

BTO 2001.138(s)
Juni 2001

Adsorptieve looptijdverlenging actieve-koolfiltratie door pre- oxidatie

Laboratoriumonderzoek

BTO 2001.138(s)
Juni 2001

Adsorptieve looptijdverlenging actieve-koolfiltratie door pre- oxidatie

Laboratoriumonderzoek

© 2001 Kiwa N.V.
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.

Opdrachtgever
Kiwa Onderzoek en Advies

Projectnummer
111.364.022

ISBN

Kiwa N.V.
Onderzoek en Advies
Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Telefoon 030 60 69 511
Fax 030 60 61 165
Internet www.kiwa.nl

Colofon

Titel

Adsorptieve looptijdverlenging actieve-koolfiltratie door pre-oxidatie

Projectnummer

111.364.022

Projectmanager

Paul Buijs

Kwaliteitsborger(s)

Bas Heijman

Auteur(s)

Wolter Siegers

Dit rapport is niet openbaar en slechts verstrekt aan de opdrachtgevers van het Contractonderzoekproject/adviesproject. Eventuele verspreiding daarbuiten vindt alleen plaats door de opdrachtgever zelf.

Samenvatting

Aanleiding

Een onderdeel van het onderzoek naar Biologische Actieve Koolfiltratie (BAKF) is het vaststellen van de invloed van pre-oxidatie op de adsorptie van bestrijdingsmiddelen op actieve kool. Door pre-oxidatie wordt natuurlijk organisch materiaal (NOM) omgezet waardoor de concurrentie die het bestrijdingsmiddel ondervindt bij de adsorptie op het kooloppervlak kleiner wordt. Dit heeft tot gevolg dat er meer adsorptieplaatsen voor bestrijdingsmiddelen ter beschikking komen. Er wordt dus uitsluitend onderzoek gedaan naar de invloed van de oxidatie op de fysische verwijdering van het bestrijdingsmiddel. Andere mechanismen die de doorbraak van bestrijdingsmiddelen op het actieve-koolfilter beïnvloeden worden zo goed mogelijk uitgesloten zoals temperatuur, biologische omzetting en oxidatieve omzetting. Invloed van de biologie tijdens de actieve-koolfiltratie wordt uitgesloten door het (mee)doseren van natriumazide.

Uitvoering

De pre-oxidatie is zo uitgevoerd dat vergelijking onderling (voor één watertype) mogelijk was. Om het oxidatieregime te bepalen zijn een aantal kleinere experimenten uitgevoerd bij verschillende oxidator-doseringen waarbij de UV (254 nm) gemeten is als parameter. Op basis van deze experimenten is het oxidatieregime gekozen waarbij de UV-verwijdering vergelijkbaar was met de UV-verwijdering in de twee proefinstallaties op dat moment.

Met de geoxideerde watertypen zijn minikolomexperimenten uitgevoerd. Er is 8 min schijnbare contacttijd gesimuleerd. De bestrijdingsmiddelen bentazon, MCP, metribuzin, pirimicarb en atrazin zijn gedoseerd aan de geoxideerde watertypen op een niveau van 2 µg/l. Tevens is natriumazide gedoseerd ter voorkoming van microbiologische groei in het water en op de actieve kool.

Resultaten adsorptieve looptijdverlenging

In de tabel is de adsorptieve looptijdverlenging vermeld per bestrijdingsmiddel en oxidatietechniek.

	Pirimicarb	Metribuzin	Atrazin	Bentazon	MCP
<i>Tull en 't Waal</i>					
O ₃ / H ₂ O ₂	>> 1,1	1,5	>> 1,0	1,4	> 1,4
Fenton	0,7	0,7	0,7	1,0	0,8
KmnO ₄	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0
<i>Weesperkarspel</i>					
O ₃	1,6	1,2	1,2	1,7	1,4
O ₃ / H ₂ O ₂	1,6	1,3	1,1	1,7	1,4
UV / H ₂ O ₂	1,0	1,0	0,8	1,4	1,1

Conclusies en aanbevelingen

Uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat:

- Ozon en ozon / waterstofperoxide de hoogste (adsorptieve) looptijdverlenging opleveren;
- Fenton en UV / waterstofperoxide een negatieve invloed lijken te hebben op de adsorptieve looptijdverlenging;
- Kaliumpermanganaat geen rol van betekenis speelt;
- Bij Fenton en UV / waterstofperoxide meer AOC gevormd wordt dan bij ozon en ozon / waterstofperoxide.

Op grond van zowel de invloed op de looptijd van de koolfilters als op de mate van AOC-vorming kan worden geconcludeerd dat bij de oxidatie met O₃-O₃/ H₂O₂ en bij de oxidatie met Fenton-UV/ H₂O₂ van de opgeloste organische stof een ander mechanisme ten grondslag ligt. Waarschijnlijk is dat bij een oxidatie met ozon vooral de organische stof polairder wordt. Bij een oxidatie met Fenton en UV/ H₂O₂ worden naar alle waarschijnlijkheid vooral moleculen in kleinere stukken geknipt. Aanbevolen wordt een onderzoek uit te voeren naar de verandering van het NOM tijdens de verschillende relevante oxidatieprocessen. Hierbij dient met name de vorming van bepaalde stoffen, verschuiving in polariteit en verschuiving in molecuulgrootte onderzocht te worden.

Inhoud

	Samenvatting	1
	Inhoud	3
1	Projecthandvest	4
1.1	Aanleiding	4
1.2	Omschrijving	4
1.3	Projectopbrengsten	4
1.4	Projectrandvoorwaarden	4
2	Uitvoering	6
2.1	Oxidatie watertypen en doseringen	6
2.2	Minikolomexperimenten	7
3	Resultaten	8
3.1	Doorbraakcurven Tull en 't Waal	8
3.2	Doorbraakcurven van Weesperkarspel	10
3.3	Analyseresultaten verschillende watertypen	12
3.4	Looptijdverlenging door de pre-oxidaties	13
4	Conclusies en aanbevelingen	15
5	Literatuur	16

1 Projecthandvest

1.1 Aanleiding

Een onderdeel van het onderzoek naar Biologische Actieve Koolfiltratie (BAKF) is het vaststellen van de invloed van pre-oxidatie op de adsorptie van bestrijdingsmiddelen op actieve kool. Door pre-oxidatie wordt natuurlijk organisch materiaal (NOM) omgezet waardoor de concurrentie die het bestrijdingsmiddel ondervindt bij de adsorptie op het kooloppervlak kleiner wordt. Dit heeft tot gevolg dat er meer adsorptieplaatsen voor bestrijdingsmiddelen ter beschikking komen. Er wordt dus uitsluitend onderzoek gedaan naar de invloed van de oxidatie op de fysische verwijdering van het bestrijdingsmiddel. Invloed van de biologie tijdens de actieve-koolfiltratie wordt uitgesloten door het (mee)doseren van natriumazide. Van belang is de pre-oxidaties zo uit te voeren dat vergelijking onderling (voor één watertype) mogelijk is. Om het oxidatieregime te bepalen worden een aantal kleinere experimenten uitgevoerd bij verschillende oxidator-doseringen waarna de UV (254 nm) gemeten wordt als referentie. Op basis van deze experimenten wordt een oxidatieregime gekozen waarbij de UV-verwijdering vergelijkbaar is met de UV-verwijdering in de twee proefinstallaties.

1.2 Omschrijving

Onderzoek, door het uitvoeren van oxidatie-experimenten gevolgd door minikolomexperimenten, naar de invloed van pre-oxidatie op de looptijdverlenging van actieve-koolfiltratie voor een aantal bestrijdingsmiddelen. Hierbij worden grondwater (Tull en 't Waal) en oppervlaktewater (Weesperkarspel) onderzocht. De doorbraak van de bestrijdingsmiddelen (0,1 ug/l), uitgedrukt in bedvolumina of liter per gram wordt gebruikt als doorbraakmoment.

1.3 Projectopbrengsten

Aan het eind van het deelproject hebben we:

- Een rapport met een uitwerking van de resultaten van het onderzoek
- Een duidelijk naar de praktijk vertaalbaar overzicht (relatieve doorbraakmomenten) van de invloed van pre-oxidatie op de fysische verwijdering van bestrijdingsmiddelen aan actieve kool
- Mogelijk kunnen de acht watertypen gebruikt worden voor een onderzoek naar de aard van de verbindingen die gevormd worden bij oxidatie

1.4 Projectrandvoorwaarden

Beperkingen en randvoorwaarden zijn:

- De beschikbaarheid van gegevens van het huidige proefinstallatie-onderzoek van WMN en GWA
- De beschikbaarheid van water (na beluchting/SF en na oxidatie) van de proefinstallatie in Tull en 't Waal zonder bestrijdingsmiddelen.

- De beschikbaarheid van anaëroob water uit de proefinstallatie van Tull en 't Waal.
- De beschikbaarheid van water (na SF en na oxidatie) van de proefinstallatie in Weesperkarspel zonder bestrijdingsmiddelen.
- Beschikbaarheid meetmethode karakterisering organische zuren.

2 Uitvoering

2.1 Oxidatie watertypen en doseringen

Oxidaties

Voor de minikolomexperimenten is water gebruikt van twee locaties:

- Tull en 't Waal (grondwater)
- Weesperkarspel (oppervlaktewater)

Op deze locaties wordt proefinstallatie-onderzoek uitgevoerd naar het BAKF-proces. Deze twee typen water zijn op verschillende manieren geoxideerd. De oxidaties zijn vermeld in tabel 1.

Tabel 1: Oxidatie van de watertypen Tull en 't Waal en Weesperkarspel

Watertype	Oxidatie	Beschrijving omstandigheden
Tull en 't Waal	O ₃ / H ₂ O ₂	Proefinstallatie 1,4 mg/l O ₃ 3-3,5 mg/l H ₂ O ₂
	Fenton	1,5 mg/l H ₂ O ₂ na pH-correctie tot pH 6 debiet 655 l/h, contacttijd 144 sec.
	KmnO ₄	0,85 mg/l na pH-correctie tot pH 6, filtratie over 1 µm
Weesperkarspel	O ₃	Proefinstallatie 1,5 mg/l O ₃
	O ₃ / H ₂ O ₂	3,0 mg/l O ₃ ; 3,0 mg/l H ₂ O ₂ debiet ca 56 l/h, temperatuur ca 15 °C.
	UV / H ₂ O ₂	UV-dosis 2325 mJ/cm ² ; 10 mg/l H ₂ O ₂ Debiet ca 20 l/h

Voor de dosering is getracht te sturen op de UV-verwijdering (254 nm) in de proefinstallatie. In tabel 2 zijn de behaalde UV-verwijderingen vermeld per watertype.

Tabel 2: UV-verwijdering in de proefinstallaties en in de laboratoriumoxidaties

Watertype	Oxidatie	UV-verwijdering (%)
Tull en 't Waal	O ₃ / H ₂ O ₂ proefinstallatie	33
	Fenton	9
	KmnO ₄	15
Weesperkarspel	O ₃ proefinstallatie	27
	O ₃ / H ₂ O ₂	27
	UV / H ₂ O ₂	20

Bij het Fenton-proces is de ijzerconcentratie limiterend, er is geen hogere UV-verwijdering bereikt. Met KmnO₄ was het ook niet mogelijk de UV-verwijdering van de proefinstallatie te bereiken.

Dosering azide

Aan het water is vervolgens 50 mg/l natriumazide gedoseerd om bacteriologische groei te remmen. Aangenomen is dat azide geen invloed heeft op de adsorptie en dat er tijdens het experiment geen bacteriologische groei in het water en op de kool heeft plaatsgevonden.

Dosering bestrijdingsmiddelen

Aan de verschillende tanks met water zijn de bestrijdingsmiddelen bentazon, MCP, metribuzin, pirimicarb en atrazin gedoseerd tot een niveau van 2 µg/l. De bestrijdingsmiddelconcentraties zijn on-line gemeten met de HPLC-UV bij de minikolomopstelling.

2.2 Minikolomexperimenten

Bij de twee minikolomexperimenten zijn in totaal acht minikolommen betrokken (en evenveel watertypen) waarbij 8 minuten schijnbare contacttijd is gesimuleerd. Er is gekozen voor deze contacttijd om een vergelijking te kunnen maken met het in het verleden uitgevoerde laboratoriumonderzoek naar de invloed van de looptijdverlenging door pre-oxidatie [Meijers e.a. 1998] dat voor WMN, Waterbedrijf Gelderland en WZHO is uitgevoerd. Als simulatiemodel is het RSSCT-model gebruikt met deeltjesgrootte onafhankelijke diffusie. Voor een uitgebreide beschrijving van het model wordt verwezen naar Meerkerk e.a. (1994). In Bijlage 1 is de omrekening met behulp van het model vermeld.

Voor een uitgebreide beschrijving voor de uitvoering van minikolomexperimenten wordt verwezen naar Meerkerk e.a. (1995).

De omstandigheden van de twee minikolomexperimenten zijn in tabel 3 vermeld :

Tabel 3: De omstandigheden van beide minikolomexperimenten

Parameter	Minikolom 1	Minikolom 2	Minikolom 3	Minikolom 4
Adsorbens	Chemvicon F-400	Chemvicon F-400	Chemvicon F-400	Chemvicon F-400
Aard van het adsorbens	Actieve kool	Actieve kool	Actieve kool	Actieve kool
Watertype	Onbehandeld	Oxidatie 1	Oxidatie 2	Oxidatie 3
Zeeffractie (µm)	90-106	90-106	90-106	90-106
Kolomdiameter (mm)	5	5	5	5
Flow (l/h)	1,0	1,0	1,0	1,0
Kolomlengte (cm)	14,6	14,6	14,6	14,6
Hoeveelheid adsorbens (g)	1,15	1,15	1,15	1,15

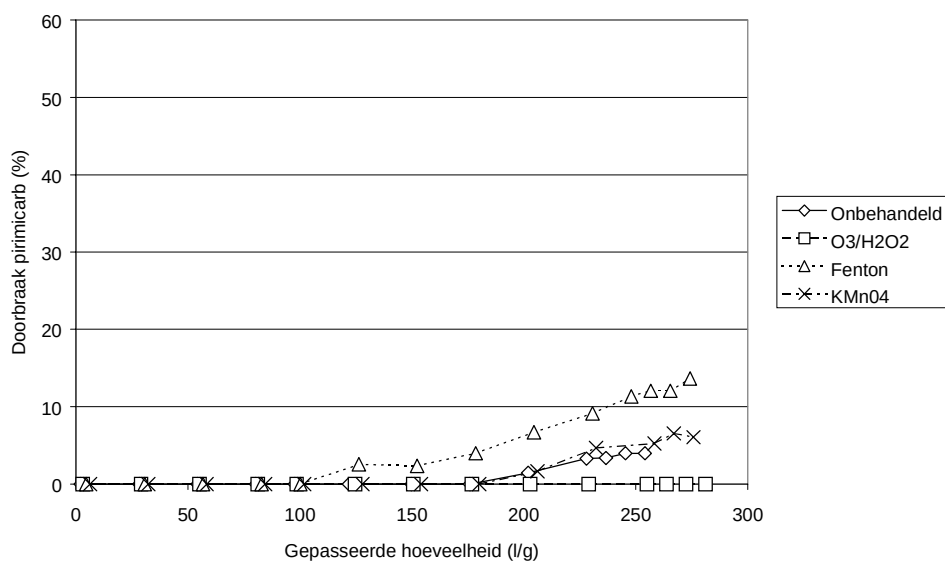
Voor Weesperkarspel is na de verschillende oxidaties en in het ruwe water de AOC- en DOC-concentratie en de UV-extinctie (254 nm) gemeten. Helaas is voor Tull en 't Waal slechts de UV-extinctie gemeten.

Van de doorbraakcurven van de verschillende bestrijdingsmiddelen is bij 0,1 µg/l (norm Waterleidingbesluit) de doorbraak vastgesteld. Met deze doorbraakmomenten is de relatieve looptijdverlenging door de oxidaties berekend ten opzichte van de doorbraak van het ruwe water.

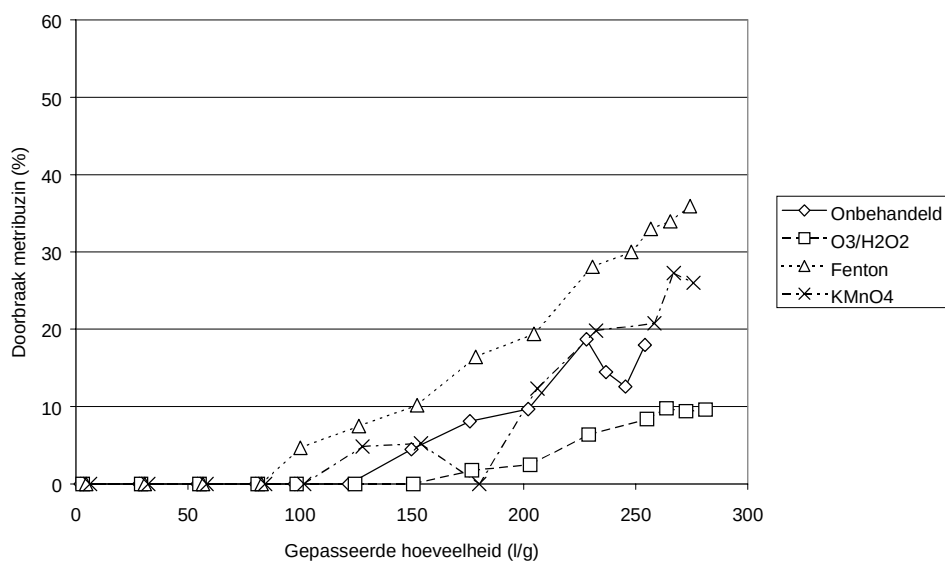
3 Resultaten

De doorbraakcurven zijn weergegeven in de paragrafen 3.1 en 3.2. In paragraaf 3.3 zijn de analyseresultaten vermeld. In paragraaf 3.4 wordt ingegaan op de berekende looptijdverlenging veroorzaakt door de verschillende oxidatieregimes.

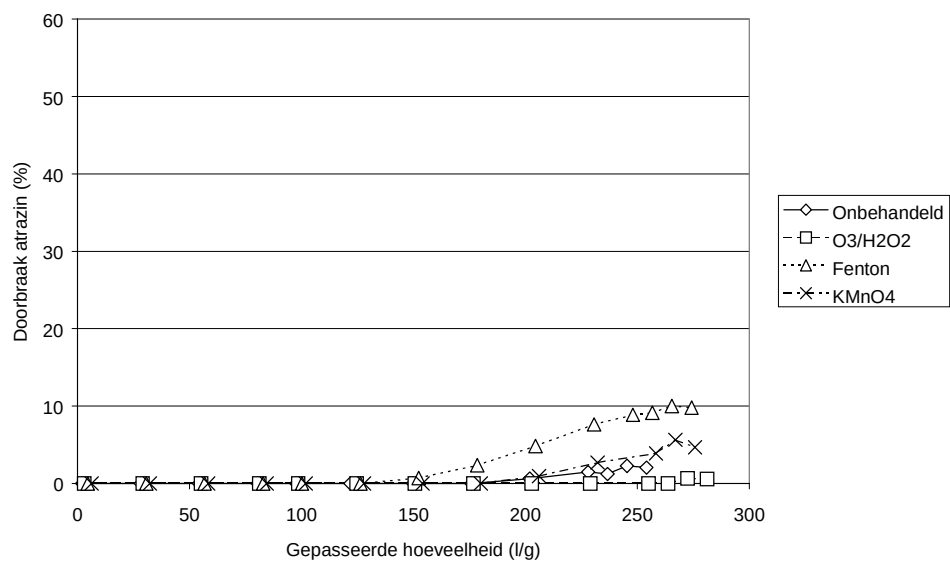
3.1 Doorbraakcurven Tull en 't Waal



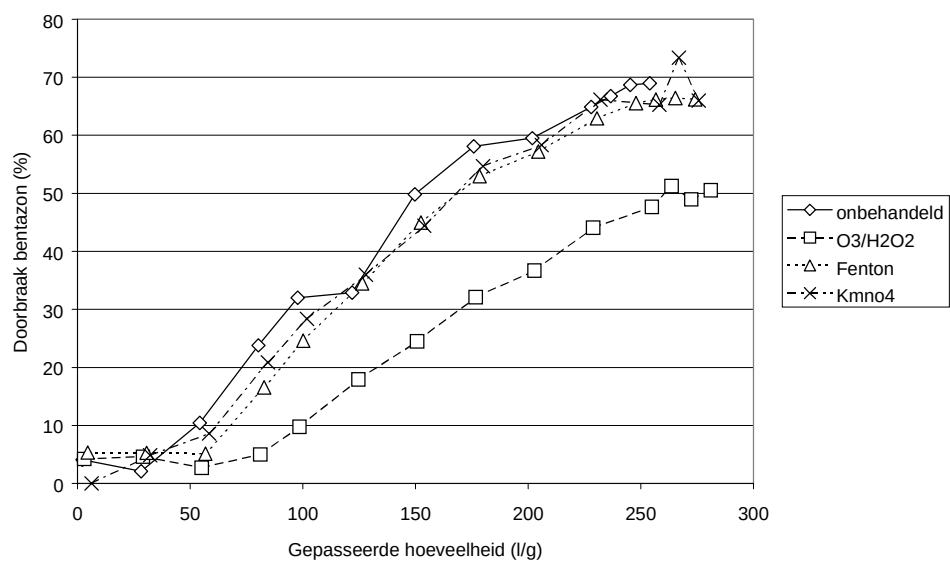
Figuur 1: Doorbraakcurven van pirimicarb



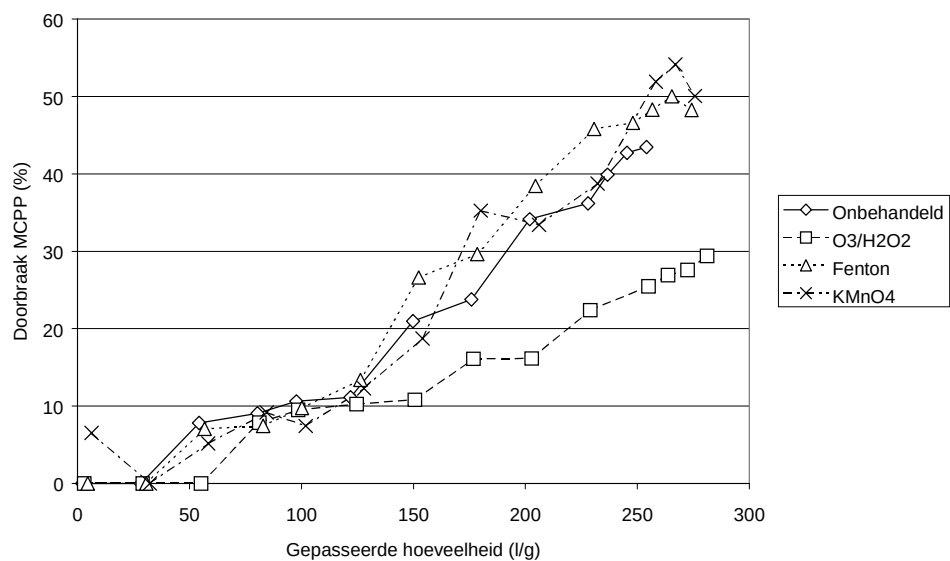
Figuur 2: Doorbraakcurven van metribuzin



Figuur 3: Doorbraakcurven van atrazin

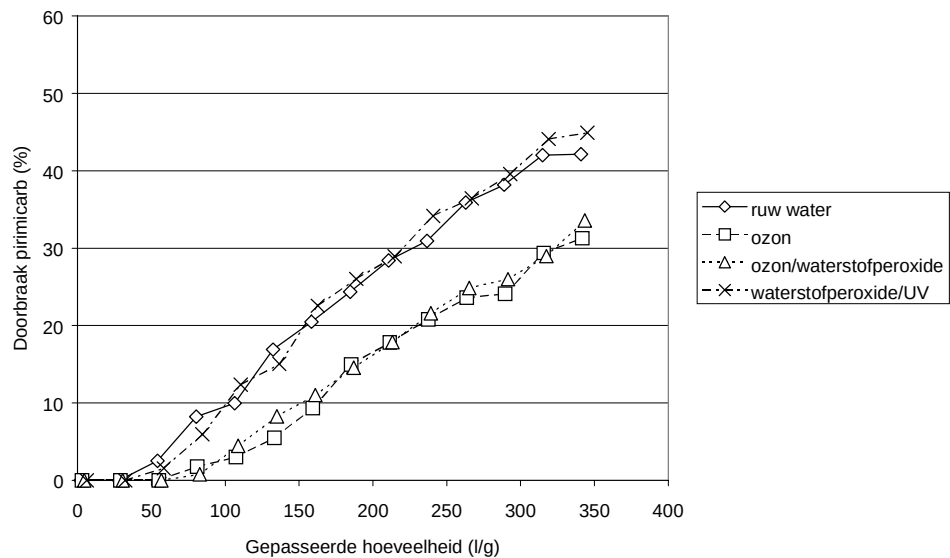


Figuur 4: Doorbraakcurven van bentazon

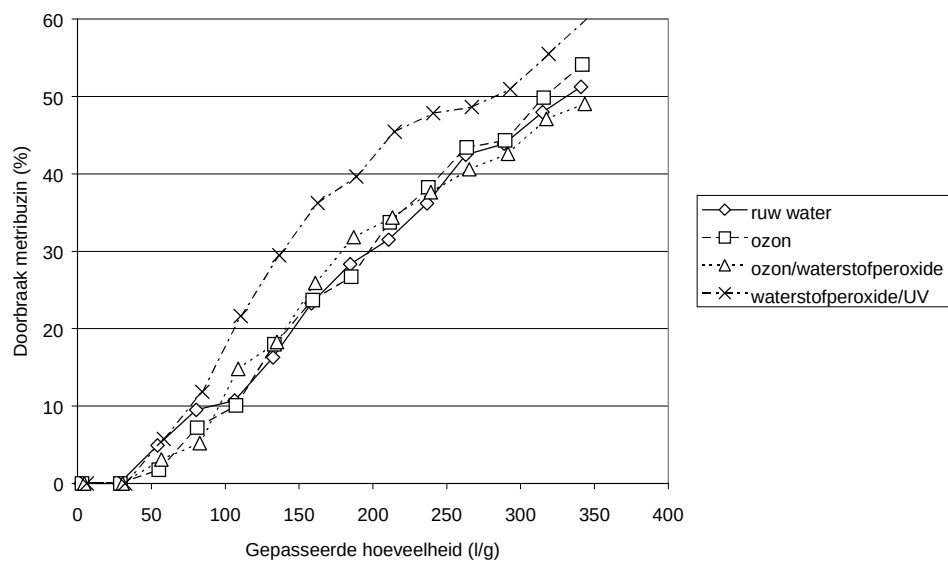


Figuur 5: Doorbraakcurven van MCPP

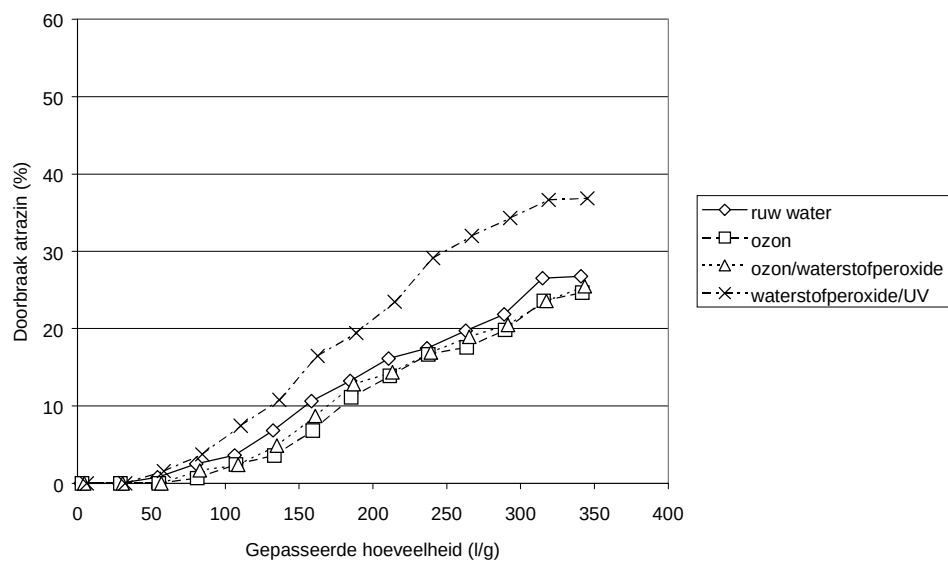
3.2 Doorbraakcurven van Weesperkarspel



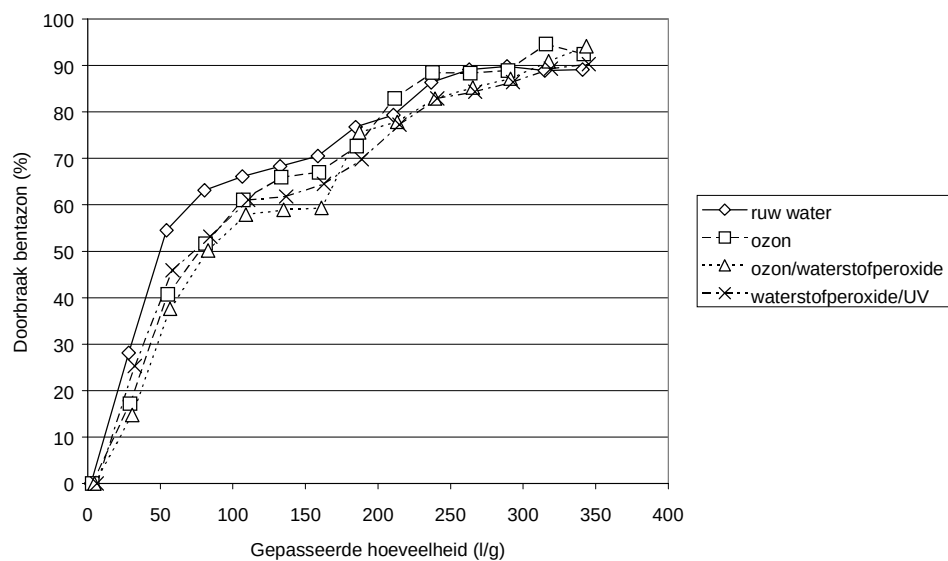
Figuur 6: Doorbraakcurven van pirimicarb



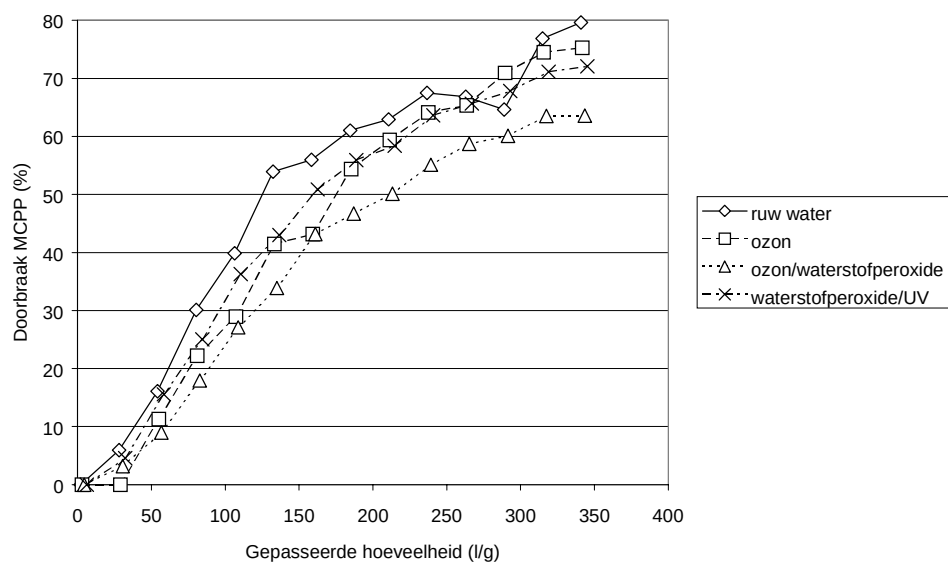
Figuur 7: Doorbraakcurven van metribuzin



Figuur 8: Doorbraakcurven van atrazin



Figuur 9: Doorbraakcurven van bentazon



Figuur 10: Doorbraakcurven van MCPP

3.3 Analyseresultaten verschillende watertypen

In tabel 4 zijn de resultaten vermeld van de AOC-, DOC- en UV-metingen.

Tabel 4: Analyseresultaten van de verschillende watertypen

Watertype	Watertype	AOC (µg/l)	DOC (mg C/l)	UV (m ⁻¹)
Tull en 't Waal	Ruw	n.g.	n.g.	3,5
	O ₃ / H ₂ O ₂ proefinstallatie	n.g.	n.g.	2,4
	Fenton	n.g.	n.g.	3,2
	KmnO ₄	n.g.	n.g.	3,0
Weesperkarspel	Ruw	7,7	5,5	15
	O ₃ proefinstallatie	61	5,2	11
	O ₃ / H ₂ O ₂	59	5,3	11
	UV / H ₂ O ₂	133	5,2	12

Uit de resultaten voor Weesperkarspel blijkt dat UV / H₂O₂ een factor 2 meer AOC produceert. O₃ en O₃ / H₂O₂ produceren evenveel AOC. Bij Tull en 't Waal is de AOC-concentratie niet gemeten. Uit ervaring blijkt dat ook het Fentonproces beduidend meer AOC produceert in vergelijking met O₃ en O₃ / H₂O₂ [mondelinge mededeling Ijpelaar].

3.4 Looptijdverlenging door de pre-oxidaties

In tabel 5 is de looptijdverlenging vermeld voor de verschillende bestrijdingsmiddelen door de verschillende oxidaties. Onder looptijdverlenging wordt verstaan:

- = 1; er is geen verandering ten opzichte van het onbehandelde water
- > 1; er is sprake van een latere doorbraak ten opzichte van het onbehandelde water
- < 1; er is sprake van een eerdere doorbraak ten opzichte van het onbehandelde water

Tabel 5: Looptijdverlenging van de actieve-koolfiltratie voor de verschillende bestrijdingsmiddelen bij verschillende oxidatiestappen (doorbraakniveau 0,1 µg/l)

	Pirimicarb	Metribuzin	Atrazin	Bentazon	MCPP
<i>Tull en 't Waal</i>					
O ₃ / H ₂ O ₂	>> 1,1	1,5	>> 1,0	1,4	> 1,4
Fenton	0,7	0,7	0,7	1,0	0,8
KmnO ₄	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0
<i>Weesperkarspel</i>					
O ₃	1,6	1,2	1,2	1,7	1,4
O ₃ / H ₂ O ₂	1,6	1,3	1,1	1,7	1,4
UV / H ₂ O ₂	1,0	1,0	0,8	1,4	1,1

Uit tabel 5 blijkt dat ozon en ozon / waterstofperoxide de hoogste adsorptieve looptijdverlenging opleveren. Fenton en UV / waterstofperoxide lijken een negatieve invloed te hebben op de adsorptieve looptijdverlenging. Aangenomen wordt dat met Fenton en UV / waterstofperoxide andersoortig NOM wordt gemaakt dat meer concurreert met de bestrijdingsmiddelen in vergelijking met ozon en ozon / waterstofperoxide. Er wordt beduidend meer AOC gevormd bij Fenton en UV / waterstofperoxide wat tevens aangeeft dat het oxidatieproces op een andere manier verloopt.

Oxidatie met kaliumpermanganaat heeft geen invloed op de looptijdverlenging.

Bij de uitvoering van de experimenten dient opgemerkt te worden dat het oxidatieregime is gestuurd op UV-verlaging (254 nm) in de proefinstallaties. Een discussiepunt blijft de keuze voor deze sturing.

Bacteriologische groei heeft niet of nauwelijks plaatsgevonden omdat uit ervaring is gebleken dat enige activiteit direct leidt tot het verstopping van de minikolommen (korreldiameter circa 0,1 mm).

Uit de resultaten blijkt dat tijdens elk oxidatieproces het NOM op een bepaalde (eigen) manier verandert. Van belang voor verder onderzoek is daarom na te gaan welke (soort) stoffen worden gevormd, of er verschuiving plaatsvindt van de polariteit van het totale NOM en of de gemiddelde molecuulgrootte verandert. Deze informatie kan de keuze voor het juiste oxidatieregime vereenvoudigen en kan het biologische proces beter worden begrepen.

4 Conclusies en aanbevelingen

Uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat:

- Ozon en ozon / waterstofperoxide de hoogste (adsorptieve) looptijdverlenging opleveren;
- Fenton en UV / waterstofperoxide een negatieve invloed lijken te hebben op de adsorptieve looptijdverlenging;
- Kaliumpermanganaat geen rol van betekenis speelt;
- Bij Fenton en UV / waterstofperoxide meer AOC gevormd wordt dan bij ozon en ozon / waterstofperoxide.

Op grond van zowel de invloed op de looptijd van de koolfilters als op de mate van AOC-vorming kan worden geconcludeerd dat bij de oxidatie met O_3-O_3/H_2O_2 en bij de oxidatie met Fenton-UV / H_2O_2 van de opgeloste organische stof een ander mechanisme ten grondslag ligt. Waarschijnlijk is dat bij een oxidatie met ozon vooral de organische stof polairder wordt. Bij een oxidatie met Fenton en UV / H_2O_2 worden naar alle waarschijnlijkheid vooral moleculen in kleinere stukken geknipt.

Aanbevolen wordt een onderzoek uit te voeren naar de verandering van het NOM tijdens de verschillende relevante oxidatieprocessen. Hierbij dient met name de vorming van bepaalde stoffen, verschuiving in polariteit en verschuiving in molecuulgrootte onderzocht te worden.

5 Literatuur

BEERENDONK E.F. e.a. (1997): “Rendementsverbetering van actieve-koolfiltratie door voorafgaande ozonisatie”; Kiwa O&A SWI 97.164

MEERKERK M.A., SIEGERS W.G. (1995): “De minikolomopstelling”; Kiwa O&A SWI 95.112

MEIJERS R.T. e.a. (1998): “Oxidatie / actieve-koolfiltratie voor verwijdering organische microverontreinigingen; Maatwerkonderzoek ‘Looptijdverlenging kool’”; Kiwa O&A SWI 98.205

SIEGERS W.G., HEIJMAN S.G.J. (1999): “Verwijdering bestrijdingsmiddelen door actieve-koolfiltratie; Voorbereiding proefinstallatie-onderzoek BAKF van WMN”; Kiwa O&A KOA 99.047