

BTO 2018.021 | Februari 2018

## **BTO** rapport

Nanodeeltjes in de  
drinkwaterzuivering -  
Meetcampagne,  
coagulatie-flocculatie en  
filtratie met actief-kool  
en zand



# BTO

## Nanodeeltjes in de drinkwaterzuivering - Meetcampagne, coagulatie-flocculatie en filtratie met actief-kool en zand

BTO 2018.021 | Februari 2018

### Opdrachtnummer

400554/028

### Projectmanager

Erwin Beerendonk

### Opdrachtgever

BTO - Thematisch onderzoek - Drinkwatertechnologie  
van de toekomst

### Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

### Auteur(s)

Cheryl Bertelkamp, Patrick Bäuerlein, Wolter Siegers

### Begeleidingsgroep

Ron Jong (Vitens), Rene van der Aa (Waternet), Bernadette Lohman (PWN)

### Verzonden aan

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

Jaar van publicatie  
2018

#### Meer informatie

Cheryl Bertelkamp  
T 0627249911  
E [cheryl.bertelkamp@kwrwater.nl](mailto:cheryl.bertelkamp@kwrwater.nl)

#### Keywords

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](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)



Watercycle  
Research  
Institute

BTO | Februari 2018 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

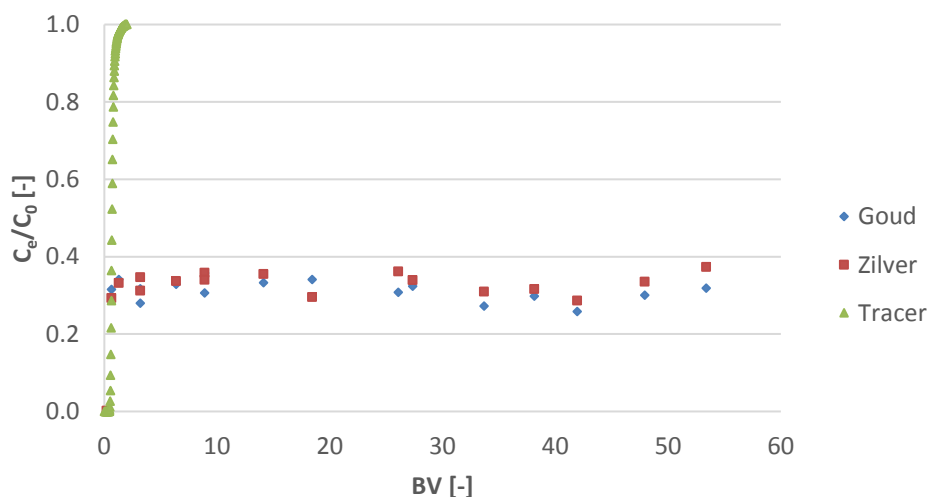
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

# BTO Managementsamenvatting

## Aanwezigheid van en verwijderingsmethoden voor nanodeeltjes zilver en goud onderzocht

**Auteur(s)** dr.ir.Cheryl Bertelkamp, dr.ir.Patrick Bäuerlein, Wolter Siegers

Coagulatie-flocculatie-sedimentatie en filtratie met zandfilters of actieve kool dragen bij aan de verwijdering van nanodeeltjes zilver en goud (nAg en nAu). Onder de onderzochte omstandigheden zorgt het vooraf verwijderen van natuurlijk organisch materiaal (NOM) voor een betere verwijdering van nAu tijdens coagulatie-flocculatie-sedimentatie, terwijl vooraf calcium en magnesium verwijderen juist voor een slechtere verwijdering van dit nanodeeltje zorgt. Kolomproeven met zand en actief kool laten zien dat beide in staat zijn nAg en nAu te verwijderen, maar dat de mechanismen daarvoor verschillend zijn. Voor zandfiltratie dragen zowel de watermatrix als de biomassa op het filtermedium bij aan de verwijdering. Bij actief kool lijken de watermatrix en de biomassa op het filtermateriaal juist in een verminderde verwijdering te resulteren.



Doorbraakcurves van nAu, nAg en tracer in een kolom gevuld met voorbeladen zand en gevoed met WRK water met een hoge dosering nanodeeltjes. Op de y-as wordt de concentratie nanodeeltjes in het effluent ( $C_e$ ) ten opzichte van het influent ( $C_0$ ) weergegeven. Op de x-as staat het aantal doorstroomde bedvolumes (BV).

### Belang: verwijdering nanodeeltjes in drinkwaterzuivering grotendeels onbekend

Nanodeeltjes worden steeds breder toegepast en het gebruik ervan zal naar verwachting toenemen. Nanodeeltjes kunnen daardoor ook in drinkwaterbronnen voorkomen. Het is momenteel voor veel nanodeeltjes nog onbekend hoe ze uit water kunnen worden verwijderd.

### Aanpak: meetcampagne, coagulatie-flocculatie-sedimentatie en filtratie experimentenv

Eerst is een meetcampagne uitgevoerd naar de aanwezigheid van goud-nanodeeltjes (nAu) en zilvernadeeltjes (nAg) in de bronnen voor drinkwater in Brakel (Dunea) en Nieuwegein (Waternet). Daarnaast is onderzocht hoe goed deze deeltjes worden verwijderd tijdens coagulatie-

flocculatie-sedimentatie en snelfiltratie (zand). In een daaropvolgende bekersglasproef is het effect onderzocht dat pH, natuurlijk organisch materiaal (NOM) en calcium/magnesium hebben op de verwijdering van nAu in het coagulatie-flocculatie-sedimentatieproces. Ten slotte is de verwijdering van nAu en nAg onderzocht in kolommen die het actief-koolfiltratie en het snelfiltratie (zand) proces simuleren.

#### Resultaten: coagulatie-flocculatie-sedimentatie, snelfilters en actiefkool verwijderen nAu/nAg

De resultaten van de meetcampagne lieten zien dat de concentraties nAu en nAg in de zuivering enkele ng/L bedragen en dus relatief laag zijn. Door die lage waarden zijn de resultaten van het verdere onderzoek naar de verwijdering tijdens het coagulatie/flocculatie- en snelfiltratieproces (full-scale) slechts indicatief.

Het onderzoek naar het coagulatie-flocculatie-sedimentatieproces op laboratoriumschaal liet een verwijdering van 60% zien voor de nAu-deeltjes bij een coagulant dosering van 1,5 mg/L  $\text{FeCl}_3$ . Door een deel van het NOM (66%) voorafgaand aan het coagulatie-flocculatie-sedimentatieproces te verwijderen, neemt de verwijdering van nAu toe met ongeveer 20% (bij het onderzochte watertype en de coagulantdoseringen). Ca en Mg vooraf verwijderen levert een slechtere verwijdering op, wat impliceert dat deze ionen nodig zijn voor een goede verwijdering. Mogelijk dragen ze daaraan bij door brugvorming. Het effect van de pH was duidelijk waarneembaar: een hogere pH resulteert in een hogere verwijdering.

Uit laboratoriumschaal kolomexperimenten werd duidelijk dat zowel actiefkool-filtratie als snelfiltratie (zand) in staat zijn nAu en nAg te verwijderen. In zandfilters dragen zowel de watermatrix als de biomassa op het filtermateriaal bij aan de verwijdering van nAu en nAg. Bij actief kool is de verwijdering juist het hoogst in de schone kool kolom gevoed met demiwater; als de kolom werd gevoed met de "echte" watermatrix nam de verwijdering juist af. Met biomassa op de

kool liep de verwijdering van nAu en nAg verder terug. De verwijderingsmechanismen van nanodeeltjes in actief-koolkolommen en zandkolommen zijn dus verschillend.

Het effect van de gedoseerde concentratie nanodeeltjes is alleen onderzocht voor de zandkolommen. Als er een 10 keer lagere concentratie nanodeeltjes wordt gedoseerd, laten beide kolommen (schoon en voorbeladen) zand nagenoeg dezelfde verwijdering zien: ongeveer 60%. Bij een lage concentratie draagt de watermatrix dus wel bij aan de verwijdering van nanodeeltjes, maar het voorbeladen filtermateriaal haast niet. In het geval van de hoge dosering liet de schoon-zandkolom een verwijdering van 40% zien en de voorbeladen kolom 60 – 70%. Dit zou kunnen betekenen dat in de praktijk het concentratie-effect waarschijnlijk alleen een rol zal spelen bij de opstart van het filter. Echter, op de lange termijn (wanneer het filtermedium voorbeladen is met biomassa) zal het effect van de influentconcentratie geen belangrijke rol meer spelen, in ieder geval binnen het concentratiebereik dat is onderzocht in deze studie.

#### Implementatie: onderzoek ook andere nanodeeltjes op gedrag in zuivering en aanwezigheid in water

In dit onderzoek is gekeken naar de verwijdering van nAu en nAg met een negatieve lading. Andere nanodeeltjes, zoals  $\text{TiO}_2$  of fullerenen, kunnen echter heel andere eigenschappen hebben (lading, vorm) en ander gedrag vertonen in zuiveringprocessen. Het is belangrijk hier verder onderzoek naar te doen. Daarnaast is het wenselijk een meetcampagne op te zetten waarin de aanwezigheid van een reeks verschillende nanodeeltjes wordt onderzocht in zowel de drinkwaterbronnen als het drinkwater zelf.

#### Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Nanodeeltjes in de drinkwaterzuivering - Meetcampagne, coagulatie-flocculatie en filtratie met actief-kool en zand* (BTO 2018.021).

# Inhoud

|          |                                                                                                                                                         |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introductie</b>                                                                                                                                      | <b>4</b>  |
| 1.1      | Algemeen                                                                                                                                                | 4         |
| 1.2      | Leeswijzer                                                                                                                                              | 4         |
| <b>2</b> | <b>Verwijdering van engineered nanodeeltjes in drinkwaterzuiveringsprocessen (proefschrift Roberto Floris)</b>                                          | <b>5</b>  |
| 2.1      | Verwijdering van gesuspendeerd nC <sub>60</sub> fullerenen met lagedruk membraanfiltratie (Floris et al., 2016)                                         | 5         |
| 2.2      | Het effect van multicomponent vervuiling gedurende microfiltratie van natuurlijk oppervlaktewater met nC <sub>60</sub> fullerenen (Floris et al., 2017) | 5         |
| 2.3      | Verwijdering van synthetische nanodeeltjes met lagedruk membraanfiltratie op pilotschaal (Floris, 2017)                                                 | 6         |
| 2.4      | Verwijdering van gesuspendeerd nC <sub>60</sub> door coagulatie, flocculatie en sedimentatie (Floris, 2017)                                             | 6         |
| 2.5      | Verwijdering van gesuspendeerd nC <sub>60</sub> door adsorptie aan poederkool en granulair actieve kool (Floris, 2017).                                 | 7         |
| <b>3</b> | <b>Meetcampagne in het veld</b>                                                                                                                         | <b>8</b>  |
| 3.1      | Doelstelling                                                                                                                                            | 9         |
| 3.2      | Materiaal en methoden                                                                                                                                   | 9         |
| 3.3      | Resultaten                                                                                                                                              | 10        |
| 3.4      | Conclusie                                                                                                                                               | 11        |
| <b>4</b> | <b>Coagulatie-flocculatie-sedimentatie experiment</b>                                                                                                   | <b>12</b> |
| 4.1      | Introductie                                                                                                                                             | 12        |
| 4.2      | Doelstelling                                                                                                                                            | 12        |
| 4.3      | Materiaal en methoden                                                                                                                                   | 12        |
| 4.4      | Resultaten                                                                                                                                              | 13        |
| 4.5      | Vergelijking lab-experimenten met full-scale data locatie Nieuwegein (Waternet)                                                                         | 15        |
| 4.6      | Conclusie                                                                                                                                               | 15        |
| <b>5</b> | <b>Filtratie experimenten met zand en actief-kool</b>                                                                                                   | <b>16</b> |
| 5.1      | Introductie                                                                                                                                             | 16        |
| 5.2      | Theorie                                                                                                                                                 | 16        |
| 5.3      | Materiaal en Methoden                                                                                                                                   | 19        |
| 5.4      | Resultaten                                                                                                                                              | 23        |

|          |                                                                                                              |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.5      | Vergelijking lab-experimenten met full-scale data<br>locatie Nieuwegein (Waternet) en Bergambacht<br>(Dunea) | 41        |
| <b>6</b> | <b>Conclusies en aanbevelingen</b>                                                                           | <b>42</b> |
| 6.1      | Conclusies                                                                                                   | 42        |
| 6.2      | Aanbevelingen vervolgonderzoek                                                                               | 43        |
| <b>7</b> | <b>Literatuur</b>                                                                                            | <b>44</b> |
|          | <b>Bijlage I Waterkwaliteitsparameters coagulatie-<br/>flocculatie-sedimentatie experiment</b>               | <b>47</b> |
|          | <b>Bijlage II Modelleren tracers filtratie experimenten</b>                                                  | <b>49</b> |

# 1 Introductie

## 1.1 Algemeen

Nanodeeltjes komen steeds meer onder de aandacht bij drinkwaterbedrijven. Hoewel het inzicht in de aanwezigheid van deze deeltjes in drinkwaterbronnen toeneemt, is er nog maar weinig bekend over de verwijdering van deze deeltjes in drinkwaterzuiveringsprocessen. Dit gebrek aan kennis werd mede veroorzaakt door het feit dat er eerder nog geen analysemethoden beschikbaar waren om deze deeltjes te meten. Hoewel analysemethoden nog niet gestandaardiseerd zijn, zijn er vandaag de dag wel diverse methodes beschikbaar voor het analyseren van nanodeeltjes zoals bijvoorbeeld fullerenen, goud, zilver,  $\text{TiO}_2$ , etc.

Voorliggend rapport beschrijft het onderzoek dat is uitgevoerd naar de verwijdering van nanodeeltjes (fullerenen, nano-goud en nano-zilver) in drinkwaterzuiveringsprocessen in het kader van BTO onderzoek in 2014 – 2017.

## 1.2 Leeswijzer

Allereerst wordt in Hoofdstuk 2 het onderzoek dat Roberto Floris heeft uitgevoerd op het gebied van de verwijdering van nanodeeltjes met membranen, coagulatie-sedimentatie-flocculatie en poeder- en actieve kool kort samengevat. Een uitgebreidere beschrijving van het verrichte onderzoek inclusief gepubliceerde artikelen is terug te vinden in het proefschrift van Roberto Floris (Floris, 2017). Hoofdstuk 3 beschrijft de meetcampagne die is uitgevoerd in 2016 naar de aanwezigheid van nano-goud en nano-zilver in bronnen en de verwijdering van deze deeltjes in het coagulatie-flocculatie-sedimentatie proces gevolgd door snelle zandfiltratie. In Hoofdstuk 4 wordt de verwijdering van nano-goud in het coagulatie-flocculatie-sedimentatie proces op laboratorium schaal onderzocht. Hierin wordt voornamelijk gekeken naar het effect van natuurlijk organisch materiaal (NOM) en calcium/magnesium op de verwijdering van nano-goud. Hoofdstuk 5 beschrijft vervolgens de verwijdering van nano-goud en nano-zilver in snelle zandfilters en actief-kool filters op laboratorium-schaal. Tenslotte worden in hoofdstuk 6 de conclusies en aanbevelingen beschreven.

## 2 Verwijdering van engineered nanodeeltjes in drinkwaterzuiveringsprocessen (proefschrift Roberto Floris)

### 2.1 Verwijdering van gesuspendeerd $nC_{60}$ fullerenen met lagedruk membraanfiltratie (Floris et al., 2016)

De verwijdering van gesuspendeerd  $nC_{60}$  is bestudeerd met semi dead-end lagedruk membraanfiltratie, waarbij filtratie periodiek werd afgewisseld met een hydraulische terugspoeling. Drie types membranen (UF18, MF02, MF05) met verschillende poriegroottes (18, 200, 500 nm) zijn op laboratoriumschaal getest bij een constante flux en een vaste hydraulische terugspoelprocedure. Als voeding werd een oplossing van  $nC_{60}$  (50 – 200 nm,  $C_0 = 1,03 \pm 0,17$  mg/L) gebruikt dat was gesuspendeerd in Ultrapuur water. De verwijdering van  $nC_{60}$  was 99%, 99% en 10% voor respectievelijk het ultrafiltratiemembraan (UF18) en de microfiltratiemembranen (MF02 en MF05). De poriegrootte van het UF18 en MF02 membraan (18 of 200 nm) leek geen effect te hebben op de verwijdering van  $nC_{60}$  (99%). Voor het membraan met een poriegrootte van 500 nm, was de verwijdering veel lager (10%), omdat deze poriegrootte groter is dan de afmeting van de grootste  $nC_{60}$  deeltjes in de suspensie waardoor interne membraanvervuiling plaatsvond. Gedurende de filtratiecyclus was een toename in transmembraandruk waar te nemen van  $31 \pm 6$  mbar en  $59 \pm 8$  mbar voor respectievelijk het UF18 en MF02 membraan. Na terugspoeling werd met het UF18 membraan de initiële TMP weer gehaald, in tegenstelling tot het MF02 membraan. Het verschil in effectiviteit van het terugspoelen kan mogelijk verklaard worden doordat de membranen worden gekenmerkt door verschillende vervuilingmechanismen. Bij het ultrafiltratiemembraan trad er alleen koeklaagvervuiling op die met een terugspoeling kon worden verwijderd, terwijl met de microfiltratiemembranen ook interne vervuiling plaatsvond die niet volledig door een terugspoeling kon worden verwijderd. In het geval van het dichtere microfiltratiemembraan was de interne vervuiling geringer dan voor het open microfiltratiemembraan.

### 2.2 Het effect van multicomponent vervuiling gedurende microfiltratie van natuurlijk oppervlaktewater met $nC_{60}$ fullerenen (Floris et al., 2017)

De verwijdering van  $nC_{60}$  is met behulp van microfiltratie onderzocht in een semi dead-end laboratoriumopstelling bij constante flux en een vaste hydraulische terugspoelprocedure. Er zijn vier watertypes onderzocht: (1) gefiltreerd water uit de rivier De Lek (PF), (2) gefiltreerd water uit de rivier De Lek zonder natuurlijk organisch materiaal (NOM) (AIEX), (3) gefiltreerd water uit de rivier De Lek zonder calcium en magnesium (CIEX) en (4) gefiltreerd water uit de rivier De Lek zonder NOM, calcium en magnesium (ACIEX)). Het filtreren van het Lek water bestond uit een filtratie met een  $0,45 \mu\text{m}$  filter gevolgd door een  $0,22 \mu\text{m}$  filter. De doseerconcentratie van  $nC_{60}$  was 1 mg/L. Uit de experimenten bleek dat de toename in de transmembraandruk vele malen hoger (4-6x) was als NOM aanwezig was in het water. De concentratie aan calcium en magnesium had minder effect op de transmembraandruk. Verder bleek een synergetisch membraanvervuilingseffect te bestaan in geval van de aanwezigheid van  $nC_{60}$ , kationen én NOM. Zo was de som van de toename in transmembraandruk van Ultrapuur water met  $nC_{60}$  en gefiltreerd natuurlijk water zonder  $nC_{60}$ ,

kleiner dan de toename in transmembraandruk van gefiltreerd water met  $nC_{60}$ . De verwijdering van  $nC_{60}$  was voor alle vier de watertypes gelijk en hoog (99,99%). Microfiltratie bleek een zeer effectieve barrière voor verwijdering van  $nC_{60}$  uit oppervlaktewater. Er was echter wel duidelijk een verschil waarneembaar in de vervuilingsmechanismen voor de vier watertypes. De totale vervuiling was voor PF en CIEX hoger dan voor ALEX en ACIEX, en slechts een klein deel was onomkeerbaar (5,8% voor PF en 24% voor CIEX). Door het terugspoelen van het membraan kon deze vervuiling relatief makkelijk verwijderd worden. Dit in tegenstelling tot de vervuilingslaag met ALEX en ACIEX. Voor deze types water was de totale vervuiling veel kleiner, maar het aandeel van onomkeerbare vervuiling veel groter (62% voor ALEX en 48% voor ACIEX). Tevens bleek dat de ALEX en ACIEX gevoede membranen gekenmerkt werden door een onsamendrukbare vervuilingslaag, terwijl die voor PF en CIEX gevoede membranen wel samendrukbaar was.

### 2.3 Verwijdering van synthetische nanodeeltjes met lagedruk membraanfiltratie op pilotschaal (Floris, 2017)

De verwijdering van nano-goud- en nano-zilverdeeltjes is onderzocht op pilot-schaal (in Noardburgum bij Vitens) met commercieel beschikbare microfiltratie membranen. De membranen werden gevoed met kraanwater waarin nano-goud- en nano-zilverdeeltjes (0,4 mg/L) waren gedoseerd. Het experiment werd uitgevoerd in semi dead-end mode bij een constante flux en met een reguliere terugspoelprocedure om het full-scale proces zo goed mogelijk te simuleren. Het membraan had een gemiddelde poriegrootte van 200 nm, terwijl de grootte van de nano-goud en nano-zilverdeeltjes varieerde tussen respectievelijk 30 - 120 nm en 30-90 nm. Microfiltratie op pilot-schaal bleek zeer goed in staat om nano-goud (>99,3%) en nano-zilver (>95,7%) te verwijderen. Er kon geen toename in transmembraandruk worden waargenomen waardoor het vervuilingsmechanisme ook niet gemodelleerd kon worden, maar op basis van een visuele membraaninspectie kon worden vastgesteld dat het waarschijnlijk gaat om een combinatie van zeefwerking en porieblokkering.

### 2.4 Verwijdering van gesuspendeerd $nC_{60}$ door coagulatie, flocculatie en sedimentatie (Floris, 2017)

Het effect is bestudeerd van coagulant dosering (5, 10 en 15 mg/L), pH (4 - 9), en waterkwaliteitsparameters (NOM, Ca, Mg) op de verwijdering van  $nC_{60}$  tijdens het coagulatie-flocculatie-sedimentatie (CSF) proces. Dit is gedaan met bekersglasproeven op lab-schaal. In Ultrapuur water bij een pH < 6 was de verwijdering van  $nC_{60}$  >80% en onafhankelijk van de coagulantdosering. De verwijdering nam iets af tot ongeveer 70% bij pH 7. Bij pH>7 was de verwijdering ongeveer 60% voor 5 en 10 mg/L  $FeCl_3$  en circa  $34 \pm 11\%$  voor de dosering van 15 mg/L  $FeCl_3$ . Voor 0,45  $\mu m$  voorgezuiverd Lek kanaal water werd bij pH < 6 een bijna complete verwijdering waargenomen bij alle drie de coagulantdoseringen. Bij een pH van 7 lagen de verwijderingen tussen de 85 en ca. 100% (hogere verwijdering bij hogere coagulantdosering). Deze verschillen werden nog duidelijker bij pH 8 met een verwijdering van 65% (5 mg/L  $FeCl_3$ ), 90% (10 mg/L  $FeCl_3$ ) en ca. 100% (15 mg/L  $FeCl_3$ ), waaruit blijkt dat zowel pH als coagulantdosering een belangrijke rol spelen bij het CSF proces voor de verwijdering van  $nC_{60}$ . Tenslotte is het effect van NOM en calcium en magnesium op de verwijdering van  $nC_{60}$  onderzocht. Hierbij werden vier watertypes onderscheiden: (1) Ultrapuur water, (2) gefiltreerd (0,45  $\mu m$ ) Lekkanaal water, (3) gefiltreerd (0,45  $\mu m$ ) Lekkanaal water laag in NOM en (4) gefiltreerd (0,45  $\mu m$ ) Lekkanaal water laag in Ca en Mg. De verwijdering van  $nC_{60}$  werd vergeleken in een pH range van 6 tot 9. Hieruit kon worden geconcludeerd dat CSF een effectieve verwijdering (65 - ca. 100%) van  $nC_{60}$  kan bewerkstelligen in voorgezuiverd Lekkanaal water in een pH bereik van 6 - 9. De afwezigheid van NOM resulteerde in een betere verwijdering van  $nC_{60}$  met name bij pH 8. Verder had de

afwezigheid van Ca en Mg weinig effect op de  $nC_{60}$  verwijdering bij pH 6 – 8, maar resulteerde het in een significante slechtere verwijdering (rond de 15%) bij pH 9.

## 2.5 Verwijdering van gesuspendeerd $nC_{60}$ door adsorptie aan poederkool en granulair actieve kool (Floris, 2017).

De verwijdering van  $nC_{60}$  is onderzocht met behulp van een flessenexperiment waarmee de isothermen bepaald konden worden. Dit is gedaan voor poederkool en granulair actieve kool. Voor poederkool zijn de isothermen alleen bepaald voor Ultrapuur water, maar voor de granulair actieve kool zijn de isothermen bepaald voor zowel Ultrapuur als gefiltreerd oppervlaktewater. Tevens is er een kolomexperiment uitgevoerd met Ultrapuur water met daarin gedoseerd 5 mg/L  $nC_{60}$ , waarvoor een doorbraakcurve werd bepaald. De doorbraakcurve liet een minimale doorbraak zien (90-95% verwijdering).

Tegen het einde van het onderzoek van Roberto Floris werd duidelijk dat het bepalen van isothermen voor gesuspendeerde  $nC_{60}$  weinig zinvol was, hoewel er een aantal publicaties dit aspect toch onderzocht hebben. Het bepalen van adsorptie isothermen is correct voor opgeloste stoffen zoals bijvoorbeeld organische microverontreinigingen. Echter, gesuspendeerde  $nC_{60}$  zijn deeltjes en hiervoor geldt de colloïdale filtratietheorie. Deze deeltjes zijn thermodynamisch niet stabiel en daarom kan het verwijderingsgedrag van deze deeltjes niet met isothermen beschreven worden. De interpretatie van de resultaten van de isothermen zijn daarom momenteel niet relevant meer.

Het vervolgonderzoek naar de verwijdering van nanodeeltjes met actief-kool is beschreven in hoofdstuk 5 van dit rapport en heeft zich toegespitst op het uitvoeren van kolomexperimenten. Aan de hand van doorbraakcurves kan met behulp van een aangepaste vorm van de advection-dispersievergelijking een botsingsefficiëntie  $\alpha$  bepaald worden. Deze  $\alpha$  zegt iets over hoe efficiënt een filter een specifiek type nanodeeltjes verwijderd.

### 3 Meetcampagne in het veld

In 2013 is er een uitgebreide meetcampagne uitgevoerd waarbij de totale concentratie zilver en goud is onderzocht op 38 locaties (oppervlaktewater, duinfiltraat, oeverfiltraat, grondwater, rioolwater, oppervlaktewater in de buurt van een vliegveld en in de lucht). Tabel 3-1 geeft de locaties weer waar zilver en goud (totale concentratie) zijn waargenomen.

Uit een éénmalige analyse met SEM/STX van de monsters uit de rioolwaterzuivering bleek dat met name nano-zilver en nano-goud hierin aanwezig waren. Het waarnemen van nano-goud en nano-zilver in deze complexe matrices is zeer tijdrovend, complex en duur. Er is daarom voor gekozen, maar één monster te analyseren.

TABEL 3-1: RESULTATEN MEETCAMPAGNE 2013

| Locatie                                             | Goud (µg/L) | Zilver (µg/L) |
|-----------------------------------------------------|-------------|---------------|
| RWZIs influent                                      | 2 - 6       | 1 - 5         |
| RWZIs effluent                                      | 2 - 3       | 1 - 2         |
| Ouddorp uitgaand voorzuivering (Evides)             | 0,25        |               |
| Macharen (Ruwwatertak PFG) (Brabant Water)          | 0,13        |               |
| Waalwijk (RUW) (Brabant Water)                      |             | 0,88          |
| Brakel, Afgedamde Maas (PBL-INF) (Dunea)            | 0,21        |               |
| Bergambacht, Lek (PBA-LEK-INF) (Dunea)              | 0,13        |               |
| Amsterdam-Rijnkanaal, Nieuwersluis (ARK) (Waternet) | 0,18        |               |

Aangezien de concentraties nanodeeltjes in de loop de jaren toegenomen kunnen zijn ten gevolge van grotere productie hoeveelheden, is er in 2016 opnieuw een meetcampagne in het veld opgezet. Tijdens deze tweede meetcampagne is een beperkt aantal locaties bemonsterd.

Het onderzoek naar nanodeeltjes in 2016/2017 is, naast de meetcampagne in het veld, toegespitst op de verwijdering van nanodeeltjes met coagulatie/flocculatie en filtratie (zand en actief-kool). Daarom is besloten te kijken naar aanwezigheid van nanodeeltjes in bronnen voor drinkwater waarbij de eerste stap in het zuiveringsproces coagulatie/flocculatie gevolgd door zandfiltratie is. Aangezien actief-koolfiltratie normaliter achter in de zuivering is geplaatst, was de verwachting dat het zeer moeilijk zou zijn om de verwijdering van nanodeeltjes in dit full-scale proces te kunnen meten (door mogelijk te lage influent concentraties). Op basis hiervan kwamen twee locaties naar voren: de zuivering van Waternet in Nieuwegein en de zuivering van Dunea in Brakel/Bergambacht.

Er is in dit onderzoek gekozen voor de nanodeeltjes goud en zilver, omdat deze in de eerdere meetcampagne in 2013 aangetroffen zijn in de rioolwaterzuivering en vanwege de relatief goedkope analysemethode in vergelijking met andere nanodeeltjes. Dit maakt het mogelijk om meer analyses (experimenten) uit te voeren. De monsters uit het veld zullen geanalyseerd worden voor de totale concentraties aan goud/zilver, maar ook op deeltjesgrootte om zo het aandeel nano-goud/zilver vast te kunnen stellen.

### 3.1 Doelstelling

De doelstelling van de meetcampagne in 2016 was te onderzoeken of nano-goud/zilver aanwezig waren, en in welke concentraties, in twee geselecteerde bronnen voor drinkwaterproductie. Daarnaast werd onderzocht of nano-goud/zilver mogelijk verwijderd zouden worden met full-scale coagulatie/flocculatie en/of zandfiltratie.

De verwijdering van nano-goud/zilver door middel van coagulatie/flocculatie en filtratie (zand/actief-kool) werd ook onderzocht in een laboratorium opstelling (zie hoofdstukken 4 en 5). De meetcampagne maakte het mogelijk om de in het laboratorium verkregen resultaten te vergelijken met full-scale data.

### 3.2 Materiaal en methoden

#### 3.2.1 Analyse nano-goud

Voor de analyse van de verwijderingsexperimenten werd gebruikt gemaakt van een ICP-MS type XSeries II (Thermo Fisher, Scientific, Breda) gebruikt in single particle mode (Mitrano *et al.*, 2012a; Mitrano *et al.*, 2012b; Tuoriniemi *et al.*, 2012) met een dwell time van 10 ms. De monsters werden zo snel mogelijk gemeten (max 1 uur naar monsternamen). Voor de kalibratie en kwaliteitscheck werden nanodeeltje-dispersies van Ag en Au (50 nm, citraat) gebruikt (Nanocomposix Europe, Prague). Signaalstabiliteit werd met behulp van een interne standaard (10 ug/L Rh in 2% HNO<sub>3</sub>) gemonitord. Monsters uit het veld zijn zo snel mogelijk na binnenkomst doorgemeten.

#### 3.2.2 Locatie Nieuwegein, Waternet

Op locatie Nieuwegein van Waternet zijn in Juni/Juli 2016 monsters genomen uit de rivier de Lek, na coagulatie en na de snelle zandfilters. De monsterpunten zijn weergegeven in Figuur 1.



FIGUUR 3-1: MONSTERPUNTEN LOCATIE NIEUWEGEIN, DE LEK (WATERNET)

### 3.2.3 Locatie Dunea

Op locatie Brakel van Dunea zijn eveneens in Juni/Juli 2016 monsters genomen uit de afgedamde Maas (ter hoogte van Heusden), na coagulatie (inname Brakel) en na de snelle zandfilters (Bergambacht). Coagulatie vindt plaats ter hoogte van Wijk & Aalburg. Een monster van gecoaguleerd water is genomen bij de inname in Brakel. De snelfilters zijn gesitueerd in Bergambacht. Daar is het monster na zandfiltratie genomen (niet weergegeven in Figuur 2). Ten tijde van de monstername was de in-line coagulatie niet operationeel. De monsterpunten zijn weergegeven in Figuur 2.



FIGUUR 3-2: MONSTERPUNTEN LOCATIE BRAKEL, AFGEDAMDE MAAS (DUNEA)

### 3.3 Resultaten

De resultaten van de meetcampagne zijn gepresenteerd in Tabel 3-2 en 3-3. Hierbij dient opgemerkt te worden dat er zeer lage concentraties nanodeeltjes geanalyseerd zijn waardoor de meetfout relatief groot is (vanwege het beperkte aantal deeltjes in het monster alsook het tijdvenster voor de analyse). Tevens gaat het hier om een éénmalige meting gaat. De resultaten kunnen daarom slechts indicatief gebruikt worden.

TABEL 3-2: CONCENTRATIES NANO-GOUD (NG/L) GEANALYSEERD IN DE VERSCHILLENDE MONSTERS

| Locatie              | Nano-goud (ng/L) |                    |                          |
|----------------------|------------------|--------------------|--------------------------|
|                      | Rivier water     | Gecoaguleerd water | Snel zandfilter effluent |
| Nieuwegein, Waternet | 0.76             | 0.46               | 0.07                     |
| Brakel, Dunea        | 0.10             | 0.67               | 0.33                     |

TABEL 3-3: CONCENTRATIES NANO-ZILVER (NG/L) GEANALYSEERD IN DE VERSCHILLENDE MONSTERS

| Locatie              | Nano-zilver (ng/L) |                    |                          |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
|                      | Rivier water       | Gecoaguleerd water | Snel zandfilter effluent |
| Nieuwegein, Waternet | 0.91               | 0.15               | 0.16                     |
| Brakel, Dunea        | 0.55               | 0.62               | 0.04                     |

De concentraties nano-goud en nano-zilver zijn vergelijkbaar in de Lek (0,76 – 0,91 ng/L) en de Maas (0,10 – 0,55 ng/L).

Voor locatie Nieuwegein van Waternet is een duidelijke afname in nano-goud en nano-zilver te zien ten gevolge van coagulatie (reductie ongeveer 40% voor goud; 84% voor zilver) en snelfiltratie (reductie ongeveer 85% voor goud; geen reductie voor zilver). Het feit dat er weinig nano-zilver verwijderd lijkt te worden in de snelfiltratie stap kan ook een gevolg zijn van de lage influent concentratie voor deze zuiveringsstap. De betere verwijdering van zilver ten opzichte van goud voor coagulatie is een trend die eerder ook in de afvalwaterzuivering (bezinking) waargenomen werd (Bauerlein *et al.*, 2017).

Op locatie Brakel van Dunea is een ander beeld te zien, de concentraties nano-goud en nano-zilver lijken toe te nemen ten gevolge van coagulatie. De verblijftijd tussen de meetpunten is groot, onbekend is hoe constant het gehalte in het rivierwater is (slechts 1 meting) dus de 0.67/0.62 ng/L kan heel goed binnen de variatie vallen. De nanodeeltjes concentratie is hoger, maar over de oorzaak kun je met één meting niets zeggen. Echter, voor de snel filtratie stap is ook een afname (51% voor nano-goud; 94% voor nano-zilver) te observeren. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de concentratie nano-goud in het effluent van de snelfilters nog steeds hoger is dan oorspronkelijk gedetecteerd in het ruw rivier water. Mogelijk is dit het gevolg van het feit dat de monsters als “grab”-samples zijn genomen en fluctuaties in influent kwaliteit dus niet zijn bepaald. Tevens kan dit effect veroorzaakt zijn door het feit dat de gemeten concentraties zeer laag zijn.

### 3.4 Conclusie

Zoals eerder beschreven zijn de gemeten concentraties zeer laag en ging het om een éénmalige meting. De resultaten zijn daarom indicatief.

Coagulatie-flocculatie-snelfiltratie op locatie Nieuwegein (Waternet) met 3 mg/L  $\text{FeCl}_3$  lijkt effectief in het verwijderen van nano-goud en nano-zilver. Beide nanodeeltjes worden voor respectievelijk 91% en 82% verwijderd.

Het coagulatie-flocculatie-snelfiltratie proces op locatie Brakel/Bergambacht (Dunea) lijkt minder effectief voor de verwijdering van nano-goud. De concentratie nano-goud in het effluent van de snelfiltratie stap is zelfs meer dan verdriedubbeld ten opzichte van de concentratie gedetecteerd in het rivier water. Echter, hierbij dient opgemerkt te worden dat het om een éénmalig genomen “grab” sample gaat en de gemeten concentraties zeer laag zijn (grotere foutenmarge). Voor nano-zilver lijkt deze combinatie van processen wel effectief en wordt een afname in concentratie van 93% geobserveerd.

## 4 Coagulatie-flocculatie-sedimentatie experiment

### 4.1 Introductie

Coagulatie-flocculatie-sedimentatie is een veel toegepast zuiveringsproces in Nederland en daarom is het interessant om te onderzoeken in hoeverre dit proces in staat is nanodeeltjes te verwijderen.

Hoewel het coagulatie-flocculatie-sedimentatie voor de verwijdering van verschillende nanodeeltjes zoals  $nC_{60}$ ,  $TiO_2$ , en Ag al eerder is onderzocht (Floris, 2017; Sun *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014), kunnen deze studies niet direct vertaald worden naar andere types nanodeeltjes of een waterkwaliteit die nog niet eerder onderzocht is. Dit komt doordat de diverse types nanodeeltjes verschillend gedrag vertonen met betrekking tot coagulatie-flocculatie-sedimentatie, maar ook de waterkwaliteit (bijv. pH, NOM concentratie) en type en dosering van coagulant hebben een grote invloed op dit proces (Honda *et al.*, 2014; Kinsinger *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2013).

Eerder is er bij KWR onderzoek gedaan naar de verwijdering van fullerenen- $C_{60}$  met coagulatie-flocculatie-sedimentatie in verschillende water matrices (ultra puur water, Lek water, Lek water behandeld met kationenwisselaar en Lek water behandeld met anionenwisselaar) (Floris *et al.*, 2017). Door het Lek water te behandelen met een anionenwisselaar, zal de NOM aanwezig in dit water voor een groot deel verwijderd worden en kan het effect hiervan op de coagulatie van nano-goud onderzocht worden. Door het Lek water te behandelen met een kationenwisselaar worden calcium en magnesium ionen deels verwijderd uit het water. Hierdoor kan het effect van calcium en magnesium ionen op de verwijdering van nano-goud met behulp van coagulatie onderzocht worden.

### 4.2 Doelstelling

In dit hoofdstuk zal het onderzoek naar de verwijdering van nano-goud met coagulatie-flocculatie-sedimentatie voor verschillende water matrices (ultra puur water, Lek water, Lek water behandeld met anionenwisselaar, en Lek water behandeld met kationenwisselaar) beschreven worden. Tevens zal het effect van een pH variatie (pH sweep) onderzocht worden. Er zijn geen studies bekend waarin de verwijdering van nano-goud met het coagulatie-flocculatie-sedimentatie proces is onderzocht.

### 4.3 Materiaal en methoden

#### 4.3.1 Opzet bekerglasexperiment

In het coagulatie experiment zal de verwijdering van nano-goud deeltjes onderzocht worden voor drie verschillende ijzerchloride ( $FeCl_3$ ) doseringen (0,5 mg/L, 1 mg/L en 1,5 mg/L) en een blanco (0 mg/L).

Het experiment zal met vier types water worden uitgevoerd (Lek water, demi water bij pH 7, Lek water behandeld met kationenwisselaar (voor de verwijdering van calcium en magnesium) en Lek water behandeld met anionenwisselaar (voor de verwijdering van organisch materiaal) bij pH 8. Daarnaast zal er een pH sweep experiment worden uitgevoerd

(pH van 5 – 10) om te kijken wat het effect van pH op de verwijdering van nano-goud met coagulatie-flocculatie-sedimentatie is.

#### 4.3.2 Analyse nano-goud

De nano-goud deeltjes waren negatief geladen bij pH 7. Voor de analyse van de verwijderingsexperimenten werd gebuikt gemaakt van een ICP-MS type XSeries II (Thermo Fisher, Scientific, Breda) gebruikt in single particle mode (Mitrano *et al.*, 2012a; Mitrano *et al.*, 2012b; Tuoriniemi *et al.*, 2012) met een dwell time van 10 ms. De monsters werden zo snel mogelijk gemeten (max 1 uur naar monsternamen). Voor de kalibratie en kwaliteitscheck werden nanodeeltjes-dispersies van Ag en Au (50 nm, citraat) gebruikt (Nanocomposix Europe, Praag). Signaalstabiliteit werd met behulp van een interne standaard (10 ug/L Rh in 2% HNO<sub>3</sub>) gemonitord.

#### 4.3.3 Waterkwaliteitsparameters

De volgende waterkwaliteitsparameters zullen worden geanalyseerd: pH, EGV, troebelheid, Totaal Organisch Koolstof (TOC), calcium, en magnesium.

#### 4.3.4 pH sweep

Voor het onbehandelde Lek water is een pH sweep experiment uitgevoerd. De verwijdering van nano-goud is bepaald bij pH 5, 6, 7, 8, 9 en 10. De pH is aangepast met natronloog en zoutzuur. Aan elke fles is 1 mg/L FeCl<sub>3</sub> gedoseerd.

### 4.4 Resultaten

#### 4.4.1 Waterkwaliteitsparameters voor diverse matrices

De resultaten van de waterkwaliteitsparameters worden weergegeven in Tabel 4-1. Een uitgebreid overzicht van alle waterkwaliteits parameters is weergegeven in Bijlage 1.

TABEL 4-1: RESULTATEN WATERKWALITEITSPARAMETERS VOOR DE VIER VERSCHILLENDE MATRICES

|                   | Gedemineraliseerd water                                           | Lek onbehandeld                                                                | Lekwater na kationenwisselaar                                    | Lekwater na anionenwisselaar                                            |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| pH                | 7.31                                                              | 7.99                                                                           | 8.22                                                             | 7.53                                                                    |
| EGV (µS/cm)       | 0.76                                                              | 434                                                                            | 446                                                              | 492                                                                     |
| Troebelheid (FTU) | 0.2                                                               | 21.0                                                                           | 15.0                                                             | 7.5                                                                     |
| TOC (mg/L)        | <0.20                                                             | 3.5                                                                            | 3.4                                                              | 1.2                                                                     |
| Calcium (mg/L)    | <1.0                                                              | 61                                                                             | 1.5                                                              | 58                                                                      |
| Magnesium (mg/L)  | <1.0                                                              | 9.4                                                                            | <1.0                                                             | 8.9                                                                     |
| Opmerkingen       | Geen vlokvorming of sedimentatie waargenomen bij alle bekerglazen | Duidelijke vlokvorming waargenomen en goede sedimentatie bij alle experimenten | Geen duidelijke vlokvorming waargenomen, nauwelijks sedimentatie | Duidelijke vlokvorming en sedimentatie waargenomen bij alle bekerglazen |

De resultaten in Tabel 4-1 laten duidelijk zien dat de vier water matrices verschillend zijn in concentraties NOM, calcium en magnesium, maar ook in troebelheid en geleidbaarheid. Gedemineraliseerd water wordt gekenmerkt door een lagere EGV, troebelheid, TOC en calcium/magnesium dan de overige drie matrices. Door behandeling met kationenwisselaar is de concentratie van calcium en magnesium, ten opzichte van het onbehandelde water,

afgenomen met respectievelijk 98% en >89%. Behandeling van Lek water met anionenwisselaar resulteert in een afname van de concentratie van NOM met 66%.

#### 4.4.2 Nano-goud verwijdering in diverse water matrices

De resultaten van het coagulatie-flocculatie-sedimentatie experiment zijn weergegeven in Tabel 4-2. Ongeacht de coagulant dosering is de verwijdering van nano-goud deeltjes in het gedemineraliseerde water verwaarloosbaar. Het ontbreken van NOM en mogelijk calcium in dit water type zorgt ervoor dat er geen vlokken gevormd kunnen worden. Dit resultaat wordt onderbouwd door het feit dat er geen duidelijke visuele vlokvorming/sedimentatie waar te nemen was voor de bekersglazen gevuld met gedemineraliseerd water.

In het Lek water is de verwijdering nano-goud deeltjes verwaarloosbaar voor een coagulant dosering van 0,5 mg/L, maar wordt aanzienlijk (40-60%) voor een coagulant dosering van 1 of 1,5 mg/L. Een hogere coagulantdosering, resulteert in een betere verwijdering door middel van coagulatie. Dit kan worden verklaard doordat de negatief geladen nanodeeltjes worden gedestabiliseerd ten gevolge van het toevoegen van een positief geladen coagulant ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Hierdoor zijn de nanodeeltjes in staat samen te klonteren of worden ze ingevangen in vlokken waardoor ze uit het water verwijderd worden (sedimentatie). Deze relatie is ook in veel andere publicaties gevonden, er kan echter een limiet bestaan waarboven de verwijdering voor een hogere coagulantdosering niet meer toeneemt (Honda *et al.*, 2014; Floris, 2017).

Voor Lek water met een lage NOM concentratie is er een toename in de verwijdering van nano-goud deeltjes te observeren ten opzichte van het onbehandelde Lek water. Dit is logisch te verklaren doordat zowel nano-goud als NOM negatief geladen zijn en er dus minder onderlinge competitie bestaat in het geval NOM grotendeels verwijderd is.

Voor Lek water met een laag calcium/magnesium gehalte, is de verwijdering van nano-goud verwaarloosbaar tot klein en is er geen duidelijke relatie tussen de coagulant dosering en de verwijdering van nano-goud deeltjes waar te nemen. Dit resultaat impliceert dat er naast NOM, ook calcium nodig is voor de vlokvorming in het coagulatieproces (voor mogelijke brugvorming). Dit wordt ondersteund door het feit dat er geen visuele vlokvorming/sedimentatie kon worden waargenomen in de bekersglazen met dit watertype.

TABEL 4 -2: RESULTATEN VERWIJDERING VAN NANO-GOUD IN COAGULATIE-FLOCCULATIE-SEDIMENTATIE EXPERIMENT VOOR VERSCHILLENDE COAGULANT ( $\text{FeCl}_3$ ) DOSERINGEN VOOR DE VIER WATER MATRICES (PH 7.3 – 8.2)

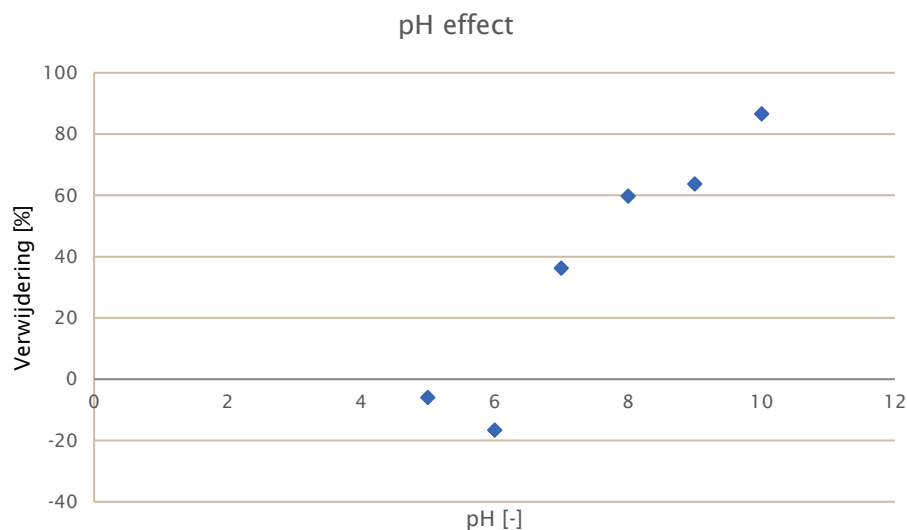
| Coagulant<br>$\text{FeCl}_3$ (mg/L) | Verwijdering nano-goud [%] |           |                                 |                                   |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|
|                                     | Gedemineraliseerd water    | Lek water | Lek water lage NOM concentratie | Lek water lage Ca/Mg concentratie |
| 0                                   | 0                          | 0         | 0                               | 0                                 |
| 0,5                                 | 2                          | 3         | 25                              | 0                                 |
| 1                                   | 0                          | 46        | 65                              | 11                                |
| 1,5                                 | 0                          | 58        | 75                              | 5                                 |

#### 4.4.3 pH sweep

Figuur 4-1 laat het effect van pH zien op de verwijdering van nano-goud deeltjes in onbehandeld Lekwater waaraan 1 mg/L  $\text{FeCl}_3$  is gedoseerd. De verwijdering is weergegeven ten opzichte van de startconcentratie nanodeeltjes in de stockoplossing. Voor een pH van 5 – 6 wordt geen verwijdering waargenomen, maar een toename in deeltjes. Dit kan verklaard

worden doordat er 1 mL suspensie is geanalyseerd. Het is mogelijk dat er in de ene 1 mL net iets meer of minder nano-goud deeltjes gesuspenderd zitten dan in de andere 1 mL. Om deze tekortkoming te ondervangen kan er langdurig gemeten worden, echter was dit praktisch niet haalbaar in het huidige experiment. Er kan geconcludeerd worden dat de verwijdering van nano-goud deeltjes bij een pH variërend van 5 – 6 nagenoeg verwaarloosbaar is. Desalniettemin wordt er een duidelijke trend waargenomen waarbij de verwijdering van nano-goud deeltjes toeneemt voor hogere pH.

Figuur 4-1 laat zien dat in het bereik van pH 5 – 6 de verwijdering van deeltjes nagenoeg gelijk is. Echter, voor hogere pH waarden neemt de verwijdering toe. Dit kan uitgelegd worden doordat er bij een hogere pH meer ijzerhydroxiden aanwezig zijn in het water. Hierdoor wordt er over het algemeen een snellere uitvlokking verkregen en worden nano-goud deeltjes daarom sneller ingevangen. TOC in het onbehandelde Lek Water was gelijk aan 2,8 mg/L, calcium 61 mg/L en magnesium was 9,4 mg/L.



FIGUUR 4-1: PH EFFECT RELATIEF TEN OPZICHTE VAN STARTCONCENTRATIE (%)

#### 4.5 Vergelijking lab-experimenten met full-scale data locatie Nieuwegein (Waternet)

In het full-scale coagulatie-flocculatie proces van locatie Nieuwegein werd een verwijdering van 40% nano-goud geobserveerd ( $\text{FeCl}_3 = 3 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0, \text{ nano-goud}} = 0.76 \text{ ng/L}$ ). Dit verwijderingspercentage ligt lager dan de verwijdering geobserveerd in het lab-experiment, namelijk 58% ( $\text{FeCl}_3 = 1.5 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0, \text{ nano-goud}} = 130 \text{ ng/L}$ ). Dit is opmerkelijk omdat in het lab-schaal experiment ook een 50% lagere coagulant dosering is gebruikt. Mogelijke oorzaken voor deze discrepantie zijn: verschillen in nano-goud influent concentratie, verschillen in waterkwaliteit (bijv. concentratie NOM, calcium/magnesium) of het schaal-effect (lab-schaal versus full-scale).

#### 4.6 Conclusie

Op basis van het laboratorium experiment lijkt coagulatie-flocculatie-sedimentatie een deel van de nano-goud deeltjes te kunnen verwijderen (60% bij  $1,5 \text{ mg/L FeCl}_3$ ). Door een groot deel van het NOM (66%) voorafgaand aan het coagulatie-flocculatie-sedimentatie proces te verwijderen, zal de verwijdering van nano-goud kunnen toenemen met ongeveer 20%, althans voor het watertype en de coagulantdoseringen onderzocht in deze studie. Het effect van pH was duidelijk waarneembaar, een hogere pH resulteert in een hogere verwijdering.

## 5 Filtratie experimenten met zand en actief-kool

### 5.1 Introductie

Snelfiltratie (zand) en granulair actief-kool filtratie zijn processen die bijna elke Nederlandse drinkwaterzuivering wel gebruikt. Het is tot op heden onduidelijk in hoeverre deze processen in staat zijn om nano-goud en nano-zilver deeltjes te verwijderen. Het doel van dit hoofdstuk is antwoord te geven op de volgende onderzoeksvragen:

- (1) In welke mate kunnen granulair actief-kool en snelfilters (zand) nano-goud en nano-zilver deeltjes verwijderen?
- (2) Wat is de afzonderlijke bijdrage van de watermatrix en filtermedium op de verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes?
- (3) Wat is het effect van biomassa op het filtermedium op de verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes?
- (4) Wat is het effect van influentconcentratie op de verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes?

### 5.2 Theorie

In eerder BTO onderzoek naar de verwijdering van nanodeeltjes met actief-kool is gekeken naar adsorptie-isothermen. Echter, recent onderzoek van Praetorius *et al.* (2014) concludeert dat adsorptie-isothermen (veel gebruikt voor opgeloste stoffen zoals organische microverontreinigingen) niet geldig zijn voor nanodeeltjes, omdat nanodeeltjes geen thermodynamisch evenwicht bereiken zoals opgeloste stoffen. Met andere woorden, het is zeer goed mogelijk dat de concentratie aan nanodeeltjes in de vloeistoffase groter of kleiner is dan die in de vaste fase. Dit in tegenstelling tot de theorie voor opgeloste stoffen waarvoor aangenomen mag worden dat er een evenwicht ontstaat in de concentratie van deze stoffen in de vloeistof en vaste fase.

Voor het beschrijven van het gedrag van nanodeeltjes in een filtermedium moet daarom de colloïdale filtratie theorie gebruikt worden. Nanodeeltjes gedragen zich als deeltjes en de hechting van deze deeltjes aan een filtermedium kan benaderd worden met een aangepaste vorm van de advectie-dispersie vergelijking (zie Vg. 5.1) (Yao *et al.*, 1971; Berkowitz *et al.*, 2014):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - kc \quad \text{met } k = \lambda v \quad \text{Vg. 5.1}$$

Waarin:

|     |   |                                                   |                                     |
|-----|---|---------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $v$ | = | interstitiële snelheid van de colloïdale deeltjes | [m min <sup>-1</sup> ]              |
| $D$ | = | hydrodynamische dispersiecoëfficiënt              | [m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ] |
| $k$ | = | afzettingssnelheid deeltjes coëfficiënt           | [min <sup>-1</sup> ]                |

De "afzettingssnelheid deeltjes coëfficiënt" ( $k$ ) kan worden bepaald uit de experimenteel verkregen doorbraakcurve. De snelheid van de colloïdale deeltjes is bekend en daarmee kan de filtratiecoëfficiënt  $\lambda$  bepaald worden.

Labda ( $\lambda$ ) is gedefinieerd als de filtratiecoëfficiënt en er wordt aangenomen dat deze coëfficiënt constant is in tijd en ruimte. Labda kan worden bepaald met behulp van vergelijking 5.2 (Berkowitz *et al.*, 2014).

$$\lambda = \frac{3}{2}(1-n) \frac{L}{d_c} \alpha_c \eta_0 \quad \text{Vg. 5.2}$$

Waarin:

|            |   |                                                                                                                                                   |     |
|------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| $n$        | = | porositeit van filtermedium                                                                                                                       | [-] |
| $L$        | = | bedhoogte                                                                                                                                         | [m] |
| $d$        | = | $d_{10}$ or $d_{50}$ ( $d_{10}$ is de korreldiameter waarbij 10% de zeef passeert,<br>$d_{50}$ is de korreldiameter waarbij 50% de zeef passeert) | [m] |
| $\alpha_c$ | = | botsingsefficiëntie                                                                                                                               | [-] |
| $\eta$     | = | collector (korrel van het filtermedium) efficiency                                                                                                | [-] |

Uit vergelijking 5.2 kan vervolgens de botsingsefficiëntie  $\alpha_c$  van de deeltjes bepaald worden. Dit is een maat voor het aandeel botsingen dat resulteert in hechting/afzetting. De parameter  $\alpha_c$  beschrijft hoe efficiënt de nanodeeltjes worden vastgehouden door (of hechten aan) het zand of actief-kool. Deze  $\alpha_c$  is een schaal-factor, maar het is momenteel onbekend hoe goed deze parameter vanuit een kolomexperiment vertaald kan worden naar een full-scale installatie (Tufenkji, 2017). Er zijn geen wetenschappelijke studies bekend die dit aspect onderzocht hebben.

In de literatuur is er nog geen consensus bereikt over het specifieke type korreldiameter dat gebruikt kan worden in Vergelijking 5.2. Zo verwijst Berkowitz *et al.* (2014) naar Rajagopalan and Tien (1976) die de mediaan korreldiameter gebruiken. Echter, zijn er ook studies die de gemiddelde korreldiameter gebruiken (Praetorius *et al.*, 2014) of de  $d_{10}$  (korreldiameter voor de 10% massa fractie) (Lakshmanan *et al.*, 2015; Baumann and Werth, 2005). In het voorliggend rapport wordt de botsingsefficiëntie brekend voor zowel de  $d_{10}$  als de  $d_{50}$ . Daarmee kon worden gekeken hoe de efficiëntie van de filters varieert ten gevolge van de keuze op een specifieke type korreldiameter ( $d_{10}$  of  $d_{50}$ ).

De frequentie waarmee deeltjes in contact komen met korrels filtermateriaal wordt ook wel de "single-collector contact efficiency"  $\eta_0$  genoemd, weergegeven in Vg. 5. 3 (Tufenkji and Elimelech, 2004):

$$\eta_0 = 2.4A_S^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{vdW}^{0.052} + 0.55A_S N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdW}^{0.053} \quad \text{Vg. 5.3}$$

Waarbij

$$A_S = \frac{2(1-\gamma^5)}{2-3\gamma+3\gamma^5-2\gamma^6} \quad \text{Vg. 5.4}$$

$$\gamma = (1 - f)^{1/3} \quad \text{Vg. 5.5}$$

$$N_R = \frac{d_p}{d_c} \quad \text{Vg. 5.6}$$

$$N_{Pe} = \frac{U d_c}{D_\infty} \quad \text{Vg. 5.7}$$

$$N_{vdW} = \frac{A}{kT} \quad \text{Vg. 5.8}$$

$$N_{gr} = \frac{4}{3} \frac{\pi a_p^4 (\rho_p - \rho_f) g}{kT} \quad \text{Vg. 5.9}$$

$$N_A = \frac{A}{12\pi\mu a_p^2 U} \quad \text{Vg. 5.10}$$

$$N_G = \frac{2}{9} \frac{a_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{\mu U} \quad \text{Vg. 5.11}$$

Waarin:

|            |   |                                                                               |                                   |
|------------|---|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\eta_0$   | = | single-collector contact efficiency                                           | [-]                               |
| $A_s$      | = | porositeit afhankelijke parameter                                             | [-]                               |
| $N_R$      | = | aspect ratio                                                                  | [-]                               |
| $N_{Pe}$   | = | Peclet nummer                                                                 | [-]                               |
| $N_{vdW}$  | = | Van der Waals nummer                                                          | [-]                               |
| $N_{gr}$   | = | zwaartekracht nummer                                                          | [-]                               |
| $N_A$      | = | aantrekkingskracht nummer                                                     | [-]                               |
| $N_G$      | = | zwaartekracht nummer                                                          | [-]                               |
| $f$        | = | porositeit                                                                    | [-]                               |
| $d_p$      | = | deeltjes diameter                                                             | [m]                               |
| $d_c$      | = | collector diameter                                                            | [m]                               |
| $U$        | = | snelheid vloeistof                                                            | [m s <sup>-1</sup> ]              |
| $D_\infty$ | = | bulk diffusiecoëfficiënt<br>(beschreven door de Stokes-Einstein vergelijking) | [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] |
| $A$        | = | Hamaker constante = $3.0 \cdot 10^{-19}$ J (Tsai 2009)                        | [J]                               |
| $k$        | = | Boltzmann constante = $1,380\,6488 \cdot 10^{-23}$                            | [J K <sup>-1</sup> ]              |
| $T$        | = | temperatuur vloeistof                                                         | [K]                               |

Er is gekozen om in alle experimenten te kijken naar de verwijdering van nano-goud en nano-zilver. Dit heeft drie redenen. Ten eerste is uit de vorige meetcampagne in het veld gebleken dat nano-goud/zilver inderdaad aanwezig waren in de afvalwaterzuivering.

Daarnaast is uit de huidige meetcampagne gebleken dat nano-goud en nano-zilver ook in drinkwaterbronnen aanwezig zijn. Ten tweede zal dit een aanzienlijke kostenreductie opleveren voor wat betreft de analyses en ten derde kan op deze manier een vergelijking gemaakt worden tussen de praktijk (veldstudie) en lab-schaal resultaten.

### 5.3 Materiaal en Methoden

#### 5.3.1 Opzet kolomexperiment

Zowel het granulair actief-koolfiltratie proces als snelfiltratie (zand) zijn gesimuleerd in laboratoriumschaal kolommen (glas,  $L = 1$  m,  $D_i = 3.5$  cm). De verwijdering van nano-goud en nano-zilver is onderzocht voor verschillende experimentele condities. Voor een overzicht hiervan, zie Tabel 5-1.



FIGUUR 5-1: ACTIEF-KOOL FILTRATIE EXPERIMENT (NR. 7 EN 8)

Kool 1 is Chemviron F400 en kool 2 is Norit ROW Supra 0.8 (verkregen van Waternet). Het voorbeladen kool is ook Norit ROW Supra 0.8, maar ingelopen/gebruikt in de actief-kool filters van Leiduin (Waternet, looptijd 1600 dagen). Het zand is snelfilterzand 0,8 – 1,25 mm AquaSilica® (Kremer zand en grind BV, Nederland), het voorbeladen zand is hetzelfde materiaal maar ingelopen/gebruikt in de snelle zandfilters van Waternet (WRK, Nieuwegein).

In de kolommen is eerst een laagje water aangebracht en vervolgens is de kolom stapsgewijs (laagjes van 3-4 cm) met het filtermedium (zand of actief-kool) gevuld. De kool is in de kolom gebracht als een slurry in demiwater om te voorkomen dat er lucht tussen de kooldeeltjes kon komen. De laagjes zijn telkens aangetikt om zo lucht te verwijderen en een

meer homogene verdeling te krijgen. Voordat de kolom gevuld werd met schone actief-kool is de kool gewassen met demiwater om fijn stof te verwijderen. Daarnaast is de schone kool verhit tot ongeveer 60°C om de poriën van de schone kool te vullen met water. De voorbeladen kool is alleen gespoeld met Leiduin water.

TABEL 5-1: OVERZICHT VAN DE EXPERIMENTELE CONDITIES VOOR DE ZAND EN KOOLKOLOMMEN

| Experiment nummer | Filtermedium       | Water matrix  | Debiet [L/h] | Bedhoogte | Concentratie nano-goud/zilver (total aantal nanodeeltjes)                         |
|-------------------|--------------------|---------------|--------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1                 | Schoon zand        | Demiwater     | 2.90         | 98        |                                                                                   |
| 2                 | Schoon kool 1      | Demiwater     | 2.90         | 98        |                                                                                   |
| 3                 | Schoon zand        | WRK water     | 5.33         | 76,5      | $9.23 \cdot 10^8 (\pm 5.38 \cdot 10^7)$ , $2.23 \cdot 10^9 (\pm 4.45 \cdot 10^7)$ |
| 4                 | Voorbeladen zand   | WRK water     | 5.51         | 75        | $6.40 \cdot 10^8 (\pm 6.52 \cdot 10^7)$ , $1.49 \cdot 10^9 (7.16 \cdot 10^7)$     |
| 5                 | Schoon zand        | WRK water     | 5.19         | 83,3      | $1.56 \cdot 10^8 (\pm 1.08 \cdot 10^7)$ , $3.53 \cdot 10^8 (\pm 1.64 \cdot 10^7)$ |
| 6                 | Voorbeladen zand   | WRK water     | 5.61         | 78,5      | $1.75 \cdot 10^8 (\pm 7.74 \cdot 10^6)$ , $3.34 \cdot 10^8 (\pm 3.12 \cdot 10^7)$ |
| 7                 | Schoon kool 2      | Demiwater     | 4.80         | 19,5      | $8.04 \cdot 10^8$ , $1.37 \cdot 10^9$                                             |
| 8                 | Schoon kool 2      | Leiduin water | 4.80         | 20        | $7.97 \cdot 10^8$ , $1.60 \cdot 10^9$                                             |
| 9                 | Voorbeladen kool 2 | Leiduin water | 4.84         | 20        | $7.46 \cdot 10^8$ , $1.42 \cdot 10^9$                                             |
| 10                | Schoon kool 2      | Demiwater     | 4.80         | 99        | $7.64 \cdot 10^8$ , $1.68 \cdot 10^9$                                             |

TABEL 5-2 D<sub>10</sub> EN D<sub>50</sub> VOOR DE DIVERSE FILTERMEDIA BEPAALD UIT DE ZEEFCURVE

| Filtermedium                    | d <sub>10</sub> [µm] | d <sub>50</sub> [µm] |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| Schoon zand                     | 681                  | 929                  |
| Voorbeladen zand                | 717                  | 932                  |
| Schoon Norit ROW Supra 0.8      | 578                  | 885                  |
| Voorbeladen Norit ROW Supra 0.8 | 504                  | 587                  |
| Schoon Chemviron F400           | Nb*                  | Nb                   |

Nb = Niet bepaald

### 5.3.2 Zeefcurve

Om het filtermateriaal te kunnen karakteriseren en daarmee  $d_{10}$  en  $d_{50}$  te kunnen bepalen, is een zeefcurve gemaakt van de schone Chemviron F400, schone Norit ROW Supra 0.8, voorbeladen Norit ROW Supra 0.8, het schone en het voorbeladen zand. Na het uitvoeren van het experiment, is het materiaal dat in de kolommen zat gedroogd (24 uur op 105°C). Vervolgens is ongeveer 1 L materiaal gezeefd (15 minuten) door de volgende maaswijdtes 250, 500, 600, 850, 1000, 1180, 1400, 1700 en 2000  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.3 Tracer experiment

Om de dispersie coëfficiënt en de porositeit te kunnen bepalen en te controleren of er geen kortsluitstromingen plaats vonden, is een tracer experiment met NaCl (10 g/L) uitgevoerd. De zoutoplossing werd gevoed aan de kolom totdat de zoutconcentratie in het effluent gelijk was aan die van het influent. De zoutconcentratie werd geanalyseerd met een conductiviteitsmeter<sup>3</sup>. De doorbraakcurves die op deze manier werden verkregen, zijn gefit aan de advectie-dispersie vergelijking (zie Vg. 5.12) met behulp van het softwarepakket CXTFIT (Toride *et al.*, 1995), zie ook bijlage II.

$$R \frac{\partial c_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_r}{\partial x} - \mu c_r \quad \text{Vg 5.12}$$

Waarin:

|       |   |                                                |                                     |
|-------|---|------------------------------------------------|-------------------------------------|
| R     | = | retardatie factor                              | [-]                                 |
| $c_r$ | = | “resident concentration” van de vloeistof fase | [kg m <sup>-3</sup> ]               |
| t     | = | tijd                                           | [min]                               |
| D     | = | dispersie coëfficiënt                          | [m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ] |
| x     | = | afstand waarover tracer getransporteerd wordt  | [m]                                 |
| v     | = | gemiddelde snelheid in poriën                  | [m min <sup>-1</sup> ]              |
| $\mu$ | = | eerste orde degradatie coëfficiënt             | [min <sup>-1</sup> ]                |

De porositeit zoals bepaald met bovenstaande vergelijking gaf hogere waarden dan verwacht op basis van wetenschappelijke literatuur. Mogelijk heeft de tracer toch enige interactie vertoont met de biomassa in de zandkolom. Tevens is het mogelijk dat NaCl (vanwege de kleine afmetingen) gediffundeerd is in de interne poriën van de kool wat resulteert in een hogere gemeten porositeit. Er is daarom besloten de tracer alleen te gebruiken voor het controleren op kortsluitstromingen (door deze te plotten ten opzichte van de doorbraakcurves van nano-goud en nano-zilver).

De porositeit is vervolgens bepaald met behulp van een methode waarbij eerst een hoeveelheid filtermateriaal met een gekend gewicht ( $M_f$ ) in een maatcilinder wordt gebracht. Hiervan wordt het volume bepaald ( $V_f$ ). Vervolgens wordt hier water aan toegevoegd om zo al het porievolume ( $V_p$ ) te vullen. Door de toename in gewicht te bepalen van de maatcilinder na het toevoegen van het water, kan de bijbehorende massa van het poriewater bepaald worden ( $M_p$ ). De porositeit wordt nu bepaald door het volume van de poriën ( $V_p$ ) te delen door het totale volume van het filtermateriaal ( $V_f$ ), zoals beschreven in Vergelijking 5.13.

$$n = \frac{V_p}{V_f}$$

Vg. 5.13

Waarin:

|       |   |                                 |                   |
|-------|---|---------------------------------|-------------------|
| n     | = | porositeit                      | [-]               |
| $V_p$ | = | volume water dat in poriën past | [m <sup>3</sup> ] |
| $V_f$ | = | volume van het filtermateriaal  | [m <sup>3</sup> ] |

Hierbij dient opgemerkt te worden dat de porositeit die voor kool bepaald wordt een totale porositeit is bestaande uit de interne porositeit van de koolkorrels en de externe porositeit (van het filterbed).

#### 5.3.4 Analysemethode nano-goud en nano-zilver

Zowel de nano-goud als nano-zilver deeltjes waren negatief geladen bij pH 7. Voor de analyse van de verwijderingsexperimenten werd gebruik gemaakt van een ICP-MS type XSeries II (Thermo Fisher, Scientific, Breda) gebruikt in single particle mode (Mitrano *et al.*, 2012a; Mitrano *et al.*, 2012b; Tuoriniemi *et al.*, 2012) met een dwell time van 10 ms. De monsters werden zo snel mogelijk gemeten (max 1 uur naar monsternamen). Voor de kalibratie en kwaliteitscheck werden nanodeeltje-dispersies van Ag en Au (50 nm, citraat) gebruikt (Nanocomposix Europe, Praag). Signaalstabiliteit werd met behulp van een interne standaard (10 µg/L Rh in 2% HNO<sub>3</sub>) gemonitord.

#### 5.3.5 Waterkwaliteitsparameters en cATP

Cellulair ATP (cATP) is een indicator voor actieve biomassa en is op T = 0 (voor het starten van de dosering nanodeeltjes) geanalyseerd en nadat het experiment voltooid was (T = eind).

Daarnaast zijn de volgende waterkwaliteitsparameters geanalyseerd: UV<sub>254</sub>, DOC, calcium, magnesium, nitraat, troebelingsgraad, gesuspendeerde stoffen, pH, temperatuur en conductiviteit.

UV<sub>254</sub> en DOC zijn een indicator voor organische (opgeloste) koolstof en de verwijdering van UV<sub>254</sub>/DOC zegt iets over de activiteit van de bacteriën in de voorbeladen/gebruikte materialen. Calcium en magnesium kunnen mogelijk bruggen vormen tussen negatief geladen zand en negatief geladen nano-goud en nano-zilver deeltjes (Chen en Elimelech, 2007; Chae *et al.*, 2012) en zijn daarom belangrijk om te analyseren.

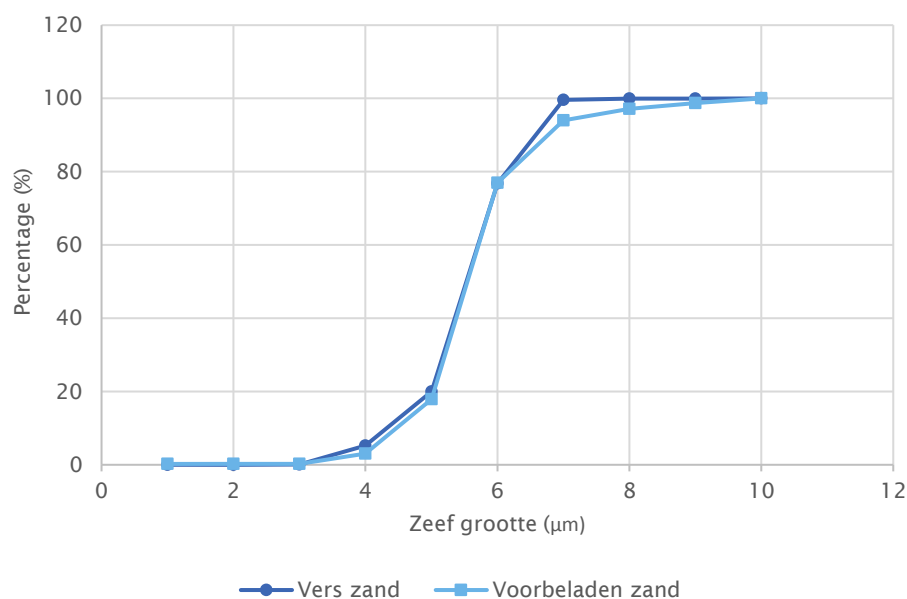
Troebelingsgraad/gesuspendeerde geeft een indicatie over de hoeveelheid deeltjes die verwijderd worden in de filters. Nitraat is geanalyseerd om vast te stellen of er oxische condities heerste in de kolommen.

pH bepaalt de lading van de nanodeeltjes en is daarom belangrijk om te meten in het influent en effluent. Temperatuur kan effect hebben op de biologie in de kolommen, maar is ook een benodigde parameter voor het bepalen van de botsingsefficiëntie  $\alpha$ . Conductiviteit wordt geanalyseerd in verband met mogelijk elektrostatistische interacties.

### 5.4 Resultaten

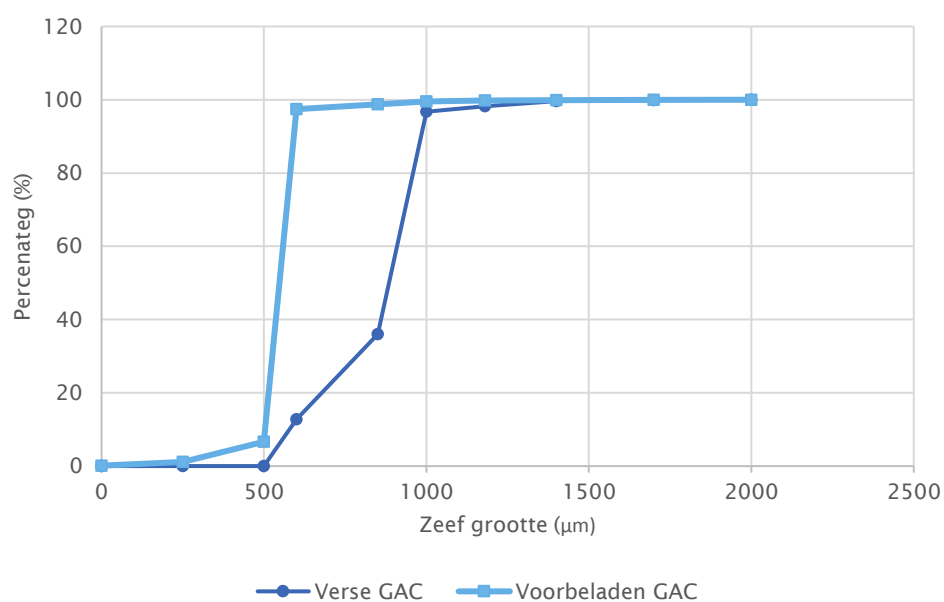
#### 5.4.1 Zeefcurve

De zeefcurve van het schone en voorbeladen zand wordt weergegeven in Figuur 5-2.



FIGUUR 5-2: ZEEFCURVE VAN HET SCHONE EN VOORBELADEN ZAND

De zeeffcurve van het schone en voorbeladen Norit ROW Supra 0.8 kool is weergegeven in Figuur 5-3.



FIGUUR 5-3: ZEEFCURVE SCHONE EN VOORBELADEN KOOL

Voor het zand is het verschil in zeeffcurve voor het schone en voorbeladen materiaal verwaarloosbaar. Het voorbeladen zand lijkt iets meer grotere korrels te bevatten (6 – 10 µm), maar de verschillen zijn klein. Het minimale verschil tussen schoon en voorbeladen zand is ook terug te zien in de  $d_{10}$  en  $d_{50}$  bepaald (uit de zeeffcurve) voor beide filtermedia (verschillen  $\leq 5\%$ , zie Tabel 5-2).

Voor GAC daarentegen zijn er grote verschillen waarneembaar in  $d_{10}$  en  $d_{50}$  voor het schone en voorbeladen materiaal. Het lijkt erop dat de kool door het terugspoelen in de full-scale filters langzaam afslijt en er hierdoor kleinere korrels ontstaan. Door het afslijten verandert de hageslagvorm mogelijk meer naar een bolvorm en hierdoor kan de porositeit ook variëren in de tijd. Hoewel  $d_{10}$  kleiner is voor het voorbeladen kool in vergelijking met het schone kool, is het verschil aanzienlijk groter voor  $d_{50}$ . Het zand lijkt dus veel slijtvaster dan het kool. Het feit dat de zeefkromme aanzienlijk anders is voor voorbeladen kool ten opzichte van schone kool is een aspect waar drinkwaterbedrijven wel rekening mee moeten houden. Dit kan de effectiviteit waarmee nanodeeltjes worden verwijderd door het filter namelijk sterk beïnvloeden.

Voor zand is de zeefkromme vloeiender dan voor GAC, dit kan mogelijk verklaard worden door het feit dat het om "hageslagvormige" kool gaat. Zandkorrels zijn meer bolvormig en bij hageslag vormige korrels is de verwachting dat de kans dat de hageslag door de gaatjes van de zeef gaat vallen een grotere rol speelt dan bij zandkorrels.

#### 5.4.2 Porositeitsbepaling

De porositeiten die bepaald zijn, zijn zoals verwacht werd, en aannemelijk is, op basis van wat er bekend is uit de wetenschappelijke literatuur (de Boer, 1948; Bertelkamp *et al.*, 2014). Er dient wel opgemerkt te worden dat het voor de kool om de totale porositeit gaat, dat wil zeggen de interne porositeit van de korrels en de externe bedporositeit.

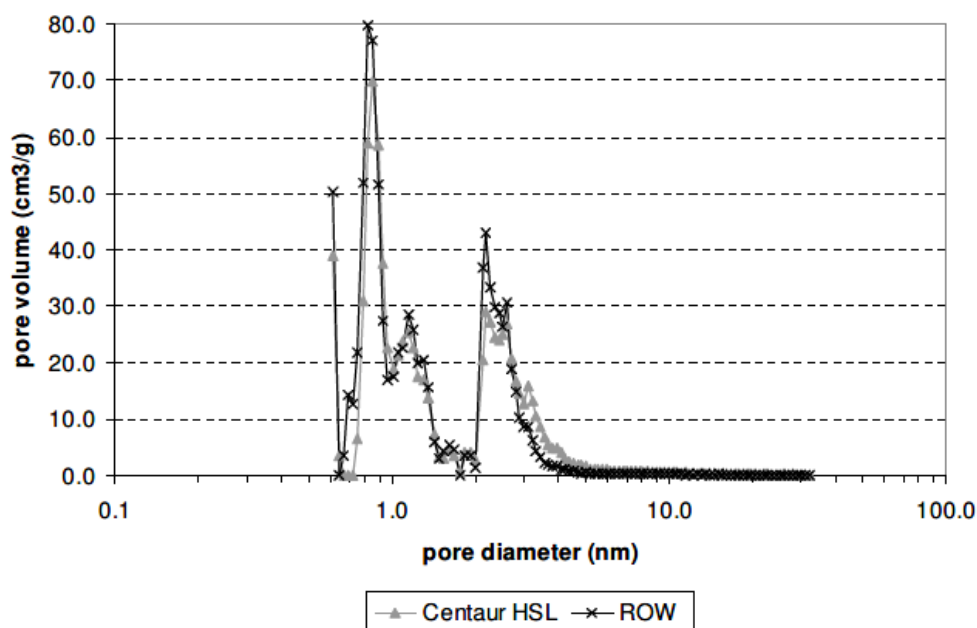
TABEL 5-3 – POROSITEIT BEPAALD UIT POROSITEITSPROEF LAB

| Experiment nr                         | Porositeit [-] |
|---------------------------------------|----------------|
| (1) Schoon zand kolom                 | 0,38           |
| (2) Schoon GAC kolom                  | Nb             |
| (3) Schoon zand HD                    | 0,38           |
| (4) Voorbeladen zand HD               | 0,42           |
| (5) Schoon zand LD                    | 0,38           |
| (6) Voorbeladen zand LD               | 0,42           |
| (7) Schoon kool demiwater HD 19,5 cm  | 0,80           |
| (8) Schoon kool Leiduin HD 20 cm      | 0,80           |
| (9) Voorbeladen kool Leiduin HD 20 cm | 0,85           |
| (10) Schoon kool demiwater 99 cm      | 0,80           |

\*Nb = niet bepaald, HD = hoge dosering, LD = lage dosering

Om te achterhalen in hoeverre de interne en externe porositeit van kool bijdragen aan de verwijdering van nano-goud en nano-zilver is meer inzicht nodig in de poriegrootteverdeling van de kool. Figuur 5-4 geeft de poriegrootteverdeling van Norit ROW Supra 0.8 weer. De poriegroottes variëren van 0,6 nm – 10 nm. Nano-goud en nano-zilver zoals gebruikt in deze studie hebben een diameter van ongeveer 50 nm. Dit betekent dat de interne poriën zeer waarschijnlijk geen bijdrage leveren aan de verwijdering van nano-deeltjes zoals onderzocht in deze studie, omdat deze fysiek niet in de interne poriën passen.

Voor het berekenen van de alfa waarde wordt daarom uitgegaan van de bedporositeit zoals hieronder bepaald.



FIGUUR 5-4: PORIEGROOTTEVERDELING VAN NORIT ROW SUPRA 0.8 (DE RIDDER, 2012)

Om een schatting te kunnen maken van de interne en externe porositeit van de kool, moet de dichtheid van de kooldeeltjes gekend zijn. De dichtheid van kooldeeltjes (korreldichtheid) ligt in het algemeen ongeveer tussen de 700 en 750 kg/m<sup>3b</sup>. De bulkdichtheid van Norit ROW Supra 0.8 kool is gelijk aan 400 kg/m<sup>3c</sup>.

De massa kool van het bed wordt bepaald door Vergelijking 5.14:

$$m_{kool} = \rho_{kool} \cdot V_{filterbed} \quad \text{Vgl 5.14}$$

Waarin:

|                 |   |                             |                      |
|-----------------|---|-----------------------------|----------------------|
| $M_{kool}$      | = | massa van het filterbed     | [kg]                 |
| $\rho_{kool}$   | = | bulk dichtheid kool (= 400) | [kg/m <sup>3</sup> ] |
| $V_{filterbed}$ | = | bedvolume kool              | [m <sup>3</sup> ]    |

Vervolgens kan volume van de koolkorrels berekend worden met behulp van de korreldichtheid, volgens vergelijking 5.15:

$$V_{kool\ korrels} = \frac{m_{kool}}{\rho_{kool\ korrels}} \quad \text{Vgl 5.15}$$

Waarin:

|                      |   |                                            |                      |
|----------------------|---|--------------------------------------------|----------------------|
| $V_{kool\ korrels}$  | = | volume kool korrels (zonder bedporositeit) | [m <sup>3</sup> ]    |
| $\rho_{koolkorrels}$ | = | korreldichtheid = 725                      | [kg/m <sup>3</sup> ] |

<sup>b</sup> <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy/activated-carbon-density>

<sup>c</sup> Technical specification sheet Norit ROW Supra 0.8, Brenntag

De bedporositeit kan nu bepaald worden met behulp van vergelijking 5.16:

$$n_{bed} = \frac{V_{filterbed} - V_{kool\ korrels}}{V_{filterbed}} \quad \text{Vgl. 5.16}$$

Waarin:

$$n_{filterbed} = \text{porositeit filter bed} \quad [-]$$

De interne porositeit kan nu bepaald worden door Vergelijking 5.17:

$$n_{intern} = n_{totaal} - n_{filterbed} \quad \text{Vgl. 5.17}$$

Waarin:

$$n_{totaal} = \text{totale porositeit (zoals bepaald in lab-experiment)} \quad [-]$$

$$n_{intern} = \text{interne porositeit koolkorrels} \quad [-]$$

De bedporositeit en interne porositeit voor de kool kolommen onder verschillende experimentele condities is weergegeven in Tabel 5-4.

**TABEL 5-4: BEDPOROSITEIT EN INTERNE POROSITEIT VOOR DE DIVERSE KOOL KOLOMMEN**

|                                      | Porositeit bed [-] | Interne porositeit [-] |
|--------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Schoon kool demiwater water 19,5 cm  | 0,45               | 0,35                   |
| Schoon kool Leiduin water 20 cm      | 0,45               | 0,35                   |
| Voorbeladen kool Leiduin water 20 cm | 0,45               | 0,40                   |
| Schoon kool demiwater water 99 cm    | 0,45               | 0,35                   |

### 5.4.3 Waterkwaliteitsparameters

Tabel 5-4 laat de waterkwaliteitsparameters zien van het experiment met schoon en voorbeladen zand waaraan een hoge concentratie nano-goud en zilver werd toegevoegd. Voor beide kolommen is een geringe doch significante afname in  $UV_{254}$  (11% en 27% voor de schoon zand en voorbeladen zand kolom, respectievelijk) en calcium (4% en 6% voor de schoon zand en voorbeladen zand kolom, respectievelijk) waar te nemen. Voor troebelingsgraad en DOC is alleen een significante afname voor de voorbeladen zand kolom waar te nemen (51% voor troebelingsgraad en 19% voor DOC). De verwachting was dat de afname in  $DOC/UV_{254}$ /troebelingsgraad groter zou zijn in de voorbeladen zand kolom, omdat deze biologisch actief was. Dit komt overeen met de resultaten. De kleine afname in calcium in beide kolommen kan mogelijk worden verklaard door brugvorming, maar er is meer onderzoek nodig om dit met zekerheid vast te kunnen stellen. Voor nitraat is in beide kolommen geen afname te zien, er heerste dus oxische condities gedurende het experiment.

Tabel 5-5 laat de waterkwaliteitsparameters zien van het experiment met schoon en voorbeladen zand waaraan een lage concentratie nano-goud en nano-zilver werd toegevoegd. Voor de voorbeladen zandkolom is een afname in  $UV_{254}$  en DOC waar te nemen, wat verklaard kan worden door de biologische activiteit in deze kolom. De overige waterkwaliteitsparameters laten geen significante verschillen zien tussen influent en effluent.

Tabel 5-6 laat de waterkwaliteitsparameters zien van het experiment met schoon kool en Demiwater water waaraan een hoge concentratie nano-goud en nano-zilver werd toegevoegd. De resultaten zijn zoals verwacht, de meeste parameters (DOC, calcium, magnesium en

nitraat) kunnen niet worden gedetecteerd. Opmerkelijk is de toename in calcium voor deze kolom. Dit kan niet worden verklaard.

Tabel 5-7 laat de waterkwaliteitsparameters zien van het experiment met schoon en voorbeladen kool en Leiduin water waaraan een hoge concentratie nano-goud en nano-zilver werd toegevoegd. Voor de schoon kool kolom is een afname in  $UV_{254}$  (>93%), DOC (87%) en nitraat (46%) waar te nemen. Voor  $UV_{254}$  en DOC werd dit verwacht en kan worden verklaard door de grote sorptiecapaciteit van schone kool. Dit is mogelijk ook de verklaring voor de afname in nitraat. Bij verse kool kunnen zowel deeltjes hechten op basis van elektrostatische als hydrofobe interacties. Deze laatste interacties gaan meestal een belangrijkere rol spelen als de kool al langer wordt belast met verontreinigingen (deeltjes). In het huidige experiment is schone kool gebruikt (direct van de leverancier) en heeft het experiment ongeveer 3 uur gelopen. Er is naast nitraat ook de redox potentiaal gemeten in het influent (152 mV) en effluent ( $131,5 \pm 31,8$  mV) en hier kon geen significante afname worden waargenomen. Dit betekent dat nitraat niet als electron acceptor werd gebruikt, maar voornamelijk verwijderd werd door sorptie. Er heerste dus oxidische condities gedurende het experiment. De resultaten voor het voorbeladen kool waren zoals verwacht. Hoewel de verwijdering van  $UV_{254}$  statistisch significant was (15%), was dit niet het geval voor DOC (mogelijk veroorzaakt door de grotere standaarddeviaties). De overige parameters toonde nagenoeg geen verschil tussen influent en effluent.

TABEL 5 - 4: SCHOON EN VOORBELADEN ZAND HOGE CONCENTRATIE NANO-GOUD EN NANO-ZILVER (WRK WATER)

|                                       | Influent gem. (±st dev)                            | Schoon zand kolom HD<br>Effluent gem. (± st dev)     | Ingewerkt zand kolom HD<br>Effluent gem. (± st dev)  |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| UV <sub>254</sub> [cm <sup>-1</sup> ] | 7,04 · 10 <sup>-2</sup> (8,49 · 10 <sup>-4</sup> ) | 6,26 · 10 <sup>-2</sup> (± 7,07 · 10 <sup>-4</sup> ) | 5,16 · 10 <sup>-2</sup> (± 2,05 · 10 <sup>-3</sup> ) |
| Calcium [mg/L]                        | 63 (± 0)                                           | 60,5 (± 0,71)                                        | 59,5 (± 0,71)                                        |
| Magnesium [mg/L]                      | 11 (± 0)                                           | 11 (±0)                                              | 11 (± 0)                                             |
| DOC [mg C/L]                          | 2,60 (± 0,14)                                      | 2,5 (±0,0)                                           | 2,1 (± 0,0)                                          |
| Troebelingsgraad [FNE]                | 0,83 (± 0,04)                                      | 0,68 (±0,19)                                         | 0,41 (± 0,06)                                        |
| Nitraat [mg N/L]                      | 1,00 (± 0,01)                                      | 0,96 (±0,01)                                         | 1,09 (± 0,04)                                        |
| Gesuspendeerde stoffen                | <1,0 (± 0)                                         | <1,0 (± 0)                                           | <1,0 (± 0)                                           |
| pH                                    | 7,84 (± 0,09)                                      | 7,77 (± 0,12)                                        | 7,67 (± 0,30)                                        |
| Temperatuur [°C]                      | 19,7 (± 0,2)                                       | 20,5 (± 0,1)                                         | 19,7 (± 0,0)                                         |
| Conductiviteit [mS/cm]                | 0,61 (± 0,00)                                      | 0,59 (±0,00)                                         | 0,57 (± 0,01)                                        |

TABEL 5 - 5: SCHOON EN VOORBELADEN ZAND LAGE CONCENTRATIE NANO-GOUD EN NANO-ZILVER (WRK WATER)

|                         | Influent gem. (±st dev) | Schoon zand kolom LD<br>Effluent gem. (± st dev) | Voorbeladen zand kolom LD<br>Effluent gem. (± st dev) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| UV <sub>254</sub> [E/m] | 4,7 (± 0,3)             | 5,0 (± 0,1)                                      | 3,8 (± 0,1)                                           |
| Calcium [mg/L]          | 57,5 (± 0,7)            | 58 (± 0)                                         | 56,5 (± 0,7)                                          |
| Magnesium [mg/L]        | 11 (±0)                 | 11 (±0)                                          | 11 (± 0)                                              |
| DOC [mg C/L]            | 1,9 (±0)                | 2,0 (± 0,1)                                      | 1,8 (± 0,1)                                           |
| Troebelingsgraad [FNE]  | 0,27 (±0,05)            | 0,28 (± 0,03)                                    | 0,32 (± 0,01)                                         |
| Nitraat [mg N/L]        | 1,56 (± 0,01)           | 1,61 (± 0,04)                                    | 1,61 (± 0,01)                                         |
| Gesuspendeerde stoffen  | <1,0 (± 0)              | <1,0 (± 0)                                       | <1,0 (± 0)                                            |
| pH                      | 7,53 (± 0,06)           | 7,74 (± 0,01)                                    | 7,45 (± 0,06)                                         |
| Temperatuur [°C]        | 19,6 (± 0,3)            | 20,0 (± 0,4)                                     | 20,4 (± 0,3)                                          |
| Conductiviteit [mS/cm]  | 0,62 (± 0,03)           | 0,63 (± 0,00)                                    | 0,64 <sup>1</sup>                                     |

<sup>1</sup>Enkelvoudig gemeten

TABEL 5 – 6: SCHOON KOOL HOGE CONCENTRATIE NANO-GOUD EN NANO-ZILVER (DEMIWATER WATER)

|                         | Influent gemiddeld | Schoon kool kolom HD<br>Effluent gem. (± st dev) |
|-------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|
| UV <sub>254</sub> [E/m] | <0,3               | <0,3 (± 0,0)                                     |
| Calcium [mg/L]          | <1,0               | 4 (± 0,6)                                        |
| Magnesium [mg/L]        | <1,0               | <1,0 (± 0,0)                                     |
| DOC [mg C/L]            | <0,20              | 0,25 (± 0,06)                                    |
| Troebelingsgraad [FNE]  | 0,14               | 0,11 (± 0,01)                                    |
| Nitraat [mg N/L]        | <1,0               | <1,0 (± 0,0)                                     |
| Gesuspendeerde stoffen  | <1,0               | <1,0 (± 0,0)                                     |
| pH                      | 8,16               | 8,09 (± 0,85)                                    |
| Temperatuur [°C]        | 20,4               | 20,5 (± 0,3)                                     |
| Conductiviteit [mS/cm]  | 0,00               | 0,03 (± 0,0)                                     |

TABEL 5 – 7: SCHOON EN VOORBELADEN KOOL HOGE CONCENTRATIE NANO-GOUD EN NANO-ZILVER (LEIDUIN WATER)

|                         | Influent gem. (±st dev) | Schoon kool kolom HD<br>Effluent gem. (± st dev) | Voorbeladen kool kolom HD<br>Effluent gem. (± st dev) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| UV <sub>254</sub> [E/m] | 4,0 (±0,0)              | < 0.3 (± 0,0)                                    | 3,4 (± 0,0)                                           |
| Calcium [mg/L]          | 42,5 (±0,7)             | 39 (± 0,0)                                       | 39 (± 0,0)                                            |
| Magnesium [mg/L]        | 9,8 (± 0,1)             | 9,4 (±0,1)                                       | 9,5 (± 0,1)                                           |
| DOC [mg C/L]            | 1,95 (± 0,07)           | 0,26 (± 0,08)                                    | 1,80 (± 0,14)                                         |
| Troebelingsgraad [FNE]  | 0,16 (± 0,00)           | 0,15 (± 0,03)                                    | 0,18 (± 0,06)                                         |
| Nitraat [mg N/L]        | 2,43 (± 0,05)           | 1,31 (± 0,43)                                    | 2,58 (± 0,06)                                         |
| Gesuspendeerde stoffen  | <1,0 (± 0)              | <1,0 (± 0)                                       | <1,0 (± 0)                                            |
| pH                      | 7,09 (± 0,11)           | 7,56 (± 0,74)                                    | 7,06 (± 0,10)                                         |
| Temperatuur [°C]        | 20,2 (± 0,2)            | 20,2 (± 0,1)                                     | 20,2 (± 0,1)                                          |
| Conductiviteit [mS/cm]  | 0,56 (± 0,01)           | 0,51 (± 0,02)                                    | 0,53 (± 0,00)                                         |

#### 5.4.4 Cellulair ATP (cATP)

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 5-8.

TABEL 5-8: CELLULAIR ATP RESULTATEN VOOR DE DIVERSE EXPERIMENTELE CONDITIES

| Experiment                              | Gemiddelde cellulair ATP ( $\pm$ st dev) [pg/gr droog zand] |                           | Verschil (%) |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------|
|                                         | T = 0                                                       | T = eind                  |              |
| Schoon zand WRK water HD                | 2797 ( $\pm$ 419)                                           | 992 ( $\pm$ 21)           | -65          |
| Voorbeladen zand WRK water HD           | 173800 ( $\pm$ 18668)                                       | 100300 ( $\pm$ 8627)      | -42          |
| Schoon zand WRK water LD                | 711 ( $\pm$ 155)                                            | 777 ( $\pm$ 78)           | $\approx$    |
| Voorbeladen zand WRK water LD           | 265000 ( $\pm$ 97581)                                       | 224200 ( $\pm$ 14991)     | $\approx$    |
| Schoon kool Demiwater water 19,5 cm HD  | Resultaat indicatief laag                                   | Resultaat indicatief laag | $\approx$    |
| Schoon kool Leiduin water 20 cm HD      | Resultaat indicatief laag                                   | 325 ( $\pm$ 64)           | toename      |
| Voorbeladen kool Leiduin water 20 cm HD | 1425000 ( $\pm$ 120208)                                     | 880000 ( $\pm$ 127279)    | -38          |

Tabel 5-8 laat zien dat de hoeveelheid cellulair ATP significant afneemt gedurende het experiment in het geval van de hoge dosering nanodeeltjes. Dit kan mogelijk verklaard worden door het feit dat nano-zilver een desinfecterende werking kan hebben op de aanwezige microbiële populatie (Pulit *et al.*, 2013). In het geval van de lage dosering nanodeeltjes is er geen significante afname in cellulair ATP waar te nemen.

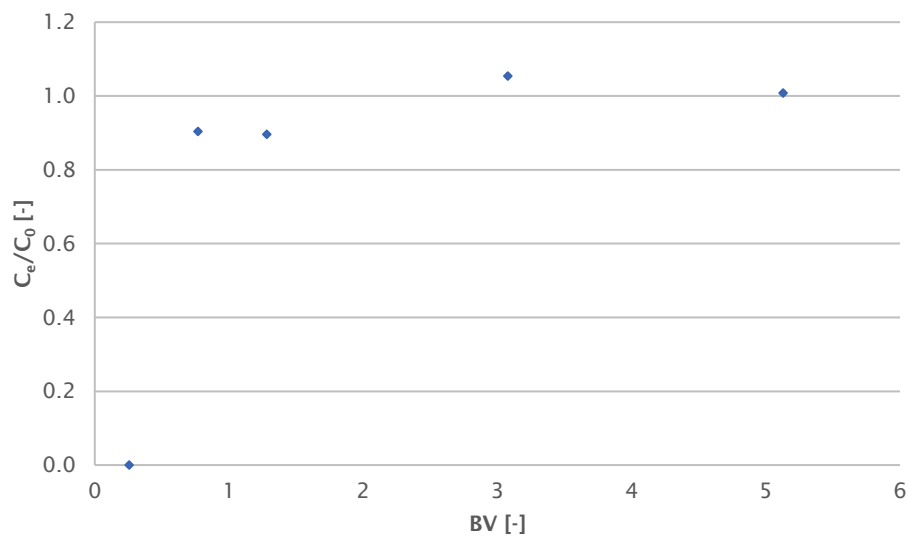
Het bepalen van cATP in de koolmonsters was moeilijker dan verwacht. Het protocol dat gebruikt wordt voor kool is ontwikkeld voor granulaire “bolletjes” kool en niet voor de hagelslagvormige kool zoals gebruikt in dit experiment. Volgens het protocol dient de cATP losgetrild te worden van de kool door middel van high energy sonication. Echter, bij het uitvoeren van deze procedure op de hagelslagvormige kool werd de kool verpulverd. Hierdoor was het in het geval van lage concentraties ATP niet mogelijk het gehalte cATP te kwantificeren. De verpulverde kool resulteerde in verstrooiing van het ontwikkelde licht. Daarom is voor de koolmonsters waarin het cATP gehalte heel laag was alleen het resultaat “indicatief laag” afgegeven.

De resultaten zijn zoals verwacht. In de schone kool gevoed met Demiwater water wordt haast geen cATP terug gevonden. In de kool kolom gevoed met Leiduin water is een toename in cATP te zien. Deze wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het cATP gehalte in het Leiduin water. Tenslotte is voor de voorbeladen kool kolom gevoed met Leiduin water een afname in cATP waar te nemen. Dit resultaat komt overeen met de afname in cATP voor de zandkolommen waarin een hoge dosering nanodeeltjes is gebruikt. In het koolexperiment is dezelfde hoge dosering nanodeeltjes gebruikt waardoor zeer waarschijnlijk is dat het zilver een reductie in microbiële populatie heeft veroorzaakt net zoals bij de zandkolommen (Pulit *et al.*, 2013).

#### 5.4.5 Verwijdering nano-goud en nano-zilver met zand

##### 5.4.5.1 Schoon zand kolom gevoed met Demiwater water

In een verkennend experiment is de verwijdering van nano-goud onderzocht in een kolom gevuld met schoon zand gevoed met Demiwater water waarin nano-goud deeltjes waren gedoseerd. De resultaten voor de zandkolom zijn weergegeven in Figuur 5-4.

FIGUUR 5-4: DOORBRAAKCURVE NANO-GOUD VOOR SCHOON ZAND GEVOED MET DEMIWATER<sup>4</sup>

Figuur 5-4 laat zien dat de nano-goud deeltjes nagenoeg direct volledig doorbreken.

Er is nagenoeg direct volledige doorbraak waar te nemen. Doordat zowel de nano-goud deeltjes als de zandkorrels negatief geladen zijn, zal er waarschijnlijk repulsie optreden waardoor de nano-goud deeltjes gemakkelijk door het filter getransporteerd worden.

#### 5.4.5.2 Tracers

De doorbraakcurves van nano-goud en nano-zilver voor de diverse kolomexperimenten met zand zijn in combinatie met de tracerproeven weergegeven in Figuur 5-5 tot en met Figuur 5-8. In geen van de gevallen breken nanodeeltjes eerder door dan de tracer. Dit impliceert dat er geen kortsluitstromingen hebben plaatsgevonden. Tevens vertonen nano-goud en nano-zilver een zelfde doorbraakpatroon, beide nanodeeltjes gedragen zich dus nagenoeg hetzelfde in de onderzochte zandkolommen.

#### 5.4.5.3 Effect watermatrix en voorbeladen filtermateriaal

In het geval van schoon zand gevoed met WRK water (hoge dosering nanodeeltjes) worden nano-goud en nano-zilver voor ongeveer 40% verwijderd. Deze verwijdering neemt toe tot 60-70% in het geval van voorbeladen zand. Eerdere experimenten (zie 5.4.5.1) hebben laten zien dat nano-goud direct doorbraak vertoonde in het geval van schoon zand gevoed met demineraliseerd water. De resultaten uit Figuur 5-5 en 5-6 laten dus zien dat zowel de watermatrix als het voorbeladen filtermateriaal een bijdrage leveren aan de verwijdering van nanodeeltjes.

Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) in de watermatrix kan mogelijk zowel de nanodeeltjes als de zandkorrels bedekken. Wanneer dit gebeurt zal er wellicht sorptie plaatsvinden van deze deeltjes aan het filtermedium (Kanel *et al.*, 2015). Mogelijk kunnen nanodeeltjes ook worden ingevangen in het NOM om zo een verwijdering te bewerkstelligen. Echter, om vast te kunnen stellen of één van deze twee verwijderingsmechanismen een rol hebben gespeeld is verder onderzoek nodig.

<sup>4</sup> De monsters waren te geconcentreerd waardoor de doorbraakcurve moest worden bepaald op basis van de massa ipv het aantal deeltjes. Deze kunnen namelijk bij een te hoge concentratie niet betrouwbaar worden geteld.

De positieve bijdrage van biomassa op de zandkorrels op de verwijdering van nanodeeltjes wordt in een aantal studies beschreven (He *et al.*, 2015; Han *et al.*, 2016). Zo rapporteerde He *et al.* (2015) en Han *et al.* (2016) een verbeterde verwijdering van grafeen oxide en zink oxide nanodeeltjes respectievelijk in het geval van zandkorrels bedekt met biomassa ten opzichte van schoon zand. Beide studies verklaarde dit door het ruwer worden van het oppervlak van de zandkorrels. Tevens zou filtratie (invangen van deeltjes in de poriën) een grotere rol kunnen gaan spelen in het geval van zandkorrels bedekt met biomassa, omdat de het porievolume gereduceerd wordt ten gevolge van biomassa groei in de kolom (He *et al.*, 2015)

De verwijdering van colloïdale deeltjes wordt gekenmerkt door vier mechanismes: advectie, dispersie, filtratie (invangen van deeltjes in de poriën) en fysisch-chemische deeltjes-oppervlakte interacties (Berkowitz *et al.*, 2014). Verwijdering door filtratie speelt een belangrijke rol indien de verhouding tussen de diameter van het colloïdale deeltje ( $d_c$ ) en de korreldiameter (mediaan,  $d_{50}$ ) groter is dan  $d_c/d_{50} > 0.0017$  (Bradford *et al.*, 2002). Deze verhouding is het huidige experiment  $\approx 50 \text{ (nm)} / 800.000 \text{ (nm)} \approx 6,25 \cdot 10^{-5}$ . Het aandeel verwijdering ten gevolge van het invangen van nanodeeltjes in de poriën (filtratie) zal daarom verwaarloosbaar zijn. Tevens worden de doorbraakcurves gekenmerkt door een zeer stijl verloop in het begin (zie Figuur 5-4 tot en met 5-6). Dit betekent dat de dispersie zeer klein is. De nano-goud en nano-zilver deeltjes zullen daarom voornamelijk verwijderd worden door een combinatie van advectie en deeltjes-oppervlakte interacties.

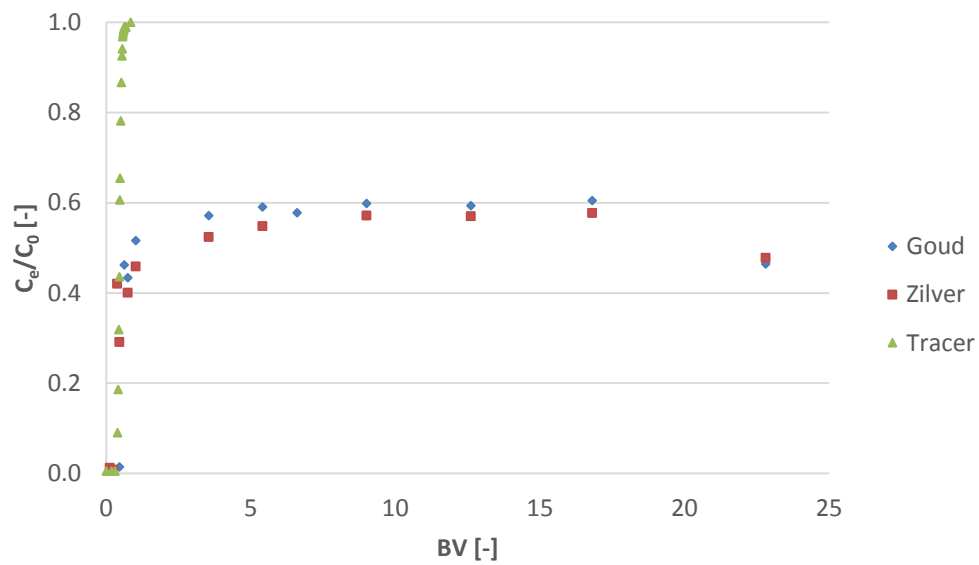
#### 5.4.5.4 Effect van doseerconcentratie

In het geval er een lagere concentratie nanodeeltjes word gedoseerd (factor 10 lager,  $1.6 - 3.5 \cdot 10^8$  deeltjes/L in plaats van  $0.6 - 2.2 \cdot 10^9$  deeltjes/L), laten beide kolommen (schoon en voorbeladen) zand nagenoeg dezelfde nano-goud / nano-zilver verwijdering zien van ongeveer 60%. Bij een lage concentratie draagt de watermatrix dus wel bij aan de verwijdering van nanodeeltjes, maar het voorbeladen filtermateriaal haast niet. Dit wordt hieronder in meer detail toegelicht.

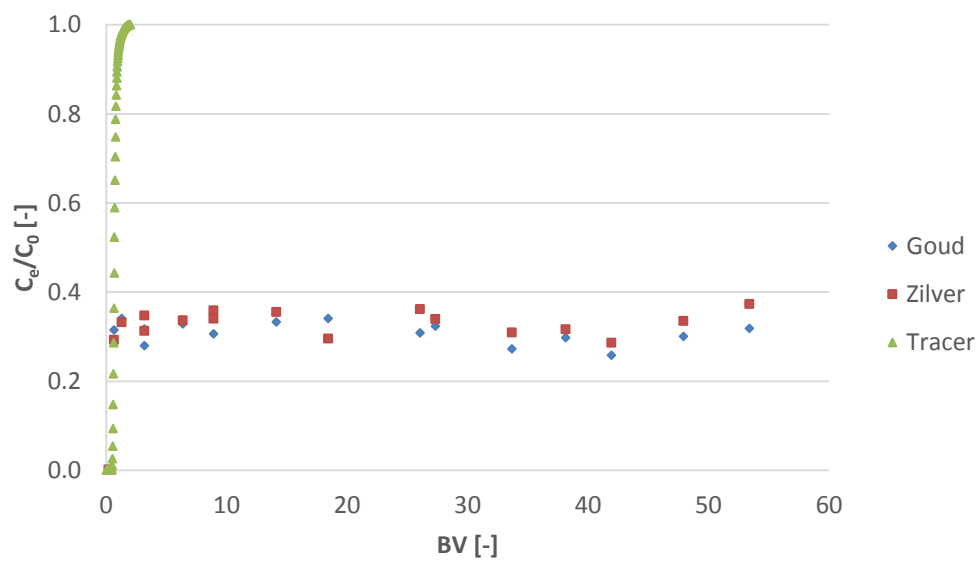
De schoon zand kolom waarop een hoge concentratie nanodeeltjes is gedoseerd laat een verwijdering zien van 40%, terwijl dit in het geval van de laag gedoseerde concentratie ongeveer 60% is. De verwijdering is dus hoger in het geval van een lagere concentratie. Dit gedrag werd ook geobserveerd door Kasel *et al.* (2013) waarbij een dosering van 1; 0,01 en 0,005 mg/L multi-walled carbon nanotubes op een kolom gevuld met zand resulteerde in een verwijdering van 55-85%, 70%, en 90% respectievelijk. De hoogste dosering liet ook een toename in de doorbaakcurve zien wat kenmerkend is voor porieblokkering (experimentele duur = 5 PV, multi-walled carbon nanotubes gesuspenseerd in 1 mM KCl).

Voor de voorbeladen kolommen is de verwijdering van nanodeeltjes voor de hoge dosering 60-70% en in het geval van de lage dosering circa 60%. Voor deze kolommen is het verwijderingspercentage dus nagenoeg gelijk.

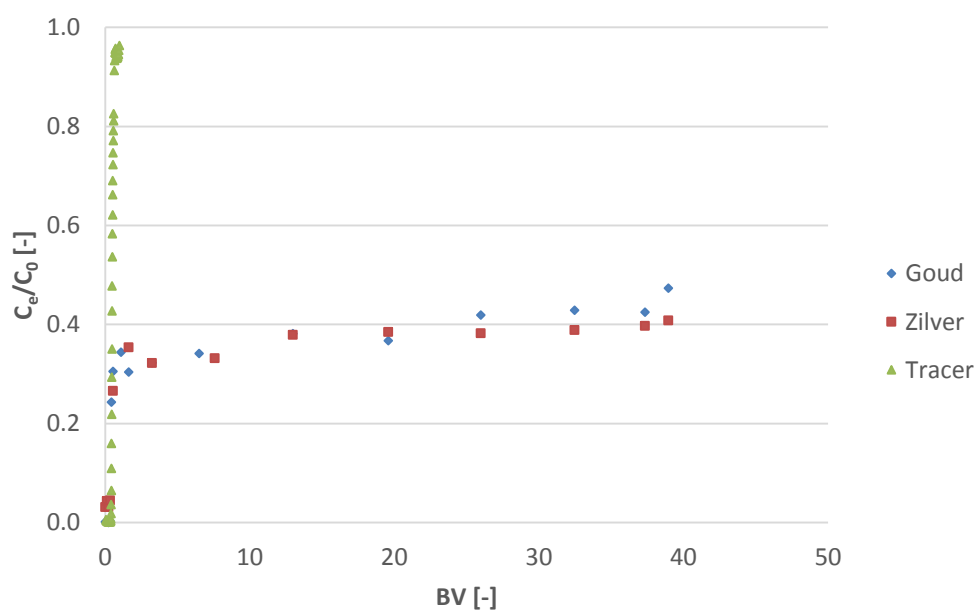
Vertaald naar een praktijksituatie betekent dit dat de inkomende concentratie een belangrijke rol speelt bij de opstartfase van een filter. Dan is het zand nog schoon en kunnen er verschillen in verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes optreden ten gevolge van variaties in concentratie van deze deeltjes in het influent water. Echter, op de lange termijn (wanneer het filtermedium voorbeladen is met biomassa) zal het effect van influent concentratie geen belangrijke rol mee spelen (tenminste voor het concentratiebereik onderzocht in deze studie).



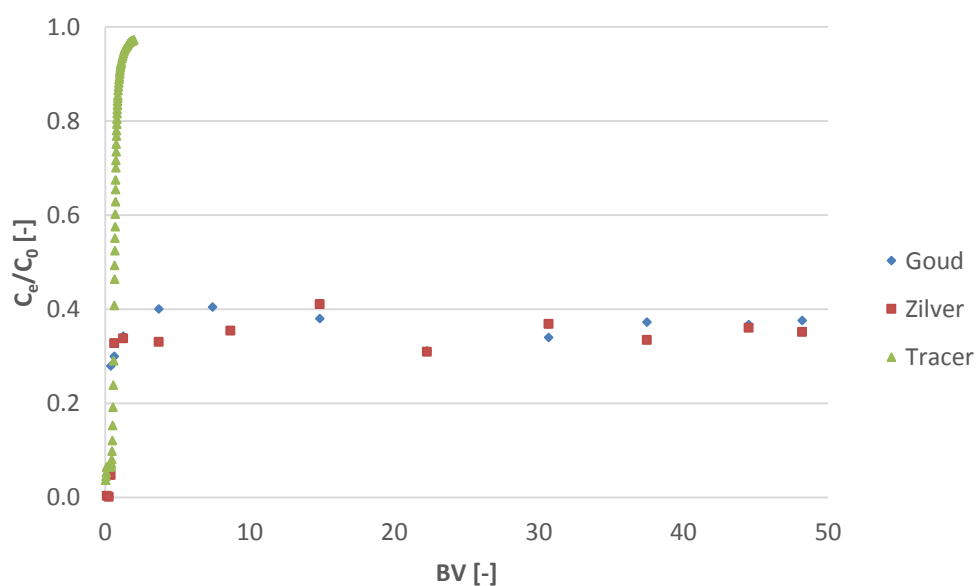
FIGUUR 5 - 5: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR SCHOON ZAND (BEDHOOGTE = 76,5 CM) GEVOED MET WRK WATER HOGE DOSERING NANODEELTJES



FIGUUR 5 - 6: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR VOORBELADEN ZAND (BEDHOOGTE = 75 CM) GEVOED MET WRK WATER HOGE DOSERING NANODEELTJES



FIGUUR 5 - 7: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR SCHOON ZAND (BEDHOOGTE = 83,3 CM) GEVOED MET WRK WATER LAGE DOSERING NANODEELTJES



FIGUUR 5 - 8: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR VOORBELADEN ZAND (BEDHOOGTE = 78,5 CM) GEVOED MET WRK WATER LAGE DOSERING NANODEELTJES

## 5.4.6 Verwijdering nano-goud en nano-zilver met kool

### 5.4.6.1 Schoon kool kolom gevoed met demiwater water

In een verkennend experiment is de verwijdering van nano-goud onderzocht in een kolom gevuld met schoon kool (Chemviron F400) gevoed met demiwater water waarin nano-goud deeltjes waren gedoseerd. Het experiment heeft bijna 3,5 weken gelopen, maar er is geen doorbraak gevonden. Daarom is voor de hier opvolgende experimenten gekozen voor een kortere contacttijd. Anders zou opnieuw de kans bestaan dat er geen doorbraak zou worden waargenomen. Omdat de actief-koolfiltratie het full-scale proces zo goed mogelijk moest simuleren is in de opvolgende experimenten gekozen voor een andere type kool. Namelijk het actief-kool (Norit ROW Supra 0.8) uit de koolfilters van Waternet (Leiduin) met bijbehorende watermatrix.

### 5.4.6.2 Tracers

De doorbraakcurves van nano-goud en nano-zilver voor de diverse kolomexperimenten met actief-kool zijn in combinatie met de tracerproeven weergegeven in Figuur 5-9 tot en met Figuur 5-12. In geen van de gevallen breken nano-deeltjes eerder door dan de tracer wat impliceert dat er geen kortsluitstromingen hebben plaatsgevonden. Tevens vertonen nano-goud en nano-zilver hetzelfde doorbraakpatroon, beide nano-deeltjes gedragen zich dus nagenoeg hetzelfde in de onderzochte koolkolommen.

### 5.4.6.3 Effect watermatrix en voorbeladen filtermedium

Voor zover ons bekend zijn er geen andere studies bekend in de wetenschappelijke literatuur die gekeken hebben naar de verwijdering van nanodeeltjes in een actief-kool kolom. Voorliggend rapport is daarom de eerste studie die de verwijdering van nano-goud en nano-zilver heeft onderzocht in een kolom gevuld met actief-kool.

De kolom gevuld met schone kool en gevoed met demiwater water laat ongeveer 50% verwijdering zien van nano-goud en nano-zilver. Dit in tegenstelling tot de eerder onderzochte Chemviron F400 kool, waarbij er na 3,5 weken looptijd nog geen doorbraak waar te nemen was. De verwijdering van nano-goud en nano-zilver is blijkbaar sterk afhankelijk van het type kool. Dit betekent dat resultaten verkregen uit de ene studie (met een specifiek type kool) niet rechtstreeks vertaald kunnen worden naar de andere studie (waar een ander type kool is gebruikt). Dit geldt uiteraard ook voor de uitwisselbaarheid van verwijderingsrendementen in full-scale zuiveringsinstallaties waar verschillende types kool worden gebruikt.

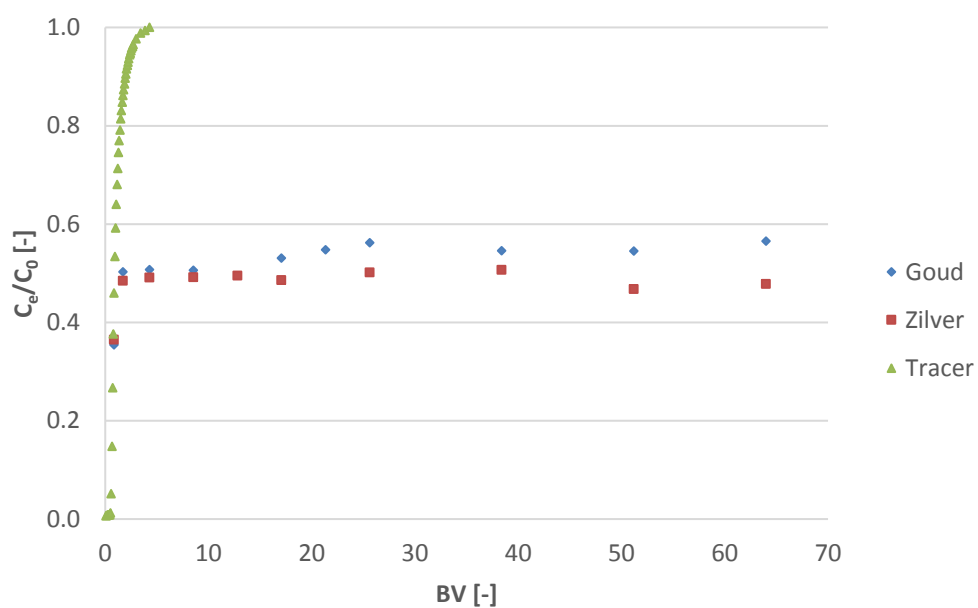
Indien dezelfde kolom gevoed wordt met Leiduin water, lijkt de verwijdering van nano-goud en nano-zilver lichtelijk af te nemen naar 40 – 50%. De watermatrix zorgt dus voor een kleine afname in de verwijdering van nano-goud en nano-zilver (deze was 50% in het geval de kolom gevoed werd met demiwater water). Wellicht wordt deze afname veroorzaakt doordat bijvoorbeeld andere colloïdale deeltjes uit de watermatrix (natuurlijk organisch materiaal) bepaalde poriën blokkeert en hierin dan geen nanodeeltjes meer kunnen worden afgevangen. Daarnaast laat Figuur 5-10 ook zien dat de verwijdering toeneemt in de tijd. Het is onduidelijk of dit wordt veroorzaakt door een verwijderingsmechanisme in het filter. Om dit vast te kunnen stellen had een langere experimentele periode in ogenschouw genomen moeten worden. Echter, was dit niet mogelijk in de huidige condities vanwege praktische redenen zoals het feit dat er nog geen standaard analysemethode is voor de monsters en er geen kennis beschikbaar is over de houdbaarheid van de monsters. Dit houdt in dat

monsters direct geanalyseerd moeten worden, waardoor het onmogelijk is 's nachts door te meten en het experiment dus overdag uitgevoerd moet worden.

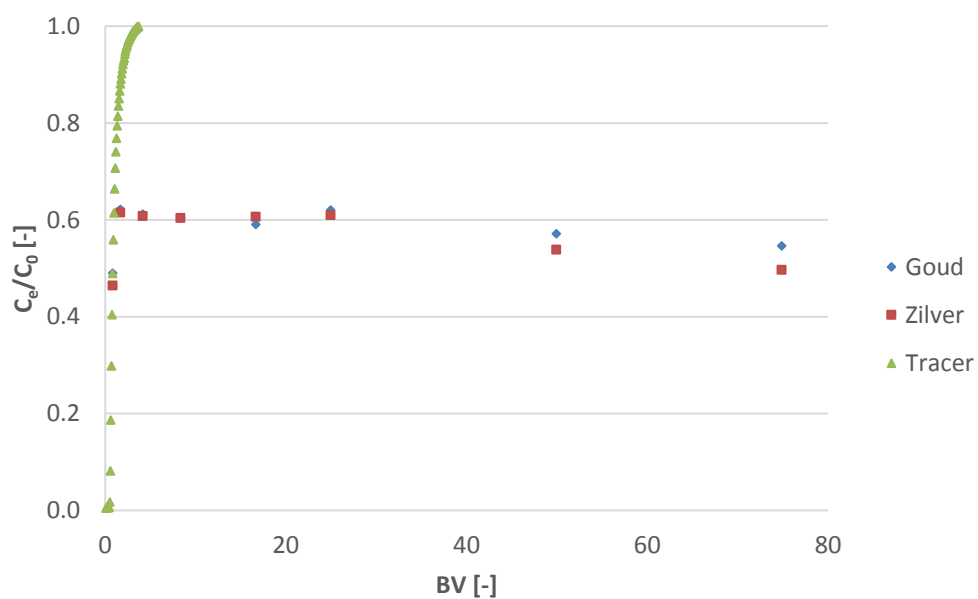
In het geval van voorbeladen kool met Leiduin water wordt er een verwijdering van 20 - 40% geconstateerd (ten opzichte van 40 - 50% in het schone kool gevoed met WRK water). Het voorbeladen van de kool resulteert dus in een verminderde verwijdering. De aanwezige biomassa resulteert mogelijk in blokkering van (een deel van) de poriën waardoor nanodeeltjes moeilijker worden afgevangen in het filtermedium. Daarnaast laat Figuur 5-11 ook een toename in verwijdering zien als functie van de tijd (van 25-30% naar 40-45%). Er kunnen echter geen uitspraken gedaan worden over de oorzaak van deze toename in verwijdering. Wel is er duidelijk één afwijkend meetpunt aan te wijzen (aangegeven door de rode cirkel), dit gaat waarschijnlijk om een meetfout.

Voor kool wordt de verwijdering van nano-goud en nano-zilver slechter in het geval van "echt" water en neemt de verwijdering nogmaals af in het geval het kool voorbeladen is. Dit is tegengesteld aan de resultaten voor zand waarbij zowel de watermatrix als het voorbeladen filtermateriaal een positieve bijdrage leveren aan de verwijdering van nano-goud en nano-zilver. Voor een full-scale actief-kool filter zal de verwijdering van nano-goud en nano-zilver bij het opstarten van het filter dus groter zijn en hierna wellicht geleidelijk afnemen op basis van onze proeven.

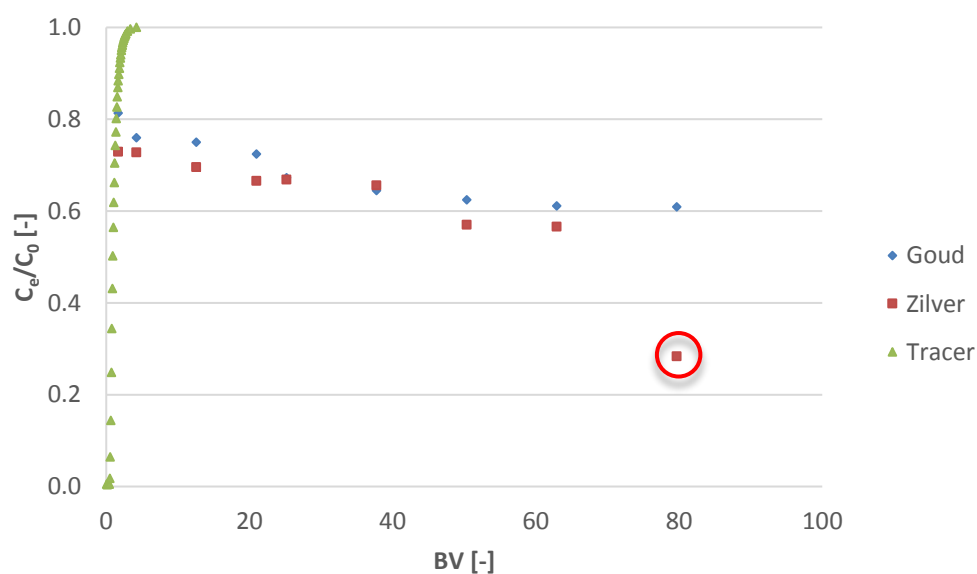
Tenslotte laat de kolom gevuld met verse kool (bedhoogte = 98 cm) en gevoed met demiwater water een verwijdering van circa 90% zien (EBCT = 11,8 minuten). Dit is 40% meer dan bij een bedhoogte van 20 cm (EBCT = 2,4 minuten). Dit is logischerwijs te verklaren door het verschil in contacttijd. Een langere contacttijd resulteert in meer verwijdering.



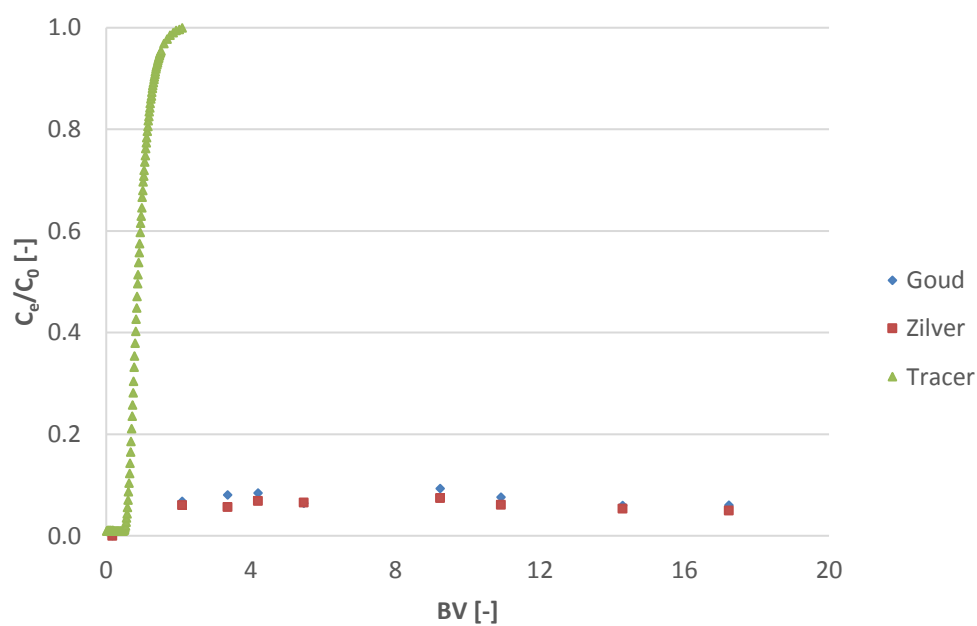
FIGUUR 5-9: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR VERSE KOOL (BEDHOOGTE = 19,5 CM) GEVOED MET DEMIWATER WATER



FIGUUR 5-10: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR VERSE KOOL (BEDHOOGTE = 20 CM) GEVOED MET LEIDUIN WATER



FIGUUR 5-11: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR VOORBELADEN KOOL (BEDHOOGTE = 20 CM) GEVOED MET LEIDUIN WATER



FIGUUR 5-12: DOORBRAAKCURVES NANO-AU EN NANO-AG MET TRACERPROEF VOOR VERSE KOOL (BEDHOOGTE = 99 CM) GEVOED MET DEMIWAATER WATER

### 5.4.7 Berekening botsingsefficiëntie ( $\alpha$ )

Op basis van Vergelijking 5.1 tot en met 5.11 is de botsingsefficiëntie ( $\alpha$ ) van nano-goud en nano-zilver deeltjes op de verschillende koolkolommen berekend (voor zowel  $d_{10}$  als  $d_{50}$ ) en deze waarden worden weergegeven in Tabel 5-9. Deze alfa waarden zijn bepaald op basis van de gemiddelde  $C_e/C_0$  waarden uit de doorbraakcurves.

TABEL 5-9: BOTSINGSEFFICIËNTIE (ALFA) VOOR NANO-GOUD EN NANO-ZILVER VOOR DE DIVERSE KOOLKOLOMMEN

| Experimentele condities zand                            | Nano-goud        |                  | Nano-zilver      |                  |
|---------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                         | $\alpha, d_{10}$ | $\alpha, d_{50}$ | $\alpha, d_{10}$ | $\alpha, d_{50}$ |
| Schoon zand, L = 80 cm, demi water                      | $\approx 0^1$    | $\approx 0^1$    | $\approx 0^1$    | $\approx 0^1$    |
| Schoon zand, L = 76,5 cm, WRK water, hoge dosering      | 0,14             | 0,23             | 0,16             | 0,27             |
| Voorbeladen zand, L = 75 cm, WRK water, hoge dosering   | 0,36             | 0,55             | 0,33             | 0,50             |
| Schoon zand, L = 83,3 cm, WRK water, lage dosering      | 0,21             | 0,36             | 0,21             | 0,34             |
| Voorbeladen zand, L = 78,5 cm, WRK water, lage dosering | 0,31             | 0,47             | 0,30             | 0,45             |
| Experimentele condities kool                            |                  |                  |                  |                  |
|                                                         | $\alpha, d_{10}$ | $\alpha, d_{50}$ | $\alpha, d_{10}$ | $\alpha, d_{50}$ |
|                                                         |                  |                  |                  |                  |
|                                                         |                  |                  |                  |                  |
|                                                         |                  |                  |                  |                  |
| Verse kool, L = 19,5 cm, Demiwater water                | 0,35             | 0,37             | 0,70             | 0,75             |
| Verse kool, L = 20 cm, Leiduin water                    | 0,28             | 0,28             | 0,55             | 0,56             |
| Voorbeladen kool, L = 20 cm, Leiduin water              | 0,15             | 0,17             | 0,20             | 0,21             |
| Verse kool, L = 98 cm, Demiwater water                  | 0,29             | 0,32             | 0,59             | 0,63             |

<sup>1</sup> Deze alfa waarde is niet berekend, maar gebaseerd op het feit dat er in het geval van schoon zand met demi water geen verwijdering waar te nemen was.

Tabel 5-9 laat zien dat voor zand zowel de watermatrix als het voorbeladen medium (biomassa) een bijdrage leveren aan de verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes. Voor kool daarentegen is de verwijdering van nano-goud en nano-zilver het grootst in de kolom met verse kool gevoed met demi water. De verwijdering neemt af indien demiwater vervangen wordt door Leiduin water en neemt nog verder af als er in plaats van schone kool, voorbeladen kool wordt gebruikt.

Op basis van deze resultaten lijkt de verwijdering van nano-goud en nano-zilver met zand dus effectiever dan met kool. Echter, dient hierbij opgemerkt te worden dat de bedporositeit van kool geschat is op basis van literatuurbedata. Aanvullend onderzoek naar de exacte bedporositeit van het koolfilter zou uitsluitsel moeten geven over de prestatie van kool ten opzichte van zand als er wordt gekeken naar de verwijdering van nano-goud en nano-zilver.

Het colloïdale filtratiemodel zoals gebruikt in deze studie gaat uit van ideale bolvormige colloïden als ook korrels (Hijnen *et al.*, 2010). Echter, het onderzochte actief-kool was niet bolvormig, maar hagelslagvormig. Daarnaast heeft actief-kool een heel andere poriestructuur dan zand (waar het colloïdale filtratie model voor is ontwikkeld) en dit effect wordt in het huidige model niet meegenomen. Verder onderzoek zal moeten uitwijzen of het model verder uitgebreid en/of aangepast kan worden om ook de verwijdering van nanodeeltjes in actief-kool filters nog adequater te kunnen modelleren.

### 5.4.8 Berekening botsingsefficiëntie ( $\alpha$ ) - effect van variatie in $C_e/C_0$ als functie van tijd

Een ander aspect wat duidelijk naar voren kwam bij de koolproeven is dat de verwijdering varieert in de tijd. Dit is met name belangrijk voor het bepalen van de alfa waarde. Hiervoor is in eerste instantie uitgegaan van de gemiddelde  $C_e/C_0$  waarde over de tijd. Echter, indien er uitgegaan wordt van de laatste vier  $C_e/C_0$  waarden, zou dit de alfa waarde van met name

de met Leiduin water gevoede kolom gevuld met voorbeladen kool aanzienlijk kunnen beïnvloeden. De alfa waardes berekend op basis van de laatste vier  $C_e/C_0$  punten worden weergegeven in Tabel 5.10. Tussen haakjes wordt het verschil weergegeven met de alfa waarde die gebaseerd is op de gemiddelde  $C_e/C_0$  waarde (Tabel 5-9).

**TABEL 5.10: ALFA WAARDES GEBASEERD OP LAATSTE VIER  $C_e/C_0$  WAARDES (PERCENTAGE VERSCHIL MET EERDER BEREKENDE ALFA WAARDE GEBASEERD OP GEMIDDELDE  $C_e/C_0$ )**

|                                           | <b>Au</b><br><b>d<sub>10</sub></b> | <b>Ag</b><br><b>d<sub>10</sub></b> | <b>Au</b><br><b>d<sub>50</sub></b> | <b>Ag</b><br><b>d<sub>50</sub></b> |
|-------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Schone kool demiwater water (L = 19,5 cm) | 0,33 (-6%)                         | 0,37 (+3%)                         | 0,66 (-6%)                         | 0,73 (-3%)                         |
| Schone kool Leiduin water                 | 0,29 (+6%)                         | 0,30 (+6%)                         | 0,59 (+7%)                         | 0,60 (+6%)                         |
| Voorbeladen kool Leiduin water            | 0,20 (+22%)                        | 0,20 (+23%)                        | 0,26 (+29%)                        | 0,26 (+23%)                        |
| Schone kool demiwater (L = 98 cm)         | 0,29 (+0%)                         | 0,30 (-6%)                         | 0,59 (+0%)                         | 0,60 (-6%)                         |

Tabel 5.10 laat zien dat met name voor het voorbeladen kool gevoed met Leiduin water de alfa waardes ongeveer met 23 – 30% zijn toegenomen ten opzichte van de alfa waardes die bepaald zijn op basis van de gemiddelde  $C_e/C_0$ . Een hypothese is dat er mogelijk biomassa is gedesorbeerd van het kool (gedurende het experiment) en hierdoor nano-goud en nano-zilver deeltjes beter verwijderd kunnen worden. Echter, om de exacte oorzaak van deze toename in verwijdering vast te kunnen stellen, is meer onderzoek nodig.

Tevens is het verschil in alfa waarde tussen de drie kolommen voor de  $d_{10}$  veel kleiner dan voor de  $d_{50}$ . In het geval van  $d_{50}$ , resulteert de watermatrix in een slechtere verwijdering en het voorbeladen materiaal in een nog slechtere verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes. Deze effecten zijn veel minder duidelijk indien er wordt gekeken naar  $d_{10}$ . Zoals eerder al vermeld, is er in de wetenschappelijke literatuur nog geen consensus over welke korreldiameter ( $d_{10}$  of  $d_{50}$ ) nu het beste gebruikt kan worden als representatieve maat voor het filtermateriaal als geheel.

### 5.5 Vergelijking lab-experimenten met full-scale data locatie Nieuwegein (Waternet) en Bergambacht (Dunea)

De full-scale zandfilters laten een verwijdering van 50 – 95% zien voor nano-zilver en nano-goud (behalve de zandfilters in Nieuwegein voor nano-zilver, wat mogelijk veroorzaakt wordt door de lage influent concentratie). Het laboratoriumschaal experiment geeft een verwijdering nano-goud en nano-zilver van ongeveer 60 – 70%. Dit ligt in hetzelfde bereik als de full-scale filters. Het blijft echter moeilijk om deze processen op verschillende schaal (laboratorium versus full-scale) met elkaar te vergelijken. Een oplossing hiervoor zou het gebruik van de alfa zijn. Dit is een schaalfactor en zou in theorie dus te vertalen moeten zijn van laboratoriumschaal naar full-scale filtratieprocessen. Echter, tot op heden is in de wetenschappelijke literatuur het schaaffect op de factor alfa niet eerder onderzocht. Het is daarom belangrijk verder onderzoek te doen naar dit aspect. Tevens waren de concentraties nanodeeltjes gevonden in de meetcampagne dermate laag, dat deze alleen indicatief te gebruiken zijn. Desalniettemin lijkt snelfiltratie (zand) in staat een aanzienlijke verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes te kunnen bewerkstelligen.

## 6 Conclusies en aanbevelingen

### 6.1 Conclusies

In dit onderzoek is de verwijdering van nano-goud en nano-zilver onderzocht in het full-scale coagulatie-flocculatie-sedimentatie (CFS) proces gevolgd door snelle zandfilters. Uit een meetcampagne blijkt dat coagulatie-flocculatie-snelfiltratie op locatie Nieuwegein (Waternet) met 3 mg/L  $\text{FeCl}_3$  effectief lijkt te zijn in het verwijderen van nano-goud en nano-zilver. Beide nanodeeltjes worden voor respectievelijk 91% en 82% verwijderd. Uit dezelfde meetcampagne blijkt dat het coagulatie-flocculatie-snelfiltratie proces op de locatie Brakel/Bergambacht (Dunea) effectief lijkt voor nano-zilver (afname van 93%), maar minder voor de verwijdering van nano-goud. De concentratie nano-goud in het effluent van de snelfiltratie stap is zelfs meer dan verdriedubbeld ten opzichte van de concentratie gedetecteerd in het rivier water. Echter, hierbij dient opgemerkt te worden dat het om éénmalig genomen “grab” samples gaat en de gemeten concentraties zeer laag zijn (grotere foutenmarge).

Vervolgens is de verwijdering van nano-goud in het CFS proces ook op laboratoriumschaal onderzocht. Op basis van het laboratorium experiment lijkt coagulatie-flocculatie-sedimentatie een deel van de nano-goud deeltjes te kunnen verwijderen (60% bij 1,5 mg/L  $\text{FeCl}_3$ ). Door een deel van het NOM (66%) voorafgaand aan het coagulatie-flocculatie-sedimentatie proces te verwijderen, zal de verwijdering van nano-goud kunnen toenemen met ongeveer 20%, althans voor het watertype en de coagulantdoseringen onderzocht in deze studie. Voor Lek water met een laag calcium/magnesium gehalte, was de verwijdering van nano-goud verwaarloosbaar tot laag en was er geen duidelijke relatie tussen de coagulantdosering en de verwijdering van nano-goud deeltjes waar te nemen. Dit resultaat impliceert dat er naast NOM, ook calcium nodig is voor de vlokvorming in het coagulatieproces. Dit wordt ondersteund door het feit dat er geen vlokvorming/sedimentatie kon worden waargenomen in de bekerglazen met dit watertype.

Tenslotte is de verwijdering van nano-goud en nano-zilver in actief-kool filtratie en snelle zandfilters gesimuleerd in een laboratoriumschaal kolomexperiment. Geconcludeerd kan worden dat zowel actief-koolfilters als snelle zandfilters in staat lijken nano-goud en nano-zilver te verwijderen. Voor zand dragen zowel de watermatrix als de biomassa op het filtermateriaal bij aan de verwijdering van nano-goud en nano-zilver. Dit in tegenstelling tot actief-kool waarbij de verwijdering het hoogst was in de schoon kool kolom met demiwater en reduceerde in het geval de kolom gevoed werd met de “echte” watermatrix. De biomassa op de kool resulteerde in een verdere afname van de verwijdering van nano-goud en nano-zilver. De verwijderingsmechanismen van nanodeeltjes in actief-kool kolommen en zandkolommen zijn dus verschillend.

Het effect van doseerconcentratie is alleen onderzocht voor de zandkolommen. In het geval er een 10 keer lagere concentratie nanodeeltjes wordt gedoseerd, laten beide kolommen (schoon en voorbeladen) zand nagenoeg dezelfde verwijdering zien van ongeveer 60%. Bij een lage concentratie draagt de watermatrix dus wel bij aan de verwijdering van nanodeeltjes, maar het voorbeladen filtermateriaal haast niet. In het geval van de hoge dosering liet de schoon zand kolom een verwijdering van 40% zien en de voorbeladen kolom 60 – 70%.

Vertaald naar een praktijksituatie betekent dit dat de inkomende concentratie een belangrijke rol speelt bij de opstartfase van een filter. Dan is het zand nog schoon en kunnen er verschillen in verwijdering van nano-goud en nano-zilver deeltjes optreden ten gevolge van variaties in concentratie van deze deeltjes in het influent water. Echter, op de lange termijn (wanneer het filtermedium voorbeladen is met biomassa) zal het effect van influent concentratie geen belangrijke rol meer spelen (tenminste voor het concentratiebereik onderzocht in deze studie).

## 6.2 Aanbevelingen vervolgonderzoek

In het huidige onderzoek (meetcampagne, coagulatie-flocculatie-sedimentatie experiment en filtratie experimenten) is alleen gekeken naar de verwijdering van nano-goud en nano-zilver en dan ook nog een alleen naar negatief geladen nano-goud en nano-zilver met één specifieke grootte. Aanvullend onderzoek zou moeten kijken of de verwijderingsmechanismen voor positief geladen en neutrale nano-goud en nano-zilver deeltjes anders of gelijk is aan dat van negatief geladen deeltjes. Tevens zouden de verwijderingsmechanismen en efficiëntie van andere type nanodeeltjes ( $\text{TiO}_2$ , fullerenen,  $\text{ZnO}$ ) onderzocht moeten worden. Daarnaast zou ook de vorm van het nanodeeltje (cilinder versus bolvormig) nog een effect kunnen hebben op het verwijderingsgedrag. In de huidige meetcampagne is alleen gekeken naar de verwijdering van nanodeeltjes in het coagulatie-flocculatie-sedimentatie proces. Echter, is het zeer belangrijk ook de verwijderingscapaciteit van andere processen te bepalen en de concentraties waarin deze deeltjes in (andere) ruw water bronnen aanwezig zijn.

Op basis van de huidige data is het exacte verwijderingsmechanisme van nano-goud en nano-zilver in de filtratie-experimenten met zand en actief-kool niet vast te stellen. Hiervoor zou extra onderzoek gedaan moeten worden naar de filtermaterialen met behulp van bijvoorbeeld SEM voor visuele interpretaties of analyses waarbij de ruwheid en lading van korreloppervlaktes bepaald kan worden.

Doordat het onderzoek heel vernieuwend is (er zijn geen studies bekend over de verwijdering van nanodeeltjes met actief-koolfiltratie), is er nog heel veel onbekend. Er is momenteel bijvoorbeeld nog geen standaard voor het analyseren van nano-goud en nano-zilver deeltjes en er is geen kennis over de houdbaarheid van de monsters. Met name dit laatste aspect limiteert de duur van het experiment. Er kan slechts overdag geanalyseerd worden, omdat 's nachts de monsters nog niet bewaard kunnen worden.

Daarnaast ontbreekt er ook nog kennis over het toepassen van de colloïdale filtratietheorie op het actief-koolfiltratie proces. De colloïdale filtratietheorie is ontwikkeld voor zandfilters. In de wetenschappelijke literatuur worden ook wel alfa-waardes groter dan één gerapporteerd. Hoewel dit uiteraard niet mogelijk is, lijkt dit toch algemeen geaccepteerd te worden. Toekomstig onderzoek zal moeten kijken of het colloïdale filtratie theorie model aangepast/geoptimaliseerd/uitgebreid kan worden voor de toepassing op actief-kool filtratie.

Op basis van de filtratie-experimenten kon geconcludeerd worden dat NOM, calcium en magnesium een belangrijke rol spelen. Echter, de precieze mechanismen zijn op basis van de huidige data niet te identificeren. Hiervoor is meer onderzoek nodig.

Tenslotte komt er ook steeds meer aandacht voor het gedrag en de aanwezigheid van micro- en nano-plastics in de drinkwaterzuivering. Een probleem is altijd de analysemethode, deze is gecompliceerd en duur als je een volledig beeld wil krijgen. Echter wil EAWAG een methode toepassen die het meten van microplastics gemakkelijker en goedkoper zou kunnen maken. Dit biedt mogelijkheden voor toekomstig onderzoek.

## 7 Literatuur

Baumann, T., Werth, C.J. (2005). Visualization of colloid transport through heterogeneous porous media using magnetic resonance imaging. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265, pp. 2-10.

Bäuerlein, P.S., Emke, E., Tromp, P., Hofman, J.A.M.H., Carboni, A., Schooneman, F., de Voogt, P., van Wezel, A.P. (2017). Is there evidence for man-made nanoparticles in the Dutch Environment?, *Science of the Total Environment*, 576, pp. 273 - 283.

Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (2014). *Contaminant Geochemistry Interactions and Transport in the Subsurface Environment*, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-54776-8.

Bertelkamp, C., Reungoat, J., Cornelissen, E.R., Singhal, N., Reynisson, J., Cabo, A.J., van der Hoek, J.P., Verliefde, A.R.D. (2014). Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study. *Water Research*, 52, pp. 231 - 241.

De Boer, R. (1948) Bereiding van actieve kool, rapportnummer 110.

Chae, S.R., Xiao, Y., Lin, S., Noeiaghaei, T., Kim, J.O., Wiesner, M.R. (2012). Effects of humic acid and electrolytes on photocatalytic reactivity and transport of carbon nanoparticle aggregates in water. *Water Research* 46, pp. 4053 - 4062.

Chen, K.L., Elimelech, M. (2007). Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, pp. 126 - 134.

Floris, R. (2017). Removal of engineered nanoparticles in drinking water treatment processes. PhD Thesis.

Floris, R., Nijmeijer, K., Cornelissen, E.R. (2016) Removal of aqueous nC<sub>60</sub> fullerene from water by low pressure membrane filtration. *Water Research* 91, pp. 115-125.

Floris, R., Moser, G., Nijmeijer, K., Cornelissen, E.R. (2017). Effect of multicomponent fouling during microfiltration of natural surface waters containing nC<sub>60</sub> fullerene nanoparticles. *Environmental Science: Water Research and Technology* 3(4), pp. 744 - 756.

Han, Y., Hwang, G., Kim, D., Bradford, S.A., Lee, B., Eom, I., Kim, P.J., Choi, S.Q., Kim, H. (2016). Transport, retention, and long-term release behavior of ZnO nanoparticle aggregates in saturated quartz sand: Role of solution pH and biofilm coating. *Water Research*, 90, pp. 247-257.

He, J.Z., Li, C.C., Wang, D.J., Zhou, D.M. (2015) Biofilms and extracellular polymeric substances mediate the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 300, pp. 467-474.

- Hijnen, W.A.M., Suylen, G.M.H., Bahlman, J.A., Brouwer-Hanzens, A., Medema, G.J. (2010). GAC adsorption filters as barriers for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water treatment, 44, pp. 1224 – 1234.
- Honda, R.J., Keene, V., Daniels, L., Walker, S.L. (2014). Removal of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles During Primary Water Treatment: Role of Coagulant Type, Dose, and Nanoparticle Concentration, Environmental Engineering Science, 31(3), pp. 127-134.
- Jaisi, D.P., Saleh, N.B., Blake, R.E., Elimelech, M. (2008). Transport of Single-Walled Carbon Nanotubes in Porous Media: Filtration Mechanisms and Reversibility. Environ. Sci. Technol., 42, pp. 8317-8323.
- Kanel, S.R., Flory, J., Meyerhoefer, A., Fraley, J.L., Sizemore, I.E., Goltz, M.N. (2015). Influence of natural organic matter on fate and transport of silver nanoparticles in saturated porous media: laboratory experiments and modeling. J Nanopart Res, 17, pp. 154.
- Kasel, D., Bradford, S.A., Šimunek, J., Heggen, M., Vereecken, H., Klumpp, E. (2013). Transport and retention of multi-walled carbon nanotubes in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size. Water Research 47, pp. 933-944.
- Kinsinger, N., Honda, R., Keene, V., Walker, S. (2015). Titanium Dioxide Nanoparticle Removal in Primary Prefiltration Stages of Water Treatment: Role of Coating, Natural Organic Matter, Source Water, and Solution Chemistry, Environmental Engineering Science, 32(4), pp. 292-300.
- Lakshmanan et al. (2015). Characterization of nanoparticle transport through quartz and dolomite gravels by magnetic resonance imaging. Int. J. Environ. Sci. Technol. (12), pp. 3373-3384
- Mitrano, D. M. (2012a). Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.* 27, (7), 1131-1142.
- Mitrano, D. M., Leshner, E. K., Bednar, A., Monserud, J., Higgins, C. P., Ranville, J. F. (2012b). Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, (1), 115-121.
- Praetorius et al. (2014). The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles. Environ. Sci.: Nano (1), 317
- Pulit, J., Banach, M., Szczyglowska, R., Bryk, M. (2013). Nanosilver against fungi. Silver nanoparticles as an effective biocidal factor, ACTA ABP Biochimica polonica, 60(4), pp. 795-798.
- Rajagopalan, R., Tien, C. (1976). Trajectory analysis of deep bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. AIChE J 3, pp. 523-533.
- Ridder, D.J. (2012). Proefschrift "Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites", Water management academic press, Delft, Nederland, ISBN 978-94-6186-068-2.
- Sun, Q., Li, Y., Tang, T., Yuan, Z., Yu, C.P. (2013). Removal of silver nanoparticles by coagulation processes, Journal of Hazardous Materials, 261, pp. 414-420.

Toride, N., Leij, F.J., van Genuchten, M.T. (1995). The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Version 2.0. Research Report No. 137. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.

Tufenkji, N., Elimelech, M. (2004). Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media, *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp. 529-536.

Tufenkji, N., persoonlijke communicatie (2017)

Tuoriniemi, J.; Cornelis, G.; Hassellöv, M. (2012). Size Discrimination and Detection Capabilities of Single-Particle ICPMS for Environmental Analysis of Silver Nanoparticles. *Anal. Chem.* 84, (9), 3965-3972.

Wang, H., Qi, J., Keller, A.A., Zhu, M., Li, F. (2014). Effects of pH, ionic strength and humic acid on the removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from aqueous phase by coagulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 450, pp. 161-165.

Yao, K.M., Habibian, M.T., O'Melia, C.R. (1971). Water and waste water filtration: concepts and applications. *Environ Sci Technol* 5, pp. 1105-1112

# Bijlage I Waterkwaliteitsparameters coagulatie-flocculatie-sedimentatie experiment

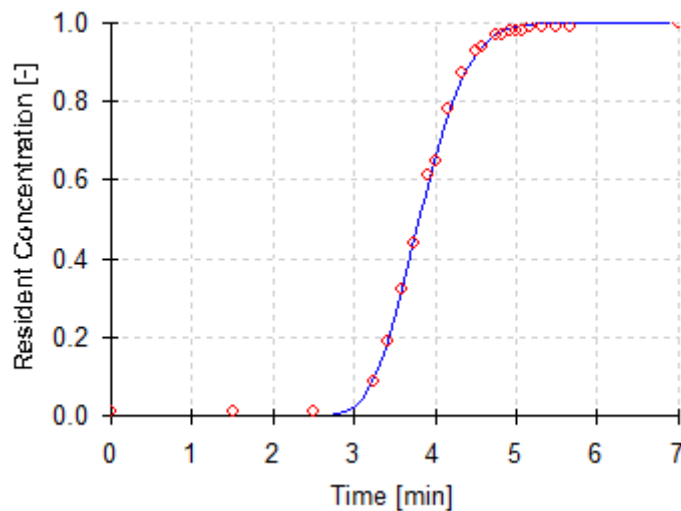
TABEL I-1: VERWIJDERING NANOGOULD VOOR ONBEHANDELD LEKWATER BIJ DIVERSE PHS MET 1 MG/L FECL<sub>3</sub>

|                                  | pH<br>(-) | EGV<br>(μS/cm) | Troebelheid<br>(FTU) |
|----------------------------------|-----------|----------------|----------------------|
| Demiwater onbehandeld            | 7,31      | 0,76           | 0,18                 |
| Demi + 0,5 mg Fe/l               | 7,53      | 5,07           | 0,12                 |
| Demi + 0,5 mg Fe/l duplo         | 7,26      | 6,38           | 0,11                 |
| Demi + 1 mg Fe/l                 | 6,97      | 8,22           | 0,14                 |
| Demi + 1 mg Fe/l duplo           | 7,12      | 10,69          | 0,12                 |
| Demi + 1,5 mg Fe/l               | 5,83      | 12,67          | 0,17                 |
| Demi + 1,5 mg Fe/l duplo         | 6,9       | 12,46          | 0,13                 |
| Lekwater onbehandeld             | 7,99      | 434            | 21                   |
| Lek + 0,5 mg Fe/l                | 7,84      | 427            | 6,9                  |
| Lek + 0,5 mg Fe/l duplo          | 7,92      | 432            | 6,9                  |
| Lek + 1 mg Fe/l                  | 7,96      | 435            | 3,2                  |
| Lek + 1 mg Fe/l duplo            | 7,98      | 435            | 3,3                  |
| Lek + 1,5 mg Fe/l                | 8         | 438            | 2,9                  |
| Lek + 1,5 mg Fe/l duplo          | 8,01      | 437            | 2,9                  |
| Lekwater na kationwisselaar      | 8,22      | 446            | 15                   |
| Lek + kation + 0,5 mg Fe/l       | 8,2       | 442            | 14                   |
| Lek + kation + 0,5 mg Fe/l duplo | 8,22      | 444            | 16                   |
| Lek + kation + 1 mg Fe/l         | 8,21      | 446            | 16                   |
| Lek + kation + 1 mg Fe/l duplo   | 8,23      | 447            | 15                   |
| Lek + kation + 1,5 mg Fe/l       | 8,22      | 449            | 16                   |
| Lek + kation + 1,5 mg Fe/l duplo | 8,23      | 449            | 15                   |
| Lekwater na anionwisselaar       | 7,53      | 492            | 7,5                  |
| Lek + anion + 0,5 mg Fe/l        | 7,53      | 486            | 4,1                  |
| Lek + anion + 0,5 mg Fe/l duplo  | 7,57      | 489            | 4,1                  |
| Lek + anion + 1 mg Fe/l          | 7,57      | 494            | 1,2                  |
| Lek + anion + 1 mg Fe/l duplo    | 7,61      | 493            | 0,71                 |
| Lek + anion + 1,5 mg Fe/l        | 7,59      | 496            | 0,81                 |
| Lek + anion + 1,5 mg Fe/l duplo  | 7,59      | 496            | 0,98                 |

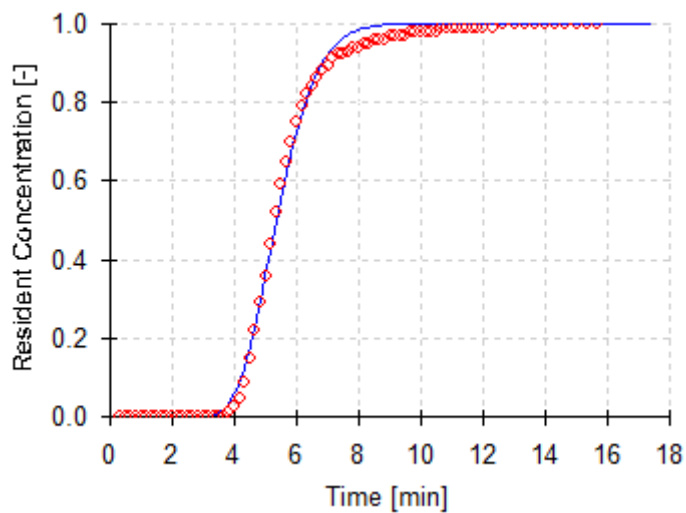
TABEL I-2: VERWIJDERING NANOGOULD VOOR ONBEHANDELD LEKWATER BIJ DIVERSE PHS MET 1 MG/L FECL<sub>3</sub>

|                      | pH<br>(-) | EGV<br>( $\mu$ S/cm) | Troebelheid<br>(FTU) |
|----------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| Lekwater onbehandeld | 8,09      | 551                  | 13                   |
| pH 5                 | 5,50      | 634                  | 3,8                  |
| pH 6                 | 6,20      | 602                  | 5,6                  |
| pH 7                 | 7,04      | 564                  | 3,2                  |
| pH 8                 | 7,83      | 551                  | 3,1                  |
| pH 9                 | 8,96      | 561                  | 2,6                  |
| pH 10                | 9,46      | 497                  | 7,7                  |

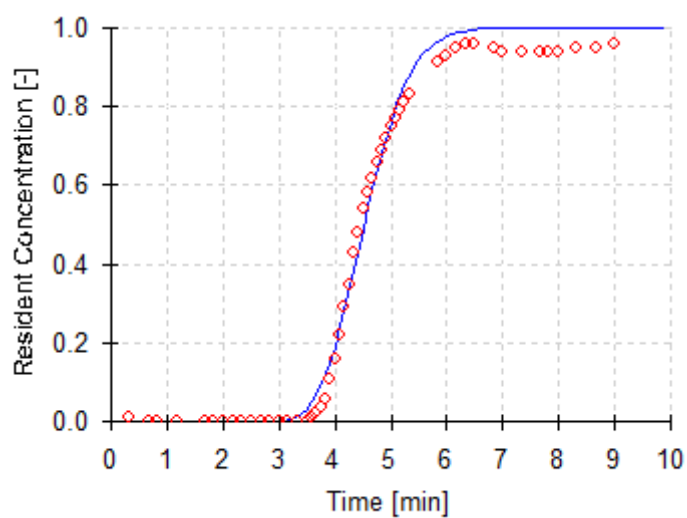
## Bijlage II Modelling tracers filtratie experimenten



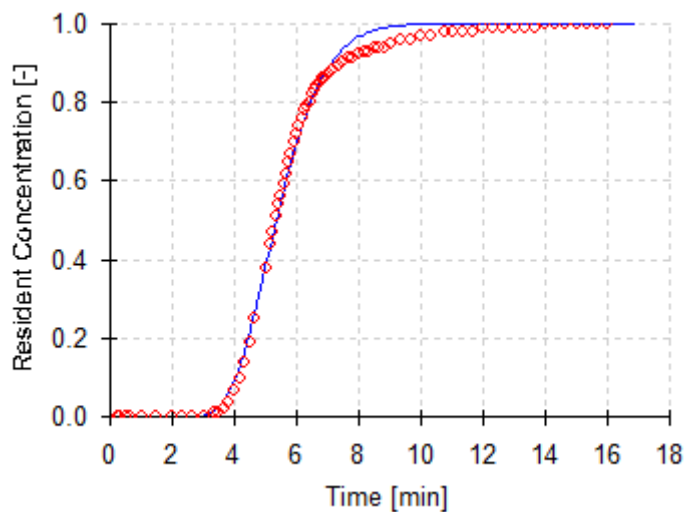
FIGUUR II -1: SCHOON ZAND WRK WATER HOGE DOSERING



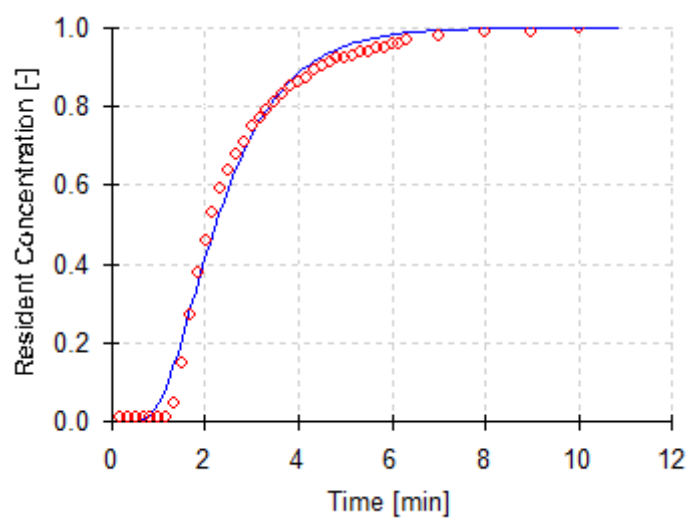
FIGUUR II-2: VOORBELADEN ZAND WRK WATER HOGE DOSERING



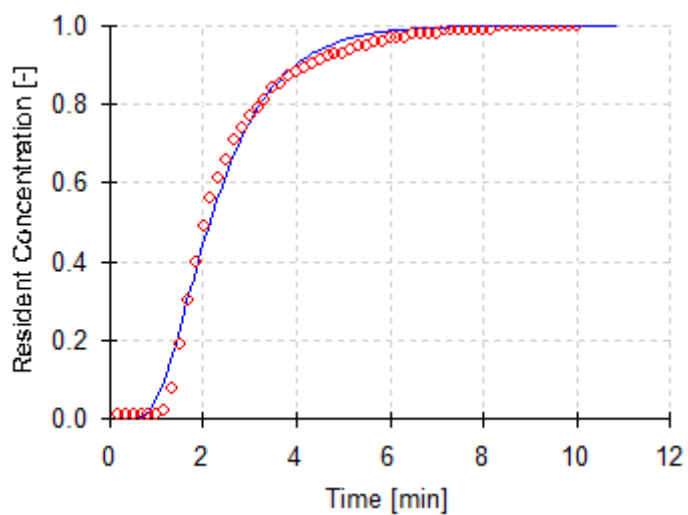
FIGUUR II-3: SCHOON ZAND WRK WATER LAGE DOSERING



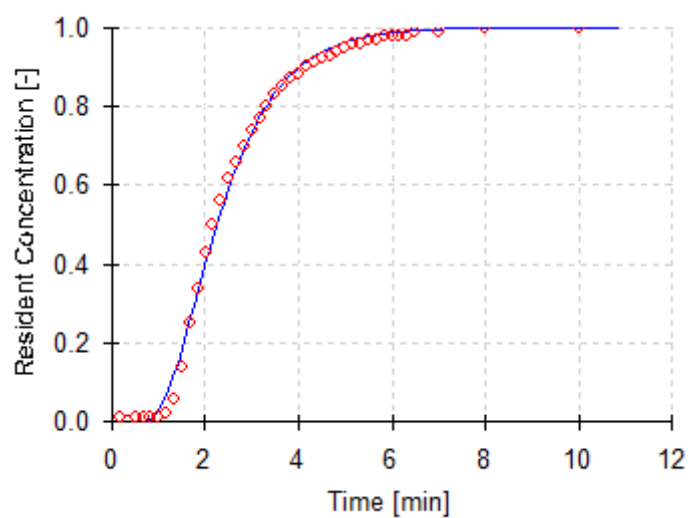
FIGUUR II-4: VOORBELADEN ZAND WRK WATER LAGE DOSERING



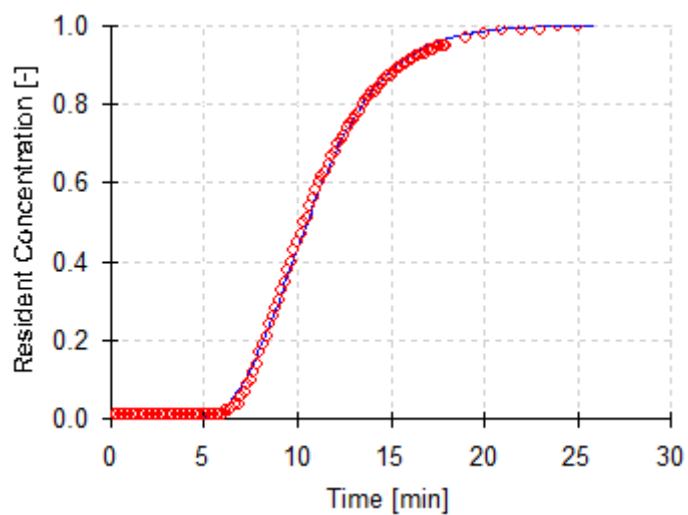
FIGUUR II-5: SCHOON KOOL DEMIWATER WATER HOGE DOSERING (BEDHOOGTE 19,5 CM)



FIGUUR II-6: SCHOON KOOL LEIDUIN WATER HOGE DOSERING (BEDHOOGTE = 20 CM)



FIGUUR II-7: VOORBELADEN KOOL LEIDUIN WATER HOGE DOSERING (BEDHOOGTE = 20 CM)



FIGUUR II-8: SCHOON KOOL DEMIWATER WATER HOGE DOSERING (BEDHOOGTE = 99 CM)