

Woord vooraf

Met deze masterproef wordt de opleiding tot industrieel ingenieur afgerond. Het is het afronden van enkele jaren waarin ik mezelf verder heb kunnen ontplooien en waaraan ik veel goede herinneringen heb overgehouden. Voor mij persoonlijk was het af ronden van deze masterproef een behoorlijke opdracht waarvoor de kennis die ik heb opgedaan tijdens de opleiding onontbeerlijk was. Vooral het schrijven van de thesis was hierbij voor mij de grootste opgave. Tijdens deze masterproef heb ik ook voor de eerste keer echt kennis gemaakt met wat onderzoek is. Het is niet hetzelfde als een labo waarbij alles gaat zoals gepland. Hierbij verloopt niet alles zoals voorzien, waardoor het altijd een verrassing en een uitdaging is wanneer dit niet zo is.

Bovenal zou ik mijn dank willen betuigen aan mijn promotor Kristel Sniegowski en mijn begeleider Jeroen Spapen voor de begeleiding en de ondersteuning, niet enkel om altijd tijd te maken voor het nalezen en verbeteren van mijn teksten, maar ook voor de aangename samenwerking en help tijdens het praktische werk. Vervolgens wil ik ook graag Marleen Segers en Sonja Achten bedanken voor de praktische ondersteuning en de gezellige werksfeer in het labo. Ook wil ik graag prof. Jan Yperman en Jens Maggen bedanken voor het produceren van de gebruikte biochar en het verstrekken van informatie hieromtrent. Daarnaast wil ik ook Jeroen Lievens bedanken voor het beoordelen en adviseren over hoe een masterproef geschreven wordt.

Ook wil ik mijn medestudenten Arno Corstjens, Jonas Janssens, Enio Canini, Wouter Esselen, Guy Hendriks, Jochim Kadivnik en Douwe verhoeven voor de gezellige werksfeer in het labo.

Tenslotte wil ik ook nog mijn dank betuigen aan de docenten van de opleiding industriële ingenieurswetenschappen voor de overdracht van de kennis en aan mijn familie en vrienden die mij gesteund hebben gedurende de opleiding tot industrieel ingenieur.

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Lijst met tabellen	5
Lijst met figuren	7
Abstract	9
Abstract Engels	11
1 Inleiding	13
2 Literatuurstudie	17
2.1 Organische verontreinigingen in oppervlakte water.....	17
2.1.1 Humane geneesmiddelen.....	18
2.1.2 Röntgencontrastmiddelen.....	21
2.1.3 Industriële chemicaliën.....	22
2.1.4 Biociden.....	24
2.2 Waterzuiveringsmethoden.....	25
2.2.1 Rioolwaterzuiveringsinstallaties.....	25
2.2.2 Biologische zuiveringstechnieken.....	26
2.2.3 Oxidatieve technieken	28
2.2.4 Nanofiltratie technieken	28
2.2.5 Adsorptietechnieken	29
2.3 Biochar	30
2.3.1 Wat is biochar?.....	30
2.3.2 Productie van biochar	31
2.3.3 De waterzuiverende werking.....	32

3	Materiaal en methode	35
3.1	Biochars.....	36
3.2	HPLC analyse van de componenten.....	37
3.3	Screening van de biochars	38
3.3.1	Adsorptiecapaciteit op basis van batch experimenten.....	39
3.3.2	Invloed van de pH	39
3.3.3	Kinetische test	40
3.4	Bepaling van de adsorptie-efficiëntie voor probleemcomponenten	40
3.5	Continue kolom proeven	41
4	Resultaten en discussie	45
4.1	Screening van de biochars	45
4.1.1	Adsorptiecapaciteit op basis van batch experimenten.....	45
4.1.2	Invloed van de pH	50
4.1.3	Kinetische test	50
4.2	Bepaling van de adsorptiecapaciteit voor probleemcomponenten	53
4.2.1	Adsorptie-efficiëntie voor de probleemcomponenten	53
4.2.2	Adsorptie-efficiëntie voor de probleemcomponenten in mix.....	55
4.2.3	Adsorptie-efficiëntie in matrix voor de probleemcomponenten.....	60
4.2.4	Adsorptie-efficiëntie in matrix voor de probleemcomponenten in mix	62
4.3	Continue kolom proeven	65
	Conclusie.....	67
	Aanbevelingen toekomstig onderzoek	69
	Bibliografie.....	71

Lijst met tabellen

Tabel 1 : Structuurformules van humane geneesmiddelen.....	20
Tabel 2 : Structuurformules van röntgencontrastmiddelen	22
Tabel 3 : Geadsorbeerde stoffen tijdens voorgaand onderzoek.....	33
Tabel 4 : Oorsprong van de biochars.....	37
Tabel 5 : Samenstelling van de biochars geanalyseerd aan de UHasselt (*gegevens niet beschikbaar).....	37
Tabel 6 : Retentietijd, golflengte en detectielimiet voor de verschillende componenten.....	38
Tabel 7 : Fysische eigenschappen modelcomponenten.....	39
Tabel 8 : Fysische eigenschappen probleemcomponenten.....	41
Tabel 9 : Bepaling van de kolomkarakteristieken	43
Tabel 10 : Adsorptiecapaciteit van de biochars voor de probleemcomponenten afzonderlijk en gemixt in een synthetische oplossing na 16 u bij concentraties van 30 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien aanwezig in een mix en 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien afzonderlijk.....	58
Tabel 11 : Adsorptiecapaciteiten van de biochars voor de afzonderlijke componenten in een synthetische en matrix oplossing na 16 u bij concentraties van 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur.	62
Tabel 12 : Adsorptiecapaciteit van de biochars voor de probleemcomponenten afzonderlijk en gemixt in een matrix na 16 u bij concentraties van 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien gemixt en 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien afzonderlijk.....	64

Lijst met figuren

Figuur 1 : Bronnen van humane geneesmiddelen in de waterloop [4].....	19
Figuur 2 : Structuurformule 4-hydroxyoestradiol	21
Figuur 3 : Structuurformule PCB's [16]	22
Figuur 4 : Structuurformule ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA).....	23
Figuur 5 : Structuurformule pentetinezuur (DTPA).....	23
Figuur 6 : Structuurformule 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyraan	24
Figuur 7 : Structuurformule glyfosaat	24
Figuur 8 : Structuurformule dichloordifenyiltrichloorethaan (DDT)	24
Figuur 9 : Actief slibstelsysteem voor secundaire behandeling van afvalwater.	26
Figuur 10 : Anaerobe contactreactor	27
Figuur 11 : Actieve kool onder elektronenmicroscop [38].....	29
Figuur 12 : Verschillende soorten biochars en organosorb 10-CO (commerciële kool).....	35
Figuur 13 : Proefopstelling continue proeven	42
Figuur 14 : Verwijderingsefficiëntie van 15 mg/l fenol na 24 u bij verschillende concentraties biochar	46
Figuur 15 : Freundlich isothermen van beuk en geactiveerde beuk	47
Figuur 16 : Verwijderingsefficiëntie na 24 u van 15 mg/l 4-nitrofenol bij verschillende concentraties biochar.....	48
Figuur 17 : Verwijderingsefficiëntie na 24 u van 15 mg/l 4-chlorofenol bij verschillende concentraties biochar.....	48
Figuur 18 : Adsorptiecapaciteiten bij 15mg/l fenol, 4-nitrofenol en 4-chlorofenol oplossingen na 24 u	49
Figuur 19 : Interacties tussen fenol en de functionele groepen op de biochar (rood = zuurstof, grijs = koolstof, wit = waterstof)	49
Figuur 20 : Verwijderingsefficiëntie van 4 g/l biochar bij 15 mg/l fenol na 24 u bij een pH van 3, 7 en circa 10.....	50
Figuur 21 : Percentage geadsorbeerd van 15 mg/l fenol door 4 g/l biochar bij verschillende contacttijden.	51
Figuur 22 : Percentage geadsorbeerd van 15 mg/l 4-nitrofenol door 4 g/l biochar bij verschillende contacttijden.	52
Figuur 23 : Percentage geadsorbeerd van 15 mg/l 4-chlorofenol door 4 g/l biochar bij verschillende contacttijden.	52
Figuur 24 : Percentage geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l paracetamol bij verschillende concentraties biochar.....	54
Figuur 25 : Percentage geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l oxytetracycline bij verschillende concentraties biochar	54
Figuur 26 : Percentage geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur bij verschillende concentraties biochar	54
Figuur 27 : Structuurformule rhodamine B.....	55
Figuur 28 : Percentage paracetamol geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l paracetamol gemixt met 30 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l acetylsalicylzuur bij verschillende concentraties biochar.....	56
Figuur 29 : Percentage oxytetracycline geadsorbeerd na 16 u van 30 mg/l oxytetracycline gemixt met 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur bij verschillende concentraties biochar.....	57
Figuur 30 : Percentage acetylsalicylzuur geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur gemixt met 30 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l paracetamol bij verschillende concentraties biochar	57

Figuur 31 : Adsorptiecapaciteit van de verschillende biochars voor de probleemcomponenten bij een mix van 15 mg/l paracetamol, 30 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l acetylsalicylzuur	59
Figuur 32 : Decompositie van functionele zuurstof en stikstof groepen op biochar naargelang de pyrolyse tijd en activatie [47].	60
Figuur 33 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l paracetamol in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar	61
Figuur 34 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l oxytetracycline in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar	61
Figuur 35 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar	61
Figuur 36 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l paracetamol gemixt met 15 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l acetylsalicylzuur in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar.....	63
Figuur 37 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l oxytetracycline gemixt met 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar.....	63
Figuur 38 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur gemixt met 15 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l paracetamol in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar.....	63

Abstract

Lab₄U in Diepenbeek onderzoekt de mogelijkheid biochar te gebruiken als adsorbens voor waterzuivering. Doordat biochar vervaardigd wordt uit organische afvalstromen is het een goedkoop en hernieuwbaar alternatief voor actieve kool bij quaternaire zuivering van afvalwater met organische polluenten. Het is vooralsnog onduidelijk welke soorten biochar geschikt zijn en hoe efficiënt ze zijn. Het doel van deze masterproef is de verwijderingsefficiëntie en de adsorptiecapaciteit van verschillende biochars te onderzoeken om te bepalen of deze geschikt zijn voor gebruik bij waterzuivering.

De geteste biochars zijn biochar op basis van leghennenmest, varkensmest, beukenhout, 2 verschillende bioslibs, 2 houtmixen en geactiveerde beuk. De verwijderingsefficiëntie en adsorptiecapaciteit werden bepaald door een gekende hoeveelheid biochar in contact te brengen met een reële oplossing met circa 15 mg/l aan polluenten zoals paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur. Dit gebeurde in batch en bij continue kolomproeven. Ter referentie werd steeds vergeleken met commerciële actieve kool.

Uit de batchtesten blijkt dat biochar op basis van beukenhout het efficiëntst organische polluenten verwijderd. Het activeren van deze biochar verbetert de efficiëntie significant waardoor deze de efficiëntie van het commerciële product benadert. Ondanks het potentieel van deze biochar, is verder onderzoek nodig om te bepalen of deze biochar geschikt is voor de praktijk.

Abstract Engels

Lab₄U at Diepenbeek researches the possibilities to use biochar as a alternative adsorbens for water purification. Because biochar is produced out of organic waste streams it is a cheap and renewable alternative for active carbon used in end-of-pipe water purification of organic pollutants. To this day it is unclear which type of biochar is suited and how efficient they are. The objective of this master thesis is to determine the removal efficiency and the adsorption capacity of different types of biochar in order to determine if they are suited for water purification purposes.

The tested biochars are biochars made out of laying hen manure, pig manure, beech wood, 2 wood mixes, two types of biosludge and activated beech. The removal efficiency and the adsorption capacity were determined by bringing an amount of biochar in contact with a solution of approximately 15 mg/l of different pollutants such asparacetamol, oxytetracycline and acetylsalicylzuur. This was done in batch and continuous column experiments. As a reference material commercial active carbon was used.

The results of the batch experiments indicate that biochar of beech has the highest removal efficiency for organic pollutants. Activation of this biochar significantly improved the efficiency whereby it approaches the efficiency of the commercial product. Despite the potential of the biochar, further research is necessary to determine if the biochar is suitable for practical use.

1 Inleiding

Deze masterproef kadert binnen het TETRA-project BIOSORB en wordt uitgevoerd aan de onderzoeksgroep Lab₄U van de KU Leuven, gelegen op de technologiecampus te Diepenbeek in samenwerking met UHasselt, UC Leuven-Limburg en diverse bedrijven. Lab₄U is vooral bezig met onderzoek naar de ontwikkeling van nieuwe technologieën en hun implementatie in bestaande (bio-)chemische processen. De voornaamste focus ligt bij het zuiveren van proces- en afvalwater, remediëring en herstel van verontreinigde bodem en afval en de miniaturisering en het intensifiëren van chemische productie. Deze technologieën bevatten onder meer het gebruik van ultrageluid, groene chemicaliën, microflowreactoren en moleculaire technieken. Deze masterproef focust op de zuivering van proces- en afvalwater. [1]

Hoewel men er tegenwoordig van bewust is hoe schadelijk organische verontreinigingen zoals pesticiden en geneesmiddelen kunnen zijn, worden deze stoffen nog steeds aangetroffen in het oppervlakte- en grondwater. Deze verontreinigingen zijn afkomstig van industriële en gedelokaliseerde bronnen zoals landbouw, transport en huishoudens. Vanaf hier worden ze via het afvalwater mee afgevoerd. Dit afvalwater zal tenslotte uitmonden in het oppervlaktewater waardoor de organische verontreinigingen terechtkomen in het ecosysteem. [2]

Sommige organische pollutanten veroorzaken reeds bij concentraties van enkele microgrammen per liter schade aan de fauna en flora in het oppervlaktewater. Zo kunnen bijvoorbeeld lage concentraties aan hormoonverstoorders reeds leiden tot gedragsverandering, ontwikkelingsstoornissen, geslachtsverandering en onvruchtbaarheid bij organismen die in dit ecosysteem leven. Doordat deze verontreinigingen worden opgenomen door de organismen in het ecosysteem komen deze stoffen terecht in de voedselketen en uiteindelijk bij de mens. Ook bij de productie van drinkwater vormen deze stoffen een probleem. [2]

Het is dus noodzakelijk deze componenten uit het water te houden. Dit gebeurt best door aan preventie te doen maar dit is niet altijd mogelijk. In dit geval moeten ze uit het water verwijderd worden bij voorkeur vóór lozing in het oppervlaktewater. Om deze stoffen te verwijderen uit het water zijn verscheidene technieken beschikbaar zoals het aeroob en anaeroob zuiveren met behulp van bacteriën. Deze aerobe en anaerobe zuiveringen worden gebruikt in rioolwaterzuiveringsinstallaties voor het verwijderen van nutriënten die door de bacteriën worden gebruikt als energiebron en aanmaak van biomassa. Deze technieken verwijderen een grote hoeveelheid fosfaten, nitraten en organische stoffen maar zijn niet in staat om alle stoffen volledig te verwijderen. Deze technieken worden dan ook gevolgd door end-of-pipe zuiveringen zoals oxidatie door ozonisatie, UV-peroxide of adsorptie op actieve kool in granulaire of poedervorm. Deze technieken verwijderen bijna alle organische verontreinigingen uit het water, maar van sommige polaire, goed oplosbare stoffen kunnen sporen achterblijven. Het nadeel van deze technieken is dat ze duur zijn of niet altijd hernieuwbaar. Zo zal bijvoorbeeld actieve kool op basis van steenkool niet langer geproduceerd kunnen worden wanneer de steenkool uitgeput is. [3]

Nog een mogelijke manier om de zuivering te verwezenlijken zou de adsorptie van de organische pollutanten op biochar kunnen zijn. Biochar wordt geproduceerd door het pyrolyseren van afvalstromen die een hoog koolstofgehalte bevatten, zoals houtafval, mest en bioslib (biomassa van micro-organismen, ook wel actief slib genoemd). Biochar is een zwarte, vaste stof die bestaat uit een poreuze koolstofstructuur met daartussen nog verschillende andere elementen afhankelijk van de oorsprong van de grondstof. Biochar heeft de eigenschap dat er aan het koolstofoppervlak adsorptie kan optreden. Daarbij komt nog dat door de porieuze structuur een grote interne oppervlakte aanwezig is. Ook kan biochar geactiveerd worden om deze interne oppervlakte verder te vergroten.

De pyrolyse gebeurt door het verwarmen van de grondstof in afwezigheid van zuurstof waarbij de biochar wordt gevormd en er olie wordt vrijgezet. Zowel op ecologisch als economisch vlak kan het gebruik van biochar interessant zijn. Doordat biochar geproduceerd wordt door allerlei verschillende soorten koolstofbevattende afvalstromen te gebruiken als grondstof, kan het een goedkoop en duurzame adsorbens zijn dat gebruikt kan worden voor het zuiveren van afvalwater. Ook kan de olie die vrijkomt tijdens het pyrolyseproces gebruikt worden voor het opwekken van bio-energie. In de praktijk wordt biochar niet ingezet omdat vooralsnog onduidelijk is of de adsorptie efficiëntie voldoende hoog is opdat deze kan concurreren met commerciële actieve kool. Bovendien is nog niet onderzocht welk type biochar het meeste potentieel heeft. Daarnaast is het tot op heden verboden om in België biochar te produceren via pyrolyse. Dit komt doordat de overheid pyrolyse niet erkent als recyclagemethode van biomassa of organische afvalstromen, maar stelt pyrolyse gelijk aan verbranden van biomassa voor energiewinning met grondstoffenverlies, wat verboden is bij wet (Artikel 4.5.2. uit het VLAREMA).

De doelstelling van deze masterproef was te bepalen of biochar geschikt is als alternatief adsorbens voor de verwijdering van organische pollutanten bij end-of-pipe (quaternaire) waterzuivering. De grondstoffen voor de productie van deze biochar zijn potentieel goedkoop en hernieuwbaar. De werking van de biochar moet echter nog onderzocht worden. Om dit te bepalen was het nodig onderzoek te doen naar de adsorptiecapaciteit en de efficiëntie waarmee de verschillende soorten biochar en geactiveerde kool organische pollutanten verwijderen. De biochars die onderzocht werden, zijn biochar geproduceerd uit varkensmest, leghennenmest, beukenhout, geactiveerd beukenhout, 2 houtmixen en bioslib van 2 verschillende rioolwaterzuiveringsinstallaties. Ook werd een commerciële actieve kool op basis van kokos (Organosorb 10-CO 8*30 van Desotec) onderzocht en vergeleken met de biochars, om zo een idee te krijgen van de toepasbaarheid in de praktijk.

In de eerste fase van het onderzoek werden batch adsorptietesten uitgevoerd in volumes van 50ml met fenol, 4-nitrofenol en 4-chlorofenol als modelcomponenten voor de organische pollutanten bij een concentratie van circa 15 mg/l. Er werd gebruik gemaakt van deze modelcomponenten aangezien er verwacht werd dat moleculen gelijkend aan de modelcomponenten in dezelfde mate geadsorbeerd zullen worden. Deze modelcomponenten zijn gekozen vanwege hun benzeenring en de aanwezigheid van hun functionele groep aangezien in veel organische verontreinigingen deze kenmerken terugkomen. Door experimenten te doen met deze verschillende modelcomponenten werd bekeken of moleculen met een bepaalde functionele groep beter of slechter adsorberen aan bepaalde soorten biochar. Naast het in kaart brengen van de adsorptiecapaciteit van de biochars werd ook bepaald wat de optimale contacttijd is via kinetische testen en welke invloed de pH heeft op de adsorptie. Op basis van deze preliminaire testen werd bepaald met welke soorten biochar er verder gewerkt werd, aangezien soorten die geen goede efficiëntie vertonen niet in aanmerking komen om gebruikt te worden voor waterzuivering.

In de tweede fase werd onderzocht in welke mate biochar reële organische verontreinigingen uit reëel afvalwater verwijdert. Drie organische verontreinigingen zijn gekozen uit een lijst met probleemcomponenten in afvalwater van bedrijven. Er werd geselecteerd op basis van oplosbaarheid en functionele groep. Zo werden paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur gekozen als testcomponenten. Dit gedeelte van het onderzoek werd in verschillende stappen uitgevoerd. In de eerste stap werd gekeken in welke mate de geselecteerde biochar de probleemcomponenten kunnen verwijderen, of er een verschil is tussen de componenten en wat de verwijderingsefficiëntie is wanneer de componenten samen aanwezig zijn. Dit werd gedaan door gebruik te maken van synthetisch afvalwater waarin de probleemcomponenten apart of samen aanwezig waren in een gekende concentratie.

In de tweede stap werd nagegaan wat de invloed is van de aanwezigheid van opgeloste (organische) stoffen op de werking van biochar. Uit deze stap zal blijken of biochar kan gebruikt worden bij reële afvalstromen. Hierbij werd gebruikt gemaakt van een reële oplossing die te verwachten is in de praktijk bij end-of-pipe waterzuivering. Deze werd gemaakt door aan het effluent van een rioolwaterzuiveringsinstallatie een gekende hoeveelheid aan probleemcomponenten toe te voegen. Dit gebeurde wederom voor elk van de geselecteerde componenten apart en gemixt.

In de derde fase en laatste fase werden preliminaire continue kolomproeven uitgevoerd om de werking van de biochar in een reële installatie te kunnen voorspellen. Hiertoe werd biochar in een kolom gebracht waarna er een aangemaakte fenol oplossing doorheen werd gepompt. Op basis van deze resultaten werd getest of de biochar toepasbaar is in een reële filteropstelling.

2 Literatuurstudie

In deze literatuur studie zullen er drie onderdelen besproken worden. Het eerste onderdeel, organische verontreinigingen in oppervlakte water, zal gaan over de gevaren van deze verontreinigingen en op welke manier ze in het oppervlaktewater terecht komen. Hiervoor worden de verontreinigingen onderverdeelt in verschillende groepen naargelang hun toepassing en vervolgens besproken. Het tweede onderdeel gaat over waterzuiveringsmethoden die geschikt zijn voor het verwijderen van organische pollutanten. Hierbij wordt er voor elke zuiveringstechniek kort uitgelegd hoe de techniek werkt en hoeveel organische verontreinigingen er met behulp hiervan kunnen verwijderd worden. Het derde en laatste onderdeel gaat over biochar. Hier wordt beschreven wat biochar is en hoe het wordt geproduceerd. Ook wordt er besproken op welke manier deze biochar de verontreinigingen uit het water haalt en worden nog enkele onderzoeksresultaten aangaande biochar vermeld.

2.1 Organische verontreinigingen in oppervlakte water

Organische verontreinigingen zijn organische stoffen die niet van nature in het oppervlaktewater voorkomen en een schadelijke invloed kunnen hebben op het ecosysteem. Deze stoffen kunnen ervoor zorgen dat organismen die in het ecosysteem leven niet langer kunnen functioneren of zelf afsterven. De toxiciteit van een molecule is afhankelijk van de moleculaire structuur, de grootte, de vorm en de aanwezigheid en de soort functionele groepen. Enkele voorbeelden van effecten die voorkomen bij deze soort verontreinigingen zijn geslachtsveranderingen, onvruchtbaarheid, gedragsveranderingen, ontwikkelingsstoornissen bij jonge kinderen en dieren, leverschade, bevordering van kanker, geboortefwijkingen, aantasting van het immuunsysteem, verstoring van de hormoonhuishouding en in het ergste geval kunnen ze leiden tot sterfte. Omdat organismen die leven in oppervlakte water continu worden blootgesteld aan verontreinigingen is de kans dat deze organismen schadelijke effecten ondervinden zeer waarschijnlijk. Deze verontreinigingen zijn tevens slecht biologisch afbreekbaar waardoor ze moeilijker uit het water verwijderd kunnen worden en in het slib kunnen achterblijven. Bij het gebruik van dit slib in bodemtoepassingen zoals bemesting kan het voorkomen dat de bodemorganismen worden aangetast. Veel van deze stoffen zijn niet goed wateroplosbaar maar wel vetoplosbaar en kunnen zich opstapelen in organismen die in het water leven en zo verder in de voedselketen terechtkomen, dit noemt men bioaccumuleren. De toxische effecten treden op tijdens het gebruik van de vet reserves waarin de stoffen zijn opgeslagen. Ook bij het produceren van drinkwater uit oppervlaktewater moeten deze verontreinigingen verwijderd worden aangezien ze anders rechtstreeks bij de mens terechtkomen. Het gevaar hierbij is dat de verontreinigingen ook schadelijke gevolgen kunnen hebben voor mensen. Deze organische verontreinigingen kunnen zeer verschillend zijn. Niet verschillen ze enkel in het soort en de hoeveelheid functionele groepen die aanwezig zijn maar ook in grote en structuur. Er kunnen zowel gehalogeneerde verbindingen, aromatisch verbindingen of nog ander soorten molecule voorkomen met de meest uiteenlopende functionele groepen. De effecten van deze moleculen de effecten op het ecosysteem zijn ook zeer uiteenlopend. Een belangrijk voorbeeld zijn hormoonverstoorders zoals oestrogenen die in grote hoeveelheden worden gebruikt als humane geneesmiddelen. Aangezien deze oestrogenen een grote inpakt kunnen hebben op de voortplanting van organismen en vaak worden aangetroffen in oppervlakte water zullen deze verder bekeken worden (2.1.1). [2] [4]

Er zijn verschillende soorten van deze verontreinigingen zoals geneesmiddelen, biociden, corrosiewerende middelen, oestrogenen, röntgen contrastmiddelen, geurstoffen, complexvormers en allerlei industriële chemicaliën [2].

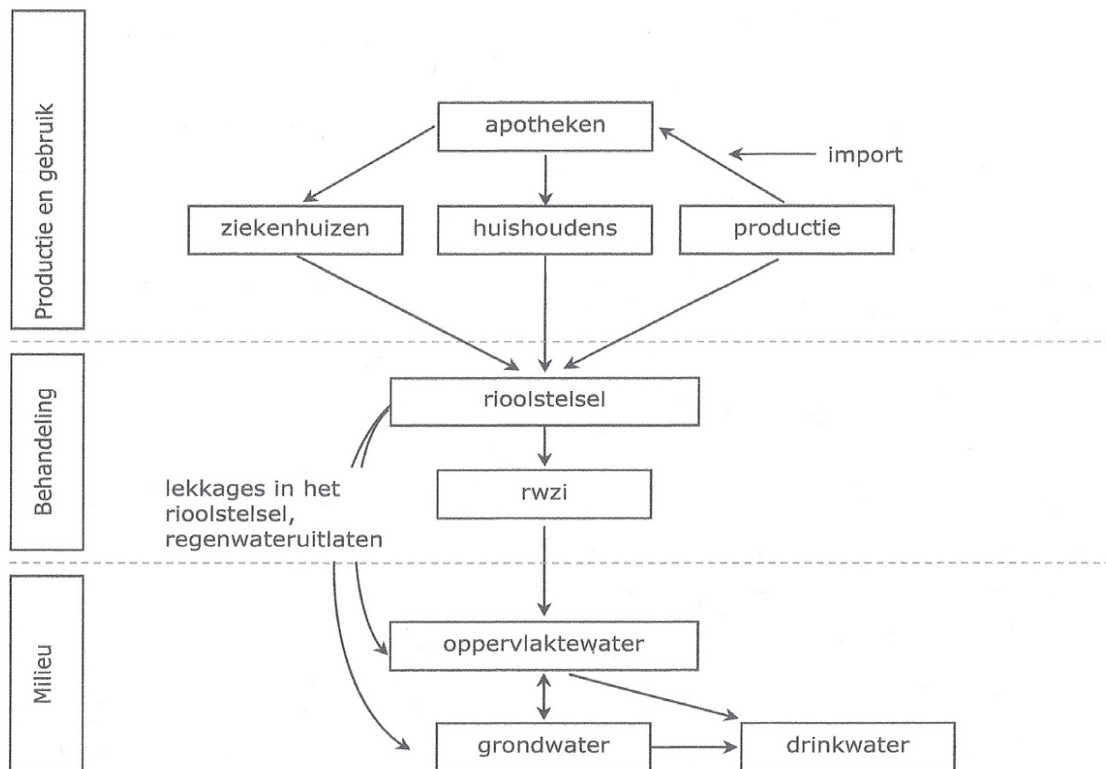
Een deel van deze verontreinigingen komen voort uit allerlei sectoren zoals bijvoorbeeld landbouw, chemische industrie of de medische sector en zijn nodig voor het mogelijk maken van de productie of voor het optimaliseren van de opbrengst van allerlei producten waaronder medicijnen, chemicaliën, polymeren en voeding. Andere zijn dan weer van individuele oorsprong door bijvoorbeeld het gebruiken en later uitscheiden van medicatie of door het gebruik van cosmetica.

Omdat er enorm veel verschillende organische verontreinigingen bestaan werden deze onderverdeeld in deelgroepen op basis van hun toepassing. De deelgroepen die hier gehanteerd worden zijn de humane geneesmiddelen, de industriële chemicaliën en de biociden. De schadelijke effecten die ze met zich meebrengen wanneer ze in het ecosysteem terechtkomen zullen niet voor alle deelgroepen dezelfde zijn. Deze organische verontreinigingen zijn niet allemaal afkomstig van dezelfde sector, er moet dus bekeken worden welke sectoren welke verontreinigingen in hun afvalstroom hebben en in welke mate deze verwijderd kunnen worden met behulp van waterzuiveringsinstallaties.

De verschillende groepen zullen hieronder uitgediept worden. Hierbij wordt per groep besproken hoe deze pollutanten in het afvalwater terecht komen en wat de schadelijke gevolgen ervan zijn. Ook zullen er van de verschillende groepen enkele voorbeelden worden gegeven.

2.1.1 Humane geneesmiddelen

Humane geneesmiddelen zijn producten die biologisch actieve stoffen bevatten. Deze actieve stoffen kunnen na inname nog in kleine hoeveelheden achterblijven in de urine of de feces en zo in het rioolwater terecht komen. Ook komen er veel medicijnen in het water terecht doordat mensen medicijnen niet correct afvoeren en gewoon door het toilet spoelen. Tevens is het mogelijk dat na gebruik de stoffen worden omgezet in moeilijk afbreekbare uitgangproducten die dus ook in het afvalwater achterblijven. Tenslotte zullen ook bij de productie van deze stoffen nog resten achterblijven in het afvalwater waarna deze geloosd worden in de riolering of het oppervlaktewater (Figuur 1). Het voldoende verwijderen van deze stoffen uit het water is niet eenvoudig aangezien deze nog in relatief hoge concentraties van enkele honderden microgram per liter aanwezig zijn en omdat het in het merendeel van de gevallen stabiele componenten zijn. De methoden die gebruikt worden voor de verwijdering van deze stoffen worden beschreven in 2.2. Het is dan ook niet verwonderlijk dat deze stoffen zelfs na een klassieke zuivering nog in concentraties van tientallen microgram per liter kunnen worden aangetroffen in oppervlaktewater. Deze geneesmiddelen kunnen reeds bij lage concentraties effecten hebben op de organismen in het water. [2] [4] [5]



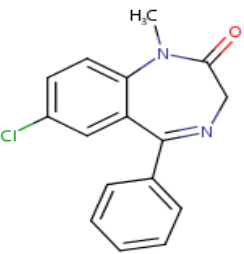
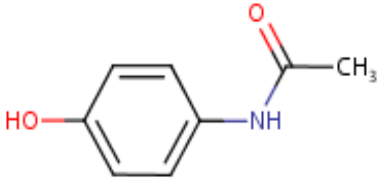
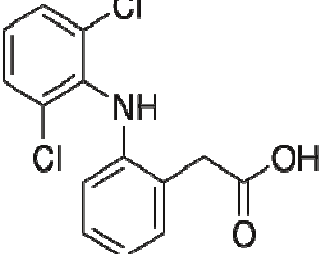
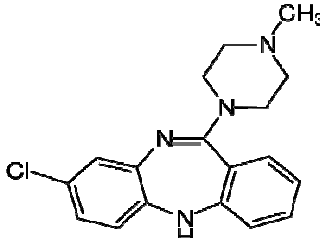
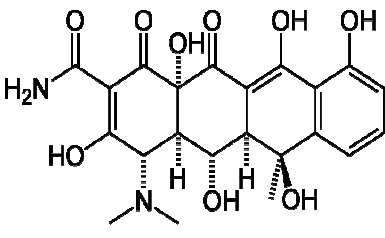
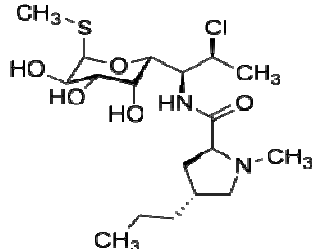
Figuur 1 : Bronnen van humane geneesmiddelen in de waterloop [4]

De effecten van geneesmiddelen in het oppervlaktewater op lange termijn zijn moeilijk te voorspellen en naast de te verwachte effecten kunnen ook onverwachte effecten optreden. Deze producten kunnen op de organismen in het water een hele reeks van effecten hebben die verbonden zijn aan de werking van de biologisch actieve stof. Het voorspellen van deze effecten is echter niet eenvoudig. Vaak wordt geprobeerd een inschatting te maken van de effecten op lange termijn door een verhoogde concentratie te gebruiken zodat de organismen op korte tijd evenveel verontreinigingen binnenkrijgen als op lange termijn. De concentraties van deze stoffen in het oppervlaktewater is dan ook veel lager dan waarbij deze korte blootstellingsanalyses gebeuren in een laboratoria. Dit geeft niet helemaal hetzelfde resultaten en bovendien hebben sommige geneesmiddelen dosiseffecten, dit zijn effecten die bij de gebruikelijke concentraties niet aanwezig zijn maar bij lage concentraties wel effect hebben. Nog een probleem is dat de organismen voortdurend worden blootgesteld aan een cocktail van verschillende geneesmiddelen. Er zijn geneesmiddelen die wanneer ze gecombineerd worden een andere werking of een versterkte werking krijgen dan wanneer ze alleen zouden voorkomen. [2] [4] [5]

Op basis van het soort geneesmiddelen en de concentratie kan dus niet voorspeld worden wat de effecten zijn en welke effecten zullen optreden. Daarom worden, om toch een idee te hebben van de effecten van deze stoffen, algemene toxiciteitstesten uitgevoerd. Deze testen zijn dierenproeven die worden uitgevoerd op onder anderen muizen en vissen. Bij het uitvoeren van deze proeven worden deze organismen blootgesteld aan effluent met daarin de stoffen waarvan men de toxiciteit wilt bepalen onder gekende condities. Een van de voordelen bij deze testen is dat zelfs bij concentraties die te laag zijn om te meten of bij stoffen die niet detecteerbaar zijn testen kunnen worden gedaan. Nog voordelen zijn dat deze testen informatie geven over de biologische effecten van de geneesmiddelen en het effluent en dat er testen kunnen gebeuren voor het testen van de gecombineerde toxiciteit van de geneesmiddelen. [6] [7] [8]

Geneesmiddelen kunnen verder nog worden omgezet in het menselijk lichaam. Dit gebeurt voornamelijk in de lever door leverenzymen die de geneesmiddelen dan omzetten in metabolieten. Deze metabolieten kunnen op hun beurt dan weer andere effecten hebben als het oorspronkelijke geneesmiddel. Verder kunnen deze geneesmiddelen ook worden afgebroken in waterzuiveringsinstallaties of in het milieu door bacteriën of door inwerking van licht. Deze afbraakproducten van geneesmiddelen kunnen wederom schadelijke effecten hebben. Vaak zijn deze stoffen minder toxisch dan de uitgangproducten maar soms komt het voor dat deze toch meer toxische, mutagene en genotoxische effecten vertonen. In enkele gevallen zijn deze afbraakproducten veel stabiel waardoor ze moeilijker uit het water te verwijderen zijn via biologische zuivering. Een voorbeeld van zulke stabiele afbraakproducten zijn de benzodiazepines waaronder diazepam terug te vinden is. Enkele voorbeelden van medicatie die metabolieten voortbrengen die toxische eigenschappen bezitten zijn paracetamol [9] [10], diclofenac [10] en clozapine [10]. [2] [4] [9] [10] [11]

Tabel 1 : Structuurformules van humane geneesmiddelen

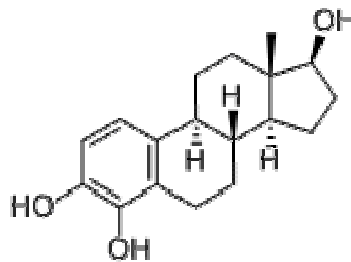
Diazepam	Paracetamol	Diclofenac
		
Clozapine	Oxytetracycline	Clindamycine
		

Naast dieren, planten en micro-organismen, kunnen ook mensen worden blootgesteld aan lage concentraties geneesmiddelen en hun omgezette producten zoals via het drinkwater. Voor het voorkomen van schadelijke effecten zijn er dan ook streefwaarden opgesteld voor lozingswater. Nog enkele concrete voorbeelden van humane geneesmiddelen zijn oxytetracycline, en clindamycine.

Oestrogenen zijn vrouwelijke geslachtshormonen die zowel in dieren als in mensen voorkomen en belangrijk zijn voor de ontwikkeling van organismen en dan vooral voor de foetus. Deze hormonen worden verwerkt in anticonceptiepillen voor vrouwen. Deze middelen komen dan ook in het water terecht door de uitscheiding via urine of feces. Zowel bij huishoudens als in veebedrijven worden deze stoffen geloosd. Deze stoffen kunnen door waterzuiveringsinstallaties met een behoorlijke efficiëntie worden verwijderd uit de afvalwaterstroom maar er komt nog steeds een deel van deze stoffen in het oppervlaktewater terecht. [2] [4]

Het gevaar van de oestrogenen en andere hormoonverstoorders is dat deze een hormoonontregelende werking hebben op de organismen die in het water leven. Ze kunnen onder andere leiden tot veranderend gedrag, ontwikkelingsstoornissen, geslachtsveranderingen en onvruchtbaarheid bij organismen in het water. De effecten van deze stoffen op de mens zouden vooral een verhoogde kans op borst en teelbalkanker met zich meebrengen. Ook kunnen deze stoffen verder nog leiden tot een vermindering van de kwaliteit van het sperma van de man en tot onvruchtbaarheid of infertiliteit. [2] [12]

Daarnaast zijn er ook afbraakproducten van oestrogenen die negatieve effecten hebben. Zo beschadigt bijvoorbeeld het afbraakproduct 4-hydroxyoestradiol bij hoge hoeveelheden het DNA door hier delen van te verwijderen (creëert gaten in het DNA) en veroorzaakt zo kanker. [13] [14]



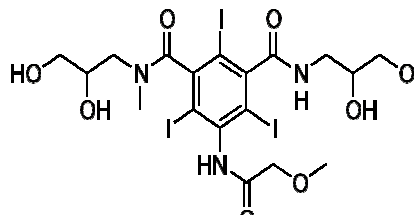
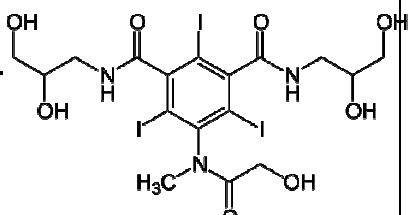
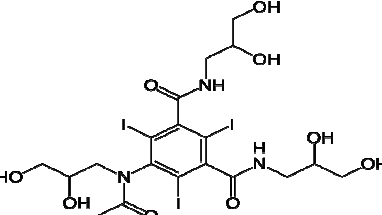
Figuur 2 : Structuurformule 4-hydroxyoestradiol

2.1.2 Röntgencontrastmiddelen

Röntgencontrastmiddelen zijn middelen die worden gebruikt voor medische toepassingen en bij het nemen van röntgenfoto's aangezien deze stoffen meer straling absorberen dan weefsel. Deze stoffen worden vooral gebruikt in ziekenhuizen voor het onderzoeken van patiënten. Het zijn biologisch inactieve stoffen die met de huidige bestaande zuiveringsmethode voor de productie van drinkwater en door rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI) niet of onvoldoende uit het water verwijderd kunnen worden. [2]

Enkele voorbeelden van röntgencontrastmiddelen zijn iopromide, iomeprol en iohexol. Doordat deze stoffen biologisch inactief ontworpen zijn zullen de toxische eigenschappen van de stoffen zelf gering zijn. Het probleem is hier echter dat er bij de afbraak van deze producten jodiumhoudende componenten kunnen ontstaan waarvan de toxiciteit momenteel nog niet bekend is. [2]

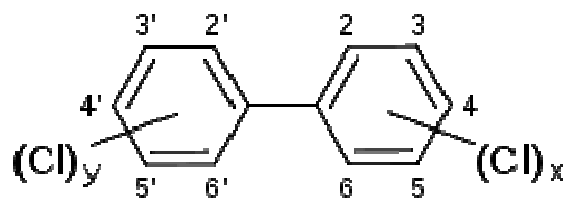
Tabel 2 : Structuurformules van röntgencontrastmiddelen

Iopromide	Iomeprol	Iohexol
		

2.1.3 Industriële chemicaliën

De industriële chemicaliën waar hier over gesproken wordt zijn organische verbindingen van niet natuurlijke oorsprong die voorkomen in of voortkomen uit industriële productieprocessen. Doordat deze chemicaliën in veel verschillende sectoren worden gebruikt tijdens de productie zullen deze voorkomen in de afvalstroom van deze bedrijven. Enkele belangrijke organische industriële chemicaliën die worden gebruikt en geproduceerd zijn fenolen, complexvormers, solventen, vlamvertragers, kleurstoffen en kleefmiddelen. Deze chemicaliën kunnen vrijkomen tijdens het gebruik van de producten of bij de recyclage waardoor deze via huishoudens in het rioolwater terecht komen. Deze komen dan vervolgens in de waterzuiveringsinstallaties terecht waar er getracht wordt deze te verwijderen. Het is echter zeer moeilijk om al deze verontreinigingen te verwijderen doordat er veel verschillende soorten aanwezig zijn waarvan verschillende moeilijk afbreekbaar. Het zou makkelijker zijn deze stoffen uit het water te verwijderen aan de bron met behulp van gespecialiseerde installaties bedoeld voor de specifieke stoffen aan die bron. Tevens is ook de efficiëntie van de verwijdering afhankelijk van welke stoffen er trachten verwijderd te worden. Tenslotte zijn deze stoffen ook in grote hoeveelheden aanwezig in het afvalwater wat de taak verder bemoeilijkt. [2] [15]

Ook de gevaren van de industriële chemicaliën zijn verschillend naargelang andere stoffen worden bekeken. Een voorbeeld zijn polychloorbifenylen (PCB's). Dit zijn stoffen met een of meerdere chlooratomen op een bifenyl groep. Deze PCB's worden onder andere gebruikt als isolatievloeistof in elektrische toepassingen.

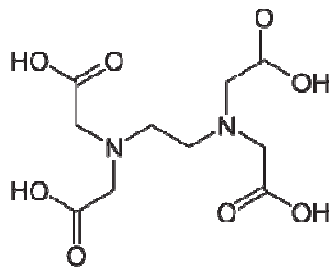


Figuur 3 : Structuurformule PCB's [16]

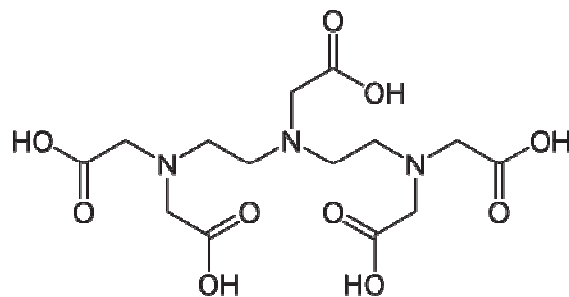
Hoewel de productie en het gebruik van PCB's reeds sinds 1985 verboden is, worden ze toch nog teruggevonden in het ecosysteem doordat er nog steeds apparaten in gebruik zijn die deze stoffen bevatten en omdat PCB's moeilijk afbreekbaar zijn.

Andere belangrijke groepen van industriële chemicaliën zijn complexvormers en geurstoffen. [2] [17] [18] [16]

Complexvormers zijn stoffen die ionen aan zich binden om zo een oplossing te stabiliseren of om ervoor te zorgen dat er geen ongewenste reacties optreden. Deze stoffen worden op veel gebieden toegepast in de industrie zoals bij houtbewerking en metaalverwerking en in de voedingsindustrie. Ze komen in mindere mate voor in huishoudelijke toepassingen, maar kunnen aanwezig zijn omdat het als ontgiftingsmiddel gebruikt wordt bij inname van zware metalen. Door het feit dat deze stoffen moeilijk biologisch afbreekbaar zijn worden ze slecht verwijderd bij waterzuiveringsystemen die werken met biologische zuivering. Zo heeft bevoordeeld ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA) in water en blootgesteld aan zonlicht een halfwaarde tijd van 36 jaar (tijd nodig voor het afbreken van de helft van de pollutanten). Nog een voorbeeld van dit soort stoffen is pentetinezuur (DTPA). [2] [19] [20]



Figuur 4 : Structuurformule ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA)



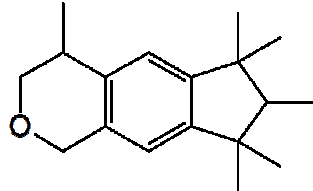
Figuur 5 : Structuurformule pentetinezuur (DTPA)

Deze stoffen hebben zelf niet noodzakelijk negatieve gevolgen maar doordat er zware metalen aan deze stoffen gebonden kunnen zijn is er een mogelijkheid dat de zware metalen later in het ecosysteem of in het drinkwater terechtkomen. Deze metalen hebben in tegenstelling tot de complexvormers wel schadelijke effecten op het ecosysteem en kunnen ook bij de mens schadelijke gevolgen teweegbrengen. [2] [19]

Geurstoffen zijn stoffen die worden gebruikt om producten zoals zeep en luchtverfrissers een specifieke geur te geven. Deze stoffen worden in verschillende sectoren in de industrie gebruikt maar de voornaamste bron van emissie is via de huishoudens alsook de producenten van deze producten. Deze stoffen zijn moeilijk biologisch afbreekbaar, goed vet oplosbaar en bioaccumuleren daardoor in organismen die zich in het water bevinden. Deze geurstoffen kunnen als functionele groepen

alcoholen, fenolen, ketonen, aldehyden, ethers en esters bevatten en zijn steeds laagkokende moleculen.

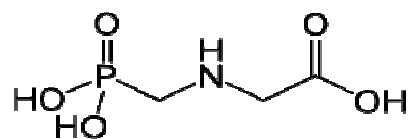
Verschillende soorten geurstoffen zoals HHCB (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyraan), wat een muskusgeurstof is, zijn in kleine mate acut toxisch. Deze stoffen worden gebruikt bij een concentratie waarbij het niet schadelijk is voor de mens. [2] [21]



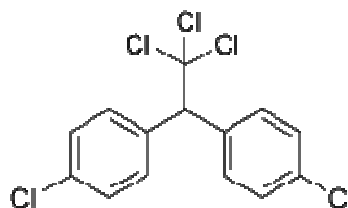
Figuur 6 : Structuurformule 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyraan

2.1.4 Biociden

Biociden zijn werkzame stoffen en preparaten die een of meer werkzame stoffen bevatten en bestemd zijn om schadelijke organismen te vernietigen, af te schrikken, onschadelijk te maken, de effecten ervan te voorkomen of via chemische of biologische weg te bestrijden. Deze stoffen worden onder andere gebruikt voor het beschermen van gewassen en het bestrijden van ongedierte en onkruidverdelging en worden dan ook veel gebruikt in de landbouw . Ook voor het conserveren van voedingsstoffen of in ontsmettingsmiddel voor het onschadelijk maken van bacteriën worden dergelijke stoffen gebruikt. Hieruit kan worden afgeleid dat biociden voorkomen in afvalstromen van industriële bedrijven, in de landbouw, ziekenhuizen en in huishoudens. Afhankelijk van welke biociden worden gebruikt kunnen ze al dan niet goed uit het afvalwater worden verwijderd door waterzuiveringsinstallaties. Enkele voorbeelden van biociden zijn het veelgebruikte glyfosaat en dichloordifenyiltrichloorethaan (DDT) wat een halfwaarde tijd van tientallen jaren heeft.



Figuur 7 : Structuurformule glyfosaat



Figuur 8 : Structuurformule dichloordifenyiltrichloorethaan (DDT)

Aangezien biociden in de eerste plaats ontworpen zijn voor het bestrijden van schadelijke organismen kunnen deze stoffen schadelijke gevolgen hebben voor de organismen in het water. Reeds bij lage concentraties zijn deze stoffen zeer giftig en in veel gevallen ook bioaccumuleerbaar waardoor ze in de voedselketen kunnen terechtkomen. [2]

2.2 Waterzuiveringsmethoden

Bij de zuivering in een rioolwaterzuiveringsinstallatie of een biologische zuiveringsinstallatie worden vaak niet voldoende organische pollutanten uit het water verwijderd. Er moet dus verder gezuiverd worden met behulp van quaternaire zuiveringstechnieken. Enkele van de belangrijkste quaternaire technieken zijn oxidatievettechnieken, nanofiltratietechnieken en adsorptietechnieken. Deze technieken verwijderen bijna alle organische verontreinigingen uit het water, maar van sommige polaire, goed oplosbare stoffen kunnen nog sporen achterblijven. Een groot nadeel van deze technieken is dat ze duur zijn en de grondstoffen voor de productie niet altijd hernieuwbaar. Zo zal bijvoorbeeld actieve kool op basis van steenkool niet langer geproduceerd kunnen worden als de steenkool is uitgeput. [22]

2.2.1 Rioolwaterzuiveringsinstallaties

Waterzuivering in onder andere rioolwaterzuiveringsinstallaties gebeurt in drie grote stappen namelijk de primaire zuivering, de secundaire zuivering en de tertiaire zuivering.

De primaire zuivering is bedoeld voor het zuiveren van het water op basis van de fysische eigenschappen van verontreinigingen die niet water oplosbaar zijn. Hierbij worden voornamelijk grote vervuilingen verwijderd zoals blikjes en bladeren maar ook zand en olie kunnen worden afgescheiden. Enkele voorbeelden van deze verwijderingstechnieken zijn roostergoedverwijdering, olie- en vetvangers, zandvangers, voorbezinking, en zo verder. [4] [5] [22] [23] [24]

Bij de secundaire zuivering wordt er gebruik gemaakt van biologische zuivering. Bij deze stap zullen door micro-organismen nutriënten zoals organische stoffen, nitraten en fosfaten worden afgebroken. Het probleem hierbij is echter dat sommige organische verontreinigingen (Meestal aromatische verbindingen) biologisch stabiel zijn en niet kunnen worden afgebroken door de micro-organismen. De zuivering kan onder aerobe en/of anaerobe condities gebeuren. [4] [5] [22] [23] [24]

De tertiaire zuivering is het zuiveren van nutriënten uit het water. Dit is een uitbreiding op de secundaire zuiveringen en gebeurt tevens in dezelfde installaties als de secundaire zuivering mits enkele uitbreidingen zoals een pomp voor het terugpompen van het water en een aangepast beluchtingsstelsel. [4] [5] [22] [23] [24]

Naast deze drie soorten zuiveringen bestaat er ook nog de quaternaire zuivering of nazuivering. Deze wordt over het algemeen niet toegepast in rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI) maar zijn wel terug te vinden bij de productie van ultrazuiver water of drinkwater. Bij deze quaternaire zuivering worden onder andere gebruik gemaakt van zandfiltratie, ultrafiltratie, ozonisatie, UV-behandeling en adsorptie met actieve kool. [4] [5] [22] [23] [24]

Voor het verwijderen van de organische verontreinigingen zijn zowel de secundaire, tertiaire als quaternaire stap belangrijk. Tijdens het doorlopen van een RWZI wordt ongeveer 65% van het totaal aan organische pollutanten verwijderd uit het water doordat deze worden geadsorbeerd aan het slib. Er

zijn dus nog bijkomende zuiveringen nodig om de rest van de geneesmiddelen te verwijderen. [4] [5] [22] [23] [24]

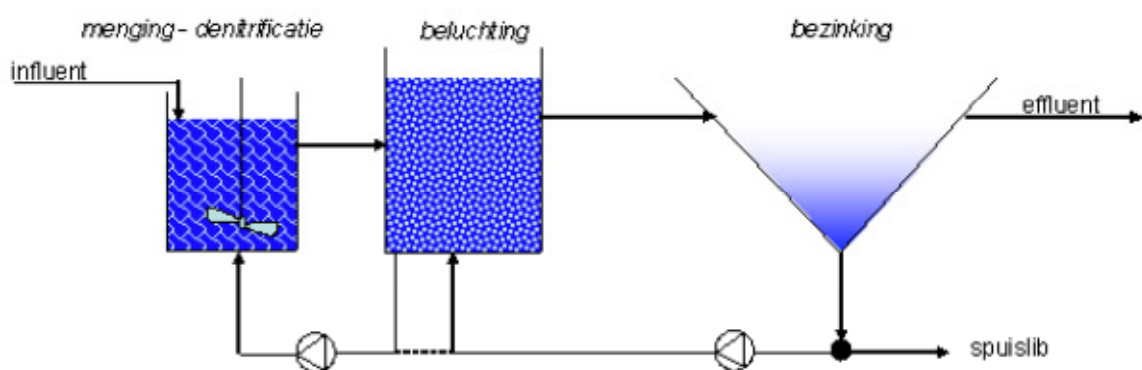
2.2.2 Biologische zuiveringstechnieken

Bij de biologische zuivering worden organische stoffen verwijderd door verschillende soorten micro-organismen. Deze micro-organismen zullen de organische stoffen afbreken om te gebruiken als voeding waaruit nieuw celmateriaal kan worden aangemaakt. Enkele voorbeelden van micro-organismen zijn protozoa en bacteriën behorende tot het genus *Nitrosomonas* en *Nitrobacter*. Deze micro-organismen worden in het water gebracht door het toevoegen van actief slib waarin deze zich bevinden. Ook zullen de condities van het water, zoals de pH en de hoeveelheid zuurstof aanwezig in het water, bepalen welke micro-organismen actief zijn.

De zuivering kan zowel onder aerobe condities gebeuren door oxidatie als bij anaerobe condities door gisting. Voor het weergeven van de totale hoeveelheid aan organische stoffen worden de termen *biological oxygen demand* (BOD) en *chemical oxygen demand* (COD) gebruikt. De BOD is een maat voor de hoeveelheid zuurstof dat nodig is voor het oxideren van de biologisch afbreekbare organische stoffen. De COD daarentegen is de hoeveelheid zuurstof dat nodig is voor het chemisch oxideren van de organische stoffen. De norm voor de BOD bij lozing is vastgelegd op 25 mg/l aangezien er anders gevaar is voor eutrofiëring. Eutrofiëring is het vrijkomen van grote hoeveelheid voedingsstoffen in het oppervlaktewater waarmee algen en hogere waterplanten zich zullen gaan voeden. Bij het gebruik van deze voeding worden grote hoeveelheden zuurstof gebruikt waardoor er een zuurstoftekort in het water optreedt. Dit tekort aan zuurstof leidt tot massale sterfte van zuurstofgebruikende organismen. Buiten het verwijderen van de organisch fractie zijn deze systemen bedoeld om fosfaten en stikstof uit het water te verwijderen om eutrofiëring te voorkomen. [25] [26] [27] [28] [29] [30]

Een voorbeeld van een aeroob systeem is het actief slib systeem (Figuur 9). Een aeroob systeem is een systeem dat werkt met micro-organismen die zuurstof nodig hebben om te leven en te functioneren. Dit wilt zeggen dat bij dit systeem er beluchting van het water moet worden voorzien zodat deze organismen niet afsterven. De zuivering gebeurt doordat de micro-organismen het organische materiaal in het water zullen oxideren om te gebruiken als voeding.

organisch materiaal + micro-organismen + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{celmateriaal} + \text{stabiele producten}$ (sulfaat, fosfaat, nitraat,...)

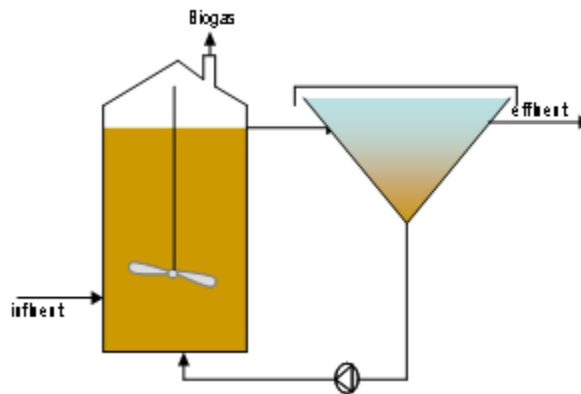


Figuur 9 : Actief slibstelsysteem voor secundaire behandeling van afvalwater.

Bij dit systeem zal er afvalwater, ook wel het influent genoemd, binnenstromen in een mengvat en vermengd worden met actief slib. Vervolgens wordt dit influent slib mengsel naar het beluchtingsbekken gevoerd. Hier wordt het mengsel belucht zodat de aerobe afbraak kan plaatsvinden. Tenslotte stroomt het water door naar een bezinker waar het slib van het water gescheiden wordt. Een deel van dit slib wordt afgevoerd als spuislib, de rest wordt teruggevoerd naar het mengvat om dit te mengen met het influent. Het gezuiverde water of het effluent, verlaat vervolgens de bezinker en de installatie.

Dit soort systeem vereist echter een goed afbreekbare afvalstroom en is dus niet geschikt voor de afbraak van biologisch stabiele verontreinigingen. Nog nadelen van dit systeem zijn de lange verblijftijd, de grote vereiste oppervlakte en de hoge kosten voor energie en verwerking van het slib ten opzichte van anaerobe systemen. [25] [26] [27] [28] [29]

Een anaeroob zuiveringssysteem is een systeem waarbij de micro-organismen leven en werken in een zuurstofarme omgeving. Dit soort systemen wordt voornamelijk gebruikt voor het verwerken van geconcentreerde organische afvalstromen.



Figuur 10 : Anaerobe contactreactor

Bij deze anaerobe zuivering wordt het influent gemixt met actief slib in een gesloten mixvat. Hier vindt de afbraak van de verontreinigingen plaats met het vrijkomen van brandbaar biogas. Dit biogas wordt afgetapt voor het gebruik als energiebron. Het water en het slib wordt verder naar een bezinker gevoerd waar het wordt gescheiden. Het slib zal worden afgevoerd en het gezuiverde water zal vervolgens de bezinker en de installatie verlaten.

Bij dit systeem zetten de micro-organismen via hydrolyse en verzuring de organische verontreinigingen om in biogas. Dit biogas bestaat typisch uit 70% methaan (CH_4) en 30% koolstofdioxide (CO_2) met een restfractie waterstofgas (H_2) en waterstofsulfide (H_2S).

organisch materiaal + micro-organismen \rightarrow CO_2 + CH_4 + celmateriaal + onstabiele producten (H_2 , H_2S ,...)

De geproduceerde onstabiele producten zijn producten die makkelijk reageren zoals biogas. De productie van dit biogas dat bruikbaar is als brandstof is zeker een voordeel. Nog voordelen zijn de lage slibproductie en de hoge belastbaarheid van het systeem. Er zijn echter ook nadelen waarvan de

belangrijkste is dat er geen volledige afbraak van organische componenten optreedt en dus een nazuivering noodzakelijk is. [27] [28] [29] [30]

2.2.3 Oxidatieve technieken

Oxidatieve technieken zijn quaternaire zuiveringen en worden gebruikt voor het zuiveren van verontreinigingen uit water door ze te oxideren tot onschadelijke of makkelijk verwijderbare stoffen. Deze technieken worden zowel toegepast bij de productie van drinkbaar water als in afvalwater verwerkingsinstallaties en rioolwaterzuiveringsinstallaties. Bij deze technieken worden er continu of discontinu hoeveelheden chemische oxidantia toegevoegd aan de te zuiveren stroom. Voorbeelden van zulke oxidantia zijn hypochloriet en waterstofperoxide en worden ook gebruikt in combinatie met UV-straling. Bij het gebruik van dit soort technieken kan er tot meer dan 70% aan organische polluenten uit water verwijderd worden. Enkele voorbeelden van deze technieken zijn UV-oxidatie en ozonisatie. [4] [5] [31] [32]

Bij UV-oxidatie waarbij waterstofperoxide wordt toegevoegd aan het te behandelen water zal het waterstof peroxide de UV-straling absorberen en omgezet worden naar het reactieve hydroxyl radicaal (OH). Dit radicaal zal vervolgens de verontreinigingen oxideren tot zijn elementaire componenten door het breken van de bindingen tussen de atomen. Deze techniek en zijn varianten vallen onder de noemer van *advanced oxidation processes* (AOP's). Het voordeel van deze technieken is dat ze geschikt zijn voor het verwijderen van toxische en niet biologische afbreekbare materialen zoals aromatische verbindingen. De nadelen zijn dat deze technieken duurder zijn dan de biologische processen en niet alle verontreinigingen afbreken of onvolledig afbreken. Deze technieken worden dan ook nog vaak gevolgd door andere zuiveringstechnieken. [32] [33] [34]

Ozonisatie is een techniek die gebruik maakt van ozon (O_3) voor het verwijderen van polluenten. Hierbij wordt ozon toegevoegd aan het te zuiveren water. Ozon is een oxiderende stof die in staat is bepaalde organische componenten af te breken en tevens ook een disinfecterende werking heeft. Het ozon reageert met de ongewenste componenten en die ontbinden tot onschadelijke of makkelijk te verwijderen stoffen. Het komt voor dat een deel van het ozon overblijft in het water na de behandeling. Deze overblijvende ozon kan een toxische werking hebben wanneer deze in te hoge concentraties aanwezig blijft. Het is dus nodig de resterende ozon te verwijderen en dit kan met behulp van UV-straling. Het ozon zal nu de UV-straling absorberen en worden omgezet in zuurstof waarna het uit de waterstroom verdwijnt. [32] [33] [35]

Deze technieken worden vaak gebruikt in combinatie met adsorptietechnieken. Bij combinatie kunnen deze technieken zorgen voor meer dan 90% verwijdering van alle organische polluenten. [5]

2.2.4 Nanofiltratie technieken

Nanofiltratie is een techniek waarbij gebruik wordt gemaakt van het verschil in deeltjesgrootte tussen de verontreiniging en het water. Deze techniek is een quaternaire techniek die gebruikt wordt voor het zuiveren van reeds gezuiverd water tot onder andere drinkwater. Het nanomembraan dat gebruikt wordt voor het afscheiden van de verontreinigingen is een membraan met gaatjes van enkele nanometer in diameter. Water is een kleinere molecuul dan de meeste organische verontreinigingen. Hierdoor zal het water door het nanomembraan passeren terwijl het merendeel van de verontreinigingen weerhouden worden. Bij het gebruik van nanofiltratie kan er 75% a 85% van de organische polluenten uit het water verwijderd worden. [4]

2.2.5 Adsorptietechnieken

Adsorptie is een fenomeen dat optreedt aan het grensvlak tussen twee fasen, in dit geval een vaste stof en een vloeistof. Bij adsorptie zullen gasvormige of vloeibare moleculen aangetrokken worden tot het oppervlak van een vaste stof door fysische krachten. Deze krachten worden de London dispersie kracht genoemd en is het resultaat van inter-moleculaire aantrekkingskrachten. Deze inter-moleculaire aantrekking bestaat tussen alle moleculen zowel polair als apolair maar werken slechts op kleine afstanden. Het gevolg van de kleine werkende afstand is dat de poriëndiameter in het adsorbens kleiner moeten zijn dan vijf moleculen. Ook is de London dispersie kracht in vergelijking met de bindingskrachten bij chemisorptie waarbij moleculen zullen binden op het adsorbens relatief zwak en is het mogelijk voor de moleculen om terug los te komen van het adsorbens. Vooral bij verhoging van de temperatuur zal de adsorptiecapaciteit verminderen en zullen er meer verontreinigingen loskomen. [36] [37]



Figuur 11 : Actieve kool onder elektronenmicroscop [38]

Een voorbeeld van een veel gebruikt adsorbens is actieve kool. Deze actieve kool kan geproduceerd worden uit allerlei producten waarin een grote hoeveelheid koolstof aanwezig is. De productie hiervan gebeurt in België en Nederland door de bedrijven Desotec, Cabot en Chemviron carbon. Meestal wordt voor de productie van actieve kool steenkool, kokosnootschaal, hout of turf gebruikt. De productie kan gebeuren door het op chemische of thermische manier te behandelen bij verhoogde temperatuur. Na deze behandeling blijft er zeer poreus grafiet met een grove vorm en een amorfe structuur over. Doordat deze actieve kool poreus is en een grote interne oppervlakte van $500\text{m}^2/\text{g}$ tot $1500\text{m}^2/\text{g}$ bezit is deze uitermate geschikt voor adsorptie. Verder kan actieve kool zowel granulair als in poedervorm gebruikt worden. Het voordeel van het gebruik van de actieve kool in poedervorm is

dat er een grotere contactoppervlakte wordt verkregen tussen het water en de actieve kool wat de adsorptie verbetert. Het nadeel hierbij is echter dat dit fijn poeder zeer snel kan reageren en gevaar voor een poederexplosie met zich meebrengt tijdens de opslag. [28] [37] [38] [39] [40]

Voor het uitvoeren van de zuivering van het water wordt het adsorbens in een kolom gebracht. Vervolgens wordt het te zuiveren water van boven in de kolom gepompt en zal het tussen het adsorbens door zijn weg naar beneden zoeken. Terwijl het water door de kolom sijpelt zal er adsorptie van de verontreinigingen optreden en zal zo het water gereinigd worden. Na een bepaalde tijd is het adsorbens verzadigd en zal het vervangen of gerecupereerd worden. Het recupereren kan gebeuren door de kolom te spoelen met stoom waarbij de verontreinigingen loskomen door de verhoogde temperatuur van het adsorbens. Wel zal de efficiëntie van de kolom afnemen na elke recuperatie. Doordat er continu tracht gewerkt te worden zullen twee kolommen in parallel geplaatst worden zodat deze afwisselend kunnen gerecupereerd en in gebruik genomen worden. [37]

Hoe goed componenten uit water verwijderd worden verschilt naargelang de gebruikte soort actieve kool en naargelang de componenten in de oplossing. Zo zijn polaire en goed oplosbare componenten moeilijk te verwijderen met behulp van adsorptie. Door gebruik te maken van actieve kool voor de verwijdering van de organische pollutanten kan er tot meer dan 70% van de verontreinigingen uit het water verwijderd worden. Aangezien actieve kool zuiveringen minder geschikt zijn voor het verwijderen van goed oplosbare polaire moleculen worden deze vaak gebruikt in combinatie met AOP's die hiervoor geschikt zijn. Op deze manier kan een verwijdering van meer dan 90% organische pollutanten verwezenlijkt worden. [4] [5]

Een groot nadeel bij actieve kool ligt bij de grondstoffen voor de productie ervan. Eenmaal deze grondstoffen uitgeput zijn is het niet langer mogelijk biochar te produceren. Nog een nadeel is dat deze actieve kool niet goedkoop is. Het is dan ook nodig om op zoek te gaan naar duurzame alternatieven. [41]

2.3 Biochar

2.3.1 Wat is biochar?

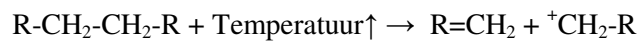
Biochar wordt geproduceerd op basis van 'organische afvalstromen' en is een zwart koolachtig product dat net zoals actieve kool grotendeels uit koolstof bestaat. Zo kunnen bijvoorbeeld mest, hout en andere bronnen met grote hoeveelheden koolstof gebruikt worden voor de productie van deze biochar. Een groot voordeel van biochar is dat de afvalstromen die kunnen gebruikt worden als grondstof meestal zeer goedkoop zijn en in overmaat aanwezig. Tevens is dit een hernieuwbare bron voor de productie van adsorbenten. Ook is er als bijkomend voordeel dat koolstof gefixeerd wordt doordat tijdens hun leven de organismen die als grondstof dienen CO₂ opnemen uit de lucht. Dit zorgt voor het tegengaan van klimaatsveranderingen aangezien CO₂ wat een broeikasgas is zo uit de lucht wordt gehouden. Hierdoor is biochar op ecologisch vlak een interessant alternatief voor klassieke actieve kool.

Biochar kan verschillende toepassingen hebben. Zo kan het gebruikt worden als bodemverbeteraar voor het verbeteren van de opbrengst van gewassen. Dit komt doordat biochar de eigenschap heeft nutriënten vast te houden en deze geleidelijk aan vrij te zetten. Hierdoor blijven de nutriënten beschikbaar voor de planten waardoor ze zich beter kunnen ontwikkelen en groeien. Nog een

eigenschap van biochar is dat het vocht vasthoudt waardoor de grond minder gevoelig wordt voor droogte. Daarbij komt nog dat biochar gedurende lange tijd in de bodem aanwezig blijft waardoor dit een langdurige bodemverbeteraar is. Biochar kan ook gebruikt worden als adsorbens. Momenteel wordt biochar nog niet als bodemverbeteraar ingezet in België aangezien de productie van biochar verboden is in België en het metalen kan bezitten die niet in de bodem mogen worden gebracht. Momenteel is men nog bezig met het onderzoeken van de werking. [42] [43] [44] [45]

2.3.2 Productie van biochar

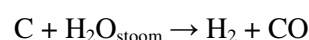
Biochar wordt geproduceerd door pyrolyse van de grondstoffen. De pyrolyse gebeurt door het opwarmen van de biomassa tot bij een temperatuur waarbij thermale ontbinding plaats vindt en de volatiele gassen en vloeistoffen uit de biomassa kunnen verdreven worden. Tijdens dit pyrolyse proces treedt er thermale afbraak op van de biomassa in een zuurstofarme omgeving. Tijdens deze thermale afbraak worden de lange ketens gekraakt en zo omgezet in kortere ketens die veel vluchtiger zijn. Door het uitvoeren van deze handelingen kan afhankelijk van de procesomstandigheden naast biochar ook bio-energie onder de vorm van gas of olie opgewekt worden. [43]



De gebruikte temperatuur kan verschillen naargelang de methode en de apparatuur die gebruikt wordt. Er zijn verschillende pyrolyse methode waarvan de voornaamste de snelle pyrolyse en de trage pyrolyse zijn. De snelle pyrolyse methode wordt gebruikt wanneer het gewenst is grotere hoeveelheden olie uit de biomassa te verkrijgen. Bij deze methode wordt gewerkt bij temperaturen tussen 400°C en 600°C waarbij de temperatuur snel wordt opgevoerd (circa 1000°C/s). Deze methoden wordt vaak uitgevoerd onder vacuüm en neem slechts enkele seconden in beslag. Bij de trage pyrolyse wordt dan weer meer biochar bekomen. Deze pyrolyse gebeurt bij temperaturen van 350°C a 800°C waarbij geleidelijk wordt opgewarmd (circa 10°C/min) en neemt dan ook enkele uren in beslag. [41]

De productie van de biochar, waarmee er tijdens dit onderzoek word gewerkt, gebeurt via een trage pyrolyse waarbij de reactor wordt verwarmd tot 450°C. De gassen of vloeistoffen worden vervolgens afgetapt en opgevangen onder de vorm van olie of worden verbrand voor het verwarmen van de reactor. Deze olie kan vervolgens gebruikt worden voor het opwekken van bio-energie wat een bijkomend ecologisch voordeel is van de biochar. Nadat de vluchtige componenten zijn afgevoerd blijft er enkel een zwarte vaste stof achter die voornamelijk bestaat uit koolstof. Wel kan het zijn dat afhankelijk van het gebruikte uitgangproduct er nog andere niet vluchtige componenten zoals metalen in de biochar achterblijven die later ook een effect kunnen hebben op de adsorptie-efficiëntie. Tenslotte kan deze zwarte stof afkoelen en uit de installatie gehaald worden waarbij biochar wordt verkregen.

Verder kan de biochar ook nog geactiveerd worden. Dit gebeurt op dezelfde manier als de pyrolyse van de biochar maar bij hogere temperaturen. De activatie van de biochar die tijdens het onderzoek werd gebruikt gebeurde bij een temperatuur van 800°C door stoom. Dit zal gebeuren in dezelfde installatie waarin de biochar geproduceerd wordt.



Bij stoomactivatie dringt stoom (H_2O_{stoom}) in de poriën van de biochar en reageren met de aanwezige koolstof (C) tot koolstofmonoxide (CO) en waterstofgas (H_2). Vervolgens verlaat het waterstofgas en het koolstofmonoxide de geactiveerde biochar en wordt uit de installatie verwijderd. Deze activatie

zorgt ervoor dat een groter intern oppervlak ontstaat binnenin de biochar waardoor de adsorptie-eigenschappen verbeteren. Deze productie methode is te vergelijken met de productie van actieve kool. Ook hier gebeurt de activatie door stoomactivering al is het ook mogelijk dit via chemische weg te bereiken. [46]

2.3.3 De waterzuiverende werking

Waterzuivering met behulp van biochar gebeurt via het mechanisme van adsorptie. Zoals eerder vermeld kan biochar als adsorbens gebruikt worden om zo onzuiverheden aan het water te onttrekken. Het principe van adsorptie werd reeds uitgelegd bij adsorptietechnieken.

Naast adsorptie kunnen er bij biochar ionenwisselende effecten optreden. Deze ionenwisseling is een uitwisseling van ionen die voorkomen aan het oppervlak van de biochar met ionen die zich in het water bevinden. Dit gebeurt doordat de ionen die aan het oppervlak zitten oplossen in het water doordat er zich een evenwicht instelt. Hierdoor komen er geladen plaatsen vrij aan het oppervlak van de biochar. Aan deze geladen plaatsen kunnen vervolgens nieuwe ionen met een tegengestelde lading gebonden worden en zo verwijderd worden uit het water. Zo kan biochar bijvoorbeeld calciumionen (Ca^{2+}) vrijzetten en in plaats hiervan ionen met een positieve lading uit het water opnemen. Op deze manier kunnen dus geïoniseerde verontreinigingen zoals onder anderen zware metalen en geïoniseerde organische moleculen worden verwijderd. Naar het verwijderen van deze zware metalen met behulp van biochars zijn ook reeds onderzoeken aan de gang.

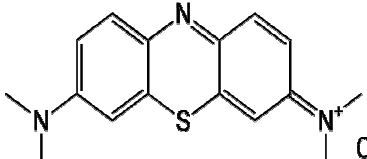
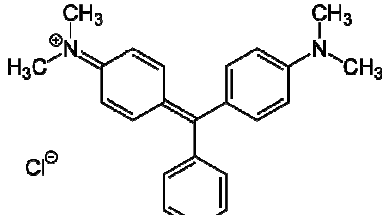
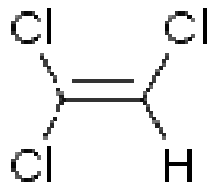
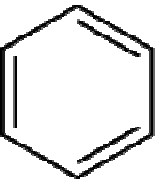
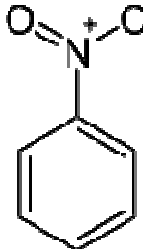
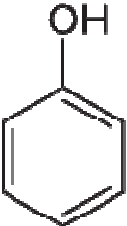
Onderzoek toont aan dat de adsorptie-eigenschappen en de ionenwisselende eigenschappen van biochar variëren naargelang het gebruikte uitgangsmateriaal. Zo werden reeds onderzoeken uitgevoerd met biochar op basis van maïskolven [47], rijstschillen [47], houtafval [48] [49] en pindanoot schalen [50]. Tijdens de aparte onderzoeken werd gewerkt met één tot enkele soorten biochar waarmee er getracht wordt een bepaalde verontreiniging zoals methyleenblauw, malachietgroen, fenol, benzeen, nitrobenzeen en nog anderen te verwijderen uit reël of synthetisch afvalwater. Ook de condities van het pyrolyseproces hebben een invloed op de adsorberende werking van biochar [41] [48]. Ook kan het activeren van biochar er voor zorgen dat er meer adsorptie zal optreden. Het is dus mogelijk veel verschillende soorten biochar te produceren die al dan niet geschikt zullen zijn voor het verwijderen van andere soorten componenten. Het is dan ook nodig om onderzoek te verrichten naar welke soorten biochar geschikt zijn voor de verwijdering van welke componenten. Tevens werden bij enkele van deze onderzoeken de invloed van de pH onderzocht aangezien deze en invloed kan hebben op de adsorptie. Ook de ideale contacttijd voor de biochars werd bepaald [41].

Zo is uit onderzoek gebleken dat traag gepyroliseerde biochar op basis van rijststro in staat is 95% malachietgroen te verwijderen uit een 25 mg/l oplossing hiervan in gedestilleerd water en heeft hiervoor een adsorptiecapaciteit van 149 mg/g. Deze experiment gebeurden bij een pH van 5 gedurende 40 minuten [51]. Ook voor het verwijderen van fenolen kan biochar worden gebruikt. Zo hebben biochar op basis van rijstschillen en maïskolven een adsorptie capaciteit voor fenol van 589 mg/g. Tijdens deze testen is de verblijftijd van de uitgangsmaterialen in de pyrolyse reactor gevarieerd. Hieruit bleek dat biochar dat gedurende 1,6 seconden in de reactor heeft verbleven de hoogste adsorptiecapaciteit heeft voor de fenolen [47]. Tevens wordt biochar ook ingezet voor het verwijderen van solventen zoals benzeen en nitrobenzeen uit water. Zo heeft biochar geproduceerd uit pindanoot schalen een adsorptiecapaciteit van 32,02 mg/g voor trichloorethyleen. Daarnaast bleek dat biochar via trage pyrolyse bij 700°C een veel grotere interne oppervlakte en een hogere adsorptiecapaciteit bezit dan bij 300°C [50]. Ook is er reeds een onderzoek uitgevoerd waarbij reël afvalwater werd gebruikt. Hierbij werd onderzocht of granulair biochar op basis van hout nutriënten

uit het water kan verwijderd. Er is gebleken dat deze biochar bij en pH van 9,66 geschikt is voor het verwijderen van de nutriënten [49]. Tenslotte is onderzoek gedaan naar biochar van houtafval voor het verwijderen van organische verven zoals methyleenblauw uit synthetisch afvalwater. Tijdens dit onderzoek werd de temperatuur gevarieerd waarbij de biochar is gepyrolyseerd. Hieruit bleek dat de ideale temperatuur voor de pyrolyse van houtafval 450°C is [48].

Gedurende de reeds gevoerde onderzoeken werd voornamelijk gefocust op de manier waarop de biochar werd geproduceerd en werd meestal slechts één component toegevoegd. Er is echter nog weinig onderzoek gedaan naar hoe efficiënt deze biochars werken in het geval een mix van componenten aanwezig is of wanneer ze in reëel afvalwater worden gebracht. Deze invloed van de aanwezigheid van andere componenten op de werking van biochar is echter zeer belangrijk. Zo kan in reëel afvalwater kan immers een grote verscheidenheid aan verschillende stoffen voorkomen die de adsorptie bemoeilijken. Er kan bevoordeeld een grote COD aanwezig zijn wat ervoor zorgen dat er veel adsorptie plaatsen worden ingenomen of dat er sterke ionen aanwezig zijn die met de groepen op de biochar reageren waardoor deze geen adsorptie-eigenschappen meer vertonen. Het onderzoeken van deze invloed op de adsorptiecapaciteit en de efficiëntie van de zuivering werd tijdens dit onderzoek bestudeerd.

Tabel 3 : Geadsorbeerde stoffen tijdens voorgaand onderzoek

Methyleenblauw	Malachietgroen	Trichloorethyleen
		
Benzeen	Nitrobenzeen	Fenol
		

3 Materiaal en methode

In het onderzoek werden de adsorptie-eigenschappen van negen soorten biochar getest waarvan er verschillende wegvallen gedurende het onderzoek. De soorten biochar waarmee werd gestart zijn biochar op basis van varkensmest, leghennenmest, twee soorten bioslib, twee verschillende houtmixen, beukenhout en geactiveerd beukenhout. Ook werd telkens een commerciële actieve kool op basis van kokos (Organosorb 10-CO 8*30) getest om te vergelijken met de verschillende soorten biochar en geactiveerde biochar. De polluenten die als modelcomponenten werden gebruikt tijdens de proeven zijn fenol, 4-nitrofenol en 4-chlorofenol. Tenslotte werden ook enkele probleemcomponenten geselecteerd voor het uitvoeren van proeven. Deze probleemcomponenten zijn paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur.



Figuur 12 : Verschillende soorten biochars en organosorb 10-CO (commerciële kool)

De uitvoering van het onderzoek verloopt in verschillende fasen. Vooraleer er werd gestart met het onderzoek werd een geschikte analysemethode uitgewerkt voor de analyse van de gebruikte polluenten met behulp van een HPLC-UV/VIS.

Vervolgens werd tijdens de eerste fase een screening gedaan van de negen soorten biochar. Hierbij werd allereerst de adsorptie capaciteit bepaald van de biochars en de commerciële actieve kool. Hierna werd de ideale contacttijd bepaald en ten slotte de invloed van de pH op de adsorptie. Tijdens deze stap werd gewerkt met fenol als modelcomponenten in schudproeven. Als extra testen werden voor twee bijkomende modelcomponenten, nl. 4-nitrofenol en 4-chlorofenol de adsorptie capaciteit en het effect van de contacttijd bepaald. Dit gebeurde enkel met de biochars op basis van leghennenmest, varkensmest, beukenhout en de commerciële actieve kool. Op basis van deze resultaten werden de biochars geselecteerd waarop verder onderzoek is gebeurd en werd de meest optimale contacttijd gekozen voor de hierop volgende schudproeven.

In de eerste stap van de tweede fase werd de adsorptie-efficiëntie van de geselecteerde biochars getest voor enkele reële probleemcomponenten in afvalwater. De componenten die werden gebruikt zijn geselecteerd uit een lijst met probleemcomponenten afkomstig van bedrijven. De stoffen die uit deze lijst zijn gekozen zijn paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur. De adsorptiecapaciteit van de biochars voor zowel de individuele componenten als de mix aan componenten werd onderzocht.

de tweede stap van de tweede fase werd de adsorptie-efficiëntie van de verschillende soorten biochars bepaald in een reële matrix met hieraan de probleemcomponenten toegevoegd in gekende concentraties. Het doel hiervan is bepalen of de matrix een invloed heeft op de adsorptie-efficiëntie van de biochars. Deze experimenten werden uitgevoerd met dezelfde biochars als deze gebruikt in de eerste stap van deze fase.

Tenslotte werden in de derde fase preliminaire kolom proeven uitgevoerd om te bepalen hoeveel verontreinigingen eenzelfde pakking van biochar kan verwijderen vooraleer deze vervangen of geregenereerd moet worden. Tijdens deze proeven werd de geactiveerde biochar op basis van beuk en de commerciële actieve kool gebruikt.

Hieronder worden meer in detail de eigenschappen van de biochars en probleemcomponenten gegeven en de parameters van de uitgevoerde batch en kolom adsorptie experimenten.

3.1 Biochars

De soorten biochar die tijdens dit onderzoek gebruikt worden zijn afkomstig van verschillende bedrijven/universiteiten en biomassa (Tabel 4). Tevens heeft ook elk van de biochars een andere samenstelling (Tabel 5). De karakterisatie van de biochars is gebeurd door UHasselt. Gedurende het onderzoek werd steeds gebruik gemaakt van biochar met korrelgroottes gelegen tussen 2 mm en 0,063 mm. Dit wordt zo gedaan om ongeveer dezelfde korrelgroottes te bekomen gedurende alle proeven zodat een betere vergelijking kan gemaakt worden, aangezien de korrelgrootte een invloed heeft op de adsorptiecapaciteit. Er wordt gekozen voor deze deeltjesgrote verdeling om twee redenen. De eerste reden is dat er bij te kleine deeltjes kans is op explosie tijdens de opslag en dat verstopping van de kolom kan optreden bij gebruik. De tweede reden is dat de deeltjes best zo klein mogelijk zijn om het contactoppervlak tussen de deeltjes en het water te vergroten. Dit zorgt voor een snellere adsorptie en betere adsorptie efficiëntie.

Doordat de biocharkorrels niet altijd tot het gewenste interval behoorden was het soms nodig deze te vermalen en te zeven. Het malen van de biochar gebeurde door deze gedurende vijf seconden te mixen met een Philips HR1393 keukenmixer. Vervolgens wordt de gemalen biochar gezeefd met behulp van een Fritsch analysette 3 triltoestel waarop een bodempan en twee zeven zijn aangebracht. De zeefmaten zijn in overeenstemming met de gewenste grote met bovenaan de zeef met de grootste zeefmaat en daaronder degenen met de kleinste. Dit toestel wordt ingesteld op een amplitude van 2,5 mm en zal werken gedurende een tijd van 10 minuten waarna de biochar in drie fracties verdeeld is. De kleinste fractie opgevangen in de bodempan wordt bijgehouden voor eventueel verder onderzoek. De fractie bovenop de zeven wordt terug bij de ongemalen biochar gebracht. Tenslotte wordt de fractie die zich tussen de twee zeven bevindt gebruikt voor het uitvoeren van de proeven.

Tabel 4 : Oorsprong van de biochars

Naam biochar	Bedrijf	Geactiveerd
Organosorb 10-CO 8*30	Desotec (commerciële kokos)	Geactiveerd door Desotec
Beuk	NettEnergy,	Niet geactiveerd
Geactiveerde beuk	NettEnergy	Geactiveerd door UHasselt
Varkensmest	Renovia	Niet geactiveerd
Leghennenmest	Dorset	Niet geactiveerd
Bioslib A	Allnex	Niet geactiveerd
Bioslib B	Universiteit Cartagena	Niet geactiveerd
Houtmix A	Universiteit Cartagena	Niet geactiveerd
Houtmix B	Universiteit Cartagena	Niet geactiveerd

Het pyrolyseren van het varkensmest, het leghennenmest en bioslib A gebeurde aan de UHasselt in een labo opstelling bij een temperatuur van 450 °C. Ook de activatie van de beuk gebeurde aan de UHasselt door middel van een stoom pyrolyse bij 800 °C. De pyrolyse en activatie methode voor de andere gebruikte biochars is niet gekend.

Tabel 5 : Samenstelling van de biochars geanalyseerd aan de UHasselt (*gegevens niet beschikbaar)

Biochar	Hoeveelheid as (%)	Organische C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	S (%)
Biosorb 10-CO 8*30* (Commerciële kokos)	*	82,17	0,24	0,55	17,04	0,00
Beuk	4,5	74,39	0,37	0,58	20,16	0,00
Geactiveerde beuk	*	*	*	*	*	*
Varkensmest	53,39	32,95	1,85	1,12	10,54	0,00
Leghennenmest	44,6	37,46	4,52	2,5	10,92	0,00
Bioslib A	*	27,76	2,15	2,53	67,56	0,00
Bioslib B	*	39,3	4,6	3,75	51,23	1,12
Houtmix A	*	59,49	0,32	0,72	39,47	0,00
Houtmix B	*	56,33	0,67	1,35	41,65	0,00

Verschillende soorten biochar zijn tot op heden nog niet geanalyseerd waardoor geen waarden voor de samenstelling van deze biochars kan worden weergegeven.

3.2 HPLC analyse van de componenten

Er werd een geschikte HPLC analysetechniek ontwikkeld voor het detecteren en kwantificeren van alle testcomponenten. Alle analyses worden uitgevoerd met behulp van een Agilent **Fout!**

Verwijzingsbron niet gevonden. die beschikt over een G1315A DAD detector. Verder is deze HPLC opgebouwd uit een G1322A degasser, G1311A quatpump en een G1313A ALS. De kolom die wordt gebruikt voor alle metingen is een zorbax eclipse XDB-C18 kolom.

De methode werkt isocratisch en gebruikt een 50/50 eluens verhouding van methanol en

De methode werkt isocratisch en gebruikt een 50/50 eluens verhouding van methanol en $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ buffer met een pH van circa 2,8. Bij deze methode loopt het eluens gedurende 10 minuten aan een debiet van 1 ml/min. Niet voor elke stof wordt dezelfde golflengte gebruikt. De gebruikte golflengten worden weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel 6 : Retentietijd, golflengte en detectielimiet voor de verschillende componenten

	Fenol	4-nitrofenol	4-chlorofenol	Paracetamol	Oxytetracycline	Acetylsalicylzuur
Retentie tijd (min)	3,1	3,9	6,8	1,7	2,1	3,0
Golflengte (nm)	270	310	220	250	270	220
Detectielimiet (mg/l)	0,3	0,9	0,6	1,0	1,0	3,1

Na elke tiende analyses wordt gespoeld door een blanco staal te analyseren om te voorkomen dat er ruis optreed tijdens de metingen. Deze ruis kan worden veroorzaakt doordat er componenten van de voorgaande metingen achterblijven op de kolom. Ook wordt alvorens te starten met de metingen een ijkreeks opgemeten van de betreffende componenten om deze te kunnen kwantificeren. Na het afronden van de metingen wordt telkens gespoeld met een water/acetonitrile eluens waarvan de verhouding gedurende de spoeling verandert van 100% water naar 100% acetonitrile over een tijd van 20 minuten. Dit wordt gedaan om de gebruikte buffer uit de kolom te verwijderen aangezien er anders uitkristallisatie kan optreden wat de buffer beschadigt.

3.3 Screening van de biochars

Tijdens de tweede stap van het onderzoek werden batchexperimenten uitgevoerd voor het bepalen van de adsorptiecapaciteit, de optimale contacttijd en de invloed van de pH op de adsorptie. Dit gebeurde telkens door de aangemaakte oplossingen voor het uitvoeren van de proeven op een schudbank te brengen en deze gedurende een bepaalde tijd te laten schudden. De gebruikte schudbank is een Kottermann : 4010 die gedurende het gehele onderzoek wordt gebruikt voor het uitvoeren van de experimenten.

Bij elk van de experimenten wordt gewerkt met glazen flesjes van 60 ml waaraan een bepaalde hoeveelheid biochar wordt toegevoegd, afhankelijk van de uit te voeren proef. Aan deze flesjes wordt vervolgens 50 ml van een 15 mg/l oplossing van één of meerdere modelcomponenten toegevoegd. Ook wordt bij elke set proeven telkens een blanco oplossing meegenomen waaraan geen biochar wordt toegevoegd. Deze blanco oplossing wordt als referentie gebruikt om te bepalen hoeveel verontreinigingen de biochar uit de oplossing verwijderd. Na het schudden wordt er uit deze flesjes een aantal milliliter staal opgezogen met behulp van 6 ml spuitjes van HSW en doorheen een spuitfiltertje in een 2 ml vial gespoten om de biochar korrels te verwijderen. De stalen worden vervolgens geanalyseerd met de eerder beschreven HPLC analyse methoden. Naast het bepalen van de concentratie van de componenten wordt ook de pH van de oplossingen gemeten op het einde van de adsorptieproef. Dit gebeurt met behulp van een Metrohm 827 pH lab pH meter.

Bij alle proeven behalve de kolomproeven wordt er uit elke reeks van testen één of meerdere testen gekozen om in duplo uit te voeren. Dit wordt gedaan voor het achterhalen van de spreiding op de resultaten. Aangezien de spreiding in de meeste gevallen zeer klein is, is besloten dat dit voldoende is.

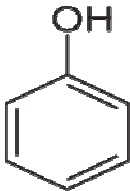
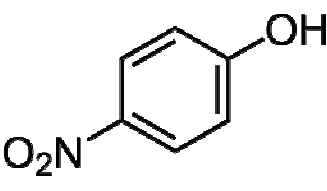
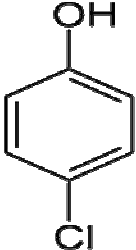
3.3.1 Adsorptiecapaciteit op basis van batch experimenten

Bij deze experimenten wordt onderzocht hoeveel verontreinigingen de biochars uit het water kunnen verwijderen oftewel de adsorptiecapaciteit. Dit wordt gedaan bij verschillende hoeveelheden toegevoegde biochar aan de oplossing. Verder wordt onderzocht hoeveel procent van de verontreinigingen de biochar uit het water kan verwijderen oftewel de verwijderingsefficiëntie. De biochars waarmee hier gewerkt wordt zijn deze op basis van beukenhout, twee verschillende houtmixen, varkensmest, twee soorten bioslib, leghennenmest, geactiveerde beuk en commerciële actieve kool.

Om te beginnen wordt voor elk type biochar een reeks van zes verschillende hoeveelheden biochar toegevoegd aan verschillende flesjes. Van elke biochar worden 0, 20, 50, 100, 200 of 300 mg afgewogen en aan de flesjes toegevoegd. Vervolgens wordt aan alle flesjes 50 ml van een 15 mg/l fenol oplossing toegevoegd. Dit zorgt voor concentraties aan biochar in de oplossing van respectievelijk 0; 0,4; 1; 2; 4 en 6 g/l. De pH van de oplossingen bij de start bedraagt 7,28 en deze oplossingen zijn niet gebufferd. De flesjes worden vervolgens op de schudbank geplaatst voor 24 uur waarna ze worden geanalyseerd zoals eerder beschreven en de pH wordt bepaald.

Deze proef werd herhaald met de modelcomponenten 4-nitrofenol en met 4-chlorofenol. De biochars die gebruikt zijn voor het uitvoeren van deze bijkomende experiment zijn deze op basis van leghennenmest, varkensmest, beukenhout en de commerciële actieve kool.

Tabel 7 : Fysische eigenschappen modelcomponenten

	Fenol	4-nitrofenol	4-chlorofenol
Oplosbaarheid in water (mg/l)	82000	11600	27000
Zuurconstante (pkz)	9,95	7,16	9,41
Partiticoëfficiënt octanol-water (logP)	1,46	1,91	2,39
Moleculemassa (g/mol)	94,11	139,11	128,56
Chemische structuur			

3.3.2 Invloed van de pH

Bij deze testen wordt onderzocht of de pH van de te zuiveren oplossing een significante invloed heeft op de zuivering door de biochar. Ook wordt dit experiment uitgevoerd in duplo om een inschatting te

kunnen maken van de spreiding bij elke pH en elk type biochar. Dit wordt uitgevoerd voor de biochars op basis van beukenhout, varkensmest, bioslib A, leghennenmest, geactiveerde beuk en voor de commerciële actieve kool.

Allereerst wordt voor elk type biochar aan twee verschillende flesjes 200 mg biochar toegevoegd. Vervolgens wordt aan een van deze twee 50 ml gebufferde oplossing met pH 3 en 15 mg/l fenol en aan de andere 50 ml gebufferde oplossing met pH 7 en 15 mg/l fenol toegevoegd. De buffers die hiervoor ingezet worden zijn een $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ buffer met pH 3 van 1 M en een $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ buffer met pH 7 van 1 M. Deze flesjes worden vervolgens voor 24 uur op de schudbank geplaatst waarna ze geanalyseerd worden en de pH wordt gemeten.

3.3.3 Kinetische test

Tijdens de kinetische test wordt onderzocht hoe lang het duurt voor de biochar een maximale hoeveelheid aan verontreinigingen heeft geadsorbeerd. Dit wordt gedaan door telkens 200 mg biochar en 50 ml van een 15 mg/l fenol oplossing in flesjes te brengen en deze gedurende verschillende tijden op de schudbank te plaatsen. Dit zorgt ervoor dat de contacttijd tussen de biochar en de oplossing varieert tussen de verschillende stalen. Dit wordt gedaan voor tijden van 1, 2, 4, 8, 16 en 24 uur. Na het verwijderen van de flesjes van de schudbank worden deze geanalyseerd en wordt de pH gemeten. Deze testen worden uitgevoerd voor de biochar op basis van beukenhout, varkensmest, bioslib A, leghennenmest, geactiveerde beuk en voor de commerciële actieve kool.

Deze proef werd herhaald met 4-nitrofenol en met 4-chlorofenol als modelcomponent. De biochars die gebruikt zijn voor het uitvoeren van deze bijkomende experimenten zijn deze op basis van leghennenmest, varkensmest, beukenhout en de commerciële actieve kool.

3.4 Bepaling van de adsorptie-efficiëntie voor probleemcomponenten

Tijdens deze testen wordt geprobeerd te achterhalen wat de efficiëntie is waarmee de verschillende biochars probleemcomponenten uit reëel afvalwater kunnen verwijderen. Hierbij wordt zowel voor de experimenten met reële afvalwater als synthetische afvalwater dezelfde werkwijze gevolgd. De probleemcomponenten paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur worden apart of samen opgelost in een matrix (reële afvalwater met een pH van 7,4 en een COD van 18 mg/l) of in gedeïoniseerd water (synthetisch afvalwater) zodat ze in een concentratie van 15 mg/l aanwezig zijn. Deze matrix bestaat uit end-of-pipe afvalwater uit een rioolwaterzuiveringsinstallatie. Vervolgens wordt 50 ml van deze oplossingen in flesjes gebracht met verschillende hoeveelheden biochar. De hoeveelheden die worden gebruikt zijn 0, 20, 50, 100 en 200 mg biochar wat overeenkomt met concentraties aan biochar van 0; 0,4; 1; 2; en 4 g/l. Vervolgens worden deze voor 16u geschud en geanalyseerd.

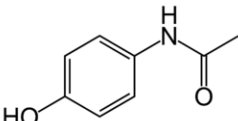
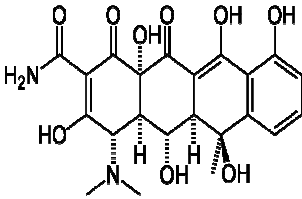
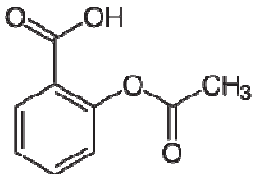
De biochars die hier worden getest zijn deze op basis van beukenhout, geactiveerde beuk en de commerciële actieve kool. Deze testen worden uitgevoerd voor elk van de probleemcomponenten afzonderlijk en in een mix en dit zowel in de matrix als in het gedeïoniseerd water.

Bijkomend wordt bepaald in welke mate de biochar in staat is opgeloste organische koolstof uit het afvalwater te verwijderen. Dit wordt gedaan door aan een spectroquant : COD cell test 14540 tube van Merck 3 ml van de matrix toe te voegen voor het bepalen van de COD (*chemical oxygen demand*). Vervolgens wordt er 200 mg biochar toegevoegd aan de matrix en gedurende 16 u geschud. Na het

schudden wordt het staal gefilterd en wordt hiervan opnieuw 3 ml aan een tube toegevoegd voor het analyseren van de COD.

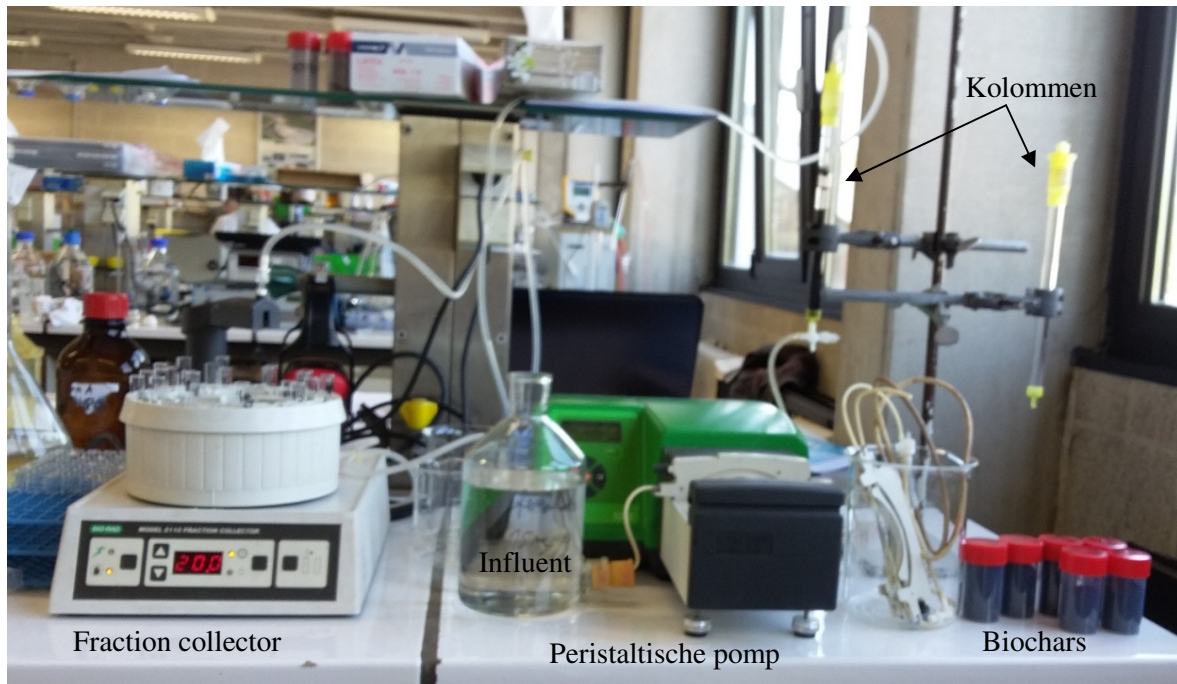
Het bepalen van de COD gebeurt door de tubes met het staal gedurende 2 u te verwarmen bij 148 °C met een spectroquant TR420 verwarmingselement. Vervolgens laat men de stalen afkoelen en worden ze door een spectroquant NOVA60 spectrometer automatisch geanalyseerd en wordt meteen de COD weergegeven in mg/l. Dit wordt gedaan voor de biochar op basis van beuk, geactiveerde beuk en voor de commerciële actieve kool.

Tabel 8 : Fysische eigenschappen probleemcomponenten

	Paracetamol	Oxytetracycline	Acetylsalicylzuur
Oplosbaarheid in water (mg/l)	12780	313	3000
Zuurconstante (pkz)	9,5	0,24 - 7,75	3,5
Partiticoëfficiënt octanol-water (logP)	0,46	-0.90	1,19
Moleculemassa (g/mol)	151,17	460,43	180,16
Chemische structuur			

3.5 Continue kolom proeven

Tijdens deze proeven wordt getest of biochar even efficiënt werkt als commerciële actieve kool en wat de adsorptiecapaciteit is van de biochar wanneer deze gebruikt wordt in continue systeem. Dit wordt gedaan door te bekijken hoeveel en in welke mate de biochar de verontreinigingen uit het water dat door de kolom stroomt kan verwijderen en hoe lang het duurt vooraleer de pakking verzadigd is op basis van een doorbraakcurve. Tijdens deze testen wordt gewerkt met een 15 mg/l fenoloplossing en met geactiveerde biochar op basis van beukenhout en de commerciële actieve kool. Voor het uitvoeren van deze proeven werd een kolomopstelling gebouwd met een Watson Marlow 520S peristaltische pomp, een Bio-Rod : model 2110 fraction collector, twee kolommen en leidingen die deze met elkaar verbinden.



Figuur 13 : Proefopstelling continue proeven

Voor het uitvoeren van deze experimenten moet rekening worden gehouden met de kolom karakteristieken zodat bij beide experimenten de doorlooptijd hetzelfde is. Dit is de tijd dat het vervuilde water in contact staat met de pakking oftewel de tijd die de pakking heeft om het water te zuiveren. Om de doorlooptijd te berekenen moet het debiet en het porievolume gekend zijn.

Om het porievolume te berekenen wordt eerst de porositeit van de pakking bepaald. De porositeit (ϵ) is de fractie van het volume dat ingenomen wordt door de poriën. Deze poriën kunnen met gas of water gevuld zijn. De porositeit wordt berekend met behulp van de partikeldichtheid (ρ_s) en de bulkdichtheid (ρ_b).

$$\epsilon = 1 - (\rho_b / \rho_s)$$

Om de bulkdichtheid te bepalen wordt een maatcilinder gevuld met een gekende massa biochar (m) tot een hoogte die overeenkomt met de gewenste bedhoogte. Op basis van de diameter van de maatcilinder en de bedhoogte wordt vervolgens het bedvolume (V_b) berekend. De maatcilinder die hiervoor gebruikt werd heeft een volume van 25 ml en een interne diameter van 1,4 cm.

$$V_b = 2\pi r^2 h$$

Met deze gegevens kan nu vervolgens de bulkdensiteit worden berekend.

$$\rho_b = m/V_b$$

Om de partikeldichtheid te berekenen wordt een gekend volume aan water toegevoegd aan de maatcilinder om de poriën op te vullen. Daarna wordt de hoogte gemeten tot waar het water komt en hiermee wordt vervolgens het volume berekend (V). Dit volume wordt vervolgens verminderd met het toegevoegde watervolume (V_w) waardoor het partikelvolume bekomen wordt.

$$V_s = V - V_w$$

Met behulp van het partikelvolume kan nu de partikeldensiteit worden bepaald.

$$\rho_s = m/V_s$$

Met behulp van de porositeit en het bedvolume van de kolom kan het porievolume (V_p) van het bed berekend worden. De gebruikte kolommen hebben een interne diameter van 1,0 cm en een lengte van 25,0 cm waarvan ongeveer 10,0 cm wordt gevuld met pakking wat overeenkomt met een bedvolume van 7,85 cm³.

$$V_{\text{kolom}} * \varepsilon = V_p$$

Vervolgens kan met dit porievolume berekend worden hoe het debiet (Q) moet worden ingesteld bij de verschillende kolommen om ongeveer eenzelfde doorlooptijd (t) van 30 minuten te behouden. Dit wil zeggen dat het debiet wordt ingesteld op 0,20 ml/min voor de commerciële actieve kool en voor de biochar van geactiveerde beuk. Hierbij werd voor de commerciële actieve kool een doorlooptijd van 27,50 min bekomen en voor de geactiveerde beuk 30,25 min.

$$Q = V_p/t$$

De gegevens die zijn bekomen bij het uitvoeren van deze proef en de bekomen porievolume zijn terug te vinden in onderstaande tabel.

Tabel 9 : Bepaling van de kolomkarakteristieken

	Commercieel	Actieve beuk
Massa in cilinder (g)	10,053	4,471
Bedhoogte in cilinder (cm)	10,00	10,00
Bedvolume in cilinder (cm³)	15,39	15,39
bulkdichtheid (g/cm³)	0,65	0,29
Partikeldichtheid (g/cm³)	2,21	1,79
Porositeit	0,70	0,77
Bedvolume in kolom (cm³)	7,85	7,85
Porievolume in kolom (cm³)	5,50	6,05
Debiet (l/h)	0,012	0,012
Filtratiesnelheid (m/h)	0,22	0,20

Voor het uitvoeren van de experimenten moet de pakking binnenin de kolom op zijn plaats worden gehouden. Dit gebeurt met behulp van een prop glaswol boven op de pakking aan te brengen en ervoor te zorgen dat deze stevig bevestigd is. Tijdens de proeven wordt het water langs onder aangevoerd waarna het doorheen het bed naar boven wordt geduwd en de kolom langs boven verlaat.

Vooraleer wordt gestart om fenol verontreinigd water te zuiveren wordt de pakking eerst gespoeld gedurende 72 uur met gedeïoniseerd water aan het hierboven weergegeven debiet. Na het spoelen wordt overgeschakeld op een 15 mg/l fenol oplossing. Na één uur na het overgaan op de fenol oplossing begint de fractiecollector met het nemen van een staal aan de uitlaat van de kolom. Dit zal zo 96 uur verlopen waarna de proef wordt afgerond. Na elk uur wordt de concentratie aan fenol in het staal bepaald.

4 Resultaten en discussie

In de volgende pagina's zullen de resultaten uit het onderzoek worden gepresenteerd. Voor elk van de uitgevoerde proeven worden de resultaten beschreven en indien van toepassing vergeleken met deze uit andere experimenten. Vervolgens worden deze resultaten geïnterpreteerd en wordt hierbij een conclusie geformuleerd. Ten slotte wordt vergeleken met resultaten en conclusie uit voorgaande onderzoeken of zal de conclusie worden gestaafd op basis van eigen kennis of bevindingen. Ook wordt er vaak gesproken over volledige verwijdering door de biochars. Hiermee wordt bedoeld dat de model- en probleemcomponenten niet langer kunnen worden gedetecteerd doordat de concentraties onder de detectie limiet liggen (Tabel 6).

4.1 Screening van de biochars

Tijdens deze eerste experimenten, die overeenkomen met de eerste fase van het onderzoek, wordt er een screening gedaan van de biochars. Hierbij wordt de adsorptiecapaciteit, de ideale contacttijd en de invloed van de pH op de adsorptie bepaald. Met behulp van deze resultaten wordt bepaald welke instellingen van de werkingsparameters tijdens verdere experimenten gebruikt worden. Ook wordt er gedurende deze experimenten een selectie gemaakt van de biochars. Biochars die geen goede verwijderingsefficiëntie en verwijderingscapaciteit vertonen voor de modelcomponenten worden niet verder onderzocht.

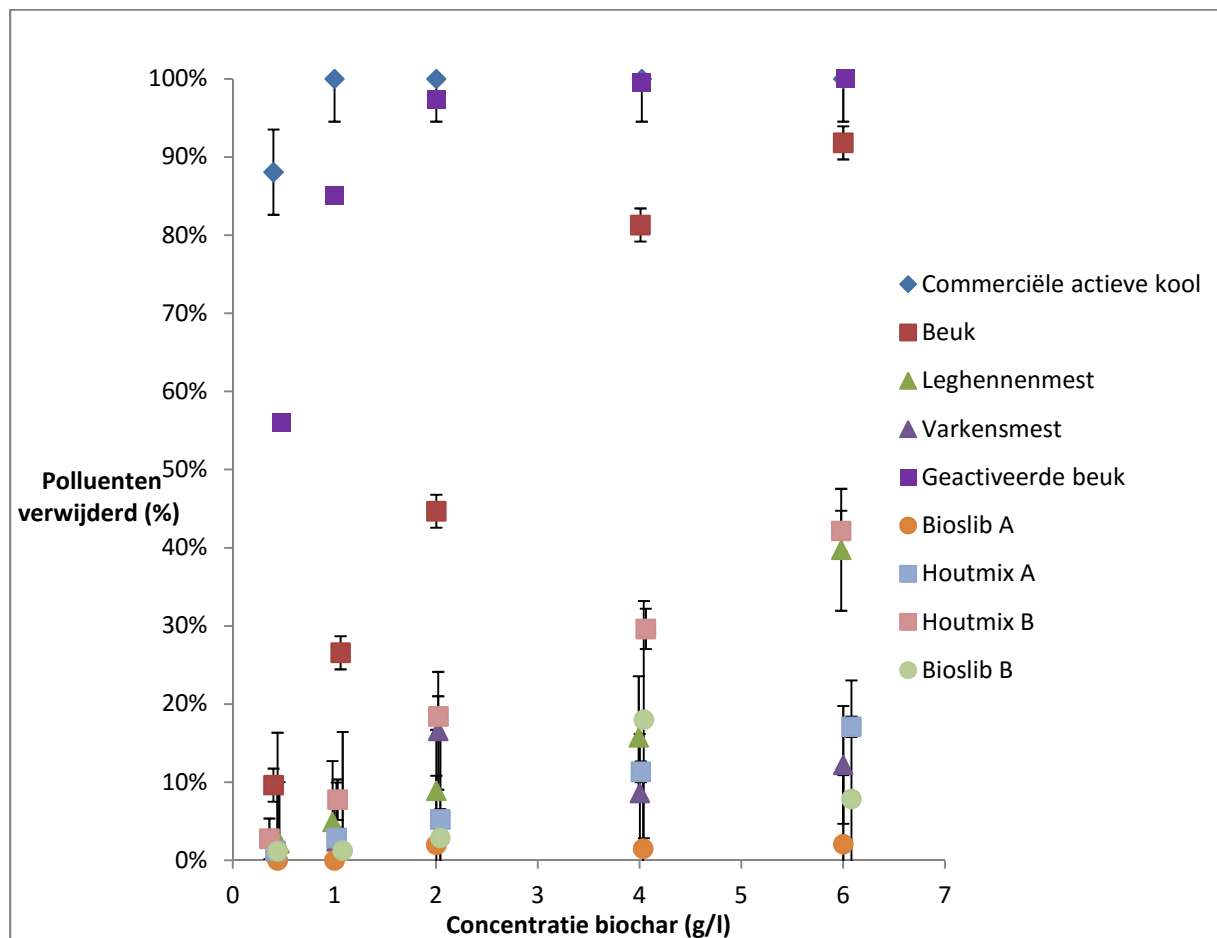
4.1.1 Adsorptiecapaciteit op basis van batch experimenten

Tijdens dit experiment wordt de adsorptiecapaciteit en de verwijderingsefficiëntie voor fenol (Tabel 7) van de verschillende soorten biochar bepaald in een batch opstelling. Figuur 14 toont de verwijderingsefficiëntie van de verschillende soorten biochar en de commerciële actieve kool.

In de grafiek is te zien dat bij de meeste soorten biochar en de commerciële actieve kool meer polluenten worden verwijderd wanneer de concentratie aan biochar verhoogd wordt. De biochars op basis van bioslib vormen hier echter een uitzondering. Bioslib A zal bij toevoegen van extra biochar geen extra verwijdering teweegbrengen. Bij bioslib B treedt er een afwijking van de trend op bij 4 g/l, waarbij er gemiddeld meer fenol verwijderd lijkt te zijn. Deze afwijkende waarde is echter niet significant. Het valt op dat de biochar van de beuk gemiddeld meer fenol verwijderd tov de biochars van de andere biomassa's. De geactiveerde biochar van beuk doet het nog beter en zorgt voor een complete verwijdering van fenol vanaf een concentratie van circa 2 g/l. Het commerciële product presteert echter nog iets beter, daar het reeds vanaf een concentratie aan 1 g/l alle fenol uit de oplossing verwijdert. Voor de overige biochars is niet uit de testen gebleken of en wanneer fenol volledig wordt verwijderd. Wel is er te zien dat bij 6 g/l de maximale-hoeveelheid fenol verwijderd wordt voor biochar op basis van beuk (91,83 %), houtmix B (42,16 %), leghennenmest (39,74 %), houtmix A (17,10 %), varkensmest (12,22 %), bioslib B (7,86 %) en bioslib A (2,06 %) bedraagt.

De adsorptiecapaciteiten worden bepaald bij de hoeveelheid biochar waarbij nog fenol wordt gedetecteerd in de oplossing, aangezien de biochar anders nog niet verzadigd is. Dit wordt gedaan bij een zo hoog mogelijke resterende fenolconcentratie zodat zoveel mogelijk adsorptieplaatsen zullen ingenomen worden. Dit is bij een concentratie van 0,4 g/l en is voor de commerciële actieve kool 31,83 mg/g, de geactiveerde beuk 16,34 mg/g, de beuk 3,42 mg/g, houtmix B 1,08 mg/g, leghennenmest 0,69 mg/g, houtmix A 0,41 mg/g, varkensmest 0,34 mg/g en bioslib B 0,37 mg/g. De

adsorptiecapaciteit van bioslib A werd bepaald bij 2g/l aangezien bij lagere hoeveelheden biochar geen verwijdering werd waargenomen en bedraagt 0,14 mg/g.



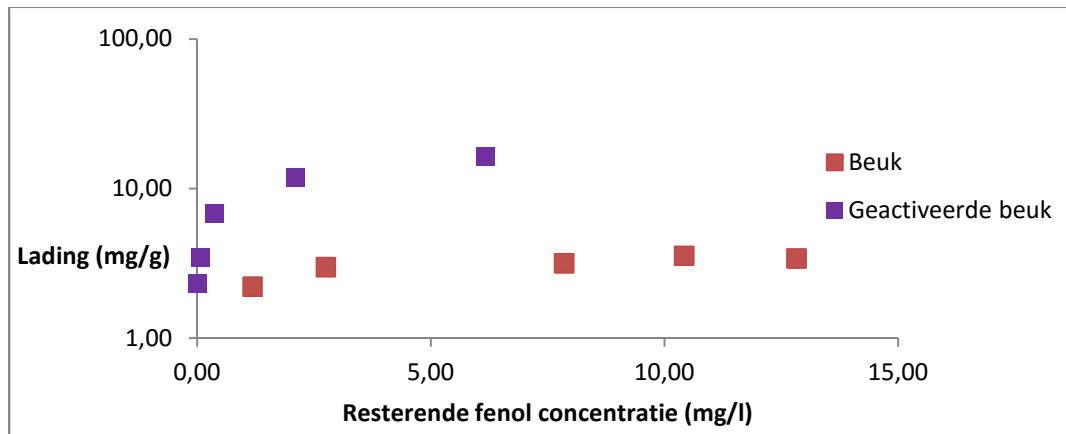
Figuur 14 : Verwijderingsefficiëntie van 15 mg/l fenol na 24 u bij verschillende concentraties biochar

Uit deze resultaten kan opgemerkt worden dat alle soorten biochar een verschillende verwijderings-efficiëntie bezitten voor fenol. Opvallend is dat de biochars op basis van lignine-rijk materiaal over het algemeen een betere adsorptiecapaciteit bezitten dan de andere biochars binnen dit onderzoek. Ook bij voorgaande onderzoeken (beschreven in 2.3.3) valt het op dat de biochars steeds worden geproduceerd uitgegaan van plantaardig materiaal.

De concentratie aan biochar waarbij de meerderheid van de biochars een grote hoeveelheid aan polluenten verwijderen maar niet alles, zodat fenol nog kan worden gedetecteerd, is bij een concentratie aan biochar van 4 g/l. Er zal dan ook voor de pH test en de kinetische test enkel bij deze concentratie worden gewerkt.

Ten slotte wordt op basis van deze resultaten besloten een deel biochar niet verder te onderzoeken vanwege hun lage verwijderingsefficiëntie. Wel wordt rekening gehouden dat er minstens één biochar voor elk soort uitgangsmateriaal verder gescreend wordt. Er wordt gekozen de 2 houtmixen en bioslib B niet verder te onderzoeken.

Voor de beuk en de geactiveerde beuk wordt de Freundlich isotherm opgesteld.

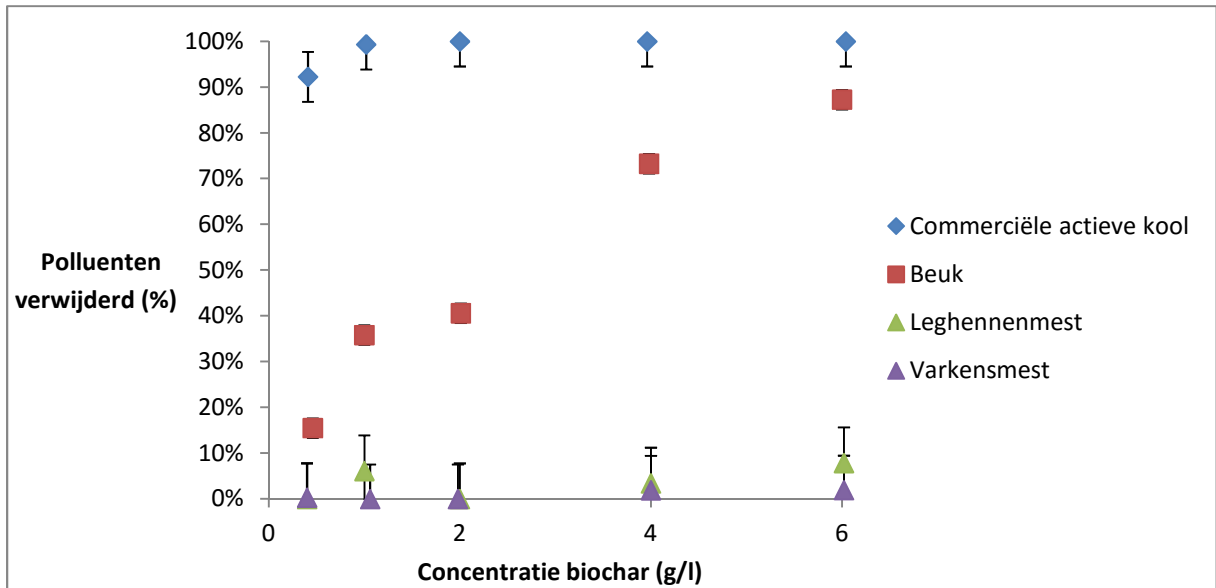


Figuur 15 : Freundlich isothermen van beuk en geactiveerde beuk

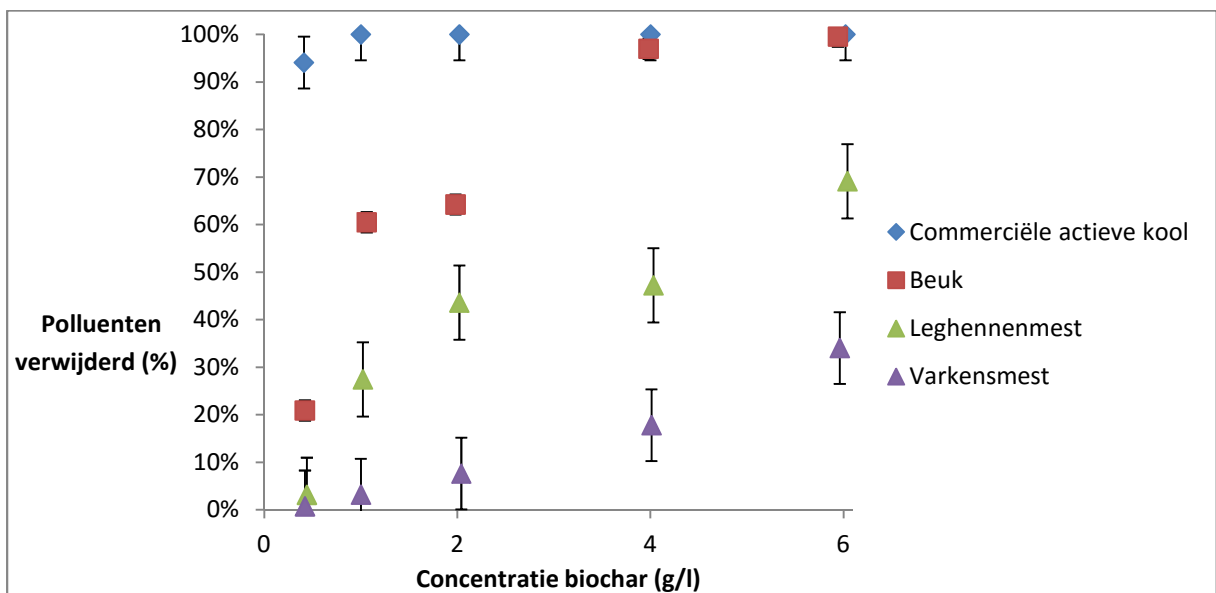
De lading wordt berekend door de hoeveelheid verwijderde polluenten (mg) te delen door het aantal biochar (g) dat werd toegevoegd. Hier kan gezien worden dat de lading op de geactiveerde beuk eerst snel stijgt naargelang de concentratie aan resterende componenten verhoogt waarna het afbuigt en een maximum bereikt bij 16,43 mg/g. Bij de beuk is echter geen snelle stijging te zien hier is enkel nog het laatste deel van de afbuiging en de maximale waarde te zien bij 3,56 mg/g. Deze snelle stijging van de lading wijst op een de aanwezigheid van verbindingen met een verschillend adsorptiegedrag in de biochar. Het maximum dat wordt bereikt komt overeen met de adsorptiecapaciteit van de biochars.

Bijkomende adsorptie-experimenten werden uitgevoerd waarbij de adsorptiecapaciteit voor 4-nitrofenol (Figuur 16) en 4-chlorofenol (Figuur 17) voor enkele van de biochars wordt bepaald. Deze adsorptiecapaciteiten kunnen vervolgens vergeleken worden met deze uit het experiment met fenol. Hierbij wordt vooral gekeken naar de invloed van een functionele groep op de adsorptiecapaciteit.

Over het algemeen wordt hier dezelfde trend gevolgd als bij fenol en worden meer polluenten verwijderd wanneer een grotere concentratie aan biochar wordt toegevoegd. Bij 4-nitrofenol is een uitzondering zichtbaar bij de biochar op basis van leghennenmest en varkensmest waarbij de hoeveelheid geadsorbeerde polluenten zeer laag is en ongeveer constant blijft. De adsorptiecapaciteiten werden berekend voor elke biochar weergegeven bij een waarde van 0,4 g/l. De adsorptiecapaciteiten voor 4-nitrofenol (Figuur 16) zijn voor de commerciële actieve kool en de biochars op basis van beuk, leghennenmest en varkensmest respectievelijk 31,29 mg/g, 4,90 mg/g, 0,81 mg/g en 0,11 mg/g. De adsorptiecapaciteiten voor 4-chlorofenol (Figuur 17) zijn voor de commerciële actieve kool en de biochars op basis van beuk, leghennenmest en varkensmest respectievelijk 31,56 mg/g, 6,36 mg/g, 3,18 mg/g en 0,23 mg/g. De maximale-verwijderingsefficiëntie voor de beuk, de leghennenmest en de varkensmest voor 4-nitrofenol is respectievelijk 87,30%, 7,87% en 1,95 %. Voor 4-chlorofenol was deze verwijderingsefficiëntie respectievelijk 99,54 %, 69,12 %, 34,05 %. De commerciële actieve kool kan zowel 4-nitrofenol als 4-chlorofenol volledig uit het water verwijderen vanaf een waarde van 1 g/l. De pH na de zuivering verhoogde naarmate er meer biochar werd gebruikt en lag voor alle experimenten tussen een pH van 8,00 en 10,30.



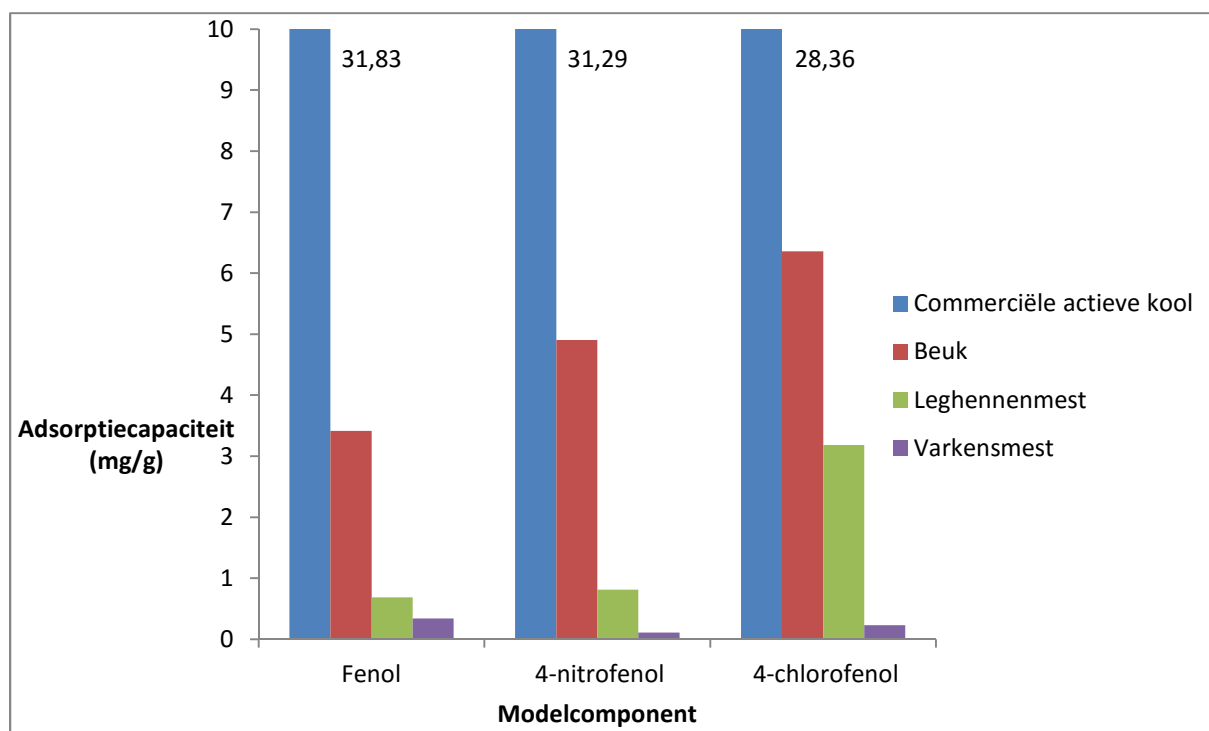
Figuur 16 : Verwijderingsefficiëntie na 24 u van 15 mg/l 4-nitrofenol bij verschillende concentraties biochar



Figuur 17 : Verwijderingsefficiëntie na 24 u van 15 mg/l 4-chlorofenol bij verschillende concentraties biochar

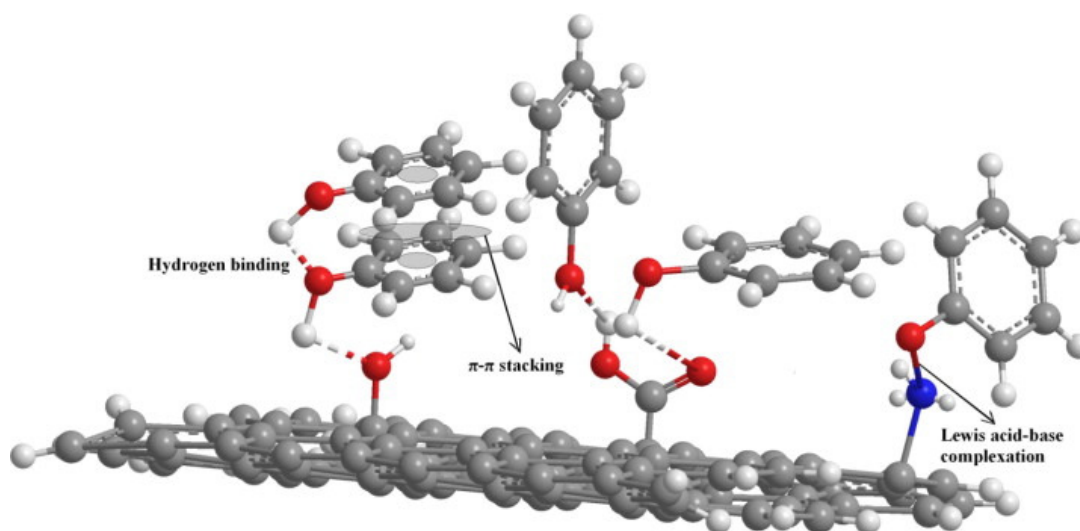
Er is hier duidelijk te zien dat de efficiëntie voor de verwijdering van de verschillende modelcomponenten verschilt. Zo wordt fenol beter verwijderd dan 4-nitrofenol en 4-chlorofenol beter als fenol. De reden waarom dit zo is, is echter niet gekend.

Wanneer de adsorptiecapaciteiten vergeleken worden in een grafiek, wordt Figuur 18 bekomen voor de drie modelcomponenten. Hieruit blijkt dat bij de commerciële actieve kool en de varkensmest, de aanwezigheid van de functionele groepen slechts een kleine invloed lijkt te hebben op de adsorptiecapaciteit. Bij de biochars op basis van leghennenmest en beuk is wel een duidelijk verschil te zien. De adsorptiecapaciteit van deze biochars zal het laagste zijn voor fenol, groter zijn voor 4-nitrofenol en het grootste zijn bij 4-chlorofenol.



Figuur 18 : Adsorptiecapaciteiten bij 15mg/l fenol, 4-nitrofenol en 4-chlorofenol oplossingen na 24 u

De adsorptiecapaciteit van de biochars op basis van de leghennenmest en de beuk is het grootst voor de minst polaire modelcomponent 4-chlorofenol en vermindert naargelang de polariteit toeneemt (Tabel 7). De polariteit kan hier de oorzaak van zijn aangezien meer polaire stoffen moeilijker adsorberen en minder polaire dus gemakkelijker [4]. De mechanismes die bijdragen tot deze adsorptie zijn porie vullende mechanismen, π - π interactie tussen de polluenten en grafeen lagen van de biochar, directe elektrostatische aantrekking en afstoting, het vormen van inter-moleculaire waterstofbruggen en elektronen donor- acceptor bindingen tussen de biochar en de polluenten (Figuur 19) [41] [47] [52].

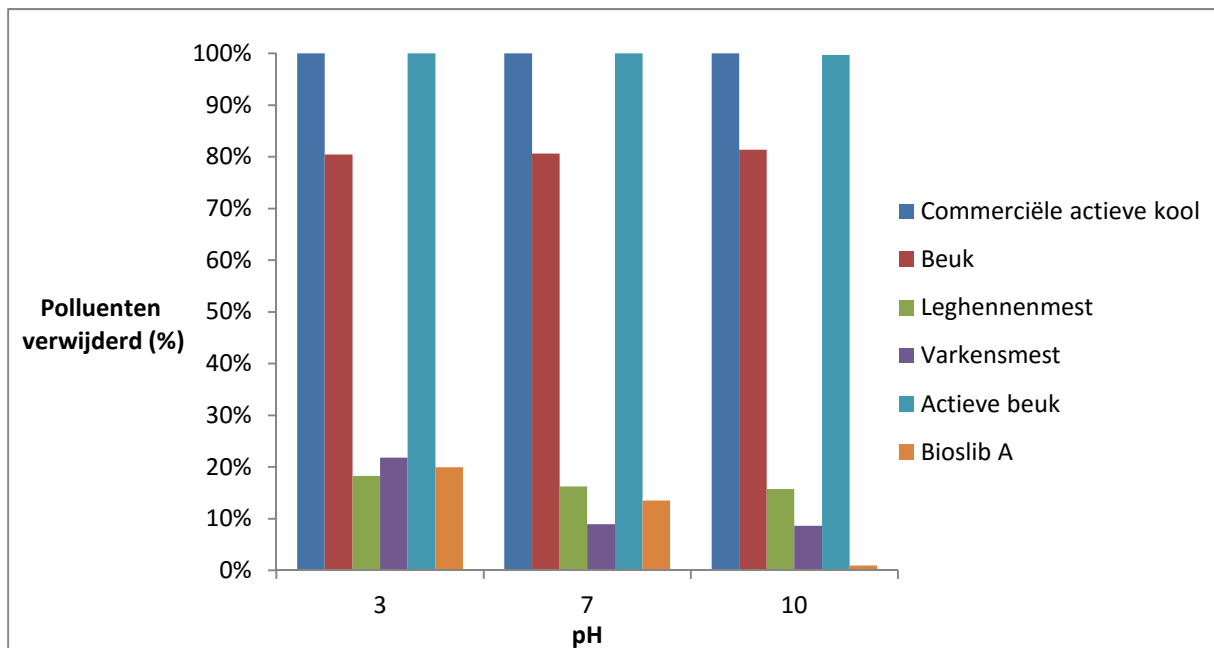


Figuur 19 : Interacties tussen fenol en de functionele groepen op de biochar (rood = zuurstof, grijs = koolstof, wit = waterstof)

4.1.2 Invloed van de pH

Tijdens dit experiment werd onderzocht of de pH van een fenol oplossing een significante invloed heeft op de verwijderingsefficiëntie van de biochars. Hiervoor worden de resultaten van proeven met een gebufferde pH op 3 en 7 vergeleken met deze met een ongebufferde pH waarbij de pH uiteindelijk telkens rond 10 gelegen is. Deze resultaten zijn uitgezet in Figuur 20.

Bij de meeste biochars is te zien dat er geen significante verschillen optreden voor de verwijderingsefficiëntie wanneer de pH verandert. Enkel bij de biochar op basis van bioslib A en varkensmest stijgt de verwijderingsefficiëntie wanneer de pH daalt.



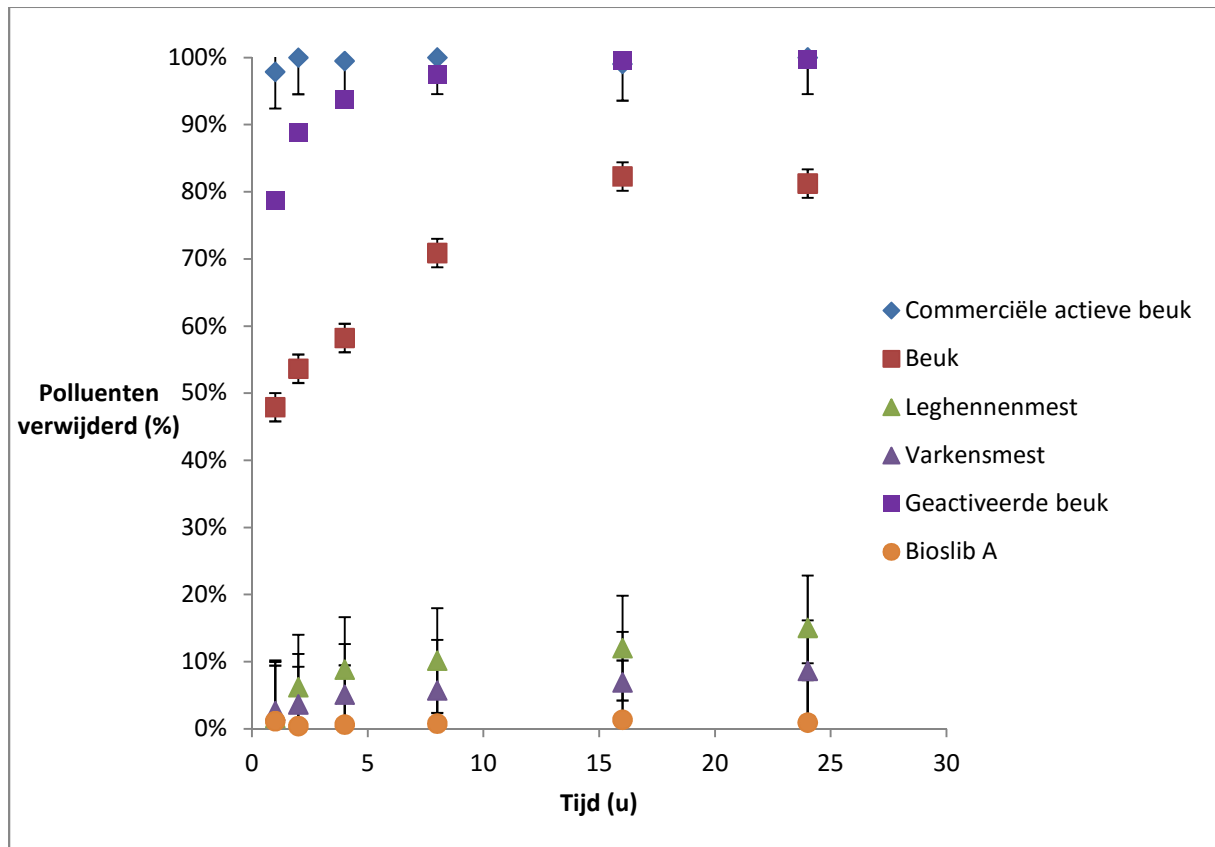
Figuur 20 : Verwijderingsefficiëntie van 4 g/l biochar bij 15 mg/l fenol na 24 u bij een pH van 3, 7 en circa 10

Aangezien fenol een pKa heeft van 9,95 zal bij een pH van 10 fenol voor 53% voorkomen in zijn gedeprotoneerde vorm. Dit blijkt echter geen significante gevolgen te hebben voor de adsorptie-efficiëntie van de meeste soorten biochar. Dit kan verklaard worden doordat wanneer fenol gedeprotoneerd wordt er mesomerie optreedt tussen de nu negatief geladen alcohol groep en de benzeen ring waardoor de verandering in polariteit grotendeels wordt teniet gedaan. De reden waarom de pH bij de varkensmest en bioslib A wel een grote invloed heeft kan zijn doordat er zich functionele groepen op deze biochars bevinden waarvan de lading afhankelijk is van de pH van de oplossing en de pKa van de functionele groepen.

4.1.3 Kinetische test

Tijdens deze kinetische testen wordt onderzocht hoeveel tijd er nodig is vooraleer maximale adsorptie wordt bereikt en wat de ideale contacttijd is. De maximale adsorptie wordt bereikt wanneer er geen extra componenten meer opgenomen worden en komt dus overeen met de adsorptiecapaciteit.

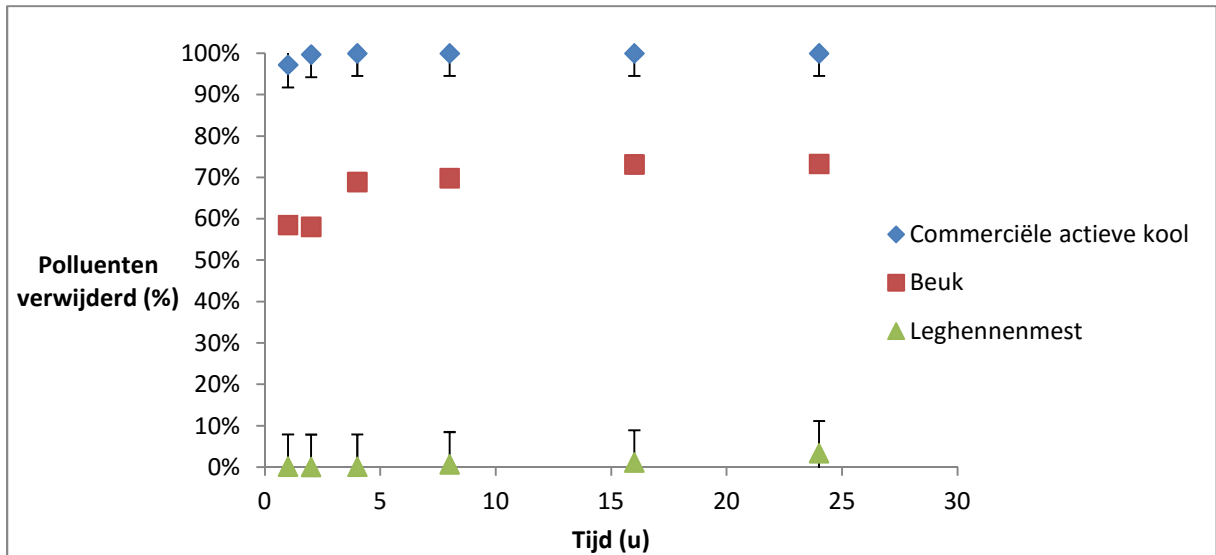
Bij de meeste biochars is te zien dat wanneer de contacttijd verlengd wordt de biochars meer polluenten adsorberen tot na een bepaalde tijd de geadsorbeerde hoeveelheid constant blijft. Dit geldt voor alle biochars behalve bioslib A welke bijna geen adsorptie vertoont op elk tijdstip. De commerciële actieve kool bereikte na 2 uur als eerste een adsorptie van 100% gevolgd door de geactiveerde beuk na 16 uur. Voor de rest van de biochars wordt na 16 uur maximale adsorptie bereikt behalve voor de leghennenmest welke gedurende 24 uur een stijgende trend volgt.



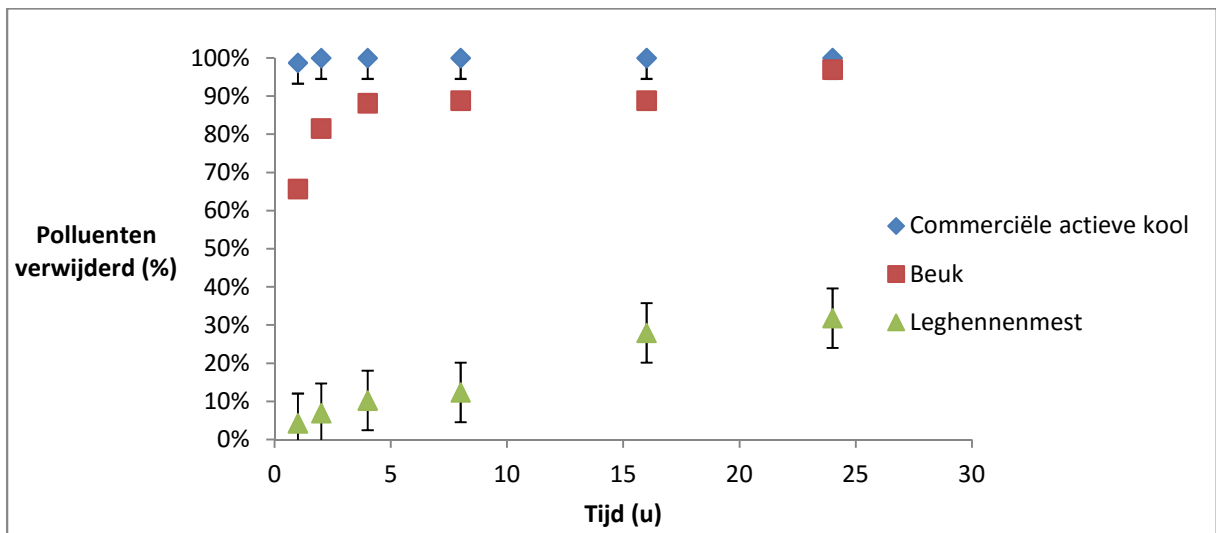
Figuur 21 : Percentage geadsorbeerd van 15 mg/l fenol door 4 g/l biochar bij verschillende contacttijden.

Doordat er volledige verwijdering optreedt bij de commerciële actieve kool (na 2 uur) en de geactiveerde biochar van de beuk (na 8 uur) kan niet worden bepaald wanneer de maximale adsorptie wordt bereikt. Ook voor de leghennenmest kan dit niet bepaald worden aangezien deze blijft adsorberen tot bij het laatst gemeten punt. Voor de rest van de biochars is er wel te zien dat na 16 uur de hoeveelheid geadsorbeerde component constant blijft. Dit wilt zeggen dat er na deze tijd maximale adsorptie bereikt wordt. Aangezien er na deze tijd geen of zeer weinig extra verontreinigingen worden verwijderd is dit dus de ideale contacttijd.

In een bijkomend experiment werden 4-nitrofenol (Figuur 22) en 4-chlorofenol (Figuur 23) gebruikt als modelcomponenten bij enkele biochars. Dit werd gedaan om te bepalen welke invloed functionele groepen hebben op de ideale contacttijd.



Figuur 22 : Percentage geadsorbeerd van 15 mg/l 4-nitrofenol door 4 g/l biochar bij verschillende contacttijden.



Figuur 23 : Percentage geadsorbeerd van 15 mg/l 4-chlorofenol door 4 g/l biochar bij verschillende contacttijden.

Uit de resultaten blijkt dat zowel bij de proeven met 4-nitrofenol als met 4-chlorofenol er reeds na 1 uur volledige verwijdering is bij de commerciële actieve kool. Bij de biochar op basis van leghennemest is na 24 uur contacttijd de maximale adsorptie nog niet bereikt bij zowel 4-nitrofenol als 4-chlorofenol. Ten slotte wordt bij de beuk voor 4-nitrofenol en 4-chlorofenol respectievelijk na 16 uur en 4 uur maximale adsorptie bereikt.

Voor zowel de commerciële actieve kool als voor de leghennemest worden dezelfde trends bekomen als bij de proeven met fenol. De functionele groepen hebben in dit geval weinig tot geen invloed gehad op de benodigde tijd voor maximale adsorptie. Bij de beuk daarentegen gebeurt de adsorptie van 4-nitrofenol en 4-chlorofenol sneller dan bij fenol. De reden hiervoor is echter niet gekend.

Op basis van deze drie experimenten werd besloten om enkel met de best werkende biochars verder te werken. Dit zijn de beuk en de geactiveerde beuk en ter referentie de commerciële actieve kool. Ook

werd besloten telkens met een contacttijd van 16 u te werken en de pH niet te bufferen maar wel verder op te volgen om afwijkingen te kunnen achterhalen.

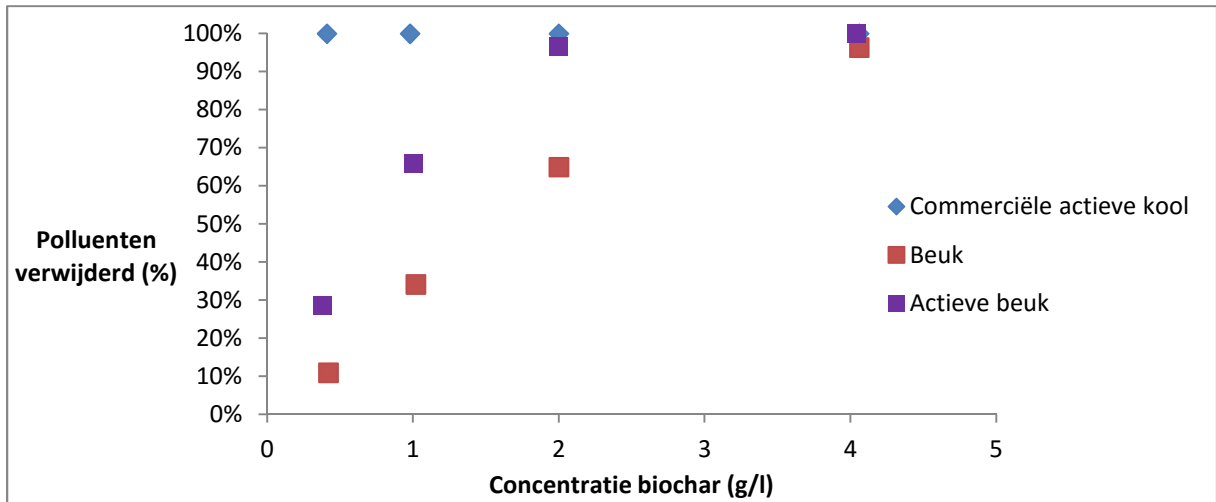
4.2 Bepaling van de adsorptiecapaciteit voor probleemcomponenten

Deze experimenten omvatten de tweede fase van het vooropgestelde werkplan. Hierbij werd onderzocht welke biochars geschikt zijn voor het adsorberen van de probleemcomponenten en wat de adsorptiecapaciteit is voor de probleemcomponenten. Vervolgens worden deze proeven herhaald maar ditmaal in een reële matrix. Dit wordt gedaan om het effect van deze matrix op de zuivering te bepalen. Daarnaast wordt het effect van een complexe mix aan probleemcomponenten op de verwijdering van de individuele componenten, om te zien of er competitie optreedt voor de bindingsplaatsen.

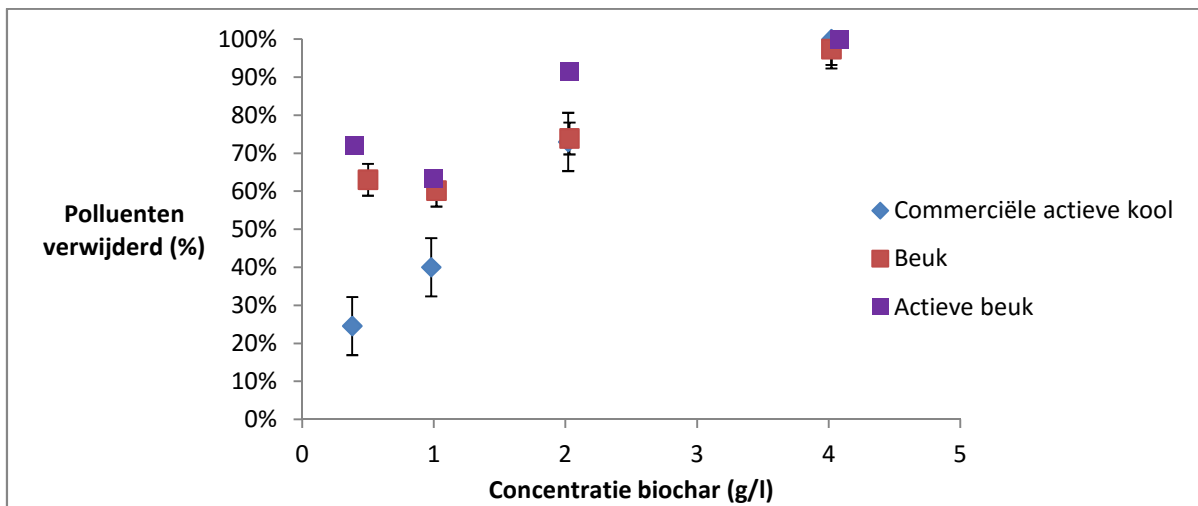
4.2.1 Adsorptie-efficiëntie voor de probleemcomponenten

Tijdens deze experimenten werd onderzocht hoe efficiënt de biochars de drie geselecteerde probleemcomponenten, paracetamol (Figuur 24), oxytetracycline (Figuur 25) en acetylsalicylzuur (Figuur 26) kunnen verwijderen en wat de maximale-adsorptiecapaciteit is voor deze componenten.

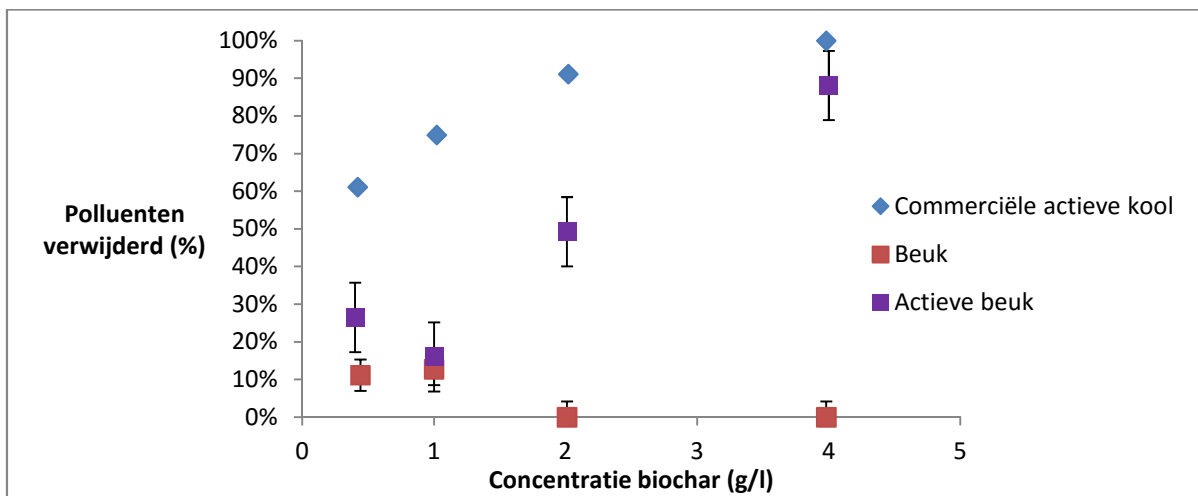
Over het algemeen wordt opnieuw dezelfde trend gevolgd als in de screeningexperimenten. Ook hier worden meer verontreinigingen verwijderd bij verhoging van de concentratie aan biochar. Een uitzondering treedt op bij de biochar op basis van beukenhout waar de twee laatste metingen voor acetylsalicylzuur afwijken van deze trend. De adsorptiecapaciteit wordt bepaald bij 0,4 g/l waar deze voor de beuk bij paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur respectievelijk 4,87 mg/g, 18,00 mg/g en 3,08 mg/g zijn. Er wordt opgemerkt dat de commerciële actieve kool voor alle probleemcomponenten in staat is deze volledig uit de oplossing te verwijderen vanaf een concentratie van 4 g/l en voor paracetamol vanaf 0,4 g/l. Er wordt vanuit gegaan dat de commerciële actieve kool verzadigd is bij 0,4 g/l met paracetamol. Voor de commerciële actieve kool is de adsorptiecapaciteit voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur bij 0,4 g/l biochar respectievelijk 36,62 mg/g, 9,23 mg/g en 17,70 mg/g. Bij de geactiveerde beuk is te zien dat zowel paracetamol als oxytetracycline volledig verwijderd worden bij een concentratie van 2 g/l biochar. De adsorptiecapaciteit voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur bij 0,4 g/l voor de geactiveerde beuk is respectievelijk 19,06 mg/g, 25,69 mg/g en 8,06 mg/g. Een overzicht van de berekende adsorptiecapaciteiten wordt weergegeven in de linker kolom van Tabel 10.



Figuur 24 : Percentage geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l paracetamol bij verschillende concentraties biochar



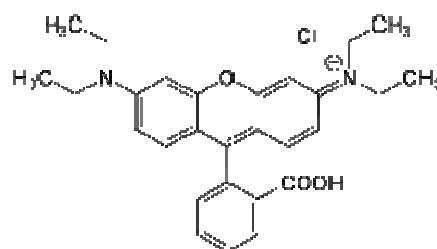
Figuur 25 : Percentage geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l oxytetracycline bij verschillende concentraties biochar



Figuur 26 : Percentage geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur bij verschillende concentraties biochar

Uit de resultaten blijkt dat acetylsalicylzuur in mindere mate verwijderd wordt door de biochars. Dit kan zijn omdat acetylsalicylzuur (Tabel 8) een zuur is met een pKa van 3,5 en dus volledig gedeprotoneerd is bij de pH van circa 10 waarbij gewerkt wordt, waardoor het polair is. Doordat dit molecuul polair is zal deze moeilijker geadsorbeerd worden.

Wat betreft oxytetracycline, vertoont de beuk een gelijkende adsorptiecapaciteit als de geactiveerde beuk. Ook is er te zien dat de commerciële actieve kool deze component minder goed kan verwijderen. Dit zou kunnen zijn doordat oxytetracycline een grote component is en de poriegrootte van de commerciële actieve kool kleiner is dan deze van de biochars. Hierdoor zal deze component minder gemakkelijk in de commerciële actieve kool binnendringen en geadsorbeerd worden. Om hierover uitsluitsel te bekomen is het interessant om de poriegrootten van de twee types actieve kool nader te onderzoeken. Op basis van de functie kunnen poriën ingedeeld worden in twee groepen, transportporiën en adsorptieporiën. De adsorptieporiën zijn de kleinste poriën met een diameter van 1 tot 5 moleculen. Deze poriën hebben als functie het adsorberen van de pollutanten. De transportporiën zijn grote poriën van minstens 5 maal de diameter van de moleculen tot zichtbare scheuren waardoor de diffusie van de moleculen plaatsvindt. Poriën kunnen ook worden onderverdeeld volgens grootte in macroporiën (> 50 nm), mesoporiën (2-50 nm) en microporiën (< 2 nm) [53]. Ook in een voorgaand onderzoek is teruggevonden dat volumineuze componenten meer worden gehinderd wanneer de poriën kleiner zijn. Zo is bij het adsorberen van rhodamine B (Figuur 27) gebleken dat biochar op basis van rijststro de componenten beter adsorbeerde als een commercieel product mede doordat de poriën groter waren [41].



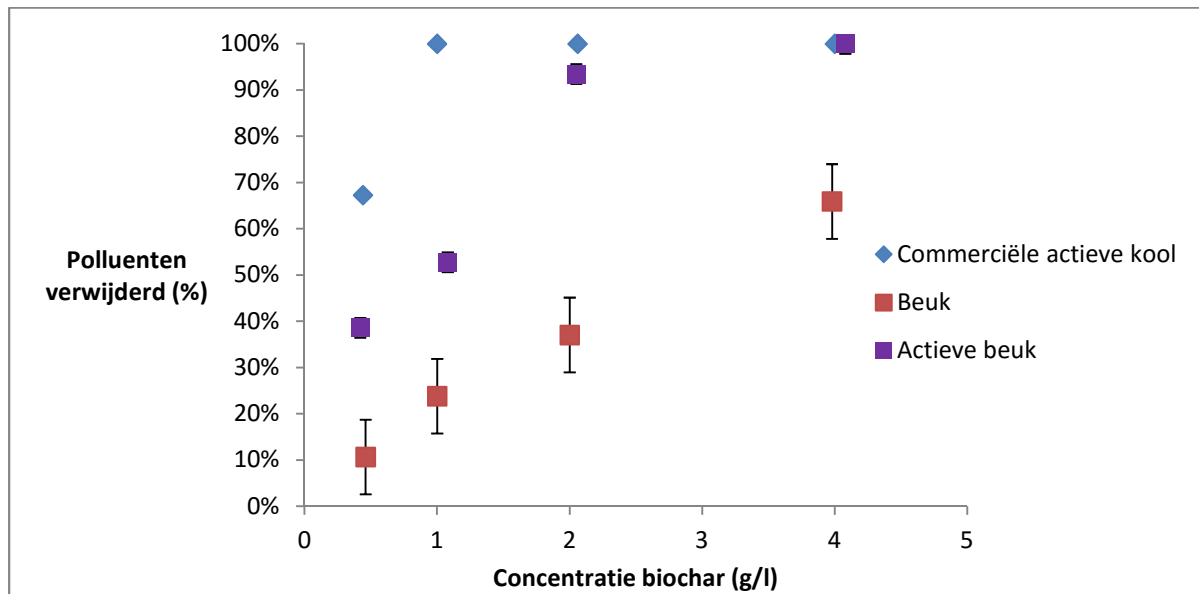
Figuur 27 : Structuurformule rhodamine B

4.2.2 Adsorptie-efficiëntie voor de probleemcomponenten in mix

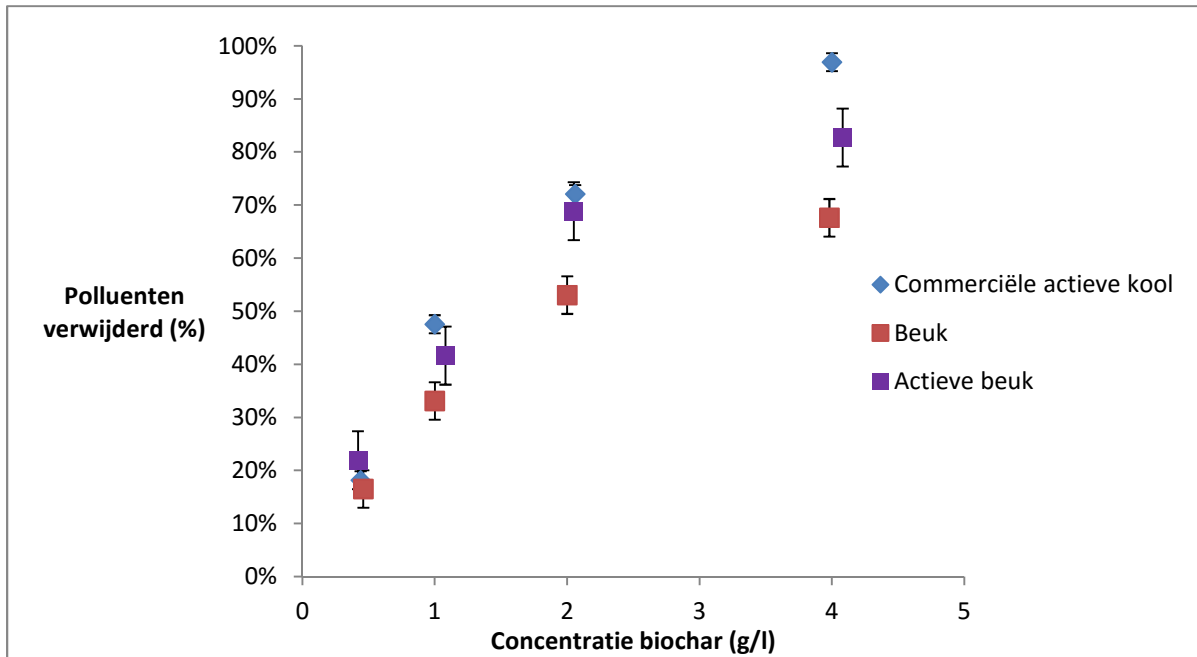
In de volgende experimenten werden de probleemcomponenten gemixt om te onderzoeken welk effect dit zal hebben op de adsorptiecapaciteit voor de afzonderlijke stoffen en de totale adsorptiecapaciteit van de biochars.

Er is te zien dat ook indien de componenten gemixt zijn dezelfde trend wordt gevolgd en er meer pollutanten verwijderd worden wanneer de concentratie aan biochar verhoogd. Voor acetylsalicylzuur bij de beuk is echter te zien dat deze stijging zeer beperkt is en dat er slechts een lage verwijderingsefficiëntie wordt bekomen t.o.v. de actieve kolen. De commerciële actieve kool zorgt nog steeds voor een verwijdering van paracetamol vanaf 1g/l. De adsorptiecapaciteiten van de commerciële actieve kool voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur bij 0,4 g/l zijn respectievelijk 22,32 mg/g, 12,81 mg/g en 4,66 mg/g. De beuk heeft voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur bij 0,4 g/l een adsorptiecapaciteit van respectievelijk 3,39 mg/g, 11,14 mg/g en

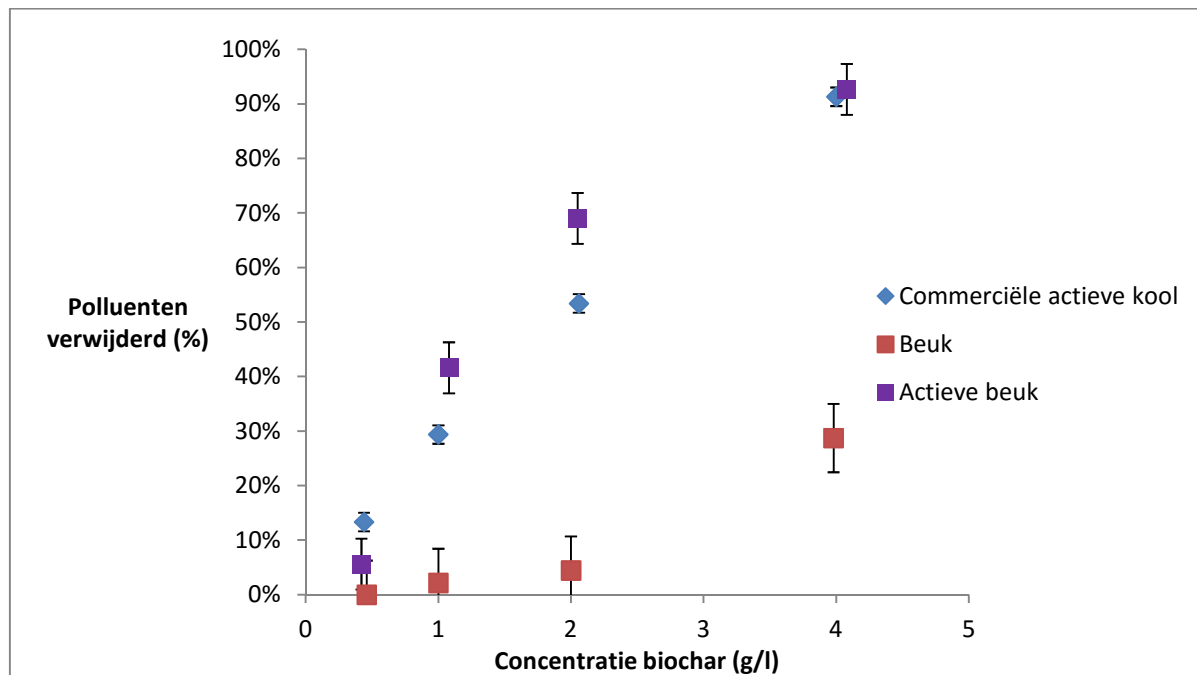
0,33 mg/g. De adsorptiecapaciteit van de geactiveerde beuk voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur is respectievelijk 13,42 mg/g, 16,18 mg/g en 2,06 mg/g. Als het totaal aan probleemcomponenten dat is verwijderd bekeken wordt, worden totale adsorptiecapaciteiten van 39,79 mg/g voor de commerciële, 14,86 mg/g voor de beuk en 31,66 mg/g voor de actieve beuk bekomen. Het aantal mol dat de commerciële actieve kool, de beuk en de geactiveerde beuk heeft geadsorbeerd van de probleemcomponenten is respectievelijk 0,20 mmol/g, 0,05 mmol/g en 0,14 mmol/g.



Figuur 28 : Percentage paracetamol geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l paracetamol gemixt met 30 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l acetylsalicylzuur bij verschillende concentraties biochar



Figuur 29 : Percentage oxytetracycline geadsorbeerd na 16 u van 30 mg/l oxytetracycline gemixt met 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur bij verschillende concentraties biochar



Figuur 30 : Percentage acetylsalicylzuur geadsorbeerd na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur gemixt met 30 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l paracetamol bij verschillende concentraties biochar

Wanneer de adsorptiecapaciteit van de biochars voor de individuele componenten wordt vergeleken met adsorptie van de componenten in een mix blijkt de adsorptiecapaciteit van een component in een mix bijna altijd lager is (Tabel 10). Een uitzondering op deze trend treed op bij oxytetracycline voor de commerciële actieve kool. De daling van de afzonderlijke adsorptiecapaciteiten kan verklaard worden

doordat er veel van de adsorptie oppervlakte bezet wordt door de andere componenten waardoor de adsorptie voor de probleemcomponent bemoeilijkt wordt. Er treedt dus competitie op voor de beschikbare adsorptieplaatsen. De stijging voor de adsorptiecapaciteit voor oxytetracycline kan verklaard worden doordat een grotere hoeveelheid oxytetracycline aan de gemixte oplossing werd toegevoegd waardoor de adsorptiecapaciteit stijgt.

Wanneer de totale adsorptiecapaciteit wordt bekeken is te zien dat deze telkens hoger is dan elk van de adsorptiecapaciteiten voor een oplossing met slechts een probleemcomponent. Dit is zo voor alle biochars behalve bij de beuk voor oxytetracycline. Dit kan verklaard worden doordat niet alle adsorptieplaatsen geschikt zijn voor elke soort probleemcomponent. Ook zal doordat er meer componenten aanwezig zijn makkelijker adsorptie plaatsvinden.

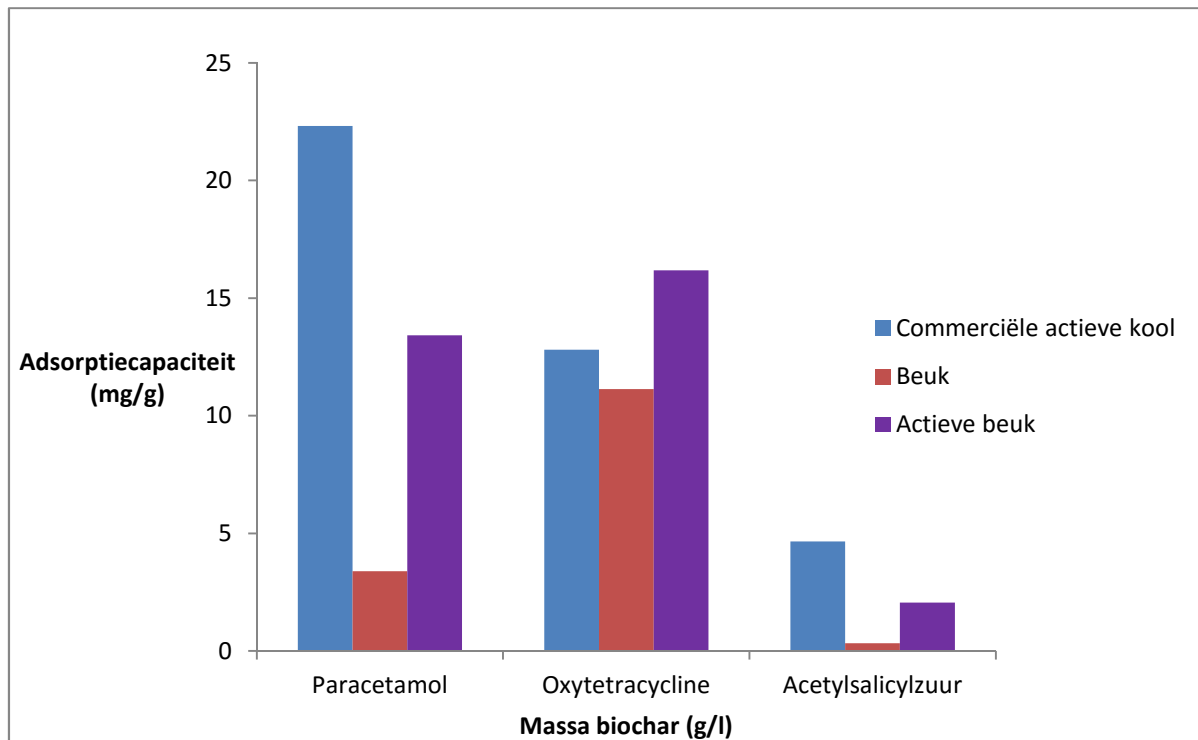
Hieruit kan dus geconcludeerd worden dat wanneer meerdere componenten aanwezig zijn de adsorptiecapaciteit voor een bepaalde stof zal verminderen maar de totale adsorptiecapaciteit zal stijgen.

Tabel 10 : Adsorptiecapaciteit van de biochars voor de probleemcomponenten afzonderlijk en gemixt in een synthetische oplossing na 16 u bij concentraties van 30 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien aanwezig in een mix en 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien afzonderlijk.

Commerciële actieve kool (mg/g)	Afzonderlijke componenten	Gemixte componenten
Paracetamol	36,62	22,32
Oxytetracycline	9,23	12,81
Acetylsalicylzuur	17,70	4,66
Totale adsorptiecapaciteit		39,79
Beuk (mg/g)	Afzonderlijke componenten	Gemixte componenten
Paracetamol	4,87	3,39
Oxytetracycline	18,00	11,14
Acetylsalicylzuur	3,08	0,33
Totaal adsorptiecapaciteit		14,86
Actieve Beuk (mg/g)	Afzonderlijke componenten	Gemixte componenten
Paracetamol	19,06	13,42
Oxytetracycline	25,69	16,18
Acetylsalicylzuur	8,06	2,06
Totaal adsorptiecapaciteit		31,66

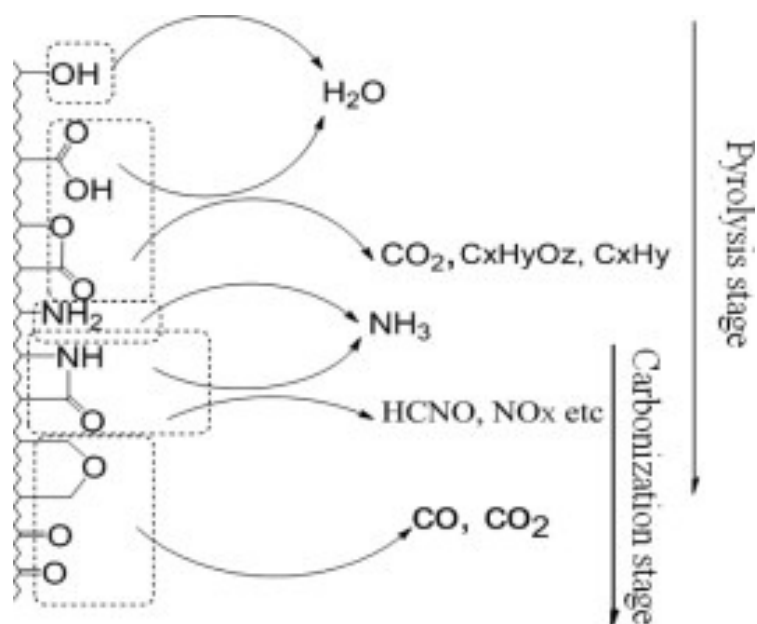
Om te onderzoeken welke componenten het beste verwijderd worden door een bepaalde biochar, worden de adsorptiecapaciteiten voor de verschillende componenten naast elkaar uitgezet.

De commerciële actieve kool zal het efficiëntste paracetamol verwijderen uit de oplossing, daarna oxytetracycline en het minst efficiënt wordt acetylsalicylzuur verwijderd. De biochar op basis van de beuk verwijdert het best oxytetracycline, in mindere mate paracetamol en slechts een beperkte hoeveelheid acetylsalicylzuur. Tenslotte verwijdert de geactiveerde beuk het beste oxytetracycline en in iets mindere mate paracetamol, acetylsalicylzuur wordt in veel mindere mate verwijderd.



Figuur 31 : Adsorptiecapaciteit van de verschillende biochars voor de probleemcomponenten bij een mix van 15 mg/l paracetamol, 30 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l acetylsalicylzuur

Hieruit blijkt dat niet elk soort biochar geschikt is voor het adsorberen van dezelfde componenten. Ook is hier duidelijk uit af te leiden dat de activatie van de biochar een duidelijke invloed heeft op de adsorptiecapaciteit en de soort stoffen die geadsorbeerd worden. Als voorbeeld hiervoor kunnen acetylsalicylzuur en oxytetracycline voor de activatie van de beuk worden gebruikt. Er is te zien dat wanneer de beuk niet geactiveerd wordt acetylsalicylzuur slechts in zeer kleine hoeveelheden wordt geadsorbeerd. Wanneer de beuk daarentegen wel wordt geactiveerd zal tot 6 maal meer acetylsalicylzuur geadsorbeerd worden. Bij oxytetracycline zal na activatie de adsorptie ook beter verlopen maar de verbetering is veel minder uitgesproken dan bij acetylsalicylzuur. Hieruit blijkt dat door het activeren van de biochar niet enkel de adsorptiecapaciteit verbetert maar dat ook de soorten stoffen die geadsorbeerd worden kunnen veranderen. Dit kan te maken hebben met het veranderen van de poriën en de functionele groepen. De functionele groepen zullen tijdens de activatie verder reageren van bevoordeeld alcoholen tot ketonen. Op deze functionele groepen kunnen dan weer interacties plaatsvinden (Figuur 32) [47].

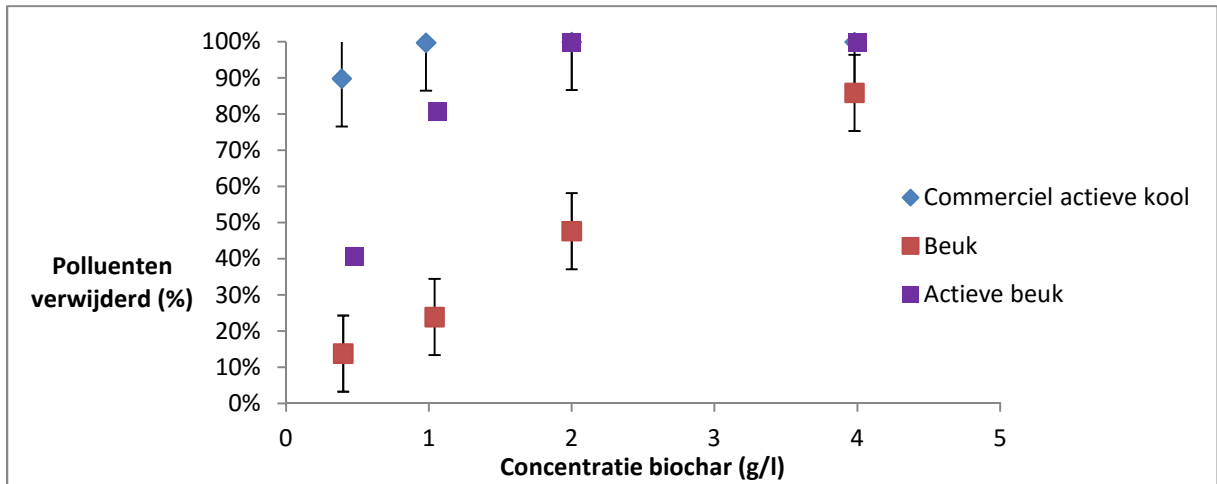


Figuur 32 : Decompositie van functionele zuurstof en stikstof groepen op biochar naargelang de pyrolyse tijd en activatie [47].

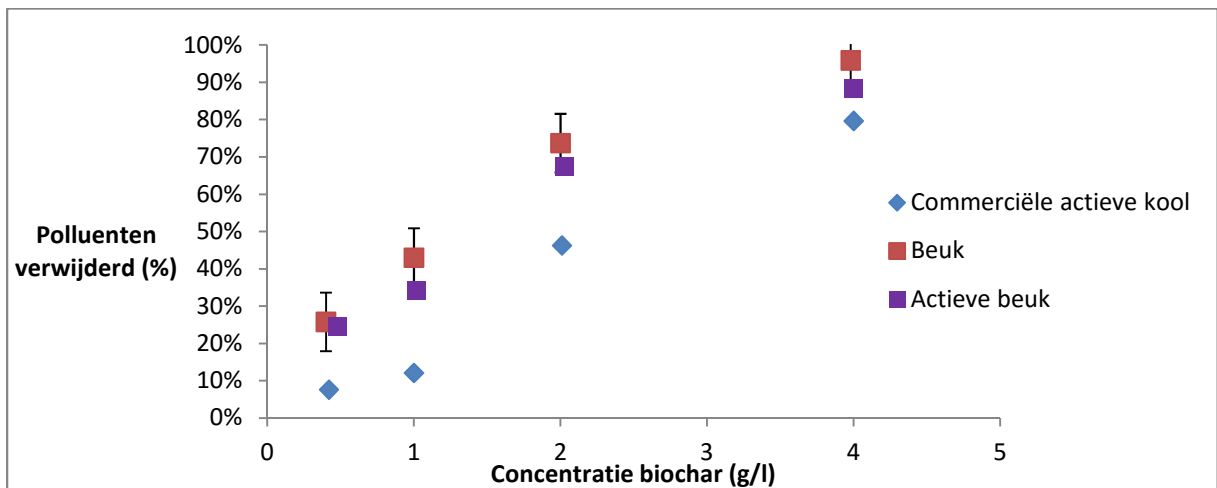
4.2.3 Adsorptie-efficiëntie in matrix voor de probleemcomponenten

Tijdens de volgende experimenten werden de probleemcomponenten toegevoegd aan een matrix. Hierbij werd onderzocht wat het effect is van de matrix op de werking van de biochars. Figuur 33, Figuur 34 en Figuur 35 tonen respectievelijk de resultaten van de experimenten met paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur in een matrix.

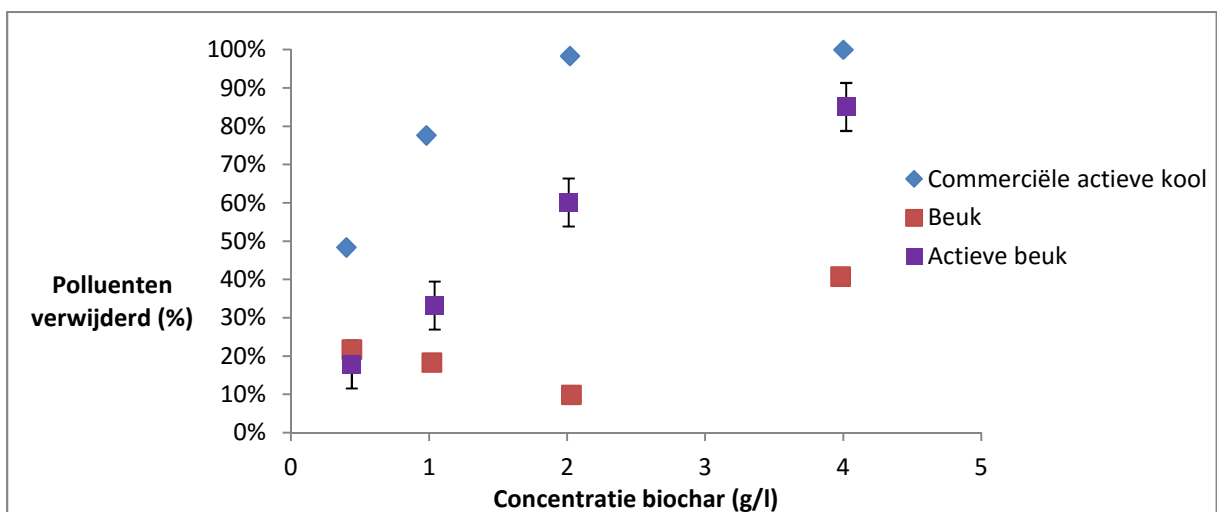
De commerciële actieve kool is in staat zowel paracetamol als acetylsalicylzuur volledig uit de matrix te verwijderen bij biochar concentraties van respectievelijk 1 g/l en 4 g/l. De adsorptiecapaciteiten van het commerciële product bij een concentratie van 0,4 g/l voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur zijn respectievelijk 35,47 mg/g, 1,60 mg/g en 12,47 mg/g. Voor de beuk waren de adsorptiecapaciteiten bij 0,4 g/l biochar voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur respectievelijk 4,94 mg/g, 5,66 mg/g en 5,08 mg/g. Ook bij de geactiveerde beuk wordt paracetamol volledig uit de matrix verwijderd bij een concentratie van 2 g/l. Ten slotte zijn voor de geactiveerde beuk de adsorptiecapaciteiten bij 0,4 g/l voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur respectievelijk 13,08 mg/g, 4,51 mg/g en 4,17 mg/g. Een overzicht van deze resultaten kan worden teruggevonden in Tabel 12.



Figuur 33 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l paracetamol in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar



Figuur 34 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l oxytetracycline in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar



Figuur 35 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar

Als deze adsorptiecapaciteiten vergeleken worden met de adsorptiecapaciteiten in een synthetische oplossing valt meteen op dat wanneer er een matrix aanwezig is de adsorptiecapaciteit daalt (Tabel 11). Dit kan verklaard worden doordat de adsorptie van de probleemcomponenten bemoeilijkt wordt doordat andere organische componenten uit de matrix adsorptieplaatsen zullen innemen. Dit is zo bij elk type biochar behalve bij de beuk voor paracetamol en acetylsalicylzuur waarbij de adsorptiecapaciteiten zonder matrix en beetje lager liggen dan bij de rest van de metingen. Mogelijk zijn deze verschillen niet significant. Hierdoor kan het zijn dat toevoegen van de matrix hier geen beduidende invloed heeft.

Tabel 11 : Adsorptiecapaciteiten van de biochars voor de afzonderlijke componenten in een synthetische en matrix oplossing na 16 u bij concentraties van 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur.

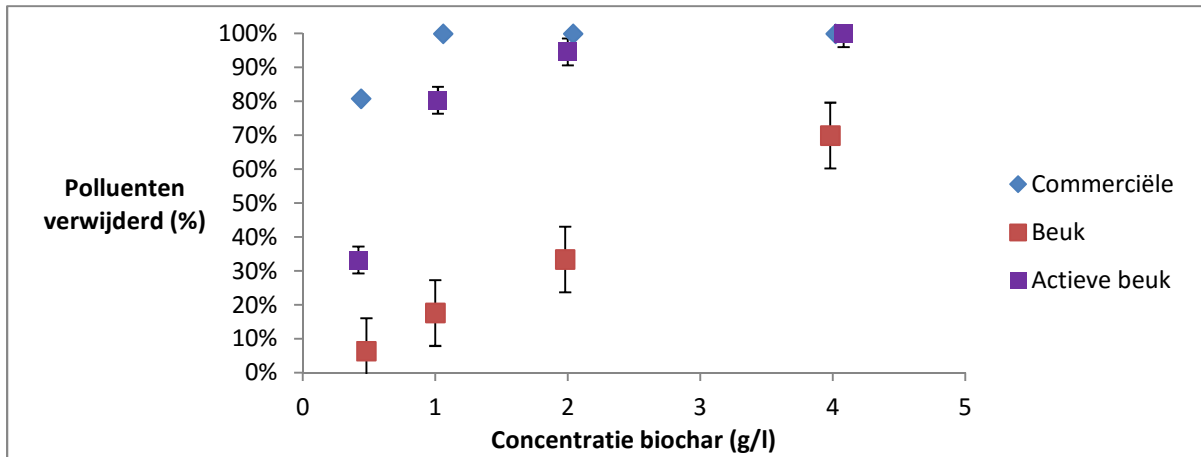
Commerciële actieve kool (mg/g)	Synthetische oplossing	Matrix oplossing
Paracetamol	36,62	35,47
Oxytetracycline	9,23	1,60
Acetylsalicylzuur	17,70	12,47
Beuk (mg/g)	Synthetische oplossing	Matrix oplossing
Paracetamol	4,87	4,94
Oxytetracycline	18,00	5,66
Acetylsalicylzuur	3,08	5,08
Actieve Beuk (mg/g)	Synthetische oplossing	Matrix oplossing
Paracetamol	19,06	13,08
Oxytetracycline	25,69	4,51
Acetylsalicylzuur	8,06	4,17

4.2.4 Adsorptie-efficiëntie in matrix voor de probleemcomponenten in mix

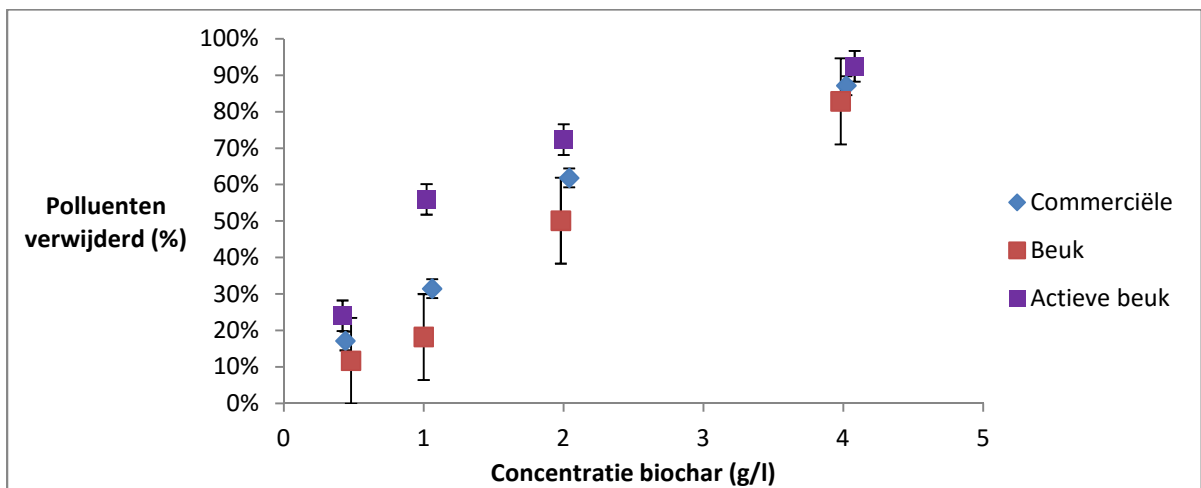
Uit de resultaten van de proeven met zowel de matrix als de drie componenten samen toegevoegd kan de totale adsorptiecapaciteit van de verschillende biochars worden bepaald. Deze totale adsorptiecapaciteit is de beste voorspelling voor de adsorptiecapaciteit die in de praktijk zal gehaald worden aangezien hier wordt gewerkt onder de meest reële condities gedurende het onderzoek. Er wordt echter verwacht dat in de praktijk de probleemcomponenten voorkomen in enkele µg/l voorkomen i.p.v. in mg/l. De resultaten voor de probleemcomponenten paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur kunnen respectievelijk worden teruggevonden in Figuur 36, Figuur 37 en

Figuur 38.

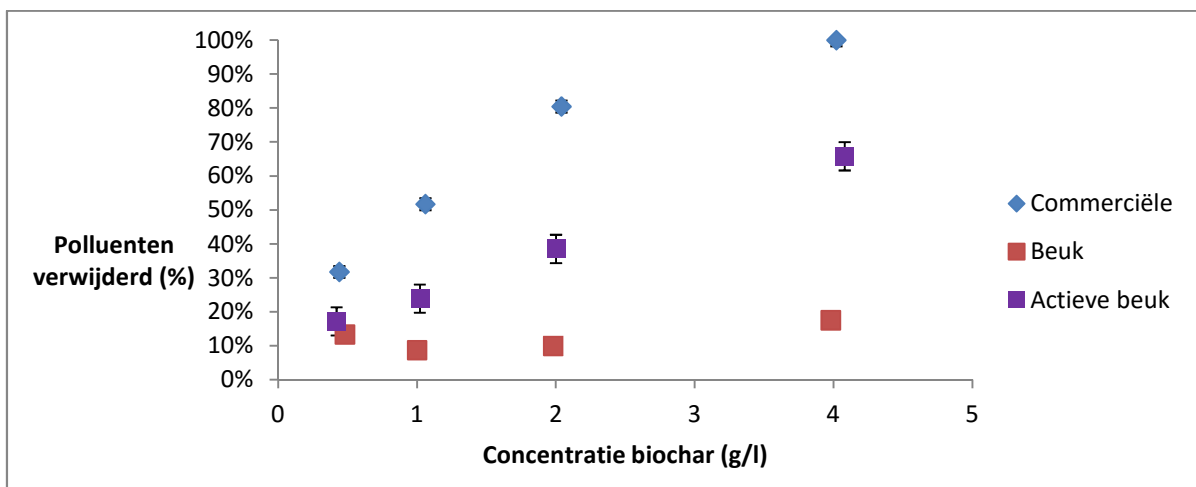
De commerciële actieve kool verwijdert zowel paracetamol als acetylsalicylzuur volledig uit de matrix bij biochar concentraties van respectievelijk 1 g/l en 4 g/l. De adsorptiecapaciteiten van het commerciële product bij een concentratie van 0,4 g/l bij paracetamol, acetylsalicylzuur en oxytetracycline zijn respectievelijk 26,34 mg/g, 4,69 mg/g en 12,62 mg/g. Voor de beuk zijn de adsorptiecapaciteiten bij 0,4 g/l voor paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur respectievelijk 1,91 mg/g, 2,93 mg/g en 4,87 mg/g. Ook bij de geactiveerde beuk wordt paracetamol volledig uit de matrix verwijderd bij een concentratie van 2 g/l. Voor de geactiveerde beuk tenslotte zijn de adsorptiecapaciteiten bij 0,4 g/l biochar voor paracetamol en 4 g/l voor oxytetracycline en acetylsalicylzuur respectievelijk 11,36 mg/g, 6,89 mg/g en 7,17 mg/g.



Figuur 36 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l paracetamol gemixt met 15 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l acetylsalicylzuur in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar.



Figuur 37 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l oxytetracycline gemixt met 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar.



Figuur 38 : Adsorptie na 16 u van 15 mg/l acetylsalicylzuur gemixt met 15 mg/l oxytetracycline en 15 mg/l paracetamol in een reële matrix bij verschillende concentraties biochar.

De bekomen adsorptiecapaciteiten worden in Tabel 12 vergeleken met de adsorptie van de individuele probleemcomponenten. Hieruit kan afgeleid worden dat de aanwezigheid van andere componenten de adsorptiecapaciteiten van bepaalde probleemcomponenten verhoogt en van anderen afneemt, maar dat er geen vaste trend te zien is en kleine verschillen waarschijnlijk te wijten zijn aan spreiding tussen de metingen en dus niet significant zijn. Hieruit kan afgeleid worden dat in een matrix de aanwezigheid van andere adsorberende probleemcomponenten de adsorptie van een bepaald probleemcomponent slechts in beperkte mate beïnvloed. Waarschijnlijk zijn er reeds verschillende componenten in de matrix aanwezig die de adsorptie bemoeilijken waardoor de aanwezigheid van bijkomende probleemcomponenten in de matrix, het effect beperkt blijft.

Tabel 12 : Adsorptiecapaciteit van de biochars voor de probleemcomponenten afzonderlijk en gemixt in een matrix na 16 u bij concentraties van 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien gemixt en 15 mg/l oxytetracycline, 15 mg/l paracetamol en 15 mg/l acetylsalicylzuur indien afzonderlijk

Commerciële (mg/g)	Afzonderlijke componenten	Gemixte componenten
Paracetamol	35,47	26,34
Oxytetracycline	1,60	4,69
Acetylsalicylzuur	12,47	12,62
Totale adsorptiecapaciteit		43,65
Beuk (mg/g)	Afzonderlijke componenten	Gemixte componenten
Paracetamol	4,94	1,91
Oxytetracycline	5,66	2,93
Acetylsalicylzuur	5,08	4,87
Totale adsorptiecapaciteit		9,71
Actieve Beuk (mg/g)	Afzonderlijke componenten	Gemixte componenten
Paracetamol	13,08	11,36
Oxytetracycline	4,51	6,89
Acetylsalicylzuur	4,17	7,17
Totale adsorptiecapaciteit		25,42

Wanneer deze adsorptiecapaciteiten worden opgeteld bekomt men de totale adsorptiecapaciteit zijnde 43,65 mg/g voor de commerciële actieve kool, 25,42 mg/g voor de geactiveerde biochar op basis van beukenhout en 9,71 mg/g voor de niet geactiveerde vorm. Het aantal mol dat de commerciële actieve kool, de beuk en de geactiveerde beuk heeft geadsorbeerd van de probleemcomponenten is respectievelijk 0,25 mmol/g, 0,13 mmol/g en 0,05 mmol/g. Als we de adsorptiecapaciteiten op deze manier vergelijken is er nog steeds dezelfde trend te zien. Wel is te zien dat de commerciële actieve kool in vergelijking met de andere iets beter presteert.

Vervolgens worden deze totale adsorptiecapaciteiten vergeleken met de totale adsorptiecapaciteiten wanneer in synthetisch afvalwater gewerkt wordt. De totale adsorptiecapaciteit van de commerciële actieve kool zou stijgen met 3,86 mg/g wanneer er matrix wordt toegevoegd. Deze afwijking ligt waarschijnlijk binnen de variatie van de experimenten. Hieruit wordt bijgevolg geconcludeerd dat voor de commerciële actieve kool de totale adsorptiecapaciteit ongewijzigd blijft. Bij de beuk en de geactiveerde beuk daalt de totale adsorptiecapaciteit met 5,15 mg/g voor de beuk en 6,24 mg/g voor de geactiveerde beuk. Dit wil zeggen dat de beuk en de geactiveerde beuk deze adsorptiecapaciteit hebben gebruikt voor het verwijderen van andere componenten uit de matrix.

Wanneer de verschillende biochars met elkaar worden vergeleken is te zien dat om dezelfde hoeveelheid componenten te adsorberen als bij het commerciële product ongeveer 4,5 keer zoveel biochar op basis van de beuk moet worden toegevoegd en 1,7 maal zoveel wanneer deze biochar geactiveerd wordt.

Vergeleken met de in de literatuurstudie besproken onderzoeken naar biochar (2.3.3) is terug te vinden dat deze totale adsorptiecapaciteit in de range ligt waarin de meeste resultaten van voorgaande onderzoeken vallen. Bij deze onderzoeken werden er adsorptiecapaciteiten gerapporteerd tussen 2,98 mg/g en 589,00 mg/g. Deze adsorptiecapaciteiten zijn verder echter moeilijk te vergelijken aangezien er niet overal onder dezelfde condities is gewerkt en niet met dezelfde biochars en componenten.

Als bijkomende test wordt er onderzocht in welke mate de biochar in staat is de COD waarde van de matrix te verlagen. Hieruit bleek dat commerciële actieve kool de COD waarde van de matrix verminderde van 18 mg/l naar minder dan 10 mg/l terwijl de biochar op basis van de beuk deze verhoogde tot 81 mg/l. Bij gebruik van geactiveerde beuk bleek de COD van de matrix niet te veranderen.

Dit betekent dat wanneer de commerciële actieve kool wordt gebruikt deze buiten de te verwijderen componenten ook andere stoffen uit de matrix zal adsorberen. De beuk daarentegen zal meer organische componenten vrijzetten in de matrix dan dat er worden geadsorbeerd. Dit zorgt ervoor dat eventuele nabehandelingen nodig zijn om de COD onder de limietwaarden 25 mg/l te krijgen. De geactiveerde beuk zal evenveel organisch componenten opnemen als vrijzetten in de aanwezigheid van enkel de matrix.

4.3 Continue kolom proeven

Aangezien in de praktijk niet of zelden zal gewerkt worden met batch systemen om de reiniging te volbrengen is het belangrijk de werking van de biochar te testen in een continu systeem.

Gedurende deze proeven hebben zowel de geactiveerde beuk als de commerciële actieve kool gedurende 96 uur fenol volledig verwijderd uit een doorstromende oplossing met een concentratie van 14,16 mg/l en een debiet van 0,012 l/h wat overeenkomt met filtratiesnelheden van respectievelijk 0,22 en 0,20 m/h (Tabel 9 Tabel 9 : Bepaling van de kolomkarakteristieken). Dit betekent dat zowel de geactiveerde beuk als de commerciële actieve kool in totaal 16,31 mg aan fenol hebben verwijderd. Om dezelfde kolomhoogte van 10 cm te bekomen werd aan de kolom met commerciële actieve kool 4,63 g adsorbens toegevoegd en aan deze met geactiveerde beuk 1,52 g. Het verschil in massa heeft te maken met het grote verschil in dichtheid (Tabel 9). Hieruit volgt dat 3,52 mg fenol is verwijderd per gram commerciële kool en 10,76 mg per gram geactiveerde beuk. Als de adsorptiecapaciteit hetzelfde is als bij de batchtesten zal de commerciële actieve kool na 96 uur voor 8% verzadigd zijn en de geactiveerde beuk voor 42%.

Aangezien geen van beide kolomen doorbraak vertoonden gedurende de voorziene tijd is het niet mogelijk een besluit te formuleren aangaande de adsorptiecapaciteit of te vergelijken met elkaar. Wel kan er vastgesteld worden dat zowel de geactiveerde beuk als de commerciële actieve kool in staat is deze afvalstroom te reinigen gedurende 96 u en dat deze respectievelijk een minimum van 10,76 mg/g en 3,52 mg/g aan fenol kunnen verwijderen.

Op basis van de berekende adsorptiecapaciteit uit de batchproeven kan worden geschat dat de 14,16 mg/l fenol oplossing door de geactiveerde beuk gedurende 227 u kan gereinigd worden en door de

commerciële actieve kool gedurende 1189 u. Dit komt overeen met een hoeveelheid van respectievelijk 2,74 l en 14,27 l. Hieruit volgt dat voor hetzelfde volume te zuiveren de geactiveerde beuk 5,2 maal meer moet worden vervangen als de commerciële actieve kool. Deze waarden zijn echter enkel van toepassing wanneer de volledige adsorptiecapaciteit van de actieve kool wordt benut. Uit de kinetische testen is echter gebleken dat er minstens 2 uur contacttijd nodig is vooraleer de actieve kool evenwicht heeft bereikt. Hierdoor zal niet de complete capaciteit benut worden waardoor minder zal worden verwijderd als berekend.

Hieruit kan afgeleid worden dat de geactiveerde beuk een gelijkende zuiveringsefficiëntie heeft als de commerciële actieve kool en dus gebruikt zou kunnen worden in waterzuiveringsinstallaties. Uit deze proeven kan echter niet bepaald worden wat de adsorptiecapaciteit is aangezien geen van de kolommen is verzadigd was na 96 uur. Voor het formuleren van een eenduidige conclusie rond de bruikbaarheid van de biochar in een kolomopstellingen is er echter te weinig informatie en is verder onderzoek nodig. Zo is er niet juist gekend hoeveel polluenten biochar kan verwijderen vooraleer deze moet vervangen worden wanneer deze in een kolomopstelling is gebracht en wat de kostprijs van de biochar is.

Conclusie

De hoofddoelstelling van dit onderzoek is te bepalen of biochar gebruikt kan worden als alternatief adsorbens bij end-of-pipe waterzuivering voor organische pollutanten. Hier toe werd de adsorptiecapaciteit en de verwijderingsefficiëntie van acht verschillende biochars bepaald. De biochars die getest werden zijn biochars op basis van leghennenmest, varkensmest, 2 verschillende soorten bioslib, 2 houtmixen, beukenhout en geactiveerde beuk. Ter vergelijking werd gedurende het onderzoek steeds een commerciële actieve kool meegenomen. Op basis van de adsorptiecapaciteit en de verwijderingsefficiëntie van het commerciële product kan een inschatting worden gemaakt of en welke biochar gebruikt kan worden in een reële opstelling. Verder is tijdens de onderzoeken gebruik gemaakt van verschillende modelcomponenten en probleemcomponenten. De gebruikte modelcomponenten zijn fenol, 4-nitrofenol en 4-chlorofenol en de probleemcomponenten zijn paracetamol, oxytetracycline en acetylsalicylzuur.

De modelcomponenten zijn gebruikt voor het bepalen van geschikte parameters waarbij de batch experimenten konden worden uitgevoerd. Op basis van deze resultaten is besloten te werken met een contacttijd van 16u, als maximale concentratie 4 g/l aan biochar en de pH niet te bufferen maar wel op te volgen gedurende de onderzoeken. Tenslotte werd op basis van deze resultaten besloten om naast de commerciële actieve kool enkel de biochar op basis van de beuk en de geactiveerde beuk verder te onderzoeken. Hiervoor is gekozen omdat de andere biochars een minder goede verwijderingsefficiëntie en adsorptiecapaciteit bezitten. Ook is in de onderzochte literatuur (2.3.3) teruggevonden dat huidige adsorptie systemen een verwijderingsefficiëntie bezitten van meer dan 70%. Als de biochars deze efficiëntie niet behalen heeft het weinig zin deze verder te onderzoeken daar de kans dat ze kunnen concurreren met de commerciële actieve kool klein is.

De probleemcomponenten werden gebruikt om te onderzoeken of de adsorptiecapaciteit wordt beïnvloed wanneer de componenten gemixt aanwezig zijn en/of wanneer andere componenten in reëel afvalwater aanwezig zijn. Ook werd de uiteindelijke totale adsorptiecapaciteit van de biochars bepaald uit het experiment waarbij de probleemcomponenten gemixt aanwezig waren in de matrix. Uit deze experimenten is gebleken dat wanneer een oplossing meerdere componenten bevat de adsorptiecapaciteit voor één bepaalde component daalt, terwijl de totale adsorptiecapaciteit stijgt. Ook wanneer er een matrix aanwezig is zal de adsorptiecapaciteit voor een probleemcomponent over het algemeen lichtjes dalen. Wanneer er in een matrix gewerkt wordt en een mix aan probleemcomponenten aanwezig zijn zal de adsorptiecapaciteit gelijkaardig zijn bij de situatie waar de probleemcomponent individueel aanwezig is. De uiteindelijke totale adsorptiecapaciteit werd bepaald voor de situatie waarbij de componenten gemixt aanwezig zijn in een reëel afvalwaterstaal. Hiervoor werd gekozen aangezien dit de omstandigheden van een reële waterzuivering het best benadert. De totale adsorptiecapaciteiten die hierbij werden bekomen voor de biochar van beuk, de geactiveerde biochar van beuk en de commerciële actieve kool zijn respectievelijk 9,71 mg/g, 25,42 mg/g en 43,65 mg/g. Dit komt overeen met respectievelijk 0,05 mmol/g, 0,13 mmol/g en 0,25 mmol/g.

Aangezien in de praktijk niet of zelden zal gewerkt worden met batch systemen om de reiniging te volbrengen is het belangrijk de werking van de biochar te testen in een continu systeem. Dit werd gedaan met behulp van kolomproeven voor de geactiveerde beuk en de commerciële actieve kool. Hierbij werd gedurende 96 uur een fenol oplossing over een bed van biochar gepompt waarbij in totaal 16,31 mg aan fenol door beiden werd verwijderd. Dit wilt zeggen dat de commerciële actieve kool en de geactiveerde beuk minimum in staat zijn respectievelijk 3,45 mg/g en 10,55 mg/g aan fenol uit het water te zuiveren. Hieruit kan afgeleid worden dat de geactiveerde beuk een gelijkende

zuiveringsefficiëntie heeft als de commerciële actieve kool en dus gebruikt zou kunnen worden in waterzuiveringsinstallaties. De adsorptiecapaciteiten konden echter niet worden bepaald aangezien geen van de kolommen verzadiging heeft bereikt.

Voor het formuleren van een eenduidige conclusie rond de toepasbaarheid van de geactiveerde beuk en de beuk in een waterzuiveringsinstallatie is er echter te weinig informatie. Zo is er niet juist gekend hoeveel pollutanten de biochars kunnen verwijderen vooraleer deze moet vervangen worden wanneer deze in een kolomopstelling gebracht worden. Op basis van de batchtesten kan geschat worden dat er 4,5 maal zoveel biochar op basis van de beuk en 1,7 maal zoveel geactiveerde beuk nodig is om dezelfde hoeveelheid te zuiveren als met de commerciële actieve kool. Dit zal echter nog moeten nagegaan worden met langdurende kolomproeven.

Uit het onderzoek is gebleken dat de biochar op basis van beukenhout en zeker de geactiveerde beuk kunnen gebruikt worden als alternatief adsorbens voor het verwijderen van organische pollutanten.

Aanbevelingen toekomstig onderzoek

Uit de resultaten van dit onderzoek is reeds het potentieel van de biochar op basis van beukenhouten gebleken. Vooralere deze biochars gecommmercialiseerd en gebruikt kunnen worden als end-of-pipe techniek in waterzuiveringsinstallaties is echter nog verder onderzoek nodig.

Allereerst is er verder onderzoek nodig naar de werking van deze biochars in continue opstellingen zoals een kolomopstelling. In dit onderzoek is een aanzet naar zulk onderzoek gebeurd. Hieruit is het potentieel gebleken van de geactiveerde biochar van beuk voor gebruik in een kolomopstelling. In verder onderzoek moet de maximale adsorptiecapaciteit van de biochar in een kolomopstelling worden onderzocht. Hieruit kan dan bepaald worden welke hoeveelheid aan verontreinigingen de biochar uit het water kan verwijderen en hoelang het dus zal duren vooraleer de pakking moet worden vernieuwd of geregenereerd. Dit kan gebeuren door het uitvoeren van lange termijn proeven waarbij er een verontreinigde oplossing gedurende lange tijd over een kolom met biochar wordt gepompt tot een doorbraak van de component gebeurt wat een teken is dat de biochar volledig verzadigd is. Ook moet de ideale doorlooptijd van de kolom worden bepaald. Dit kan gebeuren door een verschillend debiet aan te leggen aan verschillende kolommen met dezelfde bedhoogte. Hieruit kan worden bepaald hoe de waterzuiveringsinstallatie in de praktijk zal moeten gedimensioneerd worden.

Ook het uitvoeren van een economische analyse op de biochar is nodig om te onderzoeken of het gebruik van de biochar in plaats van het huidige commerciële product een economische meerwaarde heeft. Dit kan gebeuren door het bepalen van de materiaal-, transport-, productie- en regeneratie-prijs van de biochars en dit vervolgens te vergelijken met deze van reeds bestaande commerciële producten. Hierbij moet ook rekening gehouden worden met de hoeveelheid verontreinigingen die de biochars kunnen verwijderen ten opzichte van de commerciële producten, vooraleer vervanging of regeneratie moet plaatsvinden. Ook moet het verschil in dichtheid in rekening worden gebracht aangezien dit voor een volumeverschil zorgt wat op zijn beurt kan zorgen voor extra vervoerskosten en waardoor mogelijk grotere of meer installaties gebouwd moeten worden.

Vervolgens zou het interessant zijn om onderzoek uit te voeren op een pilootopstelling. Hierbij kan de werking worden geoptimaliseerd en vervolgens worden opgeschaald naar een grootschalige waterzuiveringsinstallatie. Hierbij kan ook de COD opgevolgd worden om zeker te zijn dat deze niet boven de norm stijgt. Ook kan er een betere benadering van de reële kosten worden verkregen.

Een interessante aanvulling op dit onderzoek is het onderzoek naar de structuur en de samenstelling van de biochar zijn en het verband met de adsorptiecapaciteit. Aangaande de samenstelling waren tijdens dit onderzoek slechts enkele gegevens beschikbaar van enkele soorten biochar. Voor het verklaren van de adsorptie-eigenschappen van de biochars zijn echter meer gegevens nodig zodat onderling kan vergeleken worden en zo een verband kan worden gelegd tussen de opbouw van de biochars en deze eigenschappen. Ook het onderzoeken van de structuur zoals de interne oppervlakte en de poriegrootte van de biochars is hiervoor belangrijk. Op basis van deze resultaten zou kunnen verklaard worden waarom sommige soorten biochar wel goed adsorberen en andere niet. Op basis van deze conclusies kan er dan selectief gezocht worden naar biochars die de gewenste eigenschappen bevatten waardoor betere adsorbenten kunnen worden verkregen.

Als vervolg op dit onderzoek en het onderzoek naar de adsorptie van metalen (TETRA-project BIOSORB) kan het interessant zijn om onderzoek te doen naar sequentieel toepassen van verschillende soorten biochar voor het verwijderen van verschillende type verontreinigingen uit water.

Aangezien afvalstromen niet altijd enkel organische polluenten bevatten maar ook metalen kan dit nuttig zijn voor het verwijderen van al deze verontreinigingen in een stap.

Ook kan onderzoeken van de ideale productie methode van de biochar zorgen voor een betere werking van de biochars. Dit kan gedaan worden door het testen van biochar op basis van hetzelfde uitgangproduct waarbij telkens het pyrolyse proces wordt aangepast.

Ten slotte kan er ook nog onderzoek gebeuren naar nieuw soorten biochar op basis van organische afvalstromen die potentieel interessant zijn voor het gebruik als adsorbens. Een mogelijk uitgangproduct is een mix van allerlei houtafval van onder anderen meubels en kratten.

Bibliografie

- [1] KU Leuven, „iiw.kuleuven.be,” [Online]. Available: <https://iiw.kuleuven.be/onderzoek/lab4U>. [Geopend 03 04 2016].
- [2] IKRS.Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn, „<http://www.iksr.org>,” [Online]. Available: <http://www.iksr.org/nl/themas/vervuiling/microverontreinigingen/index.html>. [Geopend 18 03 2016].
- [3] STOWA. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, „www.stowa.nl,” 2014. [Online]. Available: <http://www.stowa.nl/upload/publicatie2014/2014-45web.pdf>. [Geopend 03 04 2016].
- [4] STOWA. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, „Humane geneesmiddelen in de waterketen,” 2013.
- [5] Grontmij, „Zuivering geneesmiddelen,” <https://zoek.officielebekendmakingen.nl/blg-183902.pdf>, 2011.
- [6] RIZA. Rijksinstituut voor integraal zoetwaterbeheer en afvalwaterbehandeling, „<http://www.helpdeskwater.nl/onderwerpen/water-ruimte/ecologie/meren/onderzoek-algemeen/ecotoxicologie/>,” 10 1996. [Online]. Available: https://www.google.be/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=fwvo_9603_acute_toxiciteitstesten_een_aanvulling_op_de_stoffenaanpak.pdf. [Geopend 2016 5 7].
- [7] Emis.vito, „navigator.emis.vito.be,” 30 05 2008. [Online]. Available: <https://navigator.emis.vito.be/mijn-navigator?woId=41945>. [Geopend 07 05 2016].
- [8] rivm. Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu, „www.rivm.nl,” 18 04 2016. [Online]. Available: http://www.rivm.nl/Documenten_en_publicaties/Algemeen_Actueel/Nieuwsberichten/2015/Vermindering_proefdieren_in_toxiciteitstesten_met_vissen. [Geopend 07 05 2016].
- [9] chemischefeitelijkheden, „www.chemischefeitelijkheden.nl,” 1996. [Online]. Available: <http://www.chemischefeitelijkheden.nl/Uploads/Magazines/h062.pdf>. [Geopend 08 05 2016].
- [10] Merckmanuel, „<http://www.merckmanual.nl>,” [Online]. Available: <http://www.merckmanual.nl/mmhenl/sec02/ch011/ch011e.html>. [Geopend 08 05 2016].
- [11] Vrije universiteit Amsterdam, „www.apothekersnieuws.nl,” 01 12 2015. [Online]. Available: <http://www.apothekersnieuws.nl/8733/schadelijke-bijwerkingen-geneesmiddelen-beter-tevoorspellen/>. [Geopend 08 05 2016].
- [12] Mira, „<http://www.milieurapport.be>,” [Online]. Available: <http://www.milieurapport.be/upload/main/docs/Registered%20Users/miraS2000-5.01.pdf>. [Geopend 20 23 2016].

- [13] De poort, „www.de-poort.be,” [Online]. Available: <http://www.de-poort.be/cgi-bin/Document.pl?id=171>. [Geopend 08 05 2016].
- [14] F. C. C. C. P. P. 1. U. Breast Cancer Research Laboratory, „www.ncbi.nlm.nih.gov,” 15 04 2006. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16287077>. [Geopend 08 05 2016].
- [15] IKRS. Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn, „www.iksr.org,” 2012. [Online]. Available: <http://www.iksr.org/nl/themas/vervuiling/microverontreinigingen/industriële-chemicalien/index.html>. [Geopend 08 05 2016].
- [16] Wikipedia, „<https://nl.wikipedia.org>,” [Online]. Available: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Polychloorbifenyyl>. [Geopend 21 03 2016].
- [17] Lenntech, „<http://www.lenntech.nl>,” Lenntech, [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/water-verontreinigingen.htm>. [Geopend 21 03 2016].
- [18] chemischefeitelijkheden, „<http://www.chemischefeitelijkheden.nl>,” 2012. [Online]. Available: <http://www.chemischefeitelijkheden.nl/uploads/magazines/h012.pdf>. [Geopend 21 03 2016].
- [19] World Health Organization, „<http://www.who.int>,” [Online]. Available: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/edeticacid.pdf. [Geopend 19 03 2016].
- [20] World Health Organization, „Edetic acid (EDTA) in Drinking-water,” in *Guidelines for drinking-water quality*, Geneva, 1998.
- [21] HERA, „<http://www.heraproject.com>,” [Online]. Available: http://www.heraproject.com/files/29-e-04_pcm_hhcb_ahtn_hera_environmenta_discled26.pdf. [Geopend 19 03 2016].
- [22] STOWA. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, „Microverontreinigingen in het water,” 2014.
- [23] Aquafin, „<http://www.aquafin.be/nl>,” Aquafin, [Online]. Available: <http://www.aquafin.be/nl/indexb.php?e=43&n=9&s=48>. [Geopend 28 03 2016].
- [24] Wikipedia, „<https://nl.wikipedia.org>,” [Online]. Available: https://nl.wikipedia.org/wiki/Rioolwaterzuiveringsinstallatie#Primaire_zuivering. [Geopend 28 03 2016].
- [25] K. Schoutteten, „<http://dspace.howest.be>,” 2010. [Online]. Available: <http://dspace.howest.be/bitstream/10046/641/1/Masterproeftekst+-+Toepasbaarheid+van+EM+in+een+biologische+waterzuivering.pdf>. [Geopend 28 03 2016].
- [26] Emis, „emis.vito.be,” Emis, [Online]. Available: <http://emis.vito.be/nl/techniekfiche/actief-slib-systemen>. [Geopend 2016 03 28].
- [27] L. Breaken, *Ecologie en milieutechnologie*, Diepenbeek, 2016.

- [28] C. B. Carlo Vandecasteele, Milieuproblemen en technologie, Lannoo campus, 2006.
- [29] VITO, Gids waterzuiveringstechnieken, Gent: Academia press, 2000.
- [30] Emis, „emis.vito.be,” 02 2010. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/nl/techniekfiche/anaerobe-biologische-afvalwaterzuivering>. [Geopend 2016 03 28].
- [31] Emis, „emis.vito.be,” [Online]. Available: <http://emis.vito.be/nl/techniekfiche/chemische-oxidatie>. [Geopend 03 04 2016].
- [32] Trojantechologies, „www.trojantechologies.com,” trojantechologies, [Online]. Available: <http://www.trojantechologies.com/technologies/>. [Geopend 03 04 2016].
- [33] Lenntech, „www.lenntech.nl,” Lenntech, [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/bibliotheek/advanced-oxidation.htm>. [Geopend 2016 05 22].
- [34] M. S.-O. F. S. b. A. F. C. B. I. M. J. F. C. a. A. F. A. Rubalcaba, „<http://www.etseq.urv.es>,” 2007. [Online]. Available: <http://www.etseq.urv.es/CREPI/webc/publipdf/051.pdf>. [Geopend 22 05 2016].
- [35] Lenntech, „www.lenntech.nl,” Lenntech, [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/bibliotheek/ozon/drinken/ozon-toepassingen-drinkwater.htm>. [Geopend 22 05 2016].
- [36] Desotec, „<http://www.desotec.com/nl>,” Desotec, [Online]. Available: <http://www.desotec.com/nl/actieve-kool/wat-is-adsorptie/>. [Geopend 2016 04 04].
- [37] Lenntech, „www.lenntech.nl,” Lenntech, [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/adsorptie.htm>. [Geopend 2016 04 04].
- [38] Desotec, „<http://www.desotec.com/nl>,” Desotec, [Online]. Available: <http://www.desotec.com/nl/actieve-kool/de-chemische-structuur-van-actieve-kool/>. [Geopend 04 04 2016].
- [39] Emis, „emis.vito.be,” [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/actief-kool-adsorptie>. [Geopend 04 04 2016].
- [40] Desotec, „www.desotec.com,” Desotec, [Online]. Available: <http://www.desotec.com/activated-carbon/how-is-it-made/raw-materials/>. [Geopend 16 05 2016].
- [41] A. S. Y. S. O. C. U. P. J. Dinesh Mohan, „www.sciencedirect.com,” 05 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com.kuleuven.ezproxy.kuleuven.be/science/article/pii/S096085241400145X>. [Geopend 09 05 2016].
- [42] CarbonZero Project, „www.biochar.info,” [Online]. Available: <http://www.biochar.info/biochar.biochar-overview.cfml>. [Geopend 05 04 2016].

- [43] ILVO, „<http://www.ilvo.vlaanderen.be>,” 12 06 2012. [Online]. Available: <http://www.ilvo.vlaanderen.be/language/nl-BE/NL/Pers-en-media/Alle-media/articleType/ArticleView/articleId/391/Biochar-van-biomassaresten-hernieuwbare-energie-naar-klimatevriendelijke-bodemverbeteraar#.VwQkSKSLSUk>. [Geopend 05 04 2016].
- [44] „www.kennisakker.nl,” 2011. [Online]. Available: http://www.kennisakker.nl/files/Kennisdocument/Rapport_bodem_structuurverbeteraars_2011.pdf. [Geopend 08 05 2016].
- [45] Interreg IVB North Sea Region project "Biochar: climate saving soils", „www.biochar-interreg4b.eu,” 2016. [Online]. Available: <http://www.biochar-interreg4b.eu>. [Geopend 22 05 2016].
- [46] „www.chemvironcarbon.com,” 2016. [Online]. Available: <http://www.chemvironcarbon.com/nl/actieve-kool/productie-actieve-kool>. [Geopend 08 05 2016].
- [47] F.-X. Z. H. J. X.-S. Z. Wu-Jun Liu, „Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass,” 16 06 2011. [Online]. Available: http://ac.els-cdn.com/kuleuven.ezproxy.kuleuven.be/S0960852411008170/1-s2.0-S0960852411008170-main.pdf?_tid=05f59d72-2d8f-11e6-88ec-00000aab0f6b&acdnat=1465400478_e9b5fc68a0b47ca48dbfeb91b6df0d2c. [Geopend 08 06 2016].
- [48] Z. S. D. Y. S. E. W. T. Ong, „dspace.lib.sp.edu.sg,” 22 12 2014. [Online]. Available: <https://dspace.lib.sp.edu.sg/xmlui/handle/get/7373>. [Geopend 09 05 2016].
- [49] A. H. J. C. B. Z. J. R. Tyler M. Huggins, „Granular biochar compared with activated carbon for wastewater,” 03 03 2016. [Online]. [Geopend 09 06 2016].
- [50] S. S. L. X. D. D. M. J.-K. S. J. E. Y. Y. S. O. Mahtab Ahmad, „Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived,” 18 05 2012. [Online]. Available: http://ac.els-cdn.com/kuleuven.ezproxy.kuleuven.be/S0960852412007869/1-s2.0-S0960852412007869-main.pdf?_tid=2c4ef450-2d94-11e6-9b29-00000aab0f6c&acdnat=1465402690_407e3e16566967134c01dbe0643984c7. [Geopend 08 06 2016].
- [51] M. E.-K. B.H. Hameed, „Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption,” 16 07 2007. [Online]. Available: http://ac.els-cdn.com/kuleuven.ezproxy.kuleuven.be/S0304389407013003/1-s2.0-S0304389407013003-main.pdf?_tid=830a4d42-2d91-11e6-a9d3-00000aab0f26&acdnat=1465401547_f562567e294f0206af8a27a3baea6a79. [Geopend 08 06 2016].
- [52] S. M. U. S. X. C. N. B. Yong Sik Ok, „Mechanisms for the adsorption of organic pollutants,” in *Biochar Production, Characterization, and applications*, 6000 Broken sound parkway NW, Suite 300, Taylor & Francis Group, LLC, 2016, pp. 158-159.
- [53] Desotec, „www.desotec.com,” Desotec, [Online]. Available:

- <http://www.desotec.com/nl/carbonology-nl/actieve-kool-carbonology-nl/actieve-kool-porien/3673/>. [Geopend 09 06 2016].
- [54] IKSR, „<http://www.iksr.org>,” [Online]. Available: <http://www.iksr.org/nl/themas/vervuiling/microverontreinigen/index.html>. [Geopend 18 03 2016].
- [55] STOWA, „<http://www.kwrwater.nl>,” 2013. [Online]. Available: http://www.kwrwater.nl/uploadedFiles/Website_KWR/Nieuws/2013/Humane_geneesmiddelen_april13_KWR_STOWA.pdf. [Geopend 20 03 2016].
- [56] lenntech, „<http://www.lenntech.nl>,” Lenntech, [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/water-verontreinigen.htm>. [Geopend 21 03 2016].
- [57] Emis, „<http://emis.vito.be/nl>,” 02 2010. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/nl/techniekfiche/anaerobe-biologische-afvalwaterzuivering>. [Geopend 2016 03 28].
- [58] Emis, „<http://emis.vito.be/nl>,” Emis, [Online]. Available: <http://emis.vito.be/nl/techniekfiche/actief-slib-systemen>. [Geopend 2016 03 28].
- [59] emis, „emis.vito.be,” [Online]. Available: <http://emis.vito.be/nl/techniekfiche/chemische-oxidatie>. [Geopend 03 04 2016].
- [60] trojantechnologies, „www.trojantechnologies.com,” trojantechnologies, [Online]. Available: <http://www.trojantechnologies.com/technologies/>. [Geopend 03 04 2016].
- [61] emis, „emis.vito.be,” [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/actief-kool-adsorptie>. [Geopend 04 04 2016].
- [62] kuleuven, 03 04 2016. [Online]. Available: Bronnen : <https://iiw.kuleuven.be/onderzoek/lab4U>.
- [63] IKRS, „www.iksr.org,” [Online]. Available: <http://www.iksr.org/nl>. [Geopend 03 04 2016].
- [64] IKSR, „<http://www.iksr.org/nl>,” [Online]. Available: <http://www.iksr.org/nl/themas/vervuiling/microverontreinigen/oestrogenen/index.html>. [Geopend 15 04 2016].
- [65] IKSR. Internationale commissie ter bescherming van de Rijn, „<http://www.iksr.org/nl>,” [Online]. Available: <http://www.iksr.org/nl/themas/vervuiling/microverontreinigen/oestrogenen/index.html>. [Geopend 15 04 2016].

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:

Onderzoek naar het potentieel van biochar als adsorbens voor de verwijdering van organische polluenten bij end-of-pipe waterzuivering

Richting: **master in de industriële wetenschappen: chemie**

Jaar: **2016**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Segers, Rick

Datum: **13/06/2016**