; Summers *et al.*, 1989; Speth and Miltner, 1989; Baldauf, 1986] over verwijdering van organische microverontreinigingen wordt melding gemaakt van een ander fenomeen dat de adsorptiecapaciteit verlaagt. Het betreft de zogenaamde voorbelading van de actieve kool door NOM, voordat de organische microverontreiniging c.q. bestrijdingsmiddel ter plaatse is voor adsorptie. Deze voorbelading is een gevolg van een verschil in adsorptiesnelheid tussen NOM-moleculen en bestrijdingsmiddelmoleculen, die direct samenhangt met een verschil in molecuulgrootte. NOM-moleculen zijn relatief groot (lage diffusiecoëfficiënten), waardoor zij zich relatief langzaam naar de adsorptieplaatsen bewegen. Het gevolg is dat er een relatief snel transport van het NOM-front door de kolom plaatsvindt. De moleculen van het bestrijdingsmiddel zijn kleiner en adsorberen dus sneller, waardoor het betreffende front zich langzamer door de kolom verplaatst. Het gevolg hiervan is dat verderop in de kolom adsorptieplaatsen zijn bezet en tevens poriën zijn afgesloten door NOM voordat het front van het bestrijdingsmiddel daar arriveert. De adsorptiecapaciteit voor het bestrijdingsmiddel neemt hierdoor dus af met de afgelegde afstand in de kolom.

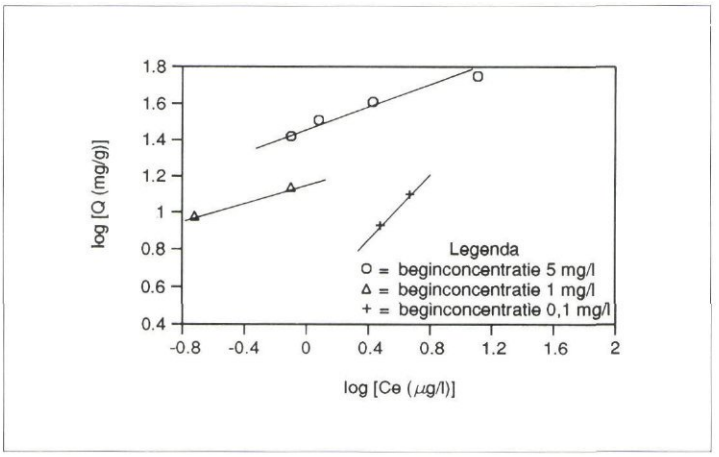
In afb. 6 is het resultaat weergegeven van de invloed van voorbelading van actieve kool op de ligging van de adsorptie-isotherm voor atrazin. In deze afbeelding zijn de adsorptie-isothermen weergegeven voor respectievelijk atrazin en schoon water met onbeladen kool (ROW 0,8 S) en atrazin in Bergambachtwater met voorbeladen kool. Het betreft actieve kool, die is voorbeladen met praktijkwater van pompstation Nieuw-Lekkerland, met een DOC-gehalte van 2,2 mg/l.

Afb. 5 - Effect van de aanwezigheid van NOM op de adsorptiecapaciteit voor bentazon, metolachloor en ETU.

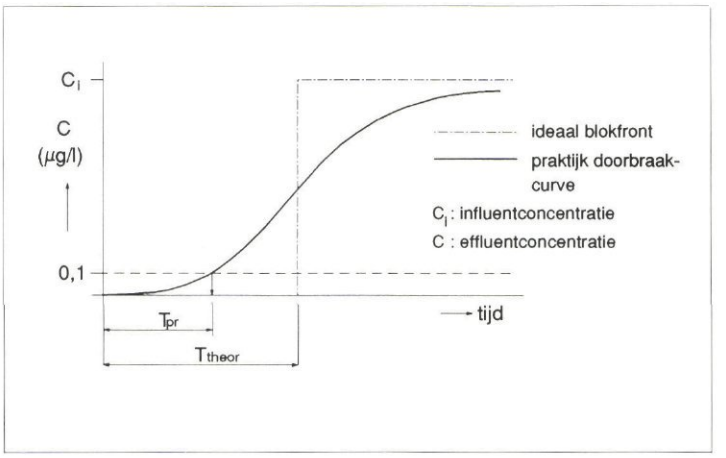


Afb. 6 - Adsorptie-isothermen voor atrazin aan onbeladen en voorbeladen kool.

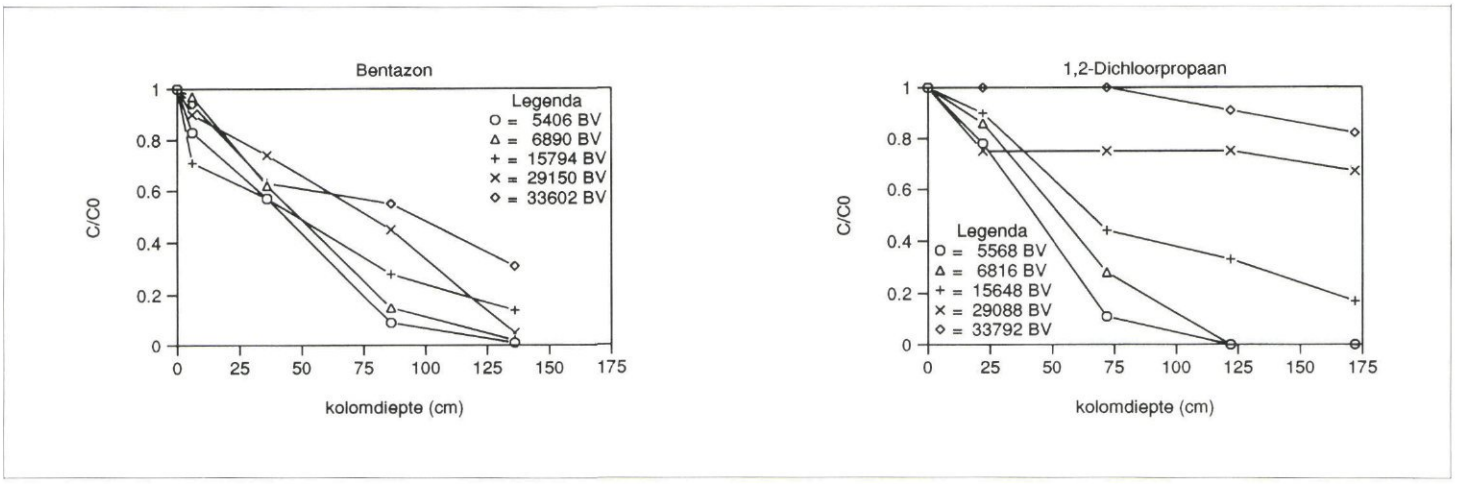




Afb. 7 - Invloed van de beginconcentratie op de ligging van de adsorptie-isotherm.



Afb. 8 - Vergelijking doorbraakcurve volgens ideaal blokfront met doorbraakcurve in praktijk door diffusie en dispersie.



Afb. 9 - Concentratieprofielen voor bentazon en 1,2-dichloorpropaan.

Uit afb. 6 blijkt dat de adsorptiecapaciteit voor atrazin van beladen kool duidelijk lager is dan van onbeladen kool.
De afname bedraagt bij een concentratie van 1 µg/l circa 90%. Door voorbelading neemt de theoretische looptijd voor de verwijdering van atrazin af van 530 tot 49 jaar.

Verhouding concentraties NOM/bestrijdingsmiddel

Het uitvoeren van een adsorptie-isotherm experiment met praktijkwater en voorbeladen kool benadert de praktijksituatie beter dan een experiment met schoon water en onbeladen kool. Maar er is een ander aspect dat resulteert in een te hoge schatting van de adsorptiecapaciteit op basis van de adsorptie-isothermen.
In praktijkwater is de concentratie van de bestrijdingsmiddelen circa 0,1 tot 10 µg/l, terwijl de NOM concentratie varieert van 1 tot 10 mg/l. Dit betekent dat de verhouding concentratie NOM/concentratie bestrijdingsmiddelen (NOM/BM-factor) varieert van 100 tot 100.000. Bij de adsorptie-isotherm experimenten variëren de beginconcentraties voor bestrijdingsmiddelen van circa 100 µg/l tot circa 5.000 µg/l, zodat de NOM/BM-factor varieert van 0,2 tot 100. Globaal is de NOM/BM-factor in praktijksituaties dus circa duizend maal groter dan bij de adsorptie-isotherm bepaling. Hierdoor speelt in de praktijk concurrentie (en ook voorbelading) een veel grotere rol dan bij de adsorptie-isotherm bepaling, met als gevolg dat in de praktijk kortere looptijden worden gerealiseerd dan op basis van de adsorptie-isotherm is te verwachten. Eén en ander wordt bevestigd door de resultaten van adsorptie-isotherm bepalingen voor bentazon en praktijkwater waarbij de beginconcentratie en dus de NOM/BM-factor varieert.
Uit afb. 7 blijkt dat met een toenemende beginconcentratie bentazon (afnemende NOM/BM-factor en concurrentie) de adsorptiecapaciteit toeneemt.

Voor de juiste vergelijking zou de verhouding in een adsorptie-isotherm experiment vergelijkbaar moeten zijn met de verhouding in de praktijksituatie. In de literatuur worden alleen de Freundlich-constanten van een adsorptie-isotherm vermeld. Uit het bovenstaande blijkt dat voor een eenduidige karakterisering van de adsorptiecapaciteit ook de beginconcentratie en de NOM/BM-factor vermeld moeten worden.

Kinetische aspecten

Uit het bovenstaande blijkt dat door verschillende oorzaken de adsorptiecapaciteit in laboratoriumexperimenten veel hoger is dan in de praktijk kan worden gerealiseerd. In het geval dat het adsorptie-experiment op de meest representatieve wijze wordt uitgevoerd is de looptijd van een koolfilter in principe te berekenen. In de meest eenvoudige benadering wordt er dan vanuit gegaan dat het bestrijdingsmiddelfront als een 'blok' door het filter loopt, waarbij de actieve kool in de gehele kolom optimaal (tot verzadiging) wordt gebruikt. In de werkelijkheid zal door dispersie en diffusie een spreiding van het front in de kolom optreden, zodat in het effluent al een overschrijding van de norm optreedt

terwijl de actieve kool in de kolom nog niet volledig beladen is. Hierdoor is de looptijd in praktijksituaties (T_{pr}) korter dan de theoretisch berekende looptijd (T_{theor}). Eén en ander is weergegeven in afb. 8.

De verkorting van de looptijd door dispersie en diffusie is dan $(T_{theor} - T_{pr}/T_{theor}) * 100\%$. Voor een kwantitatieve beschrijving van de invloed van de kinetische aspecten op de doorbraakcurven wordt verwezen naar [Van Lier, 1989; Sontheimer e.a., 1988]. De mate waarin de looptijd wordt verlaagd, wordt onder andere bepaald door de molecuulgrootte van de bestrijdingsmiddelen. Grotere moleculen hebben een grotere spreiding tot gevolg, waardoor kortere looptijden worden gerealiseerd dan voor kleinere moleculen met een overigens vergelijkbaar adsorptiegedrag. Op grond van deze overweging is mogelijk een verklaring te geven voor het feit dat bij de verwijdering van bentazon en de verwijdering van 1,2-dichloorpropaan (DCP) ongeveer dezelfde looptijden worden bereikt, terwijl de adsorptiecapaciteit voor DCP een factor 200(!) lager is. In afb. 9 zijn de concentratieprofielen voor bentazon en DCP op verschillende plaatsen in de koolkolom als functie van het aantal doorstroomde bedvolumina weergegeven. Het betreft resultaten van KIWA-onderzoek naar de verwijdering van 1,2-dichloorpropaan te Noord-Bargeres (in samenwerking met WMO) en bentazon te Nieuw-Lekkerland (in samenwerking met WZHO). Hierbij wordt er vanuit gegaan dat de 'watermatrices' van de beide lokaties niet zodanig verschillen dat hierdoor grote verschillen in adsorptiecapaciteit kunnen optreden.
Uit afb. 9 blijkt dat na circa 6.800 bedvolumina zowel in de 'bentazonkolom' als in de 'DCP-kolom' (op 138 cm kolomdiepte) nog geen doorslag is opgetreden, terwijl na 15.000 bedvolumina voor beide kolommen de concentratie boven de 0,1 is uitgekomen ($C_o = 0{,}5\ \mu g/l$).
Wanneer vervolgens de profielen bij respectievelijk 29.000 en 33.000 BV worden bekeken blijkt dat de concentratie in de 'bentazonkolom' veel minder snel toeneemt dan in de 'DCP-kolom', samenhangend met een grotere adsorptiecapaciteit in de kolom voor bentazon. Het begin van de DCP-kolom is dan al volledig verzadigd, terwijl in het eerste deel van de 'bentazonkolom' nog steeds adsorptie plaatsvindt. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de actieve kool in een kolom voor de verwijdering van een groot molecuul als bentazon veel minder optimaal wordt gebruikt dan de actieve kool in een kolom voor de verwijdering van een kleiner molecuul als 1,2-dichloorpropaan. De looptijden van koolfilters voor de verwijdering van relatief grote moleculen als bentazon kunnen mogelijk verlengd worden door lagere lineaire snelheden toe te passen, waardoor het front minder wordt uitgerekt en de actieve kool derhalve optimaler wordt gebruikt.

Mogelijke consequenties voor de praktijk

Uit het bovenstaande is gebleken dat de relatief korte looptijden in praktijksituaties veroorzaakt worden door enerzijds de aanwezigheid van NOM en anderzijds een gevolg zijn van kinetische aspecten.
Bij het onderzoek naar de toepassing van actieve-koolfiltratie in de praktijk moet dan ook aan beide aspecten aandacht worden besteed. Ten eerste is het van belang de concentratie van NOM te verlagen voordat het water het koolfilter ingaat.
Hierbij valt te denken aan coagulatie, ozonisatie en/of filtratie in het zuiveringssysteem voorafgaand aan de actieve-koolfiltratie. Daarnaast verdient het aanbeveling om te onderzoeken hoe de voorbelading met NOM voorkomen of verminderd kan worden.

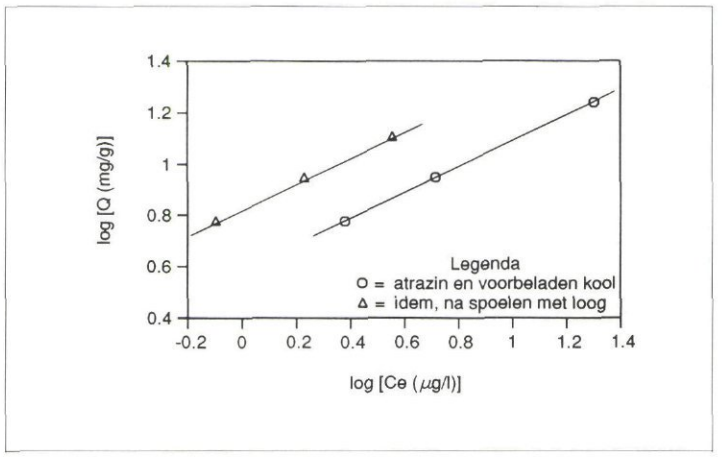
Ook in de procesvoering van de actieve-koolfiltratie kunnen maatregelen worden genomen om voorbelading te beperken, waardoor de adsorptiecapaciteit van de actieve kool beter wordt benut. In een publikatie van Munz e.a. [1990] wordt ingegaan op de toepassingsmogelijkheden van het zogenaamde 'Layered Upflow Carbon Adsorption' (LUCA)-systeem voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. Volgens dit systeem wordt een (conventioneel) koolfilter in feite opgedeeld in een aantal deelfilters. Het te reinigen water wordt door deelfilter 1 geleid totdat de concentratie van de te verwijderen verbinding in het effluent een bepaalde grenswaarde overschrijdt. Vervolgens wordt deelfilter 2 achter deelfilter 1 geschakeld. De actieve kool in deelfilter 2 is op dat moment nog niet voorbeladen met NOM, in tegenstelling tot een conventionele opstelling waarin dezelfde kool al enige tijd voorbeladen zou zijn. Dit houdt in dat de adsorptiecapaciteit van deze kool voor de specifieke microverontreiniging groter is dan in een conventionele opzet. Op deze wijze worden de verschillende deelfilters achtereenvolgens ingeschakeld.
In genoemde publikatie wordt voor de verwijdering van trichlooretheen (influentconcentratie 15 $\mu g/l$) bij toepassing van LUCA een verlenging van de looptijd met 50% vermeld. Of dit systeem ook voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen nuttig is moet onderzocht worden. Hierbij moeten natuurlijk ook de nadelen van het systeem (bijvoorbeeld de aanwezigheid van kleine kooldeeltjes, die mogelijk uit kunnen spoelen) onderzocht worden.

Een andere mogelijkheid om de adsorptiecapaciteit van de actieve kool te verhogen en daarmee de looptijden te verlengen is om tijdens de procesvoering de op de actieve kool geadsorbeerde NOM geforceerd te desorberen.
Resultaten van een onderzoek door DWL Rotterdam gaven een indicatie dat door spoelen met loog mogelijk NOM vrijgemaakt kan worden van de actieve kool [Koopman, 1985; Nobel, 1990]. Om na te gaan of spoelen met loog inderdaad een mogelijkheid is om NOM te verwijderen zijn oriënterende experimenten uitgevoerd met de actieve kool uit Nieuw-Lekkerland. Er zijn twee adsorptie-isothermen bepaald voor atrazin in praktijkwater en de voorbeladen kool. In het ene experiment is de voorbeladen kool eerst gespoeld met een loogoplossing alvorens een adsorptie-isotherm is bepaald, terwijl in het andere experiment direct een adsorptie-isotherm is bepaald. De resultaten zijn weergegeven in afb. 10.
Uit de resultaten blijkt duidelijk dat spoelen met loog een verhoogde adsorptiecapaciteit (45% bij een concentratie van 1 $\mu g/l$) voor atrazin tot gevolg heeft. Deze resultaten geven voldoende aanleiding om meer onderzoek uit te voeren naar dit fenomeen.

Voor de kinetische aspecten kan een lagere lineaire snelheid mogelijk een hoger economisch rendement opleveren. Een lagere lineaire snelheid levert een smaller adsorptiefront en dus een betere benutting van de adsorptiecapaciteit op. Ook kan in sommige situaties een verlenging van het adsorptiebed een verhoging van het rendement opleveren. Bij een adsorptiefrontbreedte van bijvoorbeeld één meter zal de looptijd van een koolfilter bij verlenging van de kolomlengte van twee naar drie meter met een factor 2 toenemen. Voor relatief grote moleculen met een breed adsorptiefront is onderzoek naar deze beide mogelijkheden aan te bevelen.

Conclusies

Het opstellen van adsorptie-isothermen is een methode om een eerste indruk te verkrijgen van de mogelijkheden van



Afb. 10 - Invloed van spoelen met loog op de adsorptiecapaciteit voor atrazin.

actieve-koolfiltratie voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen.
Op grond van de adsorptie-isothermen met schoon water worden (ook voor meer polaire bestrijdingsmiddelen) filterlooptijden berekend van honderden jaren. Door de aanwezigheid in praktijkwater van Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM), zoals humuszuren, en onder invloed van kinetische aspecten zijn de looptijden bij toepassing in de praktijk veel korter. Enerzijds betekent dit dat nagegaan moet worden hoe de bepaling van adsorptie-isothermen aan te passen is om de resultaten te kunnen gebruiken voor kwantitatieve uitspraken voor de verwijdering in praktijksituaties.
Hiertoe moeten adsorptie-isothermen bepaald worden met voorbeladen kool in praktijkwater, waarbij ook een oplossing gevonden moet worden voor de invloed van de verschillen tussen de concentratieverhouding NOM en bestrijdingsmiddel bij adsorptie-isothermexperimenten en in de praktijk.
Anderzijds is het van belang om in de praktijksituaties de storende rol van NOM en de invloed van de kinetische aspecten zo veel mogelijk te beperken, om langere looptijden te realiseren. Door de aanwezigheid van NOM moet aandacht besteed worden aan:
- verwijdering van NOM voordat het water het koolfilter ingaat, bijvoorbeeld door coagulatie, oxydatie en/of filtratie;
- verkleining van het effect van de voorbelading, bijvoorbeeld door toepassing van het 'Layered Upflow Carbon Adsorption'-principe;
- verwijdering van NOM van de actieve kool tijdens het proces door tussentijds spoelen met loog.

Het verminderen van de storende werking van de aanwezigheid van NOM kan vooral voor de verwijdering van meer polaire bestrijdingsmiddelen een sterke verhoging van het rendement opleveren.

Voor de vermindering van de negatieve invloed van de kinetische aspecten op de looptijden kan worden gedacht aan een verlaging van de lineaire snelheid in de kolom of een verlenging van de adsorptiekolom. Met deze maatregelen kan, met name voor 'grote' bestrijdingsmiddelen, mogelijk een verbetering van het economisch rendement van de actievekoolfiltratie worden gerealiseerd.
Hierbij moeten kosten, gemoeid met uitbreiding van de installatie, afgewogen worden tegen baten door een looptijdverlenging en een verminderde regeneratiefrequentie.
Eén en ander zal zowel op laboratoriumschaal als in de praktijk getest moeten worden. In een volgend artikel over de toepassingsmogelijkheden van minikolomonderzoek voor de voorspelling van adsorptiegedrag in de praktijk zal hierop verder worden ingegaan.

Verantwoording
Het in dit artikel beschreven onderzoek maakt deel uit van een opdracht van de VEWIN aan KIWA. Deze opdracht is een aanvulling op het onderzoekprogramma en heeft als doelstelling het vaststellen van de economische en technische haalbaarheid van onder andere adsorptieve processen voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen uit water.
De werkzaamheden binnen het project worden begeleid door de werkgroep 'Verwijdering Bestrijdingsmiddelen'.

Literatuur

Baldauf, G. (1986). *Einfluss natürlicher oganischen Wasserinhaltstoffe auf die Adsorption von Spurenstoffen in Aktivkohlefiltern.* Vom Wasser, 67. BAND, 1986.
Hopman, R., Beek, C. G. E. M. van, Janssen, H. M. J. en Puijker, L. M. (1990a). *Bestrijdingsmiddelen en drinkwatervoorziening in Nederland.* KIWA mededeling nr. 113, Nieuwegein.
Hopman, R., Noij, Th. H. M. en Kruithof, J. C. (1990b). *Dikegulac in Nederlands oevergrondwater.* H_2O (23), nr. 18, augustus 1990, p. 482-486.
Koopman, M. (1985). *Op verschillende manieren behandelen van actieve kool in koolfilters met natronloog-oplossing.* DWL Rotterdam, SBD 85-30, oktober 1985.
Kruithof, J. C. en Leer, R. C. van der (1982). *Stand van zaken bij de toepassing van actieve kool voor de drinkwaterbereiding in Nederland.* KIWA mededeling nr. 64, Nieuwegein.
Kruithof, J. C., Puijker, L. M. en Janssen, H. M. J. (1989). *Aanwezigheid en verwijdering van bestrijdingsmiddelen.* H_2O (22), nr. 17, augustus 1989, p. 526-532.
Lier, W. C. van (1989). *Mass transfer to activated carbon in aqueous solutions.* Dissertatie. Delft.
Nobel, P. J. (1990). *Persoonlijke mededeling.*
Paassen, J. A. M. van (1991). *Verwijdering van bromacil door actieve kool.* PATO cursus. Delft. Maart 1991.
Puijker, L. M., Janssen, H. M. J. en Vogelaar, A. J. (1988). *Onderzoek naar het bestrijdingsmiddel bentazon in grond- en oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater.* SWO-88.232. KIWA, Nieuwegein.
Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S. (1988). *Activated Carbon for Water Treatment.* DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe.
Speth, T. F. and Miltner, R. J. (1989). *Effect of preloading on the scale-up of GAC microcolumns.* J. AWWA. April 1989. p. 141-148.
Summers, R. S., Haist, B., Koehler, J., Rits, J., Zimmer, G. and Sontheimer, H. (1989). *The influence of background organic matter on GAC adsorption.* J. AWWA. May 1989. p. 66-74.
Wilmanski, K. and Breemen, A. N. van (1990). *Competitive adsorption of trichloroethylene and humic substances from groundwater on activated carbon.* Water Research, Vol. 24, No. 6, p. 773-779.

• • •

Verslag symposium 'Normstelling bodemkwaliteit; 5 jaar later'

De Technische Commissie Bodembescherming (TCB) heeft onlangs het verslag gepubliceerd van het symposium 'Normstelling bodemkwaliteit – 5 jaar later'. Het symposium was georganiseerd in samenwerking met de Vereniging voor Milieuwetenschappen (VVM) en werd gehouden op 28 februari 1991.
Het technisch-wetenschappelijke deel van het symposium bood een overzicht van de recente ontwikkelingen op het gebied van de normstelling. Het toepassingsgerichte deel bood aan vertegenwoordigers de mogelijkheid hun visie te geven op de huidige stand van zaken rond de bodemnormstelling.
Het symposiumverslag bevat schriftelijke bijdragen van de sprekers.
Het verslag is te bestellen bij de TCB, Postbus 450, 2260 MB Leidschendam, telefoon 070 - 317 46 98.