

2015•2016
FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN
*master in de industriële wetenschappen: nucleaire
technologie*

Masterproef

Invloed van coagulatie op de eigenschappen van een lab-scale actieve kool

Promotor :
Prof. dr. Sonja SCHREURS

Promotor :
Prof. Dr. JAN YPERMAN
Prof. dr. ROBERT CARLEER
Prof. dr. SARA VANDERHEYDEN

Lien Riepen

*Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: nucleaire technologie*

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven

2015•2016

Faculteit Industriële

ingenieurswetenschappen

*master in de industriële wetenschappen: nucleaire
technologie*

Masterproef

Invloed van coagulatie op de eigenschappen van een
lab-scale actieve kool

Promotor :
Prof. dr. Sonja SCHREURS

Promotor :
Prof. Dr. JAN YPERMAN
Prof. dr. ROBERT CARLEER
Prof. dr. SARA VANDERHEYDEN

Lien Riepen

*Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: nucleaire technologie*

WOORD VOORAF

Bijna het hele schooljaar en enkele weken tijdens de zomermaanden heb ik gewerkt aan deze masterproef. Ondanks de lange dagen en late nachten, en de vermoeiende dagen op chiro(-kamp) heb ik mijn best gedaan om het tot een goed einde te brengen. Deze masterproef zou dan ook niet geweest zijn wat het nu is, zonder de nodige bloed, zweet en tranen maar uiteraard ook niet zonder de nodige steun van iedereen rondom mij heen. Daarom wil ik in dit voorwoord de tijd nemen om iedereen hiervoor te bedanken.

Hierbij wil ik allereerst alle mensen, familie en vrienden bedanken die iedere keer opnieuw weer hun interesse toonden en gevraagd hebben hoe het met mijn masterproef gaat. Ook de nachtelijke berichtjes apprecieer ik enorm. Regelmatig kreeg ik de vraag "leg eens uit, wat is actieve kool en wat doet het?". De stomverbaasde en vragende blikken die ik telkens opnieuw kreeg waren zeker de moeite waard om het uit te leggen.

Ook wil ik graag alle promotoren bedanken. Heel erg bedankt aan mijn interne promotor dr. Sonja Schreurs en externe promotoren prof. dr. Jan Yperman en prof. dr. Robert Carleer. Jullie stonden klaar telkens wanneer ik vragen had. Ook de tijd die jullie gestoken hebben in het verbeteren van mijn masterproef en het geven van de nodige tips apprecieer ik. Het heeft mij enorm geholpen bij het schrijven van mijn thesis. Mijn schrijfstijl is er alleen maar op vooruit gegaan. Ook heel erg bedankt aan mijn promotor, drs. Ing. Sara Vanderheyden. Iedere keer opnieuw wanneer ik in het labo stond, was zij aanwezig voor de nodige begeleiding en het beantwoorden van mijn vragen. Mijn redder in nood bij kleine ongelukjes en het vele verbeteren van mijn masterproef.

Als laatste wil ik ook mijn ouders danken, die mij gedurende mijn gehele schooltijd gesteund en aangemoedigd hebben. Zeker dit laatste jaar, wanneer ik de moed weer even kwijt was. Ze wisten iedere keer weer de goede woorden te vinden om mij terug aan gang te stampen.

Tot slot wil ik iedereen bedanken die de tijd wilt nemen voor het lezen van mijn masterproef, en jullie veel plezier wensen bij het lezen. Hopelijk leren jullie evenveel bij als ik geleerd heb bij het maken ervan.

Lien Riepen, augustus 2016

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Inhoudsopgave	3
Figurenlijst	7
Tabellenlijst	9
Lijst van symbolen en afkortingen	11
Abstract	13
Abstract in English	15
1 Inleiding	17
1.1 Situering	17
1.2 Probleemstelling.....	19
1.3 Doelstelling	20
2 Literatuurstudie	21
2.1 Draf	21
2.1.1 Productie van draf in het bierbrouwproces	21
2.1.2 Mogelijke toepassingen van draf	23
2.2 Pyrolyse	24
2.2.1 Pyrolyseproces	24
2.2.2 Reactieproducten	26
2.3 Activatie.....	29
2.4 Actieve kool	30
2.4.1 Fysische eigenschappen van actieve kool	30
2.4.2 Chemische eigenschappen van actieve kool	34
2.4.3 Granulometrie van actieve kool	36
2.5 Adsorptie op actieve kool.....	37
2.5.1 Isotherm model: Langmuir	38
2.5.2 Isotherm model: Freundlich	39
2.5.3 Kinetische modellen	39
2.6 Doelpolluenten.....	40
2.6.1 Fenol	40
2.6.2 Cadmium	41
2.6.3 Kobalt	42
3 Materialen en methoden	43
3.1 Staalvoorbereiding	43
3.2 Productie van actieve kool pellets.....	43

3.2.1	Pyrolyse	45
3.2.2	Pelletizatie van biochar met bindmiddelen.....	46
3.2.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	48
3.2.4	Activatie van de pellets	50
3.2.5	Actieve kool ter vergelijking	51
3.3	Adsorptiegedrag van actieve kool	52
3.3.1	pH electrode	53
3.3.2	Fenol-, cadmium- en kobaltadsorptie: tweepuntstest.....	54
3.3.3	Adsorptie-isothermen	56
3.3.4	Kinetiek.....	58
3.3.5	UV-VIS spectrometrie	62
3.3.6	ICP-OES	63
4	Resultaten en discussie	65
4.1	Productie van actieve kool pellets.....	65
4.1.1	Bindmiddelen	65
4.1.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	69
4.1.3	Vergelijken granulometrie van actieve kool.....	71
4.2	Bepaling van adsorptiegedrag.....	73
4.2.1	Adsorptiepunttesten	73
4.2.2	Adsorptie-isothermen	79
4.2.3	Kinetische studie van fenoladsorptie op actieve kool pellets	84
5	Conclusie	91
6	Toekomstvisie.....	93
7	Bibliografie	95
Appendix A: Productinformatie.....		99
A.1	Filtrisorb 400	99
A.2	Norit GAC 1240	101
Appendix B: Tweepuntstesten		103
B.1	Fenoladsorptie	103
B.2	Cadmiumadsorptie.....	104
B.3	Kobaltadsorptie	105
Appendix C: Adsorptie-isothermen		106
C.1	PAC06	106
C.2	P15.....	107
C.3	P30.....	108
C.4	P45.....	109

Appendix D: Kinetica studie	110
D.1 Ijckurve P15 en P30.....	110
D.2 Ijckurve opstelling 1	111
D.3 Ijckurve opstelling 2	112
D.4 Ijckurve opstelling 3	113
D.5 Ijckurve opstelling 4	114

FIGURENLIJST

Figuur 1: Bierbrouwproces	22
Figuur 2: Reactieschema van pyrolyse en activatie	25
Figuur 3: Invloed van de temperatuur op de afbraak van cellulose, hemicellulose en lignine [15]	25
Figuur 4: Mogelijke toepassingen bio-olie afkomstig van pyrolyse [10]	28
Figuur 5: Driedimensionale structuur van (a) grafiet en (b) actieve kool [24]	31
Figuur 6: Structuur van actieve kool: (a) grafitiserende actieve kool en (b) niet-grafitiserende actieve kool [24]	31
Figuur 7: Illustratie van de gekromde koolstoffragmenten, die zowel pentagonale en heptagonale als hexagonale koolstofringen bevat [29]	32
Figuur 8: Poreuze structuur in actieve kool [28]	33
Figuur 9: Belangrijkste functionele groepen aanwezig op actieve kool [28]	35
Figuur 10: Toename in hydrofiel karakter als gevolg van de aanwezigheid van zuurstofbevattende functionele groepen [28]	35
Figuur 11: Vijf meest voorkomende adsorptie-isothermen bij koolstofmaterialen [37]	38
Figuur 12: Flowchart van de voorbehandeling van draf	43
Figuur 13: Flowchart van het productieproces van actieve kool	44
Figuur 14: Opstelling ijkproef van N ₂ -stroom	45
Figuur 15: Opstelling pyrolyse reactor	46
Figuur 16: Pers met vier mallen	47
Figuur 17: Schematische weergave van de oven.	49
Figuur 18: Schematische opstelling van de kleine pyrolyse reactor [40]	50
Figuur 19: Flowchart onderzoek naar adsorptiegedrag van actieve kool	52
Figuur 20: Relatieve concentratie van fenol en fenolaat in functie van de pH	54
Figuur 21: Gelabelde glazen potjes met actieve kool pellets gedurende 45 minuten geactiveerd	55
Figuur 22: Gelabelde glazen potjes in de schudbak	56
Figuur 23: Scherm voor het instellen van de uit te voeren niet-lineaire regressie	57
Figuur 24: Parameter bounds voor pr ₁ en pr ₂	58
Figuur 25: Schematische opstelling continu UV-VIS meting	61
Figuur 26: Schematische weergave van transmissie	62
Figuur 27: Schematische voorstelling ICP-OES	63
Figuur 28: TGA-resultaat van 1:3 bio-olie actieve kool pellets	69
Figuur 29: Adsorptiecapaciteit van actieve kool voor fenol	74
Figuur 30: Percentage verwijdering fenol van actieve kool	76
Figuur 31: Adsorptiecapaciteit cadmium van actieve kool	77
Figuur 32: Adsorptiecapaciteit kobalt van actieve kool	77
Figuur 33: Percentage verwijdering cadmium van actieve kool	78
Figuur 34: Percentage verwijdering kobalt van actieve kool	78
Figuur 35: Langmuir isotherm van PAC06	80
Figuur 36: Freundlich isotherm van PAC06	81
Figuur 37: Adsorptie-isothermen van P15 – links Langmuir isotherm en rechts Freundlich isotherm	83
Figuur 38: Kalibratiecurve fenol voor actieve kool pellets P15 en P30	84
Figuur 39: Experimentele data van de fenoladsorptieproeven van actieve kool	86
Figuur 40: Pseudo eerste orde kinetica van actieve kool bij 25°C.	87
Figuur 41: Pseudo tweede orde kinetica van actieve kool bij 25 °C.	87
Figuur 42: Granulometrie van de verschillende soorten gescreende actieve kool	88

Figuur 43: Invloed temperatuur op tweede orde kinetiek P45.....	89
Figuur 44: Invloed temperatuur op tweede orde kinetiek PAC06	89
Figuur 45: Invloed temperatuur op tweede orde kinetiek AC06	89

TABELLENLIJST

Tabel 1: Fysische eigenschappen en karakteristieken van bio-olie [10]	27
Tabel 2: Eigenschappen van fenol [42, 43].....	40
Tabel 3: Eigenschappen van metallisch cadmium [45, 46]	41
Tabel 4: Eigenschappen van cadmiumnitraattetrahydraat [48]	41
Tabel 5: Eigenschappen van kobalt [49].....	42
Tabel 6: Eigenschappen van kobaltnitraathexahydraat [50]	42
Tabel 7: Overzicht van de ingestelde activatieparameters per activatie	51
Tabel 8: Overzicht naamcode van geproduceerde actieve kool	53
Tabel 9: Voorbeeld van de op te stellen tabel	57
Tabel 10: Theoretische en experimentele concentraties kalibratiereksen deel 1	59
Tabel 11: Theoretische en experimentele concentraties kalibratiereksen deel 2	60
Tabel 12: Fysische eigenschappen van pellets met droog bindmiddel, geperst onder verschillende drukken.....	65
Tabel 13: Fysische eigenschappen van pellets met vloeibaar bindmiddel	67
Tabel 14: Fysische eigenschappen van pellets na persing in het tweede deel van het experiment	68
Tabel 15: Vergelijkende tabel granulometrie van actieve kool.....	72
Tabel 16: Parameters Langmuir isotherm van PAC06.....	80
Tabel 17: Parameters Freundlich isotherm van PAC06.....	81
Tabel 18: Parameters adsorptie-isothermen van actieve kool pellets.....	83
Tabel 19: Uitgemiddelde waarden van absorptie per concentratie van kalibratiereeks.....	84
Tabel 20: Afgewogen massa's actieve kool per experiment.	85
Tabel 21: Parameters pseudo eerste orde kinetica studie.....	87
Tabel 22: Parameters pseudo tweede orde kinetica studie.....	87
Tabel 23: Invloed van temperatuur op kinetiek van actieve kool - parameters pseudo tweede orde. 90	

LIJST VAN SYMBOLEN EN AFKORTINGEN

%	Percentage
A	Absorbantie/ Absorptie
AC	Activated Carbon/ Actieve kool
BSG	Brewer's Spent Grain
C	Concentratie
C_{ads}	Concentratie geadsorbeerd
C_e	Eindconcentratie
C_{ew}	Evenwichtsconcentratie
C_o	Beginconcentratie
C_s	Geadsorbeerde hoeveelheid molecuul per eenheid adsorbens
C_{max}	Maximale adsorptiecapaciteit
cSt	centistokes
d	BET constant
EA	Elementanalyse
FS	Filtrisorb F400
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GAC	Granular Activated Carbon/ Granulaire actieve kool
HHV	Higher Heating Value
I	Intensiteit uitgaande straling
I_o	Intensiteit invallende straling
ICP-OES	Inductief Gekoppeld Plasma – Optische Emissie Spectroscopie
k_1	Pseudo eerste orde constante
K_f	Freundlich constante
K_l	Langmuir constante
k_t	Pseudo tweede orde constante
LHV	Lower Heating Value
m_{AC}	Massa actieve kool
m_{na}	massa van mengsel bindmiddel:biochar voor persen van een pellet
m_{pellet}	massa van de geperste pellet

m_{voor}	massa van mengsel bindmiddel:biochar na persen van een pellet
MS	Massaspectroscopie
pH	Negatief logaritme van de aanwezige hoeveelheid H_3O^+
p	Druk bij evenwicht van het adsorbaat
p_s	Verzadigde dampdruk van het adsorbaat
PAC	Powdery Activated Carbon/ Poederige actieve kool
PZC	Point of Zero Charge
q	Hoeveelheid monolayer geadsorbeerde gas
q_e	Adsorptiecapaciteit bij evenwicht
q_m	Hoeveelheid geadsorbeerde gas
q_{max}	Maximale adsorptiecapaciteit
q_t	Adsorptiecapaciteit op tijdstip t
R^2	Correlatiecoëfficiënt
T	Transmissie
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
dTG	Afgeleide van het thermogravimetrie
UF	Ureumformaldehyde
UV-VIS	Ultraviolet-Zichtbaar
VOC	Vluchtige Organische Componenten
ΔH	Enthalpieverandering
Θ	Oppervlaktebedekkingsgraad

ABSTRACT

Een nuttige toepassing is gezocht voor draf, een afvalstroom afkomstig uit de bierbrouwindustrie. Zo kan draf met behulp van pyrolyse en activatie verwerkt worden tot actieve kool (AC). AC is een poreuze, inerte koolstof met een groot specifiek oppervlak met goede adsorptie eigenschappen en kan als adsorbens dienen.

Het eerste experiment screent elf potentiële bindmiddelen waarbij ook de perscondities en ideale verhouding bindmiddel:biochar is onderzocht. Dit levert een aantal soorten AC op, zowel een granulaire (geactiveerd gedurende 15 minuten) als drie verschillende pellets (geactiveerd gedurende respectievelijk 15, 30 en 45 minuten). Hierna zijn adsorptietesten op fenol, Co en Cd uitgevoerd om de kwaliteit van de soorten AC te bepalen en hun adsorptie-isothermen. Een laatste test is uitgevoerd om de kinetica van de geproduceerde soorten AC te bepalen, en deze onderling te vergelijken. De resultaten zijn vergeleken met commerciële AC, en met PAC06 en AC06.

Uit onderzoek blijkt dat bio-olie het meest ideale bindmiddel is voor het produceren van AC pellets uit draf. Een verhouding 1:3 geperst gedurende 30 seconden onder een druk van 1,5 ton geeft de meest vormvaste AC pellets. Adsorptieproeven wijzen uit dat de geproduceerde AC pellets (P15, P30, P45) geactiveerd gedurende respectievelijk 15, 30 en 45 minuten slechter presteren dan commerciële AC en PAC06 en AC06. Het pelletiseren en de aanwezigheid van bindmiddel is mogelijk, maar verslechtert de intrinsieke kwaliteit van AC waardoor adsorptiesnelheid en -capaciteit daalt.

ABSTRACT IN ENGLISH

A value-added application is searched for Brewer's Spent Grain (BSG), a waste stream coming from the brewing industry. BSG can be pyrolysed and activated in order to produce active carbon (AC). AC is a porous, inert carbon containing a large specific surface area with good adsorption properties and can serve as an adsorbent.

The first experiment screens eleven potential binders whereby also the press conditions and the ideal ratio binder:biochar will be pointed out. This brings four kinds of AC, one granular AC (activated 15 minutes) and three pelletized AC's (activated respectively 15, 30 and 45 minutes). After, aqueous adsorption studies of both organic and inorganic species are carried out to determine the quality of the produced AC's and their adsorption isotherms. A last experiment is carried out to determine the adsorption kinetics of the produced AC's. The results are compared with two commercial AC's, and with PAC06 and AC06.

Research shows that bio-oil is the most ideal binder to produce pelletized AC from BSG. A ratio binder:biochar of 1:3 pressed for 30 seconds under a pressure of 1,5 ton results in the best pelletized AC. Aqueous adsorption studies prove that the quality of the produced pelletized AC's (P15, P30, P45) is lower than the commercial AC and the PAC06 and AC06 as their adsorption capacity and rate of adsorption is lower. Coagulation and the presence of binder in the pelletized AC is possible, but but deteriorates the intrinsic quality of AC causing the adsorption capacity and adsorption rate to lower.

1 INLEIDING

1.1 SITUERING

Tegenwoordig leven we alsmear meer in een consumptiemaatschappij. De wereldbevolking blijft toenemen met als gevolg dat de vraag naar voeding, materialen, diensten... ook toeneemt. Hierdoor dreigt er in de toekomst een grondstoffentekort en een afvaloverschot te ontstaan. Het is dus van belang dat er gezocht wordt naar oplossingen om deze grondstoffentekorten en afvaloverschotten tegen te gaan. Vaak wordt afval gecomposteerd, verwerkt, gestort... Maar het kan ook gebruikt worden voor nuttige toepassingen. Een voorbeeld van een afvalstroom is draf afkomstig uit de bierbrouwindustrie [1].

Draf is een proteïne- en dieetvezelrijk product dat voornamelijk wordt verwerkt in veevoeder [1]. Het aanbod aan draf is echter zodanig groot dat er naar andere nuttige toepassingen gezocht moet worden. Een mogelijkheid is het opwaarderen van draf als afvalstroom door het te pyrolyseren ter vorming van biochar, bio-olie en biogas die ieder op hun beurt talrijke toepassingen kunnen hebben. Activatie van biochar is een veelbelovende methode ter vorming van waardevolle actieve kool. Actieve kool wordt veel gebruikt op industriële schaal voor het verwijderen van verontreinigingen uit afvalwater en drinkwater, alsook de zuivering en scheiding van gassen.

De eigenschappen van de actieve kool dienen echter geoptimaliseerd te worden om deze geschikt te maken voor toepassingen in de industrie. Zijn poederige structuur beperkt zijn toepasbaarheid in de industrie en kan grote drukval veroorzaken in reactoren [2]. Ook maakt deze poederige vorm de actieve kool moeilijk scheidbaar van bijvoorbeeld waterige oplossingen of waterstromen. Het pelletiseren van de biochar met behulp van bindmiddelen is een mogelijke oplossing.

In hoofdstuk 2 werd via literatuurstudie de benodigde achtergrondinformatie en kennis verkregen die nodig is bij het uitvoeren van het gehele productieproces van actieve kool. Hierbij zijn de verschillende pyrolyse- en activatieprocessen kort uitgelegd. Vervolgens worden zowel de fysische als chemische eigenschappen van actieve kool besproken en de granulometrie. Als laatste worden de verschillende adsorptieverschijnselen en doelpolluenten kort uitgelegd.

In hoofdstuk 3 werden de gebruikte materialen en de toegepaste methoden uitgelegd. Een eerste deel bestaat uit de staalvoorbereiding van de biomassa. Een tweede deel omvat het produceren van de actieve kool pellets. Hierbij worden een reeks experimenten uitgevoerd waarbij verschillende bindmiddelen en perscondities zijn gescreend. Dit leverde een aantal soorten actieve kool pellets. De gebruikte bindmiddelen en toegepaste perscondities van de meest vormvaste actieve kool pellet worden gebruikt in verdere experimenten. Een derde deel omvat het verkrijgen van informatie over het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool pellets aan de hand van verschillende analysetechnieken. De effectiviteit van deze pellets voor adsorptie van zowel organische (fenol) als anorganische (Co en Cd) moleculen werden getest en vergeleken met twee commerciële AC's en twee AC's geproduceerd in eerder onderzoek uitgevoerd door dr. Ing. Kenny Vanreppelen en drs. Ing. Sara Vanderheyden (PAC06 en AC06).

In hoofdstuk 4 worden de resultaten weergegeven en besproken. De resultaten worden weergegeven in vergelijkende tabellen of als grafieken uitgezet in figuren. Hierbij wordt in het eerste deel de

verschillende mogelijke bindmiddelen ten opzichte van vergeleken, twee verschillende activatieprogramma's gescreend en de granulometrie van de geproduceerde actieve kool pellets vergeleken met de commerciële AC's en PAC06 en AC06. In het tweede deel wordt het adsorptiegedrag van de verschillende geproduceerde actieve kool pellets onderling vergeleken, en vervolgens met de twee commerciële AC's en PAC06 en AC06. Bij het vergelijken van het adsorptiegedrag wordt er gekeken naar de adsorptiecapaciteit (q_e , q_t en q_{max}) en naar de adsorptiesnelheid. Ook de invloed van de temperatuur op het adsorptiegedrag van actieve kool wordt besproken.

In hoofdstuk 5 en 6 worden respectievelijk een conclusie en een toekomstvisie geformuleerd. In de conclusie worden de resultaten van ieder experiment kort samengevat waarna een algemene conclusie van het hele onderzoek wordt geformuleerd. In de toekomstvisie wordt aangehaald wat er tijdens de experimenten fout is gelopen of beter had gekund, en hoe dit naar de toekomst toe vermeden kan worden of beter aangepakt kan worden. Ook wordt aangehaald wat naar de toekomst toe nog mogelijk onderzocht kan worden omtrent het onderzoek naar de invloed van coagulatie op de eigenschappen van een lab-scale actieve kool.

1.2 PROBLEEMSTELLING

Er wordt een nuttige toepassing voor draf gezocht. Draf kan voor andere doeleinden dan veevoeder gebruikt worden. Zo kan draf met behulp van pyrolyse en activatie verwerkt worden tot actieve kool. Gedurende het pyrolyseproces worden de aanwezige organische componenten in de draf gekraakt in afwezigheid van zuurstof. Als er zuurstof aanwezig zou zijn, is er sprake van verbranding, wat hier niet gewenst is. Omdat draf een bijstroom is uit de bierbrouwindustrie focust deze masterproef dus op valorisatie van een organische afvalstroom. Actieve kool is een poreuze, inerte koolstofstructuur met een groot specifiek oppervlak dat als adsorbent kan dienen voor de zuivering van water, lucht en bodem van bijvoorbeeld zware metalen, smaakstoffen, kleurstoffen, halogeenvverbindingen... Actieve kool is een product van grote waarde voor de industrie. Na verzadiging met een pollutant kan de actieve kool vervangen of geregenereerd worden.

De productie van actieve kool uit draf heeft als nadeel dat de bekomen biochar, verkregen door de pyrolyse van draf, te fijn van granulometrie is. Hierdoor wordt zijn toepasbaarheid in de industrie beperkt omdat dit mogelijk voor een grote drukval zorgt in reactoren. Een bijkomend nadeel is dat de fijne granulometrie de actieve kool moeilijk scheidbaar maakt bij toepassingen in vloeistoffen. Het is dus van belang dat de biochar ofwel gecoaguleerd wordt zodat de actieve kool in deeltjesgrootte toeneemt en niet zal wervelen en daardoor voor problemen zorgen, ofwel vermalen wordt zodat hij als een poeder kan worden toegepast.

1.3 DOELSTELLING

Concreet omvat de hoofddoelstelling van deze masterproef het onderzoek naar de beste granulometrische verdeling van waardevolle actieve kool uit draf. Deze opgave vergt veel praktisch onderzoek aangezien verschillende mogelijke bindmiddelen en verwerkingsmethoden getest dienen te worden. Ook naar de ideale verhouding tussen actieve kool en bindmiddel en persinstellingen (druk, dikte, duur) wordt onderzoek verricht.

Het eerste doel is het beantwoorden van de vragen: “Welke stof of stoffen dienen het beste als bindmiddel?” en “Welke pellet is het stevigst?”. Het bindmiddel moet aan enkele voorwaarden voldoen. Zo mag het bindmiddel bijvoorbeeld niet te plakkerig zijn: dit kan er namelijk voor zorgen dat de pellet vast blijft plakken in de mal tijdens het persen. Ook mag het bindmiddel tijdens activatie of gebruik niet volledig degraderen of ontbinden met als gevolg dat geen vormvaste pellet gevormd wordt die uit elkaar valt tot poeder door het verlies van de adhesieve eigenschappen. De stevigheid van de pellet hangt af van de gebruikte perscondities (verhouding bindmiddel:biochar, massa van de pellet, gekozen druk, ...) die op basis van onderzoek getest worden. In totaal worden er zes droge en drie vloeibare stoffen als mogelijk bindmiddel getest.

Het tweede doel is het beantwoorden van de vraag: “Hoe is het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool?”. Deze vraag wordt op verschillende manieren beantwoord. Via thermogravimetrische analyse van bindmiddel en actieve kool pellets worden de activatieparameters bepaald die leiden tot de meest optimale actieve kool pellets. Het effect van thermische degradatie is hierdoor onderzocht. Hierbij wordt rekening gehouden met eventuele vernettingseffecten die het bindmiddel kan ondergaan gedurende isotherme periodes. Om de kwaliteit van de actieve kool als adsorbent te beoordelen worden adsorptie-experimenten op de geproduceerde actieve kool uitgevoerd. Aan de hand van deze adsorptie-experimenten wordt het adsorptiegedrag van actieve kool bepaald. Ook de adsorptiekinetica van de geproduceerde actieve kool wordt bestudeerd. De adsorptiekinetica van actieve kool toont aan in welke mate en met welke snelheid de actieve kool bepaalde moleculen of polluenten adsorbeert, wanneer evenwicht bereikt wordt en hoeveel van een molecule of polluent er geadsorbeerd wordt. De bekomen resultaten worden vergeleken met deze van commerciële actieve kool.

Het behalen van deze doelstellingen gebeurt in samenwerking met de onderzoeksgroepen ‘Toegepaste en Analytische Chemie’ (TANC) en het ‘Nucleair Technologisch Centrum’ (NuTeC) in het ‘Centrum voor Milieukunde’ (CMK) van de Universiteit Hasselt [3]. Tijdens het onderzoek wordt er kritisch gereflecteerd over de mogelijke toepasbaarheid van de geproduceerde actieve kool in de industrie.

2 LITERATUURSTUDIE

Dit hoofdstuk behandelt over de kennis verworven door raadplegen van de literatuur. Als eerste wordt behandeld wat draf is, hoe dit geproduceerd wordt en de mogelijke toepassingen ervan (**2.1**). Hierna wordt een uitgebreide toelichting gegeven over het pyrolyse- en activatieproces, en hoe dit kan worden toegepast op draf ter vorming van actieve kool (**2.2** en **2.3**).

Actieve kool verschilt onderling in fysische en chemische eigenschappen. Deze eigenschappen worden besproken in het onderdeel over actieve kool (**2.4**). Het gebruik van bindmiddelen voor de granulometrische distributie is een belangrijke parameter voor de toepassingen waarin de actieve kool wordt gebruikt. Ook dit wordt besproken in het onderdeel over actieve kool.

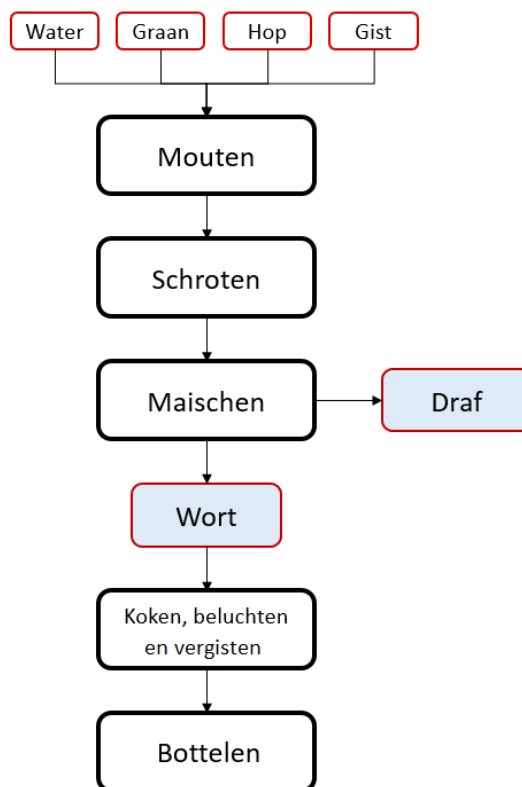
Na de productie van actieve kool is het belangrijk dat het adsorptiegedrag bestudeerd wordt. Hiervoor dient de nodige kennis verworven te worden om de verschillende adsorptie-isothermen en kinetische modellen te begrijpen en actief toe te passen. Dit wordt besproken in **2.5**. De doelpolluenten gebruikt binnen deze masterproef voor de studie van het adsorptiegedrag van actieve kool worden besproken in het laatste onderdeel binnen de literatuurstudie (**2.6**).

2.1 DRAF

Draf, ook wel Brewer's Spent Grain (BSG) of spent grain genoemd, is het meest voorkomende bijproduct geproduceerd in het bierbrouwproces, met een aandeel van ongeveer 85 % van de totale hoeveelheid bijproducten [4, 5]. Draf wordt verkregen tijdens productieproces van wort en bestaat voornamelijk uit de kaf- en eiwitdelen van de brouwergerst waar alle koolhydraten zijn uitgehaald. Dit proces wordt besproken in **2.1.1** en de mogelijke toepassingen van draf in **2.1.2**.

2.1.1 Productie van draf in het bierbrouwproces

Bierbrouwen is gedefinieerd als het maken van bier door infusie, koken en fermentatie [6]. Voor het brouwen van bier zijn er minimaal vier grondstoffen nodig: water, graan, hop en gist. Het bierbrouwproces bestaat uit verschillende stappen zoals mouten, schroten, maischen... en elke stap draagt bij aan de unieke eigenschappen van het bier [7]. **Figuur 1** geeft een schematisch overzicht van alle stappen die doorlopen worden.



Figuur 1: Bierbrouwproces

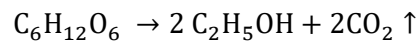
Een belangrijk proces bij het bierbrouwen is mouten. Dit proces kan onderverdeeld worden in drie verschillende stappen: weken, kiemen en eesten [8]. De gerst gekozen voor een bepaald type bier wordt ontdaan van verontreinigingen en gezeefd. Hierna wordt de gezeefde gerst geweekt en belucht bij 12 – 15 °C, met als gevolg dat het kan kiemen. Dit is de eerste stap binnen het moutproces [7]. Tijdens de tweede stap, het kiemen, komen enzymen vrij. Deze enzymen hebben twee functies. De eerste functie is het omzetten van niet vergistbare zetmeel in moutsuiker dat wel vergistbaar is tot alcohol en koolzuurgas. De tweede functie is het oplosbaar maken van de onoplosbare eiwitten in de gerstekorrel [6, 8].

Na het mouten volgt het maischen. Maischen is het proces waarbij geschrootte¹ mout gedurende een periode gemengd wordt met warm water. De enzymen activeren bij deze temperaturen en breken het zetmeel en proteïnen in het mout af tot enkelvoudige suikers. Hierbij ontstaat wort, een suikerrijke waterige oplossing gevormd als tussenproduct. Eenmaal dit proces doorlopen is, wordt de wort gescheiden van alle vaste deeltjes aanwezig in het tussenproduct [6]. Wort is een zoete vloeistof die verder gebruikt wordt voor het produceren van bier. De vaste deeltjes die afgescheiden wordt van het wort is **draf**. De massa draf wordt na scheiding afgespoeld met spoelwater dat is opgewarmd tot 78 à 80 °C, om zo weinig mogelijk suiker achter te laten [7].

Na scheiding wordt het bekomen wort gekookt om het steriel te maken. Een aantal stolbare eiwitten slaan neer en ook de bitterstoffen en aroma's van de hop zijn toegevoegd. De kooktijd hangt af van het soort bier dat geproduceerd wordt. Zo wordt blond bier minstens 1 uur gekookt en donkere bieren tussen 1,5 en 2 uur. Na koken van het wort dient het afgekoeld en gefilterd te worden. Een laatste stap van het productieproces is het beluchten en het vergisten van het wort. Tijdens het vergistingsproces

¹ Mout schroten is het malen of pletten van mout.

is ruwweg de helft van de aanwezige suikers omgezet tot alcohol en de andere helft tot koolstofdioxide. Hierbij treedt volgende reactie op [7]:



Van zodra het brouwsel is uitgegist, wordt het jonge bier gedurende minstens 10 tot 14 dagen gekoeld bij een temperatuur van 2 tot 6 °C. Na koeling is het jonge bier klaar om te bottelen en te hergisten. Daartoe wordt het opnieuw overgebracht in een zuiver vat en wordt een kleine hoeveelheid verse gist en suiker toegevoegd. Dit mengsel wordt flink geschud en overgebracht in flessen. Na bottelen is het belangrijk dat het bier eerst nog gedurende 10 tot 14 dagen op een donkere maar warme plaats (20 tot 25 °C) bewaard wordt en daarna enkele weken rust in een kelder bij een temperatuur van 2 tot 6°C. Hierna is het bier klaar voor consumptie [7].

2.1.2 Mogelijke toepassingen van draf

Een eerste en meest voorkomende toepassing van draf is het gebruik ervan als **veevoeder**. De interesse voor draf als veevoeder is te wijten aan twee redenen: het hoge gehalte aan vezels en eiwitten en de lage prijs ervan als bijproduct. Het hoge vezelgehalte wekt ook de interesse voor het gebruik ervan in voedsel voor menselijk gebruik [9].

Een tweede toepassing van draf is het gebruik ervan als **energiebron**. Door het verbranden van draf komt er energie vrij die gebruikt wordt voor de productie van warmte of elektrische energie. Alvorens de draf te verbranden, dient het watergehalte verminderd te worden naar ongeveer 58-60%. Dit wordt bijvoorbeeld gedaan met behulp van een pers. Na vermindering van het watergehalte wordt het in een 50:50 verhouding gemengd met houtschilfers. Hierdoor ontstaat een mengsel met een watergehalte van ongeveer 30%, klaar voor verbranding. Het gebruik van draf als brandstof heeft echter wel als nadeel dat het draf een relatief hoge concentratie aan stikstof bevat, waardoor er verhoogde NO_x-uitstoot is. Een tweede mogelijkheid voor het gebruik van draf als energiebron is de productie van biogas. Een mengsel van micro-organismen verteert bio afbreekbare materialen ter vorming van biogas. Dit is een mengsel van voornamelijk methaan en koolstofdioxide. Het biogas kan verbrand worden ter vorming van energie [9].

Buiten het gebruik van draf als veevoeder en als energiebron, heeft draf nog vele andere toepassingen. Zo kan draf gebruikt worden als **adsorbent** voor vluchtige organische componenten (VOC's) met dezelfde eigenschappen als gepyrolyseerde kokosnootschillen. Draf gewassen met natriumhydroxide heeft verbeterde metaalion adsorptiekenmerken. Ook kan het gebruikt worden als goedkoop adsorbent voor het verwijderen van kleurstoffen uit afvalwater en andere waterstromen [5, 9].

Draf kan niet alleen gebruikt worden als energiebron of als adsorbent, het vindt ook toepassingen binnen duurzaam bouwen. Het lage gehalte aan assen en hoge gehalte aan vezelmateriaal (lignine, cellulose, hemicellulose) maakt draf geschikt voor het gebruik ervan in **bouwmateriaal**. Zo kan draf gebruikt worden voor het produceren van bakstenen. Hierdoor daalt het gewicht van bakstenen terwijl het thermische isolatievermogen van de bakstenen toeneemt [5].

2.2 PYROLYSE

Dit hoofdstuk beschrijft het pyrolyseproces en de samenstelling, eigenschappen en mogelijke toepassingen van de drie verkregen reactieproducten.

2.2.1 Pyrolyseproces

Pyrolyse is het proces waarbij thermische ontbinding optreedt van organische componenten aanwezig in biomassa in afwezigheid van zuurstof [10, 11]. In tegenstelling tot verbranding gaat de pyrolysereactie door in een inerte atmosfeer. De aanwezigheid van een inert gas zoals N_2 is belangrijk om het verbranden van de dampen en permanente gassen te voorkomen [11]. Door de thermische energie worden lange complexe koolstofketens van koolstof afgebroken tot relatief kleine moleculen in de vorm van condenseerbare (olie en teer) en niet condenseerbare (biogas) dampen. Er blijft een vaste fractie over: de koolstofrest of biochar. De decompositie en decompositiesnelheid van elk van de verschillende componenten aanwezig in de biomassa is afhankelijk van verschillende factoren zoals de pyrolysetemperatuur, de opwarmingssnelheid, de gebruikte biomassa, de gebruikte reactor... [10].

Afhankelijk van de gewenste eindproducten wordt een type pyrolyseproces gekozen. **Trage pyrolyse** of conventionele pyrolyse verloopt bij temperaturen tussen 300 en 800 °C, met een trage opwarmingssnelheid gewoonlijk gelegen tussen 5 à 7 °C per minuut. Trage pyrolyse wordt gebruikt in toepassingen waarbij een hoge opbrengst aan biochar gewenst is, waardoor van de bio-olie opbrengst verhoogd wordt [12].

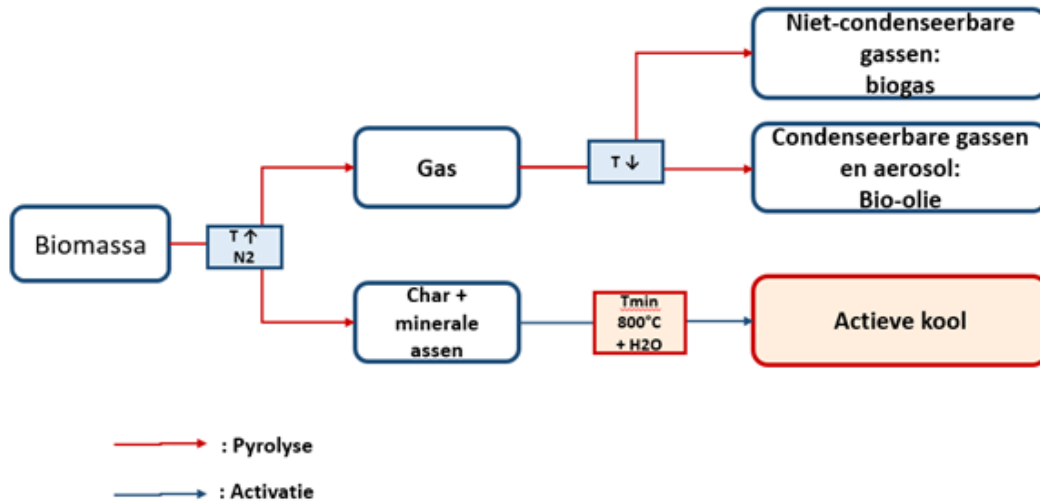
Snelle pyrolyse wordt toegepast wanneer een hoge bio-olie opbrengst verlangd wordt, en verloopt bij temperaturen tussen 450 en 650 °C met hoge opwarmingssnelheden van 300 tot 500 °C per minuut. De verblijftijd van de gassen in de gebruikte reactor is kort, namelijk minder dan 2 seconden. Gassen waar secundaire reacties kunnen optreden, worden onderdrukt om te voorkomen dat de opbrengst aan bio-olie daalt. Deze secundaire reacties zorgen er namelijk voor dat moleculen aanwezig in bio-olie verder gekraakt worden, met vorming van extra gassen. Het snel verwijderen van primaire biochar is een vereiste omdat het zich als katalysator gedraagt voor het kraken van primaire organische vluchtige verbindingen ter vorming van secundaire biochar, gas en water, wat leidt tot een lagere bio-olie opbrengst [12]. Eén van de voornaamste toepassingen van snelle pyrolyse is de mogelijkheid om pyrolyseolie te produceren uit biomassa verontreinigd met zware metalen waarbij de zware metalen in de biocharfractie achterblijven [13].

Flash pyrolyse is een proces waar op korte tijd relatief hoge temperaturen bereikt worden. De opwarmingssnelheden lopen op van 1000°C tot 10⁶ °C per minuut. Belangrijk bij het uitvoeren van flash pyrolyse is dat de deeltjesgrootte zo klein mogelijk is zodat er een goede diffusie van warmte optreedt. Op amper enkele seconden tijd bereikt de biomassa de ingestelde temperatuur. Flash pyrolyse is interessant voor een hoge opbrengst aan pyrolysegassen (niet-condenseerbare gassen) [14].

Tijdens de pyrolyse treden er onder invloed van de temperatuur verschillende reacties op. Zo breken bij hoge temperaturen moleculen aanwezig in de biomassa tot kleinere moleculen waardoor de gasfractie toeneemt en de biochar- en bio-olie rendementen afnemen. Afhankelijk van de geselecteerde pyrolysetemperatuur en de opwarmingssnelheid, kan de opbrengst van de drie producten beïnvloed worden. Bij een lage pyrolysetemperatuur en een lage opwarmingssnelheid primeert de vorming van biochar, terwijl bij een lage pyrolysetemperatuur en een hoge opwarmingssnelheid de

vorming van bio-olie primeert. Bij een hoge pyrolysetemperatuur, een lage opwarmingssnelheid en een lange verblijftijd van de gassen in de reactor primeert de vorming van gassen [10].

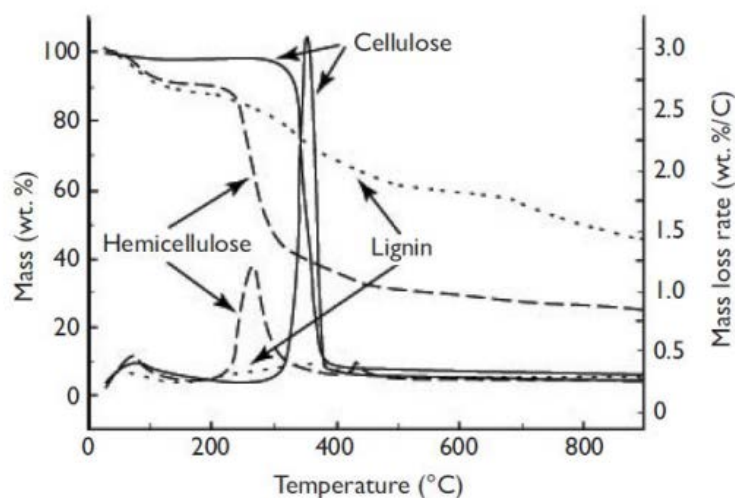
Figuur 2 geeft het reactieschema weer dat optreedt bij pyrolyse, met de hierbij verkregen producten. De activatiestap is ook weergegeven in deze figuur.



Figuur 2: Reactieschema van pyrolyse en activatie

De opbrengst van elk van deze drie producten is niet alleen afhankelijk van de temperatuur en het temperatuursprofiel van het pyrolyseproces, maar ook van de biomassa zelf [10, 12]. Lignocellulosische biomassa bestaat uit cellulose, (25-50 m%), hemicellulose (15-40 m%), lignine (10-40 m%) en extraheerbare componenten (0-15 m%) en een minerale fractie. Cellulose en hemicellulose dragen voornamelijk bij tot de productie van bio-olie, terwijl lignine bijdraagt tot een hogere biochar opbrengst [12].

Figuur 3 toont de TG/TGA curve waarbij de invloed van de temperatuur op de afbraak van cellulose, hemicellulose en lignine is onderzocht in een inerte atmosfeer. Hemicellulose degradeert eerst bij temperaturen gelegen tussen 250 en 350 °C gevolgd door cellulose met een piek bij ongeveer 375°C. Lignine heeft geen echte piek, maar een breed traject omdat de degradatie moeilijk verloopt omwille van de verhoogde thermische stabiliteit van lignine [15].



Figuur 3: Invloed van de temperatuur op de afbraak van cellulose, hemicellulose en lignine [15]

Ongeacht het gekozen pyrolyseproces zal het relatieve koolstofgehalte aanwezig in de biochar toenemen met toenemende temperatuur. Zo bekomt men bij pyrolysetemperaturen boven 500°C biochar met een koolstofgehalte hoger dan 80%, bij temperaturen tussen 400 en 500°C wordt een biochar met een koolstofgehalte variërend van 60 tot 80% verkregen en temperaturen lager dan 350°C leveren een biochar met een koolstofgehalte variërend van 15 tot 60% [16].

Ook de pH van biochar is afhankelijk van zowel de biomassa als de pyrolysetemperatuur en wordt toegeschreven aan het thermisch kraken van cellulose en hemicellulose tijdens het pyrolyseproces. Bij temperaturen tussen 300 en 600°C ontstaan er organische zuren en fenolcomponenten en worden alkalizouten gevormd die de pH van biochar doen toenemen [16].

2.2.2 Reactieproducten

Zoals eerder vermeld zijn de drie primaire producten afkomstig van pyrolyse van biomassa: biochar, condenserende gassen (bio-olie) en niet-condenserende gassen (biogas of pyrolysegassen) [10].

2.2.2.1 Biochar

Biochar wordt gedefinieerd als het vast en koolstofrijk product dat wordt geproduceerd wanneer biomassa wordt verhit in afwezigheid van zuurstof. Biochar heeft een zwarte kleur en is poederig granulair. De fysische en chemische eigenschappen van biochar verkregen door pyrolyse zijn sterk afhankelijk van de gebruikte biomassa en parameters van het pyrolyseproces [17].

Biochar bevat verscheidene nutriënten die planten nodig hebben, waardoor het in aanmerking komt als bodemverbeteraar. Het kan tegelijkertijd dienen als medium voor het vastleggen van koolstof om de uitstoot van CO₂ in de atmosfeer te beperken. De concentratie van nutriënten aanwezig in de biochar varieert en is afhankelijk van de gebruikte biomassa en de pyrolyseparameters. Zo resulteert een toename in pyrolysetemperatuur in verhoogde concentraties van nutriënten in de biochar. Door verwijderen van organische componenten bij hogere temperaturen worden de nutriënten opgeconcentreerd [12].

Ook kan biochar gebruikt worden als adsorbens voor het verwijderen van zowel organische als anorganische moleculen. Hier zijn twee mogelijkheden voor het gebruik van biochar als adsorbens. Een eerste mogelijkheid is dat de biochar zelf gebruikt wordt voor het verwijderen van geurcomponenten uit lucht of een verscheidenheid aan pollutanten uit gas- en luchtstromen. Voor het verwijderen van de vele geurcomponenten in een luchtstroom zijn er zowel zure als basische functionele groepen nodig op de geproduceerde biochar. Een tweede mogelijkheid is dat de biochar als precursor wordt gebruikt ter productie van actieve kool [15, 17].

Een derde toepassing van biochar is het gebruik ervan als energiebron in de vorm van bio-kool. Bio-kool wordt geproduceerd worden door torrefactie. Dit is een milde pyrolyse uitgevoerd tussen de 200 en 300 °C bij verhoogde druk en wordt gebruikt voor de productie van warmte en elektriciteit [17].

2.2.2.2 Bio-olie

Bio-olie is een vloeistof ontstaan door de condensatie van een deel van de gassen gevormd tijdens de pyrolyse van biomassa [10, 11]. Het is een viskeus, donkerbruin en complex mengsel van chemische functionele groepen en bestaat uit honderden verschillende verbindingen [11, 12, 17]. Ook is het zuurstofrijk en bevat in de meeste gevallen 15 tot 30 m% water [11, 12]. Tijdens de opslag van bio-olie

treden er voortdurend reacties op waardoor de chemische en fysische eigenschappen veranderen en de bio-olie viskeuzer wordt. Om de lage viscositeit van de bio-olie te behouden, moet het na productie snel worden gekoeld en vervolgens bij lage temperaturen opgeslagen worden. Ook gaan vluchtige stoffen verloren als gevolg van veroudering [18].

De fysische eigenschappen en karakteristieken van bio-olie worden beïnvloed door twee factoren: het type gebruikte biomassa en de omstandigheden waarbij de pyrolyse uitgevoerd wordt [17]. **Tabel 1** geeft enkele fysische eigenschappen en karakteristieken weer van bio-olie als primair product van pyrolyse.

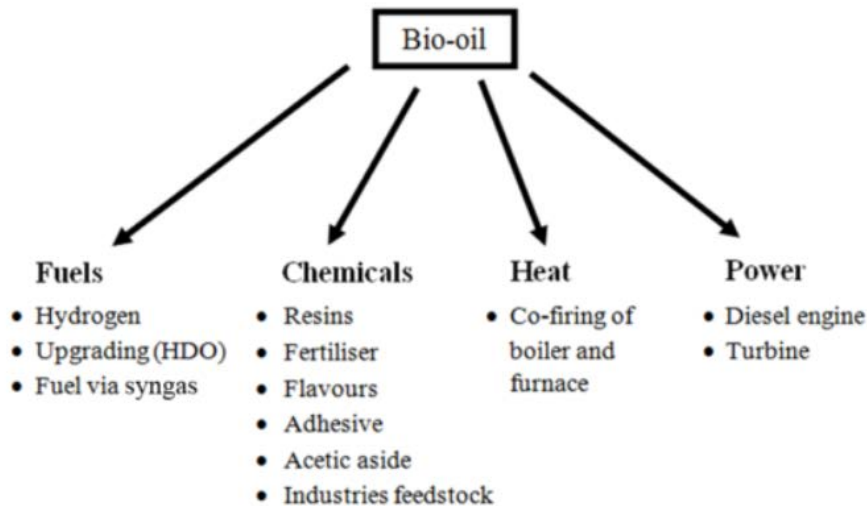
Tabel 1: Fysische eigenschappen en karakteristieken van bio-olie [10]

Eigenschappen	Olie karakteristieken	Reden
Kleur	Donker roodbruine tot donker groene kleur	Chemische samenstelling van de olie
Geur	Typische geur – een scherpe rookgeur.	Aanwezigheid laagmoleculaire aldehyden en zuren
Dichtheid	Zeer hoog in vergelijking met fossiele brandstoffen	Hoge vochtigheid en contaminatie met zware moleculen
Viscositeit	Varieert van 25 tot 100 centistokes ² (cSt)	Afhankelijk van de gebruikte biomassa en het watergehalte
Heating value	Significant lager dan fossiele brandstoffen	Bevat hoog zuurstofgehalte
Veroudering	Viscositeit neemt toe, vluchtigheid neemt af, scheiding van fasen en afzetting van stollingsresten na verloop van tijd	Complexe structuur en hoge pH-waarde
Mengbaarheid	Mengbaar met polair solvent maar totaal niet mengbaar met petroleum brandstof	Van nature polair

Bio-olie is een interessant product omdat het heel wat mogelijke toepassingen heeft die zowel economisch als ecologisch aantrekkelijk zijn (zie **Figuur 4**). De belangrijkste toepassingen van bio-olie zijn vloeibare brandstoffen, de productie van warmte en energie en ruwe chemische producten [11, 17]. De geproduceerde oliën kunnen direct gebruikt worden voor het opwekken van energie door verbranding. De verbrandingswaarde van bio-olie ligt echter lager dan die van fossiele brandstoffen [11]. Zo heeft bio-olie doorgaans een HHV³ gelegen tussen 15 en 20 MJ/kg, wat slechts 40 tot 50% is vergeleken met de conventionele stookolie HHV (42-45 MJ/kg) [12]. Door de viscositeit, de zuurtegraad en hoog zuurstofgehalte van bio-olie zijn modificaties van de ketels vereist om deze als brandstof te kunnen gebruiken. Bio-olie heeft als voordeel dat bij verbranding de uitstoot van zowel stikstofoxiden als zwavel lager is, vooral in vergelijking met fossiele brandstoffen. Ondanks de lagere uitstoot van broeikasgassen, komen er meer vaste deeltjes in de vorm van fijn stof vrij. In het algemeen wordt het gebruik van bio-olie voor het opwekken van warmte koolstofneutraal beschouwd omdat het afkomstig is uit een snel hernieuwbare bron wat leidt tot een korte koolstofcyclus [11].

² 1 cSt = 1 mm²/s. Geeft aan in welke mate het fluidum weerstand biedt tegen vervorming door schuifspanning.

³ HHV = Higher Heating Value. Heating Value komt overeen met de hoeveelheid geproduceerde warmte die vrijkomt bij volledige verbranding per kilogram brandstof.



Figuur 4: Mogelijke toepassingen bio-olie afkomstig van pyrolyse [10]

Hoewel bio-olie veel toepassingen heeft, is het niet geschikt als transportbrandstof vanwege de problematische en ongunstige eigenschappen: hoge viscositeit, corrosiviteit, lage thermische stabiliteit en lage energiedichtheid [11]. Momenteel wordt er wel onderzoek gedaan naar het opwaarderen van bio-olie tot transportbrandstof [17].

Een tweede toepassing is het extraheren van organische componenten met verhoogde economische waarde uit de bio-olie voor farmaceutica en de voedselindustrie. Na het extraheren van chemicaliën uit de bio-olie, kunnen deze gebruikt worden als ruwe brandstof, zoals eerder vermeld [11, 17]. Het extraheren en concentreren van chemicaliën op industriële schaal is moeilijk en economisch niet aantrekkelijk. Het gebruik van snelle pyrolyse voor het extraheren van bepaalde chemicaliën is dan wel weer een veelbelovende techniek, zelfs als deze chemicaliën een beperkte vluchtigheid hebben of thermisch onstabiel zijn [17].

2.2.2.3 Biogas

Biogas bestaat uit een verzameling gassen die vrijkomen bij het pyrolyseren van biomassa. Zo kan het bestaan uit koolstofdioxide, koolstofmonoxide, waterstof en/of lichte koolwaterstoffen zoals methaan, ethaan, ethyleen, en andere gassen zoals propaan, ammoniak, NO_x, SO_x en laagmoleculaire alcoholen. Koolstofdioxide en koolstofmonoxide zijn hoofdzakelijk afkomstig van de decompositie en vorming van carbonyl- (C=O) en carboxylverbindingen (COO). Lichte koolwaterstoffen, voornamelijk CH₄, worden grotendeels gevormd door de afbraak van zwak gebonden methoxygroepen (-O-CH₃) en methyleengroepen (-CH₂-) en door de secundaire afbraak van geoxygeneerde verbindingen. H₂ wordt gevormd door het secundair kraken met vorming van C=C en C-H. De LHV⁴s van de pyrolysegassen zijn afhankelijk van de samenstelling van gassen, en variëren van 10 tot 20 MJ/Nm³ [12].

Pyrolysegassen hebben verscheidene potentiële toepassingen zoals het rechtstreekse gebruik ervan voor de productie van elektriciteit of warmte [12].

⁴ LHV = Lower Heating Value

2.3 ACTIVATIE

Biochar verkregen door pyrolyseren van biomassa kan gebruikt worden als precursor voor het produceren van actieve kool. Hiertoe dient de biochar een activatieproces te ondergaan waarbij de poriënstructuur verbeterd wordt.

Activatiemethoden kunnen opgedeeld worden in twee groepen: fysische of thermische activatie en chemische activatie. Actieve kool geproduceerd door middel van fysische activatie ondergaat een twee-staps proces. Eerst wordt de biomassa gepyrolyseerd, waarna het gecarboniseerd materiaal wordt blootgesteld aan een oxiderende atmosfeer (CO₂ en/of H₂O), bij temperaturen tussen 600 en 1200 °C. Bij chemische activatie wordt de biomassa, alvorens te carboniseren, geïmpregneerd met chemicaliën, typisch een zuur, een sterke base of een zout. Enkele voorbeelden van veelgebruikte chemicaliën zijn KOH, NaOH, K₂CO₃, ZnCl₂ en H₃PO₄. Het is een één-staps proces waarbij carbonisatie en activatie gelijktijdig optreden. Soms kan chemische activatie echter ook als twee-staps proces uitgevoerd worden [19, 20].

Aangezien fysische activatie gebruik maakt van gasvormige activeringsmiddelen en er geen afvalwater geproduceerd wordt, wordt deze methode beschouwd als een milieuvriendelijke technologie. Fysische activatie verwijdert een grote hoeveelheid koolstofatomen en resulteert in een goed ontwikkelde poriënstructuur. Dit leidt echter wel tot een lagere opbrengst aan koolstof [21]. Chemische activatie heeft over het algemeen de voorkeur boven fysische activatie. Dit komt door de lagere temperaturen en de kortere tijd die nodig zijn voor activatie. Ook zorgt chemische activatie voor een grotere ontwikkeling van microporositeit [19, 22, 23].

Bij fysische activatie treedt er reactie op tussen het oxiderende gas (zuurstof, koolstofdioxide, stoom) en de koolstofatomen met massaverlies van de biochar als gevolg [20, 24]. Dit leidt tot de vorming en ontwikkeling van poriën. Tijdens deze reactie kunnen er zich twee situaties voordoen. Een eerste situatie is dat koolstofatomen binnen een beginnende porie wegreageren, met als gevolg dat de reeds geopende poriën vergroten of gesloten poriën openen. Een tweede situatie is dat koolstofatomen aan de buitenkant van het partikel wegreageren. Er worden geen nieuwe poriën gevormd en de deeltjesgrootte daalt. Tijdens activatie neemt het aantal poriën en de grootte van de poriën toe [21, 25]. In de laatste fase van activering treedt verbreding van reeds bestaande poriën op en vormen er zich grotere poriën doordat wanden tussen aanliggende poriën wegbranden. Dit laatste proces wordt *burnout* van wanden of *burn-off* genoemd. Het wegbranden van wanden tussen aanliggende poriën zorgt voor een toename in transitorische porositeit⁵ en macroporositeit met als gevolg een daling in microporositeit [24].

Door de hoge endotherme en moeilijke controleerbare reactie tussen zuurstof en de koolstofatomen bij hoge temperaturen wordt zuurstof nauwelijks gebruikt als oxiderend gas. De reacties van stoom of koolstofdioxide met de koolstofatomen verlopen endotherm en zijn dus beter controleerbaar. Zowel koolstofdioxide als stoom zijn mild oxiderend bij temperaturen tussen 800 en 950 °C. De oxiderende gassen reageren met koolstofatomen van de biochar op volgende wijze [20, 26-28]:



⁵ Wijst op de aanwezigheid van mesoporiën die dienen als overgangs- en transportporiën.

Binnen fysische activatie zijn er enige verschillen tussen de geproduceerde actieve kool, afhankelijk van het gebruikte oxiderende gas. Actieve kool geproduceerd door middel van CO₂-activatie vertoont een hogere microporositeit en een smallere verdeling van de microporiegrootte. Hierdoor is actieve kool geactiveerd door koolstofdioxide meer geschikt voor adsorptie uit de gasfase. Het gebruik van stoom zorgt voor een vergroting van de microporiën. Dit leidt tot een afname in microporositeit en een toename in mesoporiën. Kool geactiveerd door stoom is vooral van belang bij toepassingen in oplossingen [25].

De activatieduur van het activatieproces is een belangrijke parameter voor de eigenschappen van actieve kool en heeft een aanzienlijk invloed op de ontwikkeling van de poreuze structuur. De activatieduur moet lang genoeg zijn om al het aanwezige vocht en de vluchtige componenten te verwijderen zodat de vorming van poriën bevordert wordt. Activatie dient echter beperkt te worden tot op het punt dat alle vluchtige componenten zijn verwijderd. Indien langere activatietijden toegepast moeten worden, veroorzaakt dit een zodanige vergroting van de poriën dat dit ten koste gaat van de oppervlaktegrootte [23].

De activatieduur is niet alleen een belangrijke parameter voor de eigenschappen van actieve kool, maar ook van belang uit economisch oogpunt. Een kortere activatieduur is namelijk gewenst aangezien dit resulteert in een vermindering van energiegebruik [23].

2.4 ACTIEVE KOOL

Actieve kool uit biomassa wordt geproduceerd door organisch materiaal een twee-staps proces te laten ondergaan. Het organisch materiaal wordt in de eerste stap van het proces door middel van pyrolyse (paragraaf 2.2) omgezet tot biochar, bio-olie en gas. Hierna wordt de biochar door middel van een activatieproces (paragraaf 2.3) verwerkt tot actieve kool [24].

De eigenschappen en de elementaire samenstelling van actieve kool hangt af van het type feedstock (biomassa), het activerend middel en de omstandigheden van het activatieproces. Het voornaamste bestanddeel van actieve kool is koolstof (85–95%). Bovendien bestaat actieve kool nog uit andere elementen zoals waterstof, stikstof, zuurstof en zwavel. Verder bevat de actieve kool nog een anorganische asfractie. De relatieve gehalten zijn afhankelijk van de feedstock en procesparameters [24].

2.4.1 Fysische eigenschappen van actieve kool

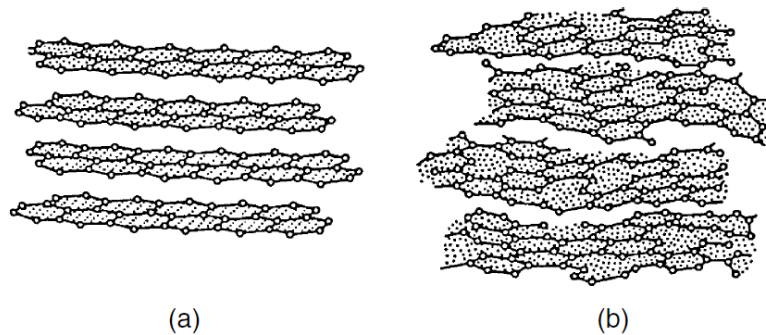
In deze paragraaf worden de fysische eigenschappen van actieve kool in het kort beschreven: de kristallijne structuur en de porositeit.

2.4.1.1 Kristallijne structuur

Tijdens de pyrolyse wordt een microkristallijne structuur verkregen die vergelijkbaar is met grafiet. Ondanks de gelijkenissen, verschilt de microkristallijne structuur in twee opschriften. Een eerste verschil is de tussenlaagruimte⁶ die bij actieve kool groter (0,34 – 0,35 nm) is dan bij grafiet (0,335 nm).

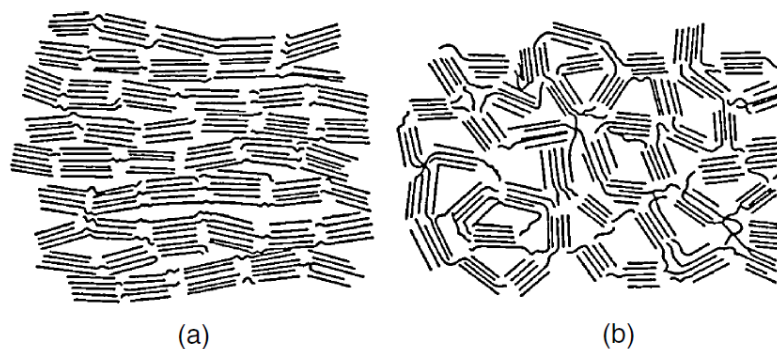
⁶ De ruimte of afstand tussen twee lagen.

Een tweede verschil is de oriëntatie van de lagen⁷ van actieve kool die minder geordend zijn [24]. **Figuur 5** toont de driedimensionale structuur van grafiet en actieve kool, waarbij de twee verschillen in structuur tussen grafiet en actieve kool duidelijk te zien zijn.



Figuur 5: Driedimensionale structuur van (a) grafiet en (b) actieve kool [24]

Op basis van de structuurkenmerken, die bepaald wordt door het vermogen om te grafiteren⁸, kan actieve kool opgedeeld worden in twee groepen. Een eerste groep is de *graphitizing AC* of de grafiterende actieve kool en een tweede groep is de *non-graphitizing AC* of de niet-grafiterende actieve kool. Tijdens het pyrolyseproces ontwikkelen de koolstoffen sterke crosslinks met omliggende kristallieten. De mate waarin dit proces van crosslinking optreedt, bepaalt tot welk van de twee groepen de actieve kool behoort. Bij grafiterende actieve kool treedt zwakke vernetting op, resulterend in een zwakke actieve kool met een minder goed ontwikkelde poriënstructuur. Bij non-graphitizing actieve kool treedt sterke crosslinking op, resulterend in een robuuste actieve kool met een goed ontwikkelde poreuze structuur [24]. **Figuur 6** toont schematisch de structuren van beide groepen actieve kool. Zowel (a) als (b) stellen één laag van de microkristallijne structuur van actieve kool voor. In (b) is er een willekeurige oriëntatie van de kristallieten wat resulteert in open ruimtes tussen de kristallieten. In (a) zijn de kristallieten mooi geordend met als gevolg dat hier geen open ruimtes gevormd worden.



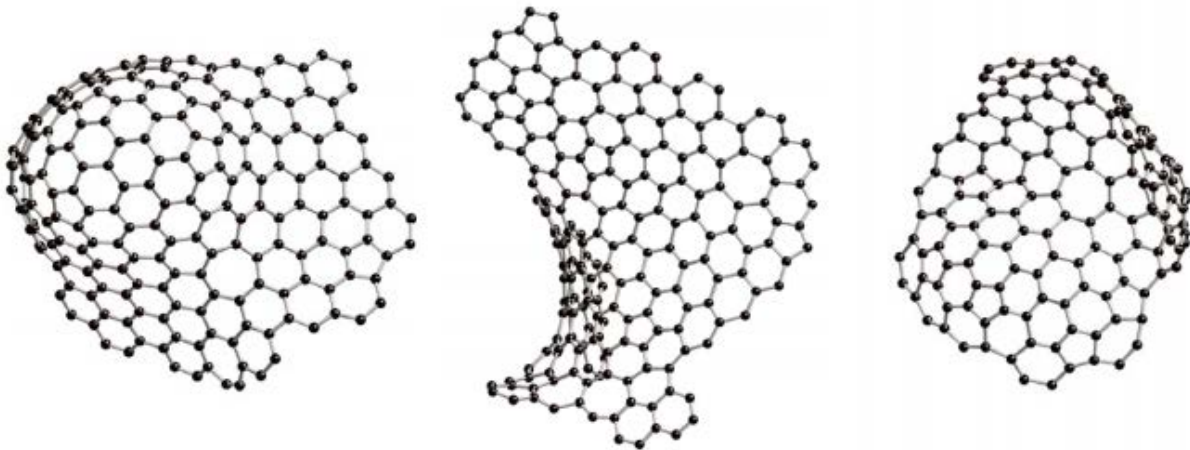
Figuur 6: Structuur van actieve kool: (a) grafiterende actieve kool en (b) niet-grafiterende actieve kool [24]

De willekeurige oriëntatie van de kristallieten is te wijten aan de structuur van de kristallieten. Deze kristallieten bestaan uit koolstofringen. Uit reeds eerder uitgevoerd onderzoek blijkt dat deze voornamelijk uit hexagonale koolstofringen bestaat. In mindere mate zijn in deze kristallieten

⁷ Deze lagen bestaan uit microkristallieten die door crosslinking aan elkaar verbonden zijn.

⁸ Grafiteren slaat terug op de term waarbij een stof de structuur van grafiet aanneemt.

pentagonale en heptagonale koolstofringen aanwezig, waardoor de grafietachtige vlakken gekromd worden [29]. **Figuur 7** geeft een illustratie van de cyclische koolstofstructuur weer.



Figuur 7: Illustratie van de gekromde koolstoffragmenten, die zowel pentagonale en heptagonale als hexagonale koolstofringen bevat [29]

2.4.1.2 Porositeit

Actieve kool waarbij willekeurige schikking van de microkristallieten en sterke crosslinking optreedt heeft een goede ontwikkelde poreuze structuur. Omwille van deze goed ontwikkelde poreuze structuur wordt deze niet-grafitiserende structuur verkozen boven grafitiserende actieve kool. In **Figuur 6** is te zien hoe deze poreuze structuur tot stand komt. De poreuze structuur verkregen tijdens pyrolyse is een van de belangrijkste fysische eigenschappen van de actieve kool [28], en ontwikkelt zich verder tijdens het activeringsproces [24].

De classificatie van poriën is afhankelijk van de vorm van de porie. Bij cirkelvormige is de classificatie gebaseerd op de radius van de porie en bij spleetvormige op basis van de poriebreedte. Aan de hand van de radius of van de breedte (w) worden poriën geklasseerd in drie groepen: microporiën, mesoporiën en macroporiën. De breedten van de poriën variëren van kleiner dan 1 nm tot enkele duizenden nanometers. Elk van deze poriën speelt een belangrijke rol in het adsorptieproces [24].

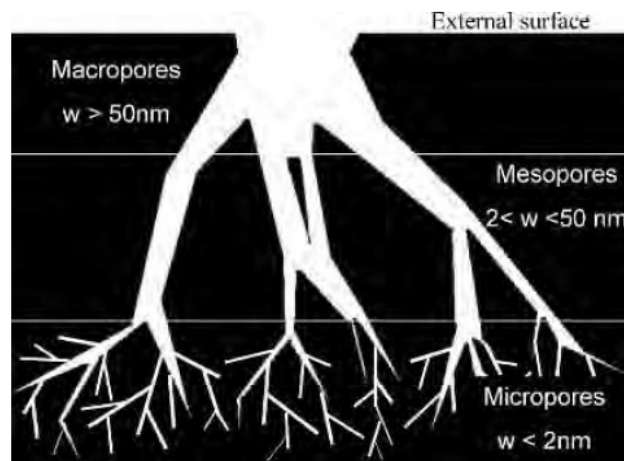
Microporiën hebben een breedte kleiner dan 2 nm en nemen ongeveer 95% van de totale oppervlakte van de actieve kool in. Door hun bijdrage aan het specifieke oppervlak⁹ bepalen microporiën in grote mate de adsorptiecapaciteit van actieve kool. Bij microporiën treedt adsorptie niet op door capillaire condensatie, maar door volume “filling”. In vergelijking met de grotere mesoporiën of niet-poreuze oppervlakken is de adsorptiekracht veel groter. De grotere adsorptiekracht is te wijten aan de synergie van de adsorptiekrachten van tegenoverstaande wanden binnen één microporie. De groep van microporiën kan op zijn beurt verdeeld worden in twee subgroepen: specifieke microporiën met een breedte tussen 0,6 en 0,7 nm en supermicroporiën met een breedte tussen 0,7 en 1,6 nm [24].

Mesoporiën, ook wel overgangsporiën genoemd, hebben een breedte tussen 2 en 50 nm. In tegenstelling tot microporiën treedt adsorptie op door capillaire condensatie. **Macroporiën** hebben

⁹ Het **specifieke oppervlak** is een eigenschap van een vaste stof die de totale **oppervlakte** weergeeft per eenheid massa of volume van dit materiaal. Het is een afgeleide waarde die kan gebruikt worden om het type en andere eigenschappen van het materiaal (e.g. zand) te bepalen [30] Encyclo.nl. (2007, 31 mei). *Specifiek oppervlak*. Available: <http://www.encyclo.nl/begrip/Specifiek%20oppervlak>

een breedte groter dan 50 nm, voornamelijk tussen 500 en 2000 nm. Op het gebied van adsorptie zijn macroporiën van weinig belang omdat hun bijdrage aan het specifiek oppervlak van het adsorbent zeer klein is ($\leq 0,5 \text{ m}^3/\text{g}$). Ze dienen als transportkanalen om het adsorbaat naar de micro- en mesoporiën te leiden, dieper gelegen in de actieve kooldeeltjes [24].

Figuur 8 toont de poreuze structuur van actieve kool [28] en illustreert dat de macroporiën aan het oppervlak in mesoporiën aftakken en de microporiën die op zijn beurt vertakken van zowel de mesoporiën als van de macroporiën.



Figuur 8: Poreuze structuur in actieve kool [28]

De poriënstructuur draagt dus bij aan het specifieke oppervlak van actieve kool. Het specifieke oppervlak is een eigenschap van een vaste stof die de totale oppervlakte weergeeft per eenheid massa of volume van dit materiaal (m^3/g) [30]. Aangezien moleculen geadsorbeerd worden aan het oppervlak van het adsorbent door fysische interacties of chemische bindingen, is een zo groot mogelijk specifiek oppervlak gewenst. Het specifieke oppervlak van actieve kool wordt berekend door het toepassen van de **Brunauer-Emmett-Teller (BET)** vergelijking door een N_2 adsorptie bij 77 K [3].

De Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniek is de meest voorkomende methode voor het bepalen van het specifieke oppervlak van poreuze materialen. Hierbij wordt stikstofgas fysisch geadsorbeerd op het oppervlak van de te onderzoeken vaste stof. Fysische adsorptie is het gevolg van relatief zwakke krachten, namelijk van der Waals krachten, tussen het adsorbaat en adsorbent. Deze techniek bepaalt heel nauwkeurig de hoeveelheid gas die geadsorbeerd wordt, wat een directe maat is voor de poriënstructuur en de eigenschappen van de poriën. Het totale poriënvolume wordt geschat uit de hoeveelheid stikstof geadsorbeerd bij de hoogste relatieve druk. Het microporiënvolume wordt berekend uit de stikstofadsorptie isotherm met de Dubinin-Radushkevich vergelijking [31, 32]. De BET-vergelijking is gedefinieerd door onderstaande formule:

$$\frac{p}{q(p_s - p)} = \frac{1}{q_m d} + \frac{d-1}{q_m d} * \frac{p}{p_s} \quad (1)$$

Waarbij p_s = verzadigde dampdruk van het adsorbaat (Pa)

p = druk bij evenwicht van het adsorbaat (Pa)

q_m = hoeveelheid geadsorbeerde gas (m^3)

q = hoeveelheid monolayer geadsorbeerde gas (m^3)

d = BET constante

De BET-constante is de verhouding van het aantal moleculen die adsorberen op een leeg oppervlak per eenheid van tijd en van druk ten opzichte van de frequentie waarmee moleculen het oppervlak verlaten [32].

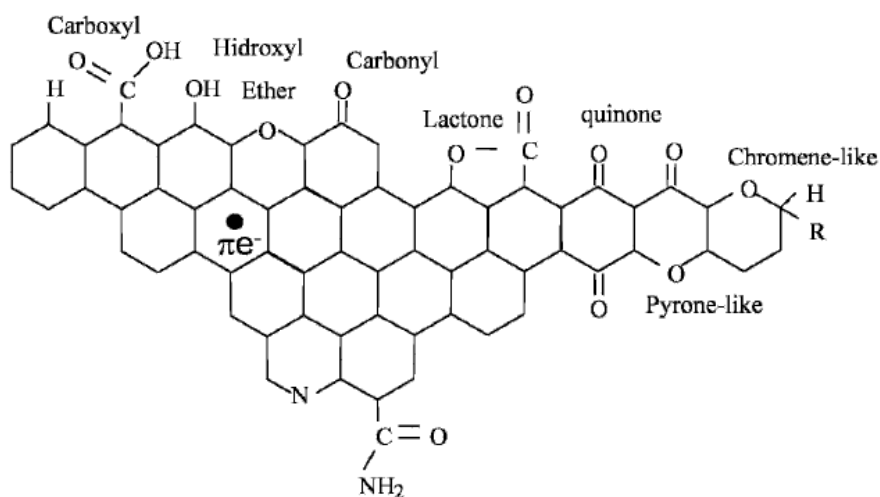
2.4.2 Chemische eigenschappen van actieve kool

Niet alleen zijn het specifieke oppervlak en de verdeling van de poriëngrootte belangrijke factoren bepalend voor het adsorptiegedrag van actieve kool, ook de chemische eigenschappen zoals functionele groepen van het oppervlak spelen hierbij een rol [24, 28]. Er bestaan verschillende types actieve kool met een vergelijkbare fysische structuur maar die een verschil in adsorptiecapaciteit van het adsorbaat vertonen. Een goede structuur alleen is niet voldoende voor het optimaliseren van de adsorptiecapaciteit. De aard en het aantal aanwezige functionele groepen op het oppervlak van actieve kool dienen eveneens in rekening gebracht te worden [28].

Koolstofatomen aan de rand en hoeken van de grafietachtige vlakken zijn onverzadigd en bevatten ongepaarde elektronen [24, 28]. Deze koolstofatomen gaan meestal bindingen aan met heteroatomen wat aanleiding geeft tot de vorming van functionele groepen aan het oppervlak. Functionaliteiten die zuurstof als heteroatoom bevatten komen het meest voor. Door het relatief groot oppervlak van actieve kool is er een grote neiging tot chemisorptie¹⁰ met zuurstof [28]. Luchtzuurstof is een belangrijke bron om zuurstofhoudende functionele groepen te vormen [15]. Deze functionele groepen worden niet alleen door reactie van koolstofatomen met luchtzuurstof gevormd maar ook door de reactie met oxiderende gassen zoals ozon, koolstofdioxide, distikstofmonoxide... enerzijds en met oxiderende oplossingen zoals salpeterzuur, waterstofperoxide... anderzijds [28]. Een voorbeeld voor het creëren van zuurstofhoudende functionele groepen is het verwarmen van de actieve kool in lucht bij temperaturen rond 300 °C [2]. Het is dus mogelijk de chemische structuur van actieve kool te modificeren door oxidatie met verscheidene oxidantia ter vorming van functionele groepen. Het is ook mogelijk deze door middel van een warmtebehandeling geheel of gedeeltelijk (= selectief) te verwijderen [28].

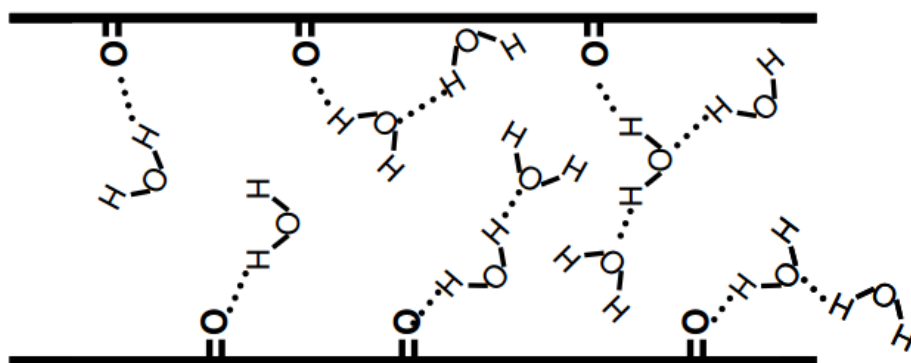
Andere heteroatomen die, ten opzichte van zuurstof, in mindere mate geassocieerd worden met actieve kool zijn zwavel, stikstof en halogenen. De heteroatomen aanwezig op de actieve kool zijn afhankelijk van de gebruikte biomassa. Deze maken deel uit van de structuur door onvolledige carbonisatie of door chemische bindingen aan het oppervlak gedurende activatie of gedurende opeenvolgende behandelingen [24]. **Figuur 9** illustreert de belangrijkste functionele groepen die mogelijk aanwezig zijn op actieve kool.

¹⁰ Chemisorptie wordt gedefinieerd als het vormen van covalente of ionische bindingen tussen adsorbaat en adsorbent.



Figuur 9: Belangrijkste functionele groepen aanwezig op actieve kool [28]

De functionele groepen aanwezig op actieve kool vertegenwoordigen maar een klein gedeelte van het totale oppervlak. Kleine variaties in de chemische structuur kunnen grote wijzigingen in adsorptiecapaciteit teweegbrengen. Twee belangrijke effecten moeten hier beschouwd worden. Een eerste effect is het veranderen van het hydrofiële of hydrofobe karakter van actieve kool. In het algemeen is actieve kool hydrofoob. De aanwezigheid van zuurstofbevattende functionele groepen veroorzaakt een toename van het hydrofiële karakter, doordat watermoleculen waterstofbindingen kunnen vormen met de zuurstofatomen aanwezig op het oppervlak van actieve kool. Deze watermoleculen kunnen op hun beurt weer waterstofbindingen aangaan met andere watermoleculen. Doordat water hierdoor beter sorbeert aan de actieve kool, zal de bevochtiging verbeteren waardoor impregnatie vergemakkelijkt [28]. **Figuur 10** illustreert schematisch het proces waarbij waterstofbindingen worden aangegaan ten gevolge van de zuurstofbevattende functionele groepen aanwezig op het oppervlak van actieve kool.



Figuur 10: Toename in hydrofiel karakter als gevolg van de aanwezigheid van zuurstofbevattende functionele groepen [28]

Een tweede effect is het basisch of zuur karakter van de actieve kool door de aanwezige functionele groepen. Actieve kool is van nature uit amfooteer en bevat dus zowel zure als basische groepen. Wanneer de pH hoger is dan de pK_a van een zure groep zal deze zure groep op de actieve kool als zuur reageren. De “point of zero charge” (PZC) is een tweede factor die rekening houdt met het basisch of zuur karakter van actieve kool. De “point of zero charge” is de pH waarbij de totale lading op het oppervlak van actieve kool gelijk is aan nul. Als de pH hoger is dan de pH_{PZC}, zullen zure groepen

dissociëren en negatieve ladingen op het oppervlak vormen. Omgekeerd zal bij een lage pH het oppervlak positief geladen zijn [28].

2.4.3 Granulometrie van actieve kool

Actieve kool kan opgedeeld worden in twee groepen op basis van de granulometrische structuur: poederige actieve kool (PAC) en granulaire actieve kool (GAC). Bij bepaalde specifieke toepassingen dient er een keuze worden gemaakt tussen deze twee ongeacht de poreuze eigenschappen. Zo moet bijvoorbeeld voor het zuiveren van een gas in een "fixed bed", een korrelvormig materiaal gebruikt worden. Voor deze toepassing wordt dus het best granulaire actieve kool gekozen. Het gebruik van poederige actieve kool zou voor een enorme drukval zorgen [28].

Poederige actieve kool (PAC) heeft doorgaans een deeltjesgrootte kleiner dan 100 μm . Ongeveer 50% van de totale productie van actieve kool is PAC. Deze wordt gewoonlijk gebruikt in toepassingen waarbij veel tijd nodig zou zijn om een evenwicht te bereiken met granulaire actieve kool of waarbij de diffusie van mesoporiën naar microporiën van de opgelost stof moeilijk verloopt. Typische toepassingen voor PAC zijn industrieel en huishoudelijk afvalwaterbehandelingen, het ontkleuren van suiker, de voedingsindustrie, farmaceutische toepassingen en verwijdering van kwik en dioxine uit een rookgasstroom [28].

Granulaire actieve kool (GAC) heeft doorgaans een deeltjesgrootte tussen 1 en 5 mm. Het wordt meestal gebruikt in een "fixed bed" in continue processen met een lage drukval, in zowel vloeibare als gasfase toepassingen. De meeste gasfase toepassingen maken gebruik van GAC. Ook wordt PAC langzaam vervangen door GAC in toepassingen zoals het extraheren van goud en drinkwaterbehandeling. Het gebruik van GAC ten opzichte van PAC biedt voordelen door een lagere drukval en het feit dat dit type actieve kool geregenereerd en gereactiveerd kan worden, en dus herbruikt kan worden. Naast de juiste poriënstructuur moet GAC echter wel een hoge hardheid en een lage slijtage index bezitten [28].

Granulaire actieve kool kan in twee groepen verdeeld worden: vormloze of vermalen GAC en vormvaste GAC met een specifieke vorm. Vermalen GAC is de naam die gegeven wordt aan onregelmatig gevormde deeltjes die gezeefd zijn, of zoals ze na activatie de reactor verlaten. Vormvaste GAC daarentegen is verwerkt tot een specifieke vorm (bv. een cilinder). Deze vormen zijn verkregen door pelletisering of de extrusie van poederige actieve kool en bindmiddel. Vormvaste GAC heeft als voordeel dat deze een hogere hardheid en een lagere slijtage index bezit ten opzichte van gebroken of vormloze GAC [28].

Een bindmiddel, ook wel *binder* genoemd, wordt gebruikt voor het produceren van actieve kool pellets. Conventionele productiemethoden bestaan er in het bindmiddel te mengen met biochar, waarna het geperst wordt met behulp van een hydraulische pers. Na persen van de pellets worden deze geactiveerd om de eigenschappen van het gebruikte bindmiddel te verbeteren. De relatieve massa bindmiddel neemt af waardoor op zijn beurt het gewicht van de pellet afneemt [33].

Het bindmiddel moet aan bepaalde voorwaarden voldoen. Een eerste voorwaarde is dat het bindmiddel actieve kool pellets vormt met goede mechanische eigenschappen. De verhouding bindmiddel:biochar moet zo klein mogelijk blijven om de maximale hoeveelheid actieve kool, dat tevens het adsorbent is, te behouden. Een tweede voorwaarde is dat het bindmiddel de poriën niet blokkeert. Deze laatste eigenschap van het bindmiddel is belangrijk aangezien de focus ligt op het verhogen van de densiteit van de actieve kool, met behoud van een zo hoog mogelijke microporiënstructuur [33].

D. Lozano-Castelló et al. (2002) onderzochten zeven verschillende bindmiddelen, waaronder een cellulose-lijm (ADH). Uit dit onderzoek bleek dat in vergelijking met poederige actieve kool, bindmiddelen voor een afname in adsorptiecapaciteit zorgen. Deze afname in adsorptiecapaciteit is aan twee oorzaken te wijten: de afname in actieve kool aanwezig in de pellets en het gedeeltelijk blokkeren van poriën door het bindmiddel. Van de zeven geteste bindmiddelen bleek de cellulose-lijm een goed potentieel bindmiddel te zijn omdat deze het minst de microporiën blokkeert [33].

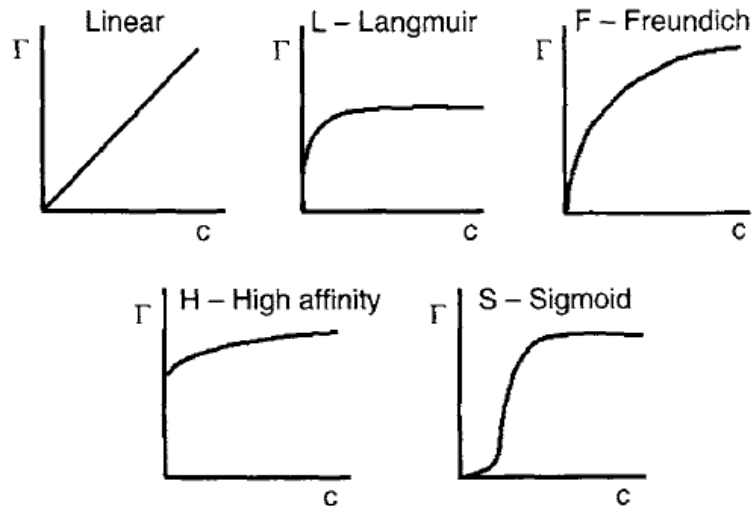
B. Pendyal et al. (1999) heeft vier bindmiddelen onderzocht, waaronder twee soorten melasse: suikerbietmelasse en rietsuikermelasse. Uit dit onderzoek bleek dat het gebruik van de twee melasses als bindmiddel het grootste specifieke oppervlak creëerde, wat voordelig is voor de actieve kool. Deze vormen echter wel een alkalisch actieve kool met een hoog asgehalte [34].

Qiang Hu et al. (2015) heeft vier bindmiddelen in verschillende verhoudingen getest, waaronder lignine. Lignine is een organisch bindmiddel. Uit dit onderzoek bleek dat het gebruik van lignine een toename in mechanische sterkte veroorzaakte van de actieve kool pellets. De krachten die betrekking hebben tot de aantrekkingskrachten en cohesiekrachten zijn waterstofbindingen, Van der Waalskrachten en mechanische fixatie. Tijdens het persen van de lignine-biochar pellets verweekt het aanwezige lignine. Door het verweken en de morfologische overgang van lignine verhoogt de elasticiteitsmodulus en binden de biochar deeltjes aan elkaar [35].

2.5 ADSORPTIE OP ACTIEVE KOOL

Adsorptie treedt op aan het grensvlak van twee fasen. Dit kan het grensvlak vloeistof-vast, vloeistof-vloeistof, vast-vloeistof of vast-gas zijn. Hierbij hechten moleculen of atomen zich vast aan dit oppervlak. Adsorptie is het verschijnsel waarbij een gas of een vloeistof in het volume van een vaste stof of vloeistof wordt opgenomen en vastgehouden [36].

Adsorptie-isothermen zijn ontwikkeld voor het in beeld brengen en evalueren van de adsorptiecapaciteit bij adsorptie-evenwicht (q_e , in mg/g) van actieve kool voor een bepaalde molecule. De vorm van adsorptie-isothermen is het eerste experimentele instrument dat gebruikt kan worden voor het diagnosticeren van de aard van specifieke adsorptiefenomenen. Er bestaan verschillende types adsorptie-isothermen waarvan de meest voorkomende bij koolstofmaterialen zijn weergegeven in **Figuur 11**. Deze zijn enkel geldig voor adsorptie uit oplossingen [37]. Hier is T de adsorptiecapaciteit op tijdstip t q_t uitgedrukt in mg pollutant/g AC en c de concentratie uitgedrukt in ppm.



Figuur 11: Vijf meest voorkomende adsorptie-isothermen bij koolstofmaterialen [37]

Binnen dit onderzoek worden isothermen op verschillende manieren gemodelleerd: in 2.5.1 en 2.5.2 worden respectievelijk de Langmuir en Freundlich isothermmodellen besproken. Ook kinetische modellen worden toegepast voor het bepalen van de adsorptiecapaciteit en de adsorptiesnelheid. De twee kinetische modellen toegepast binnen dit onderzoek zijn de pseudo eerste orde en de pseudo tweede orde modellen beschreven in paragraaf 2.5.3.

2.5.1 Isotherm model: Langmuir

De Langmuir isotherm is de eerste theoretische ontwikkelde adsorptie-isotherm. Veel van de later voorgestelde vergelijkingen zijn gebaseerd op deze isotherm [24].

De Langmuir relatie gaat ervan uit dat het oppervlak van het adsorbent een specifiek aantal gebieden heeft, waarvan ieder gebied in staat is bindingen aan te gaan met moleculen uit een oplossing. Alle gebieden worden als evenwaardig beschouwd. Wanneer ze allemaal bezet zijn, treedt er verder geen adsorptie meer op. De Langmuir isotherm beschrijft een adsorptieproces waarbij adsorptie beperkt blijft tot één laag op het oppervlak. Deze is beschreven door onderstaande formule [38, 39]:

$$\frac{C_s}{C_{ew}} = \frac{K_l * C_{max}}{1 + C_{ew} * K_l} \quad (2)$$

Waarbij

C_s = geadsorbeerde hoeveelheid molecuul per eenheid adsorbens bij evenwicht (mg/g)

C_{ew} = evenwichtsconcentratie (mg/L)

C_{max} = maximale adsorptiecapaciteit (mg/g)

K_l = Langmuir constante (L/mg)

K_l en C_{sm} kunnen afgeleid worden bij uitzetten van C_s bij evenwicht ten opzichte van C_{ew} . De fractie van de actieve gebieden bezet door adsorbant onder bepaalde omstandigheden wordt gegeven door het symbool θ [38].

$$\theta = \frac{C_s}{C_{max}} = \frac{K_l * C_{ew}}{1 + C_{ew} * K_l} \quad (3)$$

De efficiëntie van adsorptie kan uitgedrukt worden aan de hand van een dimensieloze parameter, namelijk de scheidingsfactor R_L . Deze is gedefinieerd door onderstaande formule [40]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_i} \quad (4)$$

Waarbij C_i de initiële concentratie van de oplossing is, uitgedrukt in mg/L. R_L geeft een indicatie of het adsorptieproces irreversibel ($K_L = 0$), gunstig ($0 < K_L < 1$), lineair ($R_L = 1$) of ongunstig ($K_L > 1$) is [40].

2.5.2 Isotherm model: Freundlich

Een tweede relatie die gebruikt wordt om adsorptieprocessen te beschrijven is de empirische Freundlich vergelijking. Deze wordt beschreven door onderstaande formule [38]:

$$C_s = K_f * C_{ew}^{1/n} \quad (5)$$

Waarbij $C_s =$ geadsorbeerde hoeveelheid molecuul per eenheid adsorbens bij evenwicht (mg/g)

$C_{ew} =$ evenwichtsconcentratie (mg/g)

$K_f =$ Freundlich constante

$n =$ constante

De parameter n is een constante en geeft een indicatie over het adsorptiegedrag van de geteste actieve kool. Het zegt namelijk iets over de intensiteit van adsorptie. Er kunnen zich drie situaties voordoen. Een waarde van n gelegen tussen 2 en 10 vertegenwoordigt actieve kool met goede adsorptiekenmerken, een waarde van n gelegen tussen 1 en 2 gematigde adsorptiekenmerken terwijl een waarde van n kleiner dan 1 slechte adsorptiekenmerken vertegenwoordigt [40].

De Freundlich isotherm verschilt van de Langmuir isotherm in de zin dat hier niet alle gebieden op het oppervlak van actieve kool als evenwaardig worden beschouwd, maar dat het adsorptieproces geleidelijk aan moeilijker verloopt naarmate meer en meer geadsorbeerde moleculen accumuleren. Ook wordt verondersteld dat als het oppervlak helemaal bedekt is, er nog extra moleculen kunnen adsorberen en zich ophopen. De Freundlich relatie beschrijft een meerlaagse adsorptie, dit in tegenstelling tot de Langmuir relatie [38].

2.5.3 Kinetische modellen

Onderzoek naar de kinetica van actieve kool is belangrijk voor het verkrijgen van inzicht in de adsorptiesnelheden van pollutanten op actieve kool en voor het vaststellen van de evenwichtstijden van adsorptie [40].

Het pseudo eerste orde model, ook wel Lagergren model genoemd, is gewoonlijk gebruikt bij homogene adsorbenten en bij fysische sorptie. De adsorptiesnelheid is recht evenredig aan de concentratie van de oplossing [39]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 * t}) \quad (6)$$

Waarbij $k_1 =$ pseudo eerste orde constante (h^{-1})

$q_e =$ adsorptiecapaciteit bij evenwicht (mg/g)

q_t = adsorptiecapaciteit op tijdstip t (mg/g)

Het pseudo tweede orde model wordt gebruikt ter beschrijving van chemisorptieprocessen met betrekking tot valentiekrachten door het delen of uitwisselen van elektronen tussen het geadsorbeerde molecuul en adsorbaat, ook voor covalente bindingen en ionenwisseling [39, 41].

$$q_t = \frac{k_t \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_t \cdot q_e \cdot t} \quad (7)$$

Waarbij k_t = pseudo tweede orde constante ($\frac{g}{mg \cdot h}$)

q_e = adsorptiecapaciteit bij evenwicht (mg/g)

q_t = adsorptiecapaciteit op tijdstip t (mg/g)

2.6 DOELPOLLUENTEN

Voor het karakteriseren van de actieve kool wordt in deze masterproef gebruik gemaakt van verschillende polluenten. Deze paragraaf bespreekt kort de belangrijkste eigenschappen van ieder polluent.

2.6.1 Fenol

Fenol is een veel geselecteerd adsorbaat voor het bestuderen van adsorptieprocessen uit oplossingen, op een grote variëteit van adsorbenten zoals actieve kool. De interesse is voornamelijk te wijten aan de aanwezigheid van fenol en zijn derivaten in afvalwater afkomstig van de industrie. In de industrie is fenol terug te vinden in toepassingen zoals de productie van kunststoffen, explosieven en medicatie. Ook in huishoudproducten als ontsmettingsmiddel en mondwater zijn lage concentraties fenol aanwezig [42].

Tabel 2: Eigenschappen van fenol [42, 43]

Eigenschappen fenol	
Chemische formule	C ₆ H ₅ OH
Moleculaire massa	94,11 g/mol
Geur	Prikkelend/stekend
Kleur	Zuiver: kleurloos – wit Aan de lucht: roze – bruin
Kookpunt	182 °C
Smeltpunt	41 °C
pH-waarde	6
pK _a	9,95
Oplosbaarheid in water	82,0 g/mol

Fenolen zijn vergelijkbaar met alcoholen, maar vormen sterkere waterstofbruggen met als gevolg dat ze beter oplosbaar zijn in water dan alcoholen en ze een hoger kookpunt hebben. Ze komen voor als kleurloze vloeistof of als witte vaste stof bij kamertemperatuur [42]. Fenol is een giftige stof die zowel via inslikken, inademen van dampen als via opname door de huid leidt tot vergiftiging. Dit uit zich enerzijds in chemische brandwonden en anderzijds in het verstoren van het centrale zenuwstelsel [44].

2.6.2 Cadmium

Cadmium is een metaal dat behoort tot de groep zware metalen en heeft tal van toepassingen. Zo wordt cadmium vooral gebruikt in herlaadbare nikkelcadmiumbatterijen, elektronische apparaten en in zonnecellen maar ook als kleurstofpigment in kunststoffen, glazen en keramiek. Ook bestaan er deklagen van legeringen die cadmium bevatten om ze corrosiebestendig te maken en worden ze toegevoegd aan bepaalde kunststoffen om ultraviolette afbraak te voorkomen [45]. **Tabel 3** geeft de voornaamste eigenschappen van metallisch cadmium weer.

Tabel 3: Eigenschappen van metallisch cadmium [45, 46]

Eigenschappen metallisch cadmium	
Atoommassa	112,41 g/mol
Soortelijk gewicht	8,65 g/cm ³ bij 20 °C
Kleur	Zilverwit
Kookpunt	765°C
Smeltpunt	320,9°C

Cadmium is aanwezig in lucht, water en bodem. Jaarlijks worden er grote hoeveelheden cadmium in het milieu geloosd, ongeveer 25000 ton per jaar¹¹. Ongeveer de helft van dit cadmium komt via de verwerking van rotsen in rivieren terecht en een deel komt via bosbranden en vulkaanuitbarstingen in de lucht terecht. De rest van het cadmium komt via antropogene bronnen in het milieu [47]. Cadmium aanwezig in de bodem wordt gemakkelijk opgenomen door voedergewassen en groenten met als gevolg dat cadmium in zeer kleine hoeveelheden aanwezig is in voedsel. Voor rokers is de grootste bron voor blootstelling aan cadmium sigarettenrook. In het menselijk lichaam accumuleert cadmium voornamelijk in de lever en de nieren [45].

Het cadmium in water komt echter niet voor als metaal maar als ion, namelijk Cd²⁺. De eigenschappen van het gebruikte cadmiumnitraat tetrahydraat zijn weergegeven in **Tabel 4**.

Tabel 4: Eigenschappen van cadmiumnitraattetrahydraat [48]

Eigenschappen cadmiumnitraattetrahydraat	
Molecuulformule	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Molecuulmassa	308,46 g/mol
Soortelijk gewicht	2,45 g/cm ³
pH	3,9
Geur	Geurloos
Kleur	Wit
Kookpunt	132°C
Smeltpunt	59,5°C
Oplosbaarheid	1266 g/l bij 18 °C

¹¹ Deze hoeveelheid is berekend op de totale wereldpopulatie.

2.6.3 Kobalt

Kobalt is een element dat voorkomt in lucht, water en bodem door tal van antropogene bronnen. Zo wordt het meestal verkregen als bijproduct van ertsontginning en het verrijken van nikkel, koper, lood, zilver en ijzer. Ook wordt het gebruikt om legeringen te maken voor vliegtuigmotoren en gasturbines, magnetisch staal en sommige typen roestvrijstaal. Kobaltverbindingen worden al lange tijd gebruikt voor het kleuren van porselein, aardewerk, tegels, glas en glaswerk [49].

Tabel 5: Eigenschappen van kobalt [49]

Eigenschappen metallisch kobalt	
Atoommassa	58,94 g/mol
Soortelijk gewicht	8,90 g/cm ³ bij 20°C
Kleur	zilverkleurig
Kookpunt	3100°C
Smeltpunt	1439°C

In lage concentraties is kobalt heilzaam voor mensen omdat het een onderdeel is van vitamine B12. Ook wordt kobalt gebruikt om bloedarmoede bij zwangere vrouwen te behandelen omdat kobalt de aanmaak van rode bloedcellen stimuleert. Hoge concentraties zijn echter schadelijk voor het menselijk lichaam. Het inademen van hoge concentraties kan astma en longontstekingen veroorzaken. Kobalt accumuleert in planten en in dieren die deze planten eten, met als gevolg dat het menselijk lichaam het kobalt opneemt wanneer mensen zaden of fruit van de planten of vlees eten. Enkele veel voorkomende gezondheidseffecten zijn overgeven en misselijkheid, visuele problemen, hartproblemen en schade aan de schildklier [49].

Net zoals cadmium komt kobalt in water niet voor als metaal maar als Co^{2+} . De eigenschappen van het gebruikte kobaltnitrat hexahydraat zijn weergegeven in **Tabel 6**.

Tabel 6: Eigenschappen van kobaltnitrat hexahydraat [50]

Eigenschappen kobaltnitrat hexahydraat	
Molecuulformule	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molecuulmassa	291,02 g/mol
Soortelijk gewicht	1,87 g/cm ³
Geur	Geurloos
Kleur	Rood – roze - bruin
Kookpunt	100 tot 105 °C
Smeltpunt	55°C

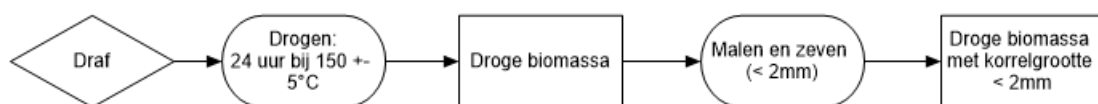
3 MATERIALEN EN METHODEN

Dit hoofdstuk beschrijft de toegepaste technieken en de hierbij gebruikte apparatuur bij het uitvoeren van de laboproeven. Het experimenteel deel van deze masterproef bestaat uit drie verschillende onderdelen: de staalvoorbereiding, de productie van actieve kool in pelletvorm en het bepalen van het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool pellets.

Alle drie de onderdelen zijn uitgevoerd op de UHasselt, in het laboratorium van TANC, Toegepaste en Analytische Chemie.

3.1 STAALVOORBEREIDING

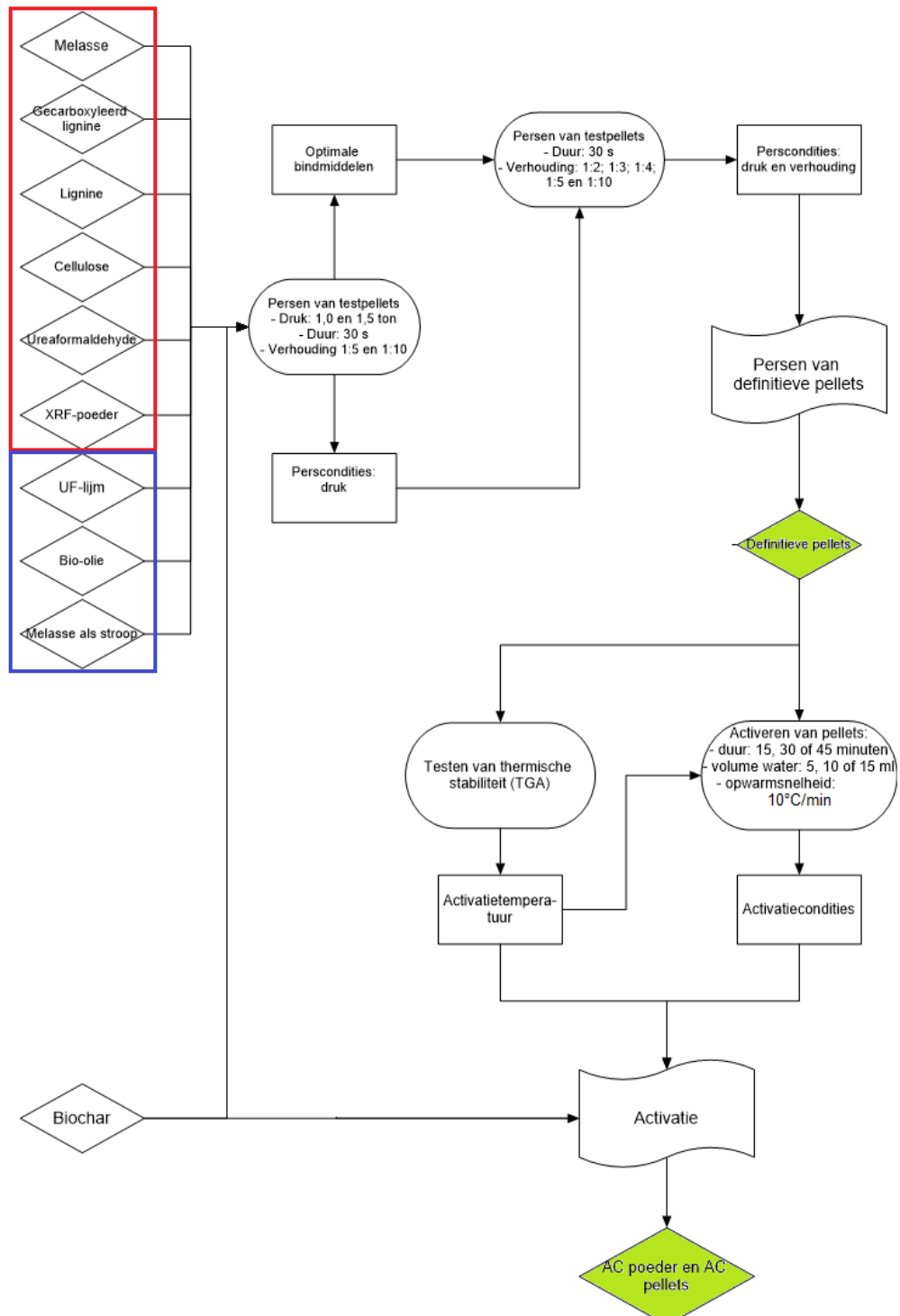
Vooraleer pyrolyses uitgevoerd kunnen worden, is een voorbereiding van de biomassa noodzakelijk. De biomassa is verse en natte draf, ook wel Brewer's Spent Grain (BSG) genoemd, geleverd door AB Inbev (Leuven, België). De draf wordt gedurende 24 uur gedroogd bij een temperatuur van $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Na droging wordt het residu gemalen en gezeefd op 2 mm. **Figuur 12** geeft het voorbehandelingsproces weer.



Figuur 12: Flowchart van de voorbehandeling van draf

3.2 PRODUCTIE VAN ACTIEVE KOOL PELLETS

Het eerste deel, de productie van actieve kool, bestaat uit vier stappen: pyrolyseren, uittesten van mogelijke bindmiddelen, maken van de pellets en het activeren van de biochar en de biocharpellets. Alvorens de biomassa te pyrolyseren, dient deze een voorbehandeling te ondergaan. Bij voorkeur wordt activatie uitgevoerd na coagulatie van biochar omdat anders de poriën terug dicht geperst kunnen worden met als gevolg dat de efficiëntie van de actieve kool daalt, wat ongewenst is. Op deze manier wordt ook de industriële productiewijze gesimuleerd. Onderstaande flowchart (**Figuur 13**) geeft het hele productieproces weer van het actieve kool poeder (Char15) en actieve kool pellets (P15, P30 en P45). De bindmiddelen in de rode kader komen in aanmerking als potentieel droog bindmiddel en die in de blauwe kader als potentieel vloeibaar bindmiddel.

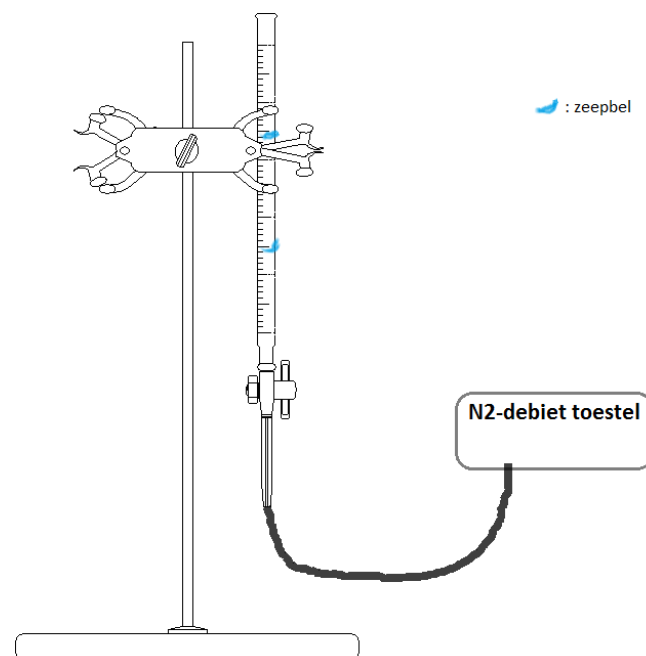


Figuur 13: Flowchart van het productieproces van actieve kool

3.2.1 Pyrolyse

Draf wordt tijdens de pyrolyse thermisch gekraakt door het te verhitten met een opwarmingssnelheid gelijk aan 10°C per minuut, tot een temperatuur van 450°C in afwezigheid van zuurstof. Vanaf 450°C wordt er gedurende 30 minuten isotherm verder gepyrolyseerd. De pyrolyse is uitgevoerd door middel van trage pyrolyse in een grote reactor waarbij zowel langs de bovenkant als de zijkant een N₂-stroom binnenstroomt aan telkens 70ml/min. Ongeveer 200 g biomassa wordt gepyrolyseerd.

Alvorens de slangetjes die N₂ aanvoeren aangesloten worden, is het belangrijk dat de kanalen van het debiettoestel geijkt worden. Hiervoor wordt een buret gebruikt met zeepbellen in. Het N₂-slangetje wordt aan de onderkant van de buret bevestigd, en het toestel dat de N₂-stroom regelt aangezet. Het debiet van het toestel wordt zodanig verhoogd of verlaagd totdat een zeepbel er 30 seconden over doet om het streepje van 35 ml te bereiken. **Figuur 14** geeft schematisch de opstelling van de ijking weer.



Figuur 14: Opstelling ijkproef van N₂-stroom

De pyrolyseprocessen werden uitgevoerd met een pyrolyse reactor ontworpen door dr. Ir. Tom Cornelissen [51]. Enkel een deel van de grote pyrolyse reactor is opgesteld voor het uitvoeren van de pyrolyse. De reden hiervoor is dat binnen deze masterproef de pyrolysegassen niet van belang zijn, enkel de biochar en bio-olie. Het gas verlaat de grote pyrolyse reactor en wordt via de zuurkasten verwijderd. Op onderstaande figuur (**Figuur 15**) is te zien hoe enkel het gebruikte deel is opgesteld.



Figuur 15: Opstelling pyrolyse reactor

De bedieningspanelen worden gebruikt voor het instellen van het temperatuursprogramma. In totaal zijn er twee bedieningspanelen nodig omdat het verwarmen van de pyrolyse reactor gebeurt met twee onderdelen, namelijk een mantel aan de onderkant en een mantel langs de gehele omtrek van de pyrolyse reactor. Een motor zorgt voor een continue menging van de biomassa en biochar. Na pyrolyse wordt de reactor overnacht afgekoeld, waarna deze geopend en geledigd wordt. De verkregen biochar wordt in een glazen pot met schroefdop gestockeerd en gelabeld.

3.2.2 Pelletizatie van biochar met bindmiddelen

Bindmiddelen zorgen ervoor dat de poederige biochar aan elkaar blijft plakken en vergemakkelijken het persen van pellets doordat de pellets een compact geheel vormen. In deze masterthesis worden er in totaal zes producten (cellulose, gecarboxyleerd lignine, lignine, melasse, ureumformaldehyde en XRF-poeder¹²) als mogelijke droge bindmiddelen getest en drie producten als mogelijke vloeibare bindmiddelen (bio-olie, ureumformaldehyde opgelost in water en melasse als stroop). Ieder droog bindmiddel wordt op voorhand tot poeder vermalen en gezeefd door een zeef met maaswijdte van 125 μm .

Het pelletiseren bestaat uit twee deelexperimenten. Tijdens het eerste deelexperiment worden pellets in twee verschillende verhoudingen bindmiddel:biochar (1:10 en/of 1:5) geperst met biochar onder twee verschillende drukken (1 ton en/of 1,5 ton). Belangrijk bij het mengen van de gebruikte droge bindmiddelen met biochar is dat het bindmiddel poedervormig is. Indien het bindmiddel vloeibaar is of een droog bindmiddel wordt opgelost in water, mag het in het algemeen niet te plakkerig zijn omdat de pellet dan in de mal kan vastkleven. Na persing zijn drie situaties mogelijk: het vormen van een compacte vormvaste pellet, de aanmaak van een onstabiele vormvaste pellet of een mengsel dat nog

¹² De exacte samenstelling van de XRF-poeder is niet gekend.

steeds poedervormig is. Indien de pellets na persing nog steeds poederig zijn of geen stevige pellet opleveren, dan komt de gebruikte stof niet in aanmerking als bindmiddel. Sterkte wordt geëvalueerd door de pellet te laten vallen van verschillende hoogte en met een pincet druk uit te oefenen op de pellet. De stoffen die wel in aanmerkingen komen als bindmiddel, ondergaan een tweede experiment. Uit deze proeven zal ook de optimale druk voor persing blijken.

Tijdens dit tweede experiment wordt iedere stof een tweede keer in verschillende verhoudingen met de biochar gemengd (verhoudingen 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 en 1:10). De sterkte van de gevormde pellets wordt onderling met elkaar vergeleken. Een verhouding van bindmiddel:biochar waarbij een stevige, compacte pellet vormt wordt verkozen. Hoe kleiner de verhouding, hoe meer actieve kool aanwezig in een pellet met dezelfde massa en hoe meer de pellet mogelijk zal adsorberen. Indien er zich een compacte pellet vormt, wordt het bindmiddel verder gebruikt en getest door middel van een thermogravimetrische analyse (3.2.3). Uit deze proeven zal de optimale verhouding bindmiddel:biochar blijken.

Het granuleren van de biochar werd in deze masterproef uitgevoerd met een pers en vier dezelfde mallen. De pers is een Manual Hydraulic Press 15 Ton van het merk Specac en is bestemd voor een brede waaier aan toepassingen in het labo. De vier mallen zijn Atlas Series Evacuatable Pellet Dies gebruikt voor het persen van pellets met 5 mm diameter. **Figuur 16** toont de pers met daarin de vier mallen gebruikt in deze masterthesis.



Figuur 16: Pers met vier mallen

Het gebruik van vier mallen in plaats van één mal per persing verbetert de persefficiëntie doordat de voorbereidingen minder tijd in beslag nemen. De opstelling bestaat uit een plaat die als voetstuk dient voor de vier mallen. Daarin zijn vier cylinders gefreesd, met een diameter gelijk aan de buitendiameter van de mallen. Bovenaan wordt een schijf als drukverdeler geplaatst. Dit geheel wordt na voorbereiding in de pers geplaatst. De maximale druk toegelaten per mal bedraagt 2 ton. Aangezien bovenop het voetstuk met de vier mallen een tweede metalen schijf wordt geplaatst, is er voor de vier

mallen samen maximum 8 ton toegestaan. Het overschrijden van deze maximale druk brengt schade toe aan de mallen, wat ongewenst is.

Een eerste stap in de voorbereidingen is het afwegen van vier massa's waarbij ofwel alle massa's gelijk zijn aan elkaar ofwel het minimale en maximale gewicht met maximum 0,2 mg van elkaar verschillen omwille van twee redenen. Een eerste reden is dat de mallen op deze manier niet scheef geduwd worden. Als de pin inwendig scheef naar beneden geduwd wordt, kan dit leiden tot schade aan de mallen. Een tweede reden is het garanderen van gelijke perscondities voor iedere mal en dus voor iedere pellet. Voor het screenen van de bindmiddelen is een massa van 10,0 - 20,0 mg per pellet verkozen. Voor de pellets geperst voor verder onderzoek is een massa van 50,0 mg verkozen.

De massa's worden afgewogen in glazen weegschuitjes. Het gebruik van plasticen weegschuitjes wordt af te raden aangezien de biochar wegspringt ten gevolge van elektrostatische lading. De vier afgewogen massa's worden in de mallen geplaatst met behulp van een kleine trechter en een staafje om de resten, die in de trechter achterblijven, in de mallen in te duwen. Hierna worden ze gesloten, in het voetstuk geplaatst en gedurende 30 seconden geperst. Na persing worden de mallen vrij gemaakt van vuil en olie met behulp van wattenstaafjes en aceton.

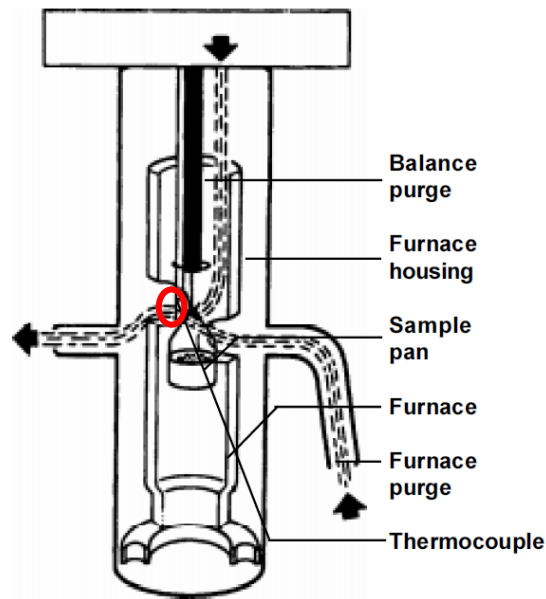
3.2.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Een TGA meet het gewichtsverlies, veroorzaakt door het vervluchten van vluchtige en semi-vluchtige componenten of de decompositie van de biomassa en van pellets in functie van de temperatuur waarbij informatie verkregen wordt over de samenstelling en de thermische stabiliteit van de biomassa en de pellets. Door koppeling van een TGA met Fourier Transform Infrarood (FTIR) of massaspectrometrie (MS) kan een accurate identificatie van de componenten waaruit de afbraakgassen bestaan gebeuren [52]. Het identificeren van de vluchtige degradatieproducten is niet van belang voor ons onderzoek en wordt dan ook niet toegepast in deze masterproef.

Variabelen die de nauwkeurigheid van thermische analyses beïnvloeden zijn de staalgrootte, de snelheid van temperatuurstijging of -daling, en de samenstelling van het gebruikte draaggas. Kleine stalen, trage temperatuurstijgingen of -dalingen en draaggassen met een hoge thermische conductiviteit leiden tot een verbeterde resolutie. Een voorbeeld van een draaggas met hoge thermische conductiviteit is helium. Van de drie variabelen is het optimaliseren van de opwarmsnelheid het meest effectief voor een verbetering van de resolutie [52].

De thermogravimetrische analyses werden uitgevoerd met de HI-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer van TA Instruments. Het unieke ontwerp van dit apparaat maakt ultieme verbeteringen in resolutie mogelijk. De TGA 2950 is een verticale balans die voorzien is van een capaciteit van 1,5 g met een gevoeligheid van 0,1 µg en met een temperatuurbereik tot 1000 °C [52].

De TGA 2950 bezit drie eigenschappen die van cruciaal belang zijn. Ten eerste maakt de TGA 2950 gebruik van één thermokoppel zo dicht mogelijk bij het monster voor zowel het regelen van de oventemperatuur als voor het monitoren van de temperatuur van het monster. De positie van het thermokoppel is in onderstaande figuur aangeduid met de rode cirkel (zie **Figuur 17**). De relatief lage massa van de oven draagt ook bij tot een snelle respons [52].



Figuur 17: Schematische weergave van de oven.

Ten tweede wordt het ontwerp van de staalhouder gecombineerd met een horizontale stroom van het spoelgas wat zorgt voor een goede wisselwerking tussen het monster en het draaggas, maar ook voor de snelle verwijdering van het gevormde gas. Hierdoor worden mogelijke recombinitie-effecten op het oppervlak van het staal vermeden. Deze zouden de gemeten gewichtsverliespieken kunnen verbreden. Voor experimenten waar een hoge resolutie vereist is, is het gebruik van helium, stikstof of argon als inert spoelgas aanbevolen. Zoals eerder vermeld is het spoelgas één van de drie variabelen die een belangrijke rol spelen bij het verkrijgen van een goede resolutie. Zo hebben zuurstof en lucht als gevolg dat ze de thermische decompositie beïnvloeden zodat de overlapping van twee snel opeenvolgende decomposities toeneemt. In de gebruikte opstelling worden de oven en de balanskamer continu gespoeld met N_2 gas [52].

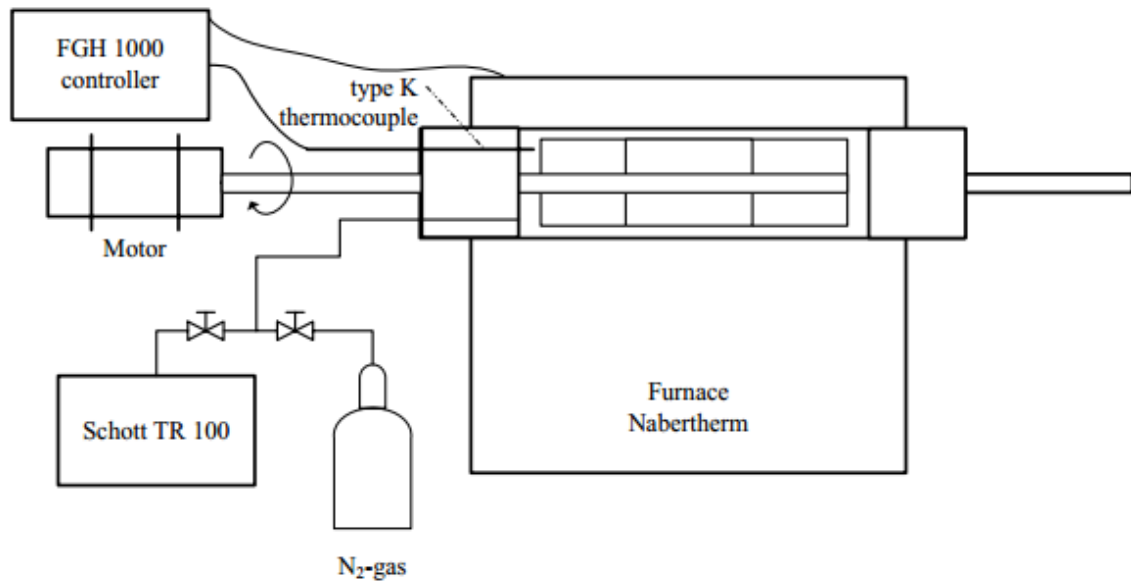
Ten derde heeft de balans een hoge gevoeligheid waardoor het mogelijk is kleine gewichtsveranderingen waar te nemen, wat belangrijk is voor een optimale controle en analyse [52].

De TGA 2950 maakt gebruik van softwarealgoritmes die de oven controleren. Er bestaan vier algoritmes die zowel alleen als in combinatie gebruikt kunnen worden om zo optimale resultaten van de pellets te verkrijgen. Een eerste algoritme is de *constant heating rate* dat werd toegepast in de TGA van pellets. Hier wordt gedurende de hele analyse een constante opwarmingssnelheid gebruikt. Een opwarmingssnelheid van 10 – 20 °C per minuut of trager leidt tot een verbetering in resolutie. De drie overige algoritmes zijn de *constant reaction rate*, de *stepwise isothermal* en de *dynamic rate* [52], maar zijn niet van belang binnen deze masterproef.

Binnen deze masterproef wordt de *constant heating rate* algoritme toegepast. Ongeveer 10 mg van het te screenen staal wordt afgewogen in een kwarts kroes en in de staalhouder geplaatst. Het staal wordt opgewarmd in een inerte atmosfeer (N_2 -gas) met een opwarmingssnelheid van 10 of 20 °C/min van kamertemperatuur (25°C) tot 850 °C.

3.2.4 Activatie van de pellets

Het activeren van de biochar en pellets werd in deze masterproef uitgevoerd door middel van fysische activatie (stoom) met een kleine pyrolyse reactor ontworpen door dr. Ing. Kenny Vanreppelen [20]. **Figuur 18** geeft de schematische opstelling van de kleine pyrolyse reactor weer. Deze is gemaakt uit roestvrij staal (AISI 304), en is ontwikkeld voor de pyrolyse en stoomactivatie van draf [40]. Deze is opgebouwd uit een lange reactorbuis waarin de biochar en pellets geplaatst worden, met daarin een schoep voor gelijke warmteoverdracht en het mengen van de biochar en pellets.



Figuur 18: Schematische opstelling van de kleine pyrolyse reactor [40]

Aan het begin van de reactor zijn er in totaal 3 openingen voorzien met een welbepaalde functie. Een eerste opening is verbonden met een slangetje die N₂ of water aanvoert. Een tweede opening is voorzien voor de roerder en in de laatste opening wordt een thermokoppel geplaatst. Dit thermokoppel is aangesloten op een bedieningspaneel. Via het bedieningspaneel wordt het temperatuursprogramma ingesteld. Op deze manier is het mogelijk de temperatuur te controleren. Aan het uiteinde van de reactor is een uitlaat voorzien waar de vrijgekomen gassen afgefakkeld worden [40].

Het activatieproces bestaat uit twee delen en is een semi-continu proces. Tijdens het eerste deel wordt de gevulde reactor gedurende 40-60 minuten opgewarmd van kamertemperatuur naar 850°C met een opwarmingssnelheid van 10 °C per minuut. Net zoals bij het pyrolyseproces wordt N₂ toegevoerd om te verzekeren dat er gewerkt wordt in een zuurstofarme atmosfeer. Eenmaal 850°C bereikt is, start het tweede deel van de activatie. Het slangetje dat N₂ aanvoert wordt afgekoppeld en vervangen door een slangetje dat water aanvoert. Er wordt gedurende 15, 30 of 45 minuten isotherm geactiveerd. Binnen deze periode van activatie wordt respectievelijk 5, 10 en 15 ml water toegevoegd. Ook wordt om de minuut de schoep 360° gedraaid. **Tabel 7** geeft een overzicht van de activatieparameters en de ingestelde waarden per activatie weer.

Tabel 7: Overzicht van de ingestelde activatieparameters per activatie

	Activatie						
	1	2	3	4	5	6	7
Datum	18/02/16	19/02/16	19/02/16	02/03/16	02/03/16	07/03/16	08/03/16
Aantal en/of massa char/pellets	5x	5x	48x 1,992 g	42x 2,089 g char	42x 2,008 g char	42x 1,989 g	42x 2,009 g
v_{motor} (tr/min)	2,6						
v_{temp} (°C/min)	20,24		15,45	14,17			
t_{opwarm} (min)	42		55	60			
T_{eind} (°C)	850						
$t_{activatie}$ (min)	45	45	15	15	15	30	45
V_{water} (ml)	15	15	5	5	5	10	15

Na activatie wordt de kleine reactor geopend en geleidigd, waarbij twee verschillende fracties uit de reactor komen: de actieve kool pellets en de restfracties. Beide fracties worden van elkaar gescheiden en in een gelabelde glazen pot bewaard. Dit label bevat de nodige informatie zoals het type bindmiddel, temperatuur van activatie en het volume water voor activatie.

Doordat de kleine pyrolyse reactor schade heeft opgelopen gedurende pyrolyse experimenten van andere gebruikers, is er materiaal van de schoep vrijgekomen. Na de activatieprocessen was het nodig dit materiaal met een magneet te verwijderen alvorens de twee fracties van elkaar gescheiden konden worden.

3.2.5 Actieve kool ter vergelijking

Voor het bestuderen van het adsorptiegedrag van de verschillende soorten actieve kool geproduceerd in dit onderzoek, dienen de verkregen resultaten vergeleken te worden met commerciële actieve kool. Voor deze vergelijkende studie worden twee commerciële AC's gebruikt: Filtrasorb F400 en Norit GAC1240. De productinformatie van beiden zijn terug te vinden in de bijlagen, respectievelijk **A.1 Filtrasorb F400** en **A.2 NORIT GAC 1240**.

Ook wordt voor deze vergelijkende studies gebruik gemaakt van ACBSG06, een actieve kool geproduceerd door dr. Ing. Kenny Vanreppelen en drs. Ing. Sara Vanderheyden. ACBSG06 is een actieve kool geproduceerd door middel van een éénstapsproces. Hierbij is 40 g draaf verwarmd met een opwarmingsnelheid gelijk aan 10 °C per minuut tot 850 °C in stikstofatmosfeer. Als 850 °C bereikt is, wordt het N₂-slangetje vervangen door een H₂O-slangetje. Gedurende 45 minuten wordt er isotherm 15 ml water toegevoegd voor het activeren van de draaf. Na activatie blijft er nog 6 tot 8 g geactiveerd draaf over [40]. In dit onderzoek krijgt ACBSG06 de naamcode AC06.

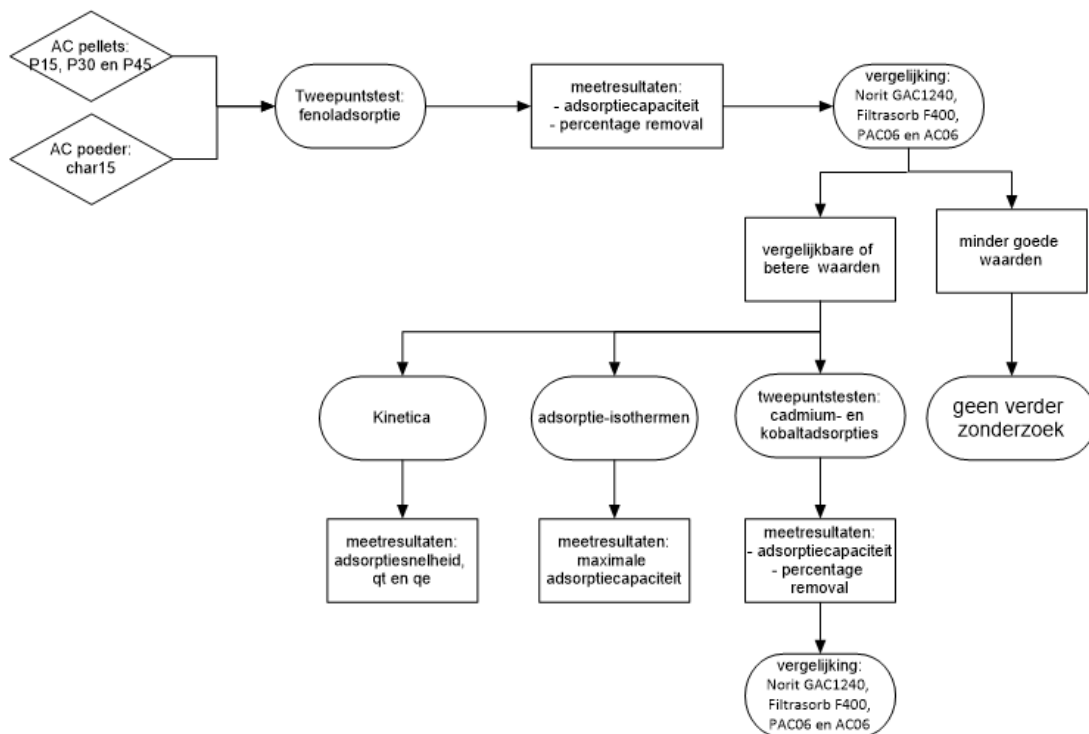
AC06 is een granulaire actieve kool. Door deze te vermalen en daarna te zeven door een zeef met maaswijdte 125 µm ontstaat poederige actieve kool. In dit onderzoek krijgt deze poederige actieve kool de naamcode PAC06.

3.3 ADSORPTIEGEDRAG VAN ACTIEVE KOOL

De studie van het adsorptiegedrag van actieve kool, bestaat uit twee delen: het testen van de proefpellets en het onderzoeken van het adsorptiegedrag van de geproduceerde en geselecteerde actieve kool pellets. Het adsorptiegedrag van de verschillende soorten actieve kool wordt geëvalueerd aan de hand van adsorptie-isothermen, kinetica en adsorptiecapaciteit.

Het screenen van een eerste set pellets, de proefpellets, wordt uitgevoerd om na te gaan of de geproduceerde pellets in aanmerking komen voor verder onderzoek. Hiervoor is een tweepuntstest uitgevoerd aan de hand van fenoladsorpties ter bepaling van de adsorptiecapaciteit bij evenwicht q_e (mg/g AC) en het percentage verwijdering. Deze twee parameters worden berekend met respectievelijk formule (10) en (11). De resultaten worden vergeleken met de resultaten van twee stalen commerciële actieve kool (Norit GAC1240 en Filtrasorb F400) en actieve kool geproduceerd en getest door Drs. Ing. Sara Vanderheyden (PAC06 en AC06). Indien de waarden vergelijkbaar of beter zijn dan die van commerciële actieve kool, dan worden deze gebruikt voor de uitgebreide adsorptie experimenten voor Cd en Co uitgevoerd binnen deze masterproef.

Voor het onderzoeken van het adsorptiegedrag van de geselecteerde actieve kool pellets en poederige actieve kool zijn vier experimenten uitgevoerd. De eerste twee experimenten zijn tweepuntstesten uitgevoerd aan de hand van enerzijds cadmiumadsorpties en anderzijds kobaltadsorpties. De resultaten worden, net zoals bij het screenen van de proefpellets, vergeleken met twee types commerciële actieve kool en actieve koolstalen geproduceerd en getest door Drs. Ing. Sara Vanderheyden. Het derde experiment bestaat er in adsorptie-isothermen op te stellen voor de definitieve actieve kool pellets en de poederig actieve kool. Ten slotte worden kinetica experimenten uitgevoerd. **Figuur 19** geeft het overzichtsschema naar de evaluatie van het adsorptiegedrag van de AC poeder en AC pellets weer.



Figuur 19: Flowchart onderzoek naar adsorptiegedrag van actieve kool

Binnen dit onderzoek zijn de commerciële AC's en PAC06 en AC06 tijdens het uitvoeren van de tweepuntstesten zelf niet gescreend. Deze zijn reeds eerder door drs. Ing. Sara Vanderheyden gescreend. Voor het vergelijken van het adsorptiegedrag van de verschillende soorten actieve kool worden deze waarden overgenomen. Voor het opstellen van de adsorptie-isothermen en het uitvoeren van de kinetica experimenten worden ze wel zelf gescreend.

Ieder geteste actieve kool geproduceerd binnen deze masterproef heeft een naamcode gekregen. Iedere naamcode bestaat uit drie delen: de vorm waarin de actieve kool voorkomt (Char = biochar of P = pellet), de duur van activatie en een nummer die overeenkomt met de afgewogen massa actieve kool. **Tabel 8** geeft een overzicht weer met naamcodes van de geproduceerde actieve kool binnen deze masterproef.

Tabel 8: Overzicht naamcode van geproduceerde actieve kool

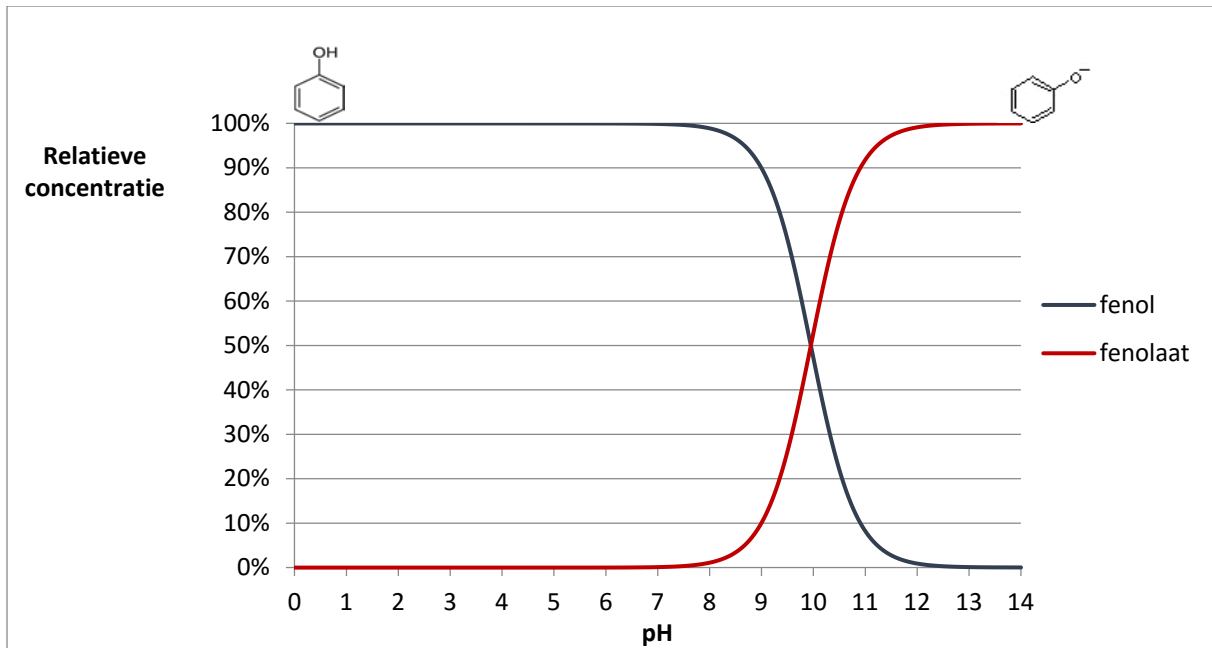
Voorkomen	Activatieduur (min)	Nummer	Naam
Char	15	x ¹³	Char15.x
Pellet	15		P15.x
	30		P30.x
	45		P45.x

3.3.1 pH electrode

Een pH electrode meet de zuurtegraad van een oplossing, door het meten van de activiteit aan vrije positief geladen waterstofionen. De pH electrode is een gecombineerde elektrode: een glaselektrode en een referentie elektrode [53, 54].

Adsorptie-experimenten van fenol op actieve kool dienen nauwgezet uitgevoerd te worden aangezien fenol in twee vormen kan voorkomen: neutraal of geladen. In dit onderzoek worden daarom pH metingen uitgevoerd tijdens de fenoladsorptietesten (tweepuntstesten en bepalen van de adsorptie-isothermen) om na te gaan of er al dan niet correcties toegepast moeten worden (zie verder). Bij een pH hoger dan 7,5 begint fenol te dissociëren in het fenolaat-anion. **Figuur 22** geeft de relatieve concentratie van fenol en het fenolaat-anion weer in functie van de pH. Bij een pH gelijk aan de pK_a van fenol, zijn fenol en fenolaat in evenwicht met elkaar.

¹³ x = hoeveelheid overeenkomend met de afgewogen massa actieve kool.



Figuur 20: Relatieve concentratie van fenol en fenolaat in functie van de pH

Bij een pH hoger dan de pK_a van fenol is het fenolaat-ion hoofdzakelijk aanwezig [40]. Zowel fenol als het fenolaat-anion hebben voor UV-absorptie een piek bij 270 nm. Ook heeft fenolaat een piek bij 540 nm [43]. De piek bij 270 nm is dus de som van de absorptie van fenol en fenolaat, en is afhankelijk van de verschillende extinctiecoëfficiënten van fenol en fenolaat. Indien hier geen rekening mee gehouden wordt, resulteert dit in afwijkingen van de resultaten. Daarom dient de pH bijgesteld te worden ofwel worden correctiefactoren toegepast tijdens de berekeningen indien de pH hoger is dan 7,5.

In de uitgevoerde experimenten was de pH van de fenoloplossing telkens kleiner dan 7,5 en was het niet nodig de pH bij te stellen of correctiefactoren toe te passen.

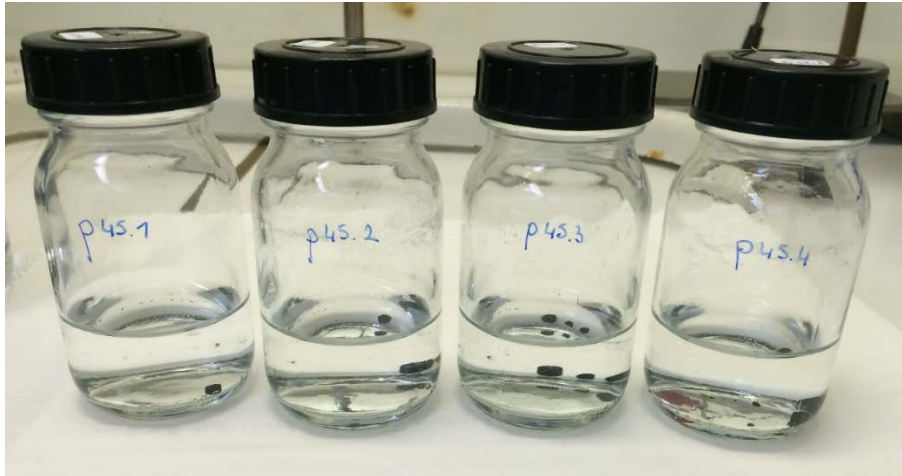
3.3.2 Fenol-, cadmium- en kobaltadsorptie: tweepuntstest

Een tweepuntstest is een test waarbij voor een lage en hoge dosering actieve kool enerzijds de adsorptiecapaciteit bij evenwicht ($=q_e$) en anderzijds het percentage verwijdering per pollutant wordt gemeten. Eenzelfde principe wordt toegepast voor metalen als voor fenol.

Voor het uitvoeren van tweepuntstesten wordt telkens een zuivere 1000 ppm pollutoplossing bereid. De 1000 ppm fenol stockoplossing wordt verdund tot een 100 ppm standaardoplossing en voor de metalen wordt een 10 ppm standaardoplossing bereid. Voor zowel de cadmium- als de kobaltadsorpties is telkens een stockoplossing bereid met behulp van cadmiumnitraattetrahydraat respectievelijk kobaltnitraathexahydraat.

Ieder tweepuntstest wordt telkens in duplo uitgevoerd. Hiervoor worden in 100 ml glazen potjes, afgesloten met een deksel, de benodigde massa's actieve kool afgewogen en gelabeld. Per geteste actieve kool wordt twee keer een lage dosering (15 mg) en een hoge dosering (120 mg) toegepast. Eenmaal alle massa's afgewogen zijn, wordt er 30 ml van de toe te voegen oplossing gepipetteerd in de glazen potjes.

Figuur 21 geeft gelabelde glazen potjes voor de tweepuntstest van fenol op P45 weer. De labeling bestaat telkens uit twee delen: naam van de geteste actieve kool en het volgnummer gescheiden door middel van een punt. De naamgeving van de geproduceerde actieve kool pellets zijn reeds eerder in paragraaf 3 beschreven en zijn weergegeven in **Tabel 8**. Het volgnummer x gaat van 1 tot 4, waarbij nummers 1 en 2 een lage dosering actieve kool bevat en nummers 3 en 4 een hoge dosering (Figuur 21, P45 pellets).



Figuur 21: Gelabelde glazen potjes met actieve kool pellets gedurende 45 minuten geactiveerd

Na voorbereiding van de stalen, worden deze gedurende 24 uur in een schudbak geplaatst. Na 24 uur is er een evenwicht bereikt. De inhoud van ieder glazen potje wordt gefiltreerd met Carl Roth Ashless A114 filters zodat er geen actieve kool deeltjes meer aanwezig zijn in de oplossing die de metingen kunnen verstoren. Dit filtraat bevat de restconcentraties fenol, cadmium of kobalt.

Na filtratie kan de resterende concentratie aan fenol, cadmium of kobalt bepaald worden. Voor fenol gebeurt dit met behulp van UV/VIS spectrofotometrie (paragraaf 3.3.5). Voor cadmium en kobalt wordt gebruik gemaakt van ICP-OES (paragraaf 3.3.6).

Na meting van de stalen, wordt ook de initiële toegevoegde oplossing en de kalibratiereeks gemeten. Als van de gefiltreerde stalen, de initiële oplossing en de kalibratiereeks de concentraties bekend zijn, is het mogelijk de geadsorbeerde hoeveelheid van een component te bepalen. Hiervoor worden onderstaande formules gebruikt.

$$C_{ads} = C_o - C_e \quad (8)$$

Met C_{ads} = concentratie geadsorbeerd door actieve kool (g/l)

C_o = begin concentratie = concentratie van de standaardoplossing (g/l)

C_e = eind concentratie = concentratie van de stalen (g/l)

Invullen van bovenstaande formule geeft de hoeveelheid van een molecuul of pollutant geadsorbeerd door de actieve kool weer. Met behulp van deze waarde is het mogelijk te berekenen hoeveel van deze molecule er absoluut (in mg) geadsorbeerd is.

$$C_s = C_{ads} * V_{glazen\ potje} = C_{ads} * 30 * 10^{-3} l \quad (9)$$

Met C_s = absolute hoeveelheid geadsorbeerd door actieve kool (g)

C_{ads} = concentratie geadsorbeerd door actieve kool (g/l)

Met behulp van deze massa is het mogelijk twee belangrijke parameters te berekenen: de adsorptiecapaciteit q_e (mg pollutant/g actieve kool) en de percentage verwijdering (= % *removal* of % verwijdering). Hiervoor dient C_s omgezet te worden naar mg. Deze parameters zijn berekend aan de hand van volgende formules:

$$q_e = \frac{C_s}{m_{AC}} \quad (10)$$

$$\% \text{ removal} = \frac{C_o - C_e}{C_o} = \frac{C_{ads}}{C_o} \quad (11)$$

Met q_e = hoeveelheid pollutant/molecule geadsorbeerd per gewichtseenheid actieve kool ($mg/g AC$)

C_s = absolute hoeveelheid geadsorbeerd door actieve kool (mg)

% *removal* = hoeveelheid van het molecule geadsorbeerd door actieve kool (%)

Zoals reeds eerder aangehaald zijn alle punttesten in duplo uitgevoerd. Voor het bespreken van de resultaten wordt het gemiddelde berekend van de adsorptiecapaciteit en percentage verwijdering. Na het berekenen van de gemiddelden is hier telkens de standaarddeviatie van berekend. Aan de hand van deze gegevens worden de vergelijkende figuren opgesteld.

3.3.3 Adsorptie-isothermen

Voor het bepalen van adsorptie-isothermen is telkens een 100 ppm fenoloplossing bereid. In 100 ml glazen potjes, afgesloten met een zwarte deksel, worden de benodigde massa's actieve kool afgewogen en genummerd. De massa's dienen tussen 0 en 100 mg te liggen waarbij nummer 1 de kleinste massa is en het hoogste getal overeenkomt met de grootste massa. Voor het opstellen van de adsorptie-isothermen zijn er 30 verschillende massa's per actieve kool afgewogen. Deze experimenten zijn slechts één maal uitgevoerd om een indicatie te krijgen van de werking van actieve kool. Per reeks wordt ook een blanco bereid. De blanco komt overeen met de toegevoegde oplossing zonder actieve kool. Hiertoe wordt een leeg glazen potje aan de reeks toegevoegd en gelabeld als blanco. **Figuur 22** toont 30 gelabelde glazen potjes met PAC06 voor het opstellen van de adsorptie-isothermen.



Figuur 22: Gelabelde glazen potjes in de schudbak

Enmaal alle massa's afgewogen zijn, wordt 30 ml van een 100 ppm fenoloplossing gepipetteerd en toegevoegd in de glazen potjes. Na voorbereiding worden deze stalen in een schudbak geplaatst en gedurende 24 uur geschud. Het meten van de stalen gebeurt met behulp van UV/VIS spectrofotometrie (paragraaf 3.3.4).

Beide isothermen zijn opgesteld met behulp van Excel en XLSTAT 2016. Het opstellen van deze isothermen bestaat uit verschillende stappen. De **eerste stap** is het opstellen van een tabel met de resultaten en deze te plotten. De tabel dient er als volgt uit te zien:

Tabel 9: Voorbeeld van de op te stellen tabel

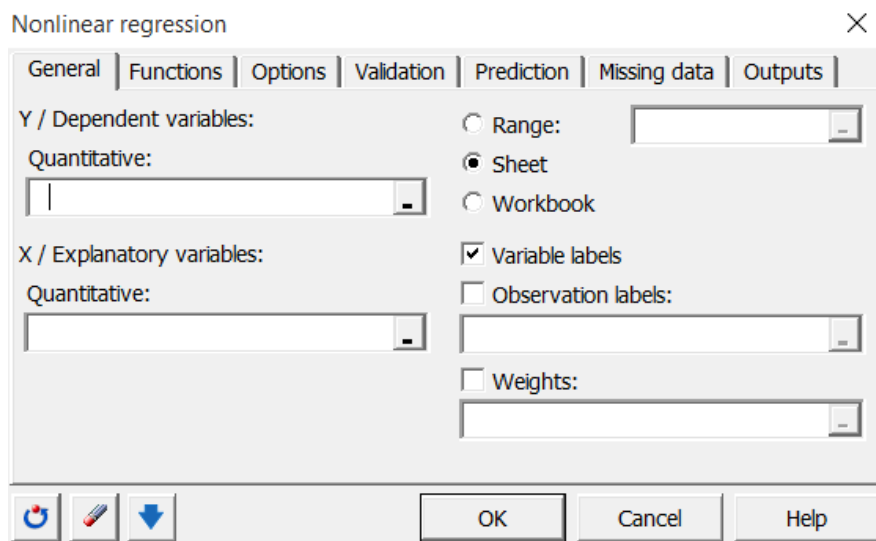
Nummer	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
Dit is het nummer van de oplossingen met een bepaalde hoeveelheid actieve kool. Nummers 1 t.e.m. 30	Concentratie aan pollutant of component aanwezig in de oplossing na adsorptie.	Hoeveelheid van de pollutant of component geadsorbeerd per hoeveelheid actieve kool.

De resultaten in deze tabel worden ten opzichte van elkaar geplott in een grafiek. Hierbij is q_e (mg/g) uitgezet in functie van C_e (ppm).

De **tweede stap** omvat een niet-lineaire regressie op deze gegevens met behulp van XLSTAT 2016. Voor het uitvoeren van deze niet-lineaire regressie, worden onderstaande stappen gevolgd. Dit is uitgevoerd in hetzelfde tabblad als de opgestelde tabel in stap 1:

- ➔ Start XLSTAT
- ➔ Modeling data
 - Nonlinear regression

Door deze stappen te volgen, opent zich onderstaande kader (**Figuur 23**). De benodigde parameters dienen ingevoerd te worden. In het tabblad *General* is als X-waarde C_e (ppm) geselecteerd, en is Y-waarde q_e (mg/g).



Figuur 23: Scherm voor het instellen van de uit te voeren niet-lineaire regressie

Enmaal deze parameters ingevoerd zijn, dienen er in het tabblad *Functions* twee functies gedefinieerd te worden. Voor het definiëren van deze functies worden onderstaande stappen gevolgd:

- ➔ *User defined functions* aanvinken
- ➔ *Function: Y =* [invullen van te definiëren functie]

Hier dienen twee functies gedefinieerd te worden: de Langmuir- en de Freundlich isotherm. Afhankelijk van welke isotherm opgesteld dient te worden, is de overeenkomende functie aangevinkt.

Deze functies zijn verkregen door de Langmuir isotherm ($\frac{C_s}{C_e} = \frac{K_L * C_{sm}}{1 + C_e * K_L}$) en de Freundlich isotherm ($C_s = K_f * C_e^{1/n}$) om te vormen tot onderstaande formules.

- ➔ Langmuir isotherm: $Y = (pr1 * pr2 * X1) / (1 + pr2 * X1)$ waarbij $pr1 = C_{max} = q_{max}$ en $pr2 = K_L$
 - Klik op *Add*
- ➔ Freundlich isotherm: $Y = pr1 * X1^{(1/pr2)}$ waarbij $pr1 = K_f$ en $pr2 = n$
 - Klik op *Add*

In het geval van de Langmuir isotherm komt $pr1$ overeen met de maximale adsorptiecapaciteit en $pr2$ met Langmuir constante K_L . Voor de Freundlich isotherm komt $pr1$ overeen met de Freundlich constante K_f , en $pr2$ met n .

Hierna wordt in het tabblad *Options* de *Parameter bounds* en *Iterations* ingesteld. De waarde voor *Iterations* is ingesteld op 2000. Dit betekent dat XLSTAT deze berekening 2000 keer itereert vooraleer resultaten te weer te geven. *Parameters bounds* dienen enkel ingesteld te worden indien de plot uit stap één of stap twee een onvoldoende fit oplevert. Voor het instellen van de *Parameters bounds* dient een tabel opgesteld te worden:

	min	max
pr1	100	200
pr2	0	1

Figuur 24: *Parameter bounds* voor $pr1$ en $pr2$

Na instellen van alle parameters, wordt er op *Ok* geklikt en worden de geselecteerde isothermen gegenereerd. Deze verschijnen in een aparte Excel sheet.

De **derde stap** bestaat er in voor de Freundlich isotherm q_{max} te berekenen aan de hand van de twee verkregen parameters: K_f (= $pr1$) en n (= $pr2$). Deze berekeningen zijn in Excel uitgevoerd. Voor de Langmuir isotherm dienen er geen berekeningen meer uitgevoerd te worden. Hiervoor is volgende formule gebruikt:

$$q_{max} = K_f * (C_0)^{1/pr_2} \quad (12)$$

Waarbij C_0 gelijk is aan de experimentele concentratie van de initiële oplossing uitgedrukt in gram per liter.

3.3.4 Kinetiek

De kinetiek van actieve kool pellets P15, P30 en P45 is bestudeerd voor het bepalen van de adsorptiesnelheid van actieve kool, en ter bepaling van de adsorptiecapaciteit bij evenwicht q_e berekend aan de hand van formule (10). Deze waarden worden voor de geproduceerde actieve kool onderling vergeleken, en op zijn beurt vergeleken met twee soorten commerciële actieve kool (Norit GAC1240 en Filtrasorb F400) en PAC06 en AC06 geproduceerd en gekarakteriseerd door drs. Ing. Sara Vanderheyden.

Ook de invloed van de temperatuur op de adsorptiesnelheid en de adsorptiecapaciteit q_e wordt onderzocht. De kinetiek van actieve kool pellet P45, PAC06 en AC06 wordt gemeten bij twee temperaturen: 14°C en 25°C. Deze temperatuur wordt constant gehouden door aansluiting van een cryostaat op de schudbak. De resultaten worden onderling met elkaar vergeleken door deze ten opzichte van elkaar uit te zetten in een grafiek. Aan de hand van deze grafiek is het mogelijk het verschil in adsorptiesnelheid en adsorptiecapaciteit bij evenwicht q_e te bepalen.

De metingen uitgevoerd binnen dit onderzoek zijn opgedeeld in twee delen. Tijdens het eerste deel is de kinetiek van actieve kool pellets P15 en P30 bij 25°C onderzocht. De metingen worden uitgevoerd met eenzelfde opstelling. Er dient dus maar één kalibratiecurve opgesteld te worden. Een kalibratiereeks wordt bereid uitgaande van een 10000 ppm fenol stockoplossing. Vooraleerst wordt er voor de ijkreeks berekend welk volume nodig is. Iedere oplossing binnen de ijkreeks moet een volume gelijk aan 500 ml hebben. Onderstaande concentraties en volumes zijn hiervoor nodig:

- 2 ppm: 0,1 ml stockoplossing + 499,9 ml milli-Q
- 10 ppm: 0,5 ml stockoplossing + 499,5 ml milli-Q
- 20 ppm: 1,0 ml stockoplossing + 499,0 ml milli-Q
- 40 ppm: 2,0 ml stockoplossing + 498,0 ml milli-Q
- 100 ppm: 5,0 ml stockoplossing + 495,0 ml milli-Q
- 200 ppm: 10,0 ml stockoplossing + 490,0 ml milli-Q

Per kalibratiereeks is 18,6 ml van een 10000 ppm fenol stockoplossing nodig, dit komt overeen met 37,2 ml stockoplossing voor beide kalibratiereeksen. In totaal wordt er 50 ml stockoplossing gemaakt. Hiervoor wordt 0,5 g fenol opgelost in milli-Q. Er is 0,504 g fenol afgewogen en opgelost in 50 ml water, dit komt overeen met een experimentele concentratie van 10080 ppm. Aan de hand van deze concentratie dienen de experimentele concentraties van de kalibratiereeks berekend te worden. **Tabel 10** geeft de theoretische en experimentele concentraties van de kalibratiereeksen weer van deel 1.

Tabel 10: Theoretische en experimentele concentraties kalibratiereeksen deel 1

Theoretische concentratie	Experimentele concentratie
2 ppm	2,016 ppm
10 ppm	10,08 ppm
20 ppm	20,16 ppm
40 ppm	40,32 ppm
100 ppm	108,0 ppm
200 ppm	216,0 ppm

Tijdens het tweede deel is zowel de kinetiek van actieve kool pellet P45 bij twee verschillende temperaturen (14°C en 25°C) als de kinetiek van Norit GAC1240, Filtrasorb F400, PAC06 en AC06 onderzocht. Eén kalibratiereeks wordt gemaakt van 2 tot 150 ppm. Per kalibratiereeks is 16,85 ml van een 10000 ppm fenol stockoplossing nodig. Uitgaande van de 10000 ppm stockoplossing wordt ook een 100 ppm fenoloplossing gemaakt die gebruikt wordt voor het uitvoeren van de experimenten. In totaal wordt er 100 ml stockoplossing gemaakt. Er is 998,5 mg fenol afgewogen en opgelost in 100 ml water, dit komt overeen met een experimentele concentratie van 9985 ppm. Aan de hand van deze concentratie dienen de experimentele concentraties van de kalibratiereeks berekend te worden. **Tabel 11** geeft de theoretische en experimentele concentraties van de kalibratiereeksen weer van deel 2.

Tabel 11: Theoretische en experimentele concentraties kalibratiereeksen deel 2

Theoretische concentratie	Experimentele concentratie deel 2
2 ppm	1,997 ppm
5 ppm	4,9925 ppm
10 ppm	9,985 ppm
20 ppm	19,970 ppm
50 ppm	49,925 ppm
100 ppm	99,850 ppm
150 ppm	149,775 ppm

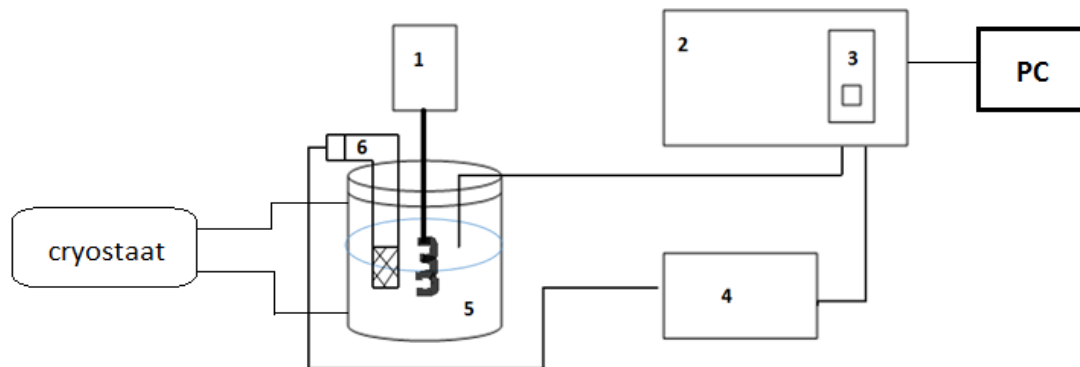
Iedere oplossing van de kalibratiereeks wordt gedurende 1 minuut gemeten. Na meting worden de absorpties per concentratie uitgemiddeld, en aan de hand van deze uitgemiddelde absorpties is een kalibratiecurve opgesteld. Aan de hand van deze kalibratie wordt gedurende de volgende proeven de experimentele concentratie van de oplossingen berekend. Hiervoor wordt de bereide 100 ppm fenoloplossing gebruikt voor de actieve kool gedurende 2 minuten gemeten. Ook deze waarden dienen uitgemiddeld te worden.

De metingen uitgevoerd tijdens het tweede deel van het experiment worden uitgevoerd met vier verschillende opstellingen. De vier opstellingen krijgen volgende benamingen: opstelling 1, opstelling 2, opstelling 3 en opstelling 4. Deze benamingen worden gedurende het hele onderzoek gehanteerd. Per opstelling dient er een kalibratiecurve opgesteld te worden om de experimentele concentratie van de 100 ppm fenoloplossing en de eindconcentraties van de oplossingen te bepalen.

Omwille van de eigen kalibratiecurve van elke opstelling, is het belangrijk bij te houden welke actieve kool onderzocht wordt per opstelling.

- Opstelling 1: AC06 bij 25°C, Filtrasorb bij 25 °C en AC06 bij 14°C
- Opstelling 2: Norit GAC1240 bij 25° en Filtrasorb F400 bij 14°C
- Opstelling 3: P45 bij 25°C en P45 bij 14°C
- Opstelling 4: PAC06 bij 25 °C en PAC06 bij 14 °C

Voor het uitvoeren van deze experimenten wordt onderstaande opstelling gebruikt. Hierbij is dezelfde UV-VIS spectrometer gebruikt als voor de tweepuntstesten en de adsorptie-isothermen. **Figuur 25** toont schematisch de opstelling gebruikt voor het uitvoeren van dit experiment. Hier zijn nummer 1 tot en met 6 respectievelijk de roerder, de UV-VIS spectrometer, de meetcel, de pomp, de beker die de oplossing met een hoeveelheid actieve kool bevat en het filterkous glas.



Figuur 25: Schematische opstelling continu UV-VIS meting

Een eerste stap van het experiment bestaat er in een 100 ppm fenoloplossing te bereiden. Per experiment is er 100 ml van de 100 ppm fenoloplossing nodig, in totaal dient er 1 liter aangemaakt te worden. Hiervan wordt 100 ml overgebracht in de beker, waarna het experiment wordt gestart. De pomp pompt continu oplossing door de meetcel van het UV-VIS spectrometer waarbij de absorptie continu gemeten wordt. Na meting verlaat de oplossing de meetcel en wordt deze terug naar de beker gepompt. De roerder zorgt voor continue menging van de oplossing om een homogene concentratie te garanderen. Na 1 minuut meten van de beginconcentratie wordt ongeveer 100-110 mg actieve kool toegevoegd. De absorptie wordt gedurende 16 uur of langer gemeten. Gedurende het hele experiment wordt de temperatuur constant gehouden. Een cryostaat wordt aan de beker verbonden met behulp van silicone buizen. Doorheen deze silicone buizen vloeit AD afkomstig van de cryostaat die deze op constante temperatuur houdt.

Een tweede stap bestaat er in de resultaten te verwerken. Aan de hand van de kalibratiecurve wordt per gemeten absorptie de concentratie en hierna de adsorptiecapaciteit q_t berekend. De adsorptiecapaciteiten van beide pellets worden in functie van de tijd uitgezet in eenzelfde grafiek en onderling vergeleken. Deze grafiek is op dezelfde manier geplot als de adsorptie-isothermen, reeds eerder beschreven in paragraaf 3.3.3. Er dienen echter twee andere functies ingesteld te worden in de tweede stap. Afhankelijk van welke model toegepast dient te worden, is de overeenkomende functie aangevinkt. Deze functies zijn verkregen door de pseudo eerste orde ($q_t = q_e(1 - e^{-k_1*t})$) en de pseudo tweede orde ($q_t = \frac{k_t*q_e^2*t}{1+k_e*q_e*t}$) te hervormen tot onderstaande formules:

- ➔ Pseudo eerste orde model: $Y = pr1 - pr1*Exp(-pr2*X1)$ waarbij $pr1 = q_e$ en $pr2 = k_1$
 - Klik op *Add*
- ➔ Pseudo tweede orde model: $Y = (pr1*(pr2)^2*X1)/(1+pr1*pr2*X1)$ waarbij $pr1 = k_t$ en $pr2 = q_e$
 - Klik op *Add*

Na plotten van beide grafieken, worden de correlatiecoëfficiënten (R^2 -waarden) van beide grafieken met elkaar vergeleken. Het model dat de hoogste R^2 -waarde heeft, en dus het dichtst bij 1 ligt, past het best bij de adsorptiegegevens. Dit betekent dat het adsorptieproces het best voorgesteld wordt door dit model. Aan de hand van dit model zullen de verschillende soorten actieve kool onderling met elkaar vergeleken worden.

3.3.5 UV-VIS spectrometrie

UV-VIS spectrometrie is een techniek gebruikt in de fysische en analytische chemie. Een spectrometer registreert golflengten waarbij absorptie optreedt, samen met de graad van absorptie bij elke golflengte. Op deze manier is het mogelijk chemische componenten in oplossing te identificeren aan de hand van hun spectrum. Steunend op een goede kalibratiecurve is het een eenvoudige methode om de concentratie van een component te bepalen [55].

De transmissie van een lichtbundel is de lichtfractie die doorgelaten wordt door een absorberend medium, en daalt naarmate de concentratie van het absorberend medium toeneemt. De lichtbundel (intensiteit = P_0) valt in op het medium, een cuvet gevuld met een oplossing, en slechts een deel van het licht wordt doorgelaten (intensiteit = P) [55]. **Figuur 26** toont het principe van transmissie en wordt beschreven aan de hand van volgende formule:



Figuur 26: Schematische weergave van transmissie

$$\text{Transmissie} = T = \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

Absorbantie, ook extinctie genoemd, is gedefinieerd als het negatieve logaritme van de transmissie. Onderstaande formule geeft de inverse relatie weer tussen absorbantie en transmissie [55].

$$\text{Absorbantie} = A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} \quad (14)$$

Wet van Lambert-Beer:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda * l * c \quad (15)$$

ε = molaire absorptiecoëfficiënt ($\frac{1}{\text{mol} * \text{cm}}$)

l = afgelegde weg van het licht doorheen de oplossing (cm)

c = concentratie van de oplossing (mol/l)

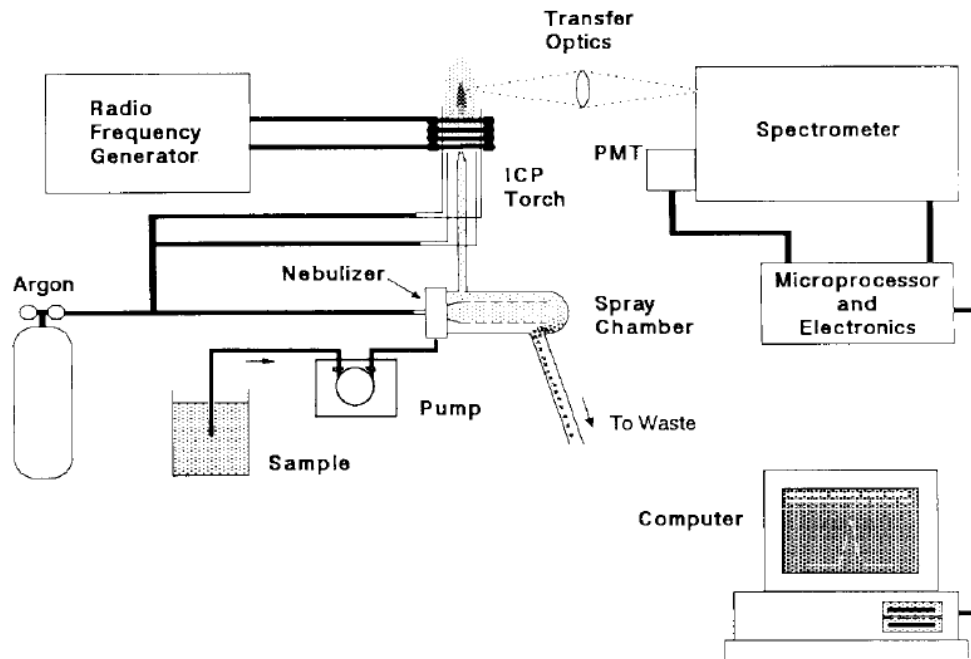
λ = golflengte in nm

De afgelegde weg van het licht doorheen de oplossing komt overeen met de breedte van de gebruikte cuvet. Een kwarts cuvet met een breedte van 1 cm wordt gebruikt tijdens het uitvoeren van de experimenten.

Deze techniek wordt binnen deze masterproef toegepast voor het berekenen van de hoeveelheid fenol die over blijft na adsorptie door de actieve kool en uiteindelijk het berekenen van de adsorptiecapaciteit. De metingen zijn uitgevoerd bij een golflengte van 270 nm. Gezien de pH steeds lager is dan 7,5 diende geen correctie uitgevoerd te worden voor fenolaat. Deze golflengte komt overeen met de piek van maximale absorbantie van fenol in water. De voorbereiding (staalvoorbereiding en opstellen kalibratiereeks en -curve) en het uitvoeren van de adsorptieproeven zijn reeds eerder uitgelegd in paragraaf 3.3.2.

3.3.6 ICP-OES

Voor het bepalen van de hoeveelheid cadmium en kobalt die over blijft na adsorptie door actieve kool, wordt gebruik gemaakt van ICP-OES. ICP-OES is de afkorting voor Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, en is een veelgebruikte multi-element techniek voor het bepalen van sporelementen. Het te onderzoeken staal wordt hierbij verneveld, geatomiseerd en geëxciteerd in een argon plasma [56]. **Figuur 27** geeft een schematische voorstelling van ICP-OES weer.



Figuur 27: Schematische voorstelling ICP-OES.

Het te onderzoeken staal wordt geïntroduceerd in een argon plasma dat temperaturen genereert van ongeveer 8000°C. Alle elementen aanwezig in het staal worden bij deze temperaturen geatomiseerd en geëxciteerd en zenden licht uit overeenkomend met hun karakteristieke golflengten. Het uitgezonden licht wordt opgevangen door de spectrometer. De spectrometer bevat een diffractierooster waarop het invallende licht wordt gereflecteerd. Dit invallende licht wordt ontbonden in zijn verschillende golflengten. De emissie intensiteiten worden per golflengte geregistreerd en versterkt. Hoe hoger de concentratie van een bepaald element aanwezig in de staal, hoe hoger de emissie intensiteit [57].

De voorbereiding en het uitvoeren van de adsorptieproeven zijn reeds eerder uitgelegd in paragraaf 3.3.2. Vooraleer de metingen uitgevoerd kunnen worden, dient van ieder element (Cd en Co) een kalibratiereeks en -curve gemaakt te worden. Met behulp van de verkregen kalibratiecurve en de gemeten intensiteiten van de stalen is het mogelijk de experimentele concentratie van de elementen Co en Cd in de stalen te bepalen [58]. De metingen zijn uitgevoerd bij een golflengten van 226,499 nm voor cadmium en 228,612 nm voor kobalt [59]. De beginconcentraties van de cadmium- en kobaltoplossingen zijn respectievelijk 8,27 ppm en 10,67 ppm.

4 RESULTATEN EN DISCUSSIE

Dit hoofdstuk bespreekt de verkregen resultaten van de proeven uitgevoerd binnen deze masterproef en bestaat uit twee verschillende onderdelen: productie van actieve kool pellets (paragraaf 4.1) en de bepaling van het adsorptiegedrag van actieve kool na activatie (paragraaf 4.2).

4.1 PRODUCTIE VAN ACTIEVE KOOL PELLETS

Dit onderdeel bespreekt alle resultaten verkregen tijdens de productiefase van de actieve kool pellets. Hierbij zijn droge en vloeibare bindmiddelen gemengd met biochar in verschillende verhoudingen en geperst onder verschillende drukken. De selectie van beste droog en vloeibaar bindmiddel is gebeurd obv de evaluatie van de fysische eigenschappen van de gevormde pellets (paragraaf 4.1.1). Het temperatuurprogramma voor activatie van de goedgekeurde pellets (paragraaf 4.1.2). De granulometrie van de geproduceerde actieve kool pellets wordt vergeleken met die van Filtrasorb F400, Norit GAC1240, PAC06 en AC06 (paragraaf 4.1.3).

4.1.1 Bindmiddelen

Tabel 12 geeft de resultaten weer van het eerste deel van het experiment met de producten die in aanmerking komen als potentieel droog bindmiddel. Deze tabel geeft de gebruikte verhoudingen, afgewogen massa's en gebruikte persdruk per product weer.

Tabel 12: Fysische eigenschappen van pellets met droog bindmiddel, geperst onder verschillende drukken.

Cellulose					
Verhouding ¹⁴	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:10 0,010:0,096	1 ton	0,106 g	0,080 g	0,026 g	Kleine hoeveelheden biochar blijven aan elkaar plakken. Er wordt geen vormvaste pellet gevormd.
	1,5 ton	0,068 g	0,041 g	0,027 g	Kleine hoeveelheden biochar blijven aan elkaar plakken. Er wordt geen vormvaste pellet gevormd.
1:5 0,016:0,083	1 ton	0,099 g	0,074 g	0,025 g	De pellet is vormvast. Deze moet enkele keren vallen vooraleer de pellet in stukken uiteenvalt.
	1,5 ton	0,074 g	0,043 g	0,030 g	Deze pellet is vormvast, en steviger dan deze geperst bij 1 ton. Na een val van 1 meter is deze nog coherent.
Gecarboxyleerd lignine					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:10 0,018:0,185	1 ton	0,203 g	0,177 g	0,026 g	Niet bruikbaar. De pellet is niet vormvast. Deze valt onmiddellijk uit elkaar.
1:5 0,019:0,098	1,5 ton	0,117 g	0,087 g	0,030 g	Niet bruikbaar. De pellet is niet vormvast. Deze valt onmiddellijk uit elkaar.
Lignine					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen

¹⁴ Bindmiddel:biochar

1:10 0,011:0,114	1 ton	0,125 g	0,090 g	0,035 g	De pellet is niet vormvast. Wanneer de biochar uit de mal gehaald wordt, is het nog steeds poeder.
Gedroogde melasse					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:10 0,017:0,171	1 ton	0,188 g	0,146 g	0,042 g	De pellet is niet vormvast. Wanneer de biochar uit de mal gehaald wordt, is het nog steeds poeder.
Ureumformaldehyde					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:10 0,010:0,100	1 ton	0,110 g	0,081 g	0,029 g	De pellet is niet vormvast. Wanneer de biochar uit de mal gehaald wordt, is het nog steeds poeder.
1:5 0,011:0,057	1,5 ton	0,068 g	0,041 g	0,027 g	De pellet is niet vormvast. Wanneer de biochar uit de mal gehaald wordt, is het nog steeds poeder.
XRF-poeder					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:10 0,010:0,098	1,5 ton	0,108 g	0,085 g	0,023 g	Kleine hoeveelheden blijven aan elkaar plakken maar niet voldoende om een vormvaste pellet te vormen.
1:5 0,009:0,045	1,5 ton	0,054 g	0,027 g	0,027 g	De pellet is vormvast. Deze moet enkele keren vallen vooraleer de pellet in stukken brokkelt.

Uit bovenstaande resultaten kan besloten worden dat cellulose en XRF-poeder, ten opzichte van de vier andere producten, het best als droog bindmiddel kunnen gebruikt worden bij een verhouding 1:5. Een verhouding 1:10 geeft geen vormvaste pellets en komt niet in aanmerking. In vergelijking met de pellets met XRF-poeder zijn de pellets met cellulose als bindmiddel beter bestand tegen inwerkende krachten. **Cellulose** zal dus als droog bindmiddel geselecteerd worden voor het produceren van geselecteerde pellets.

Als per bindmiddel en per verhouding de pellets geperst onder verschillende drukken met elkaar vergeleken worden, dan blijkt dat de pellets geperst onder een druk van **1,5 ton** sterker zijn. Deze druk zal als persconditie toegepast worden bij het produceren van de geselecteerde pellets met cellulose als droog bindmiddel.

Tabel 13 geeft de resultaten weer van de producten die in aanmerking komen als potentieel vloeibaar bindmiddel. Deze geven de gebruikte verhoudingen, afgewogen massa's en gebruikte persdruk per component weer. Ureumformaldehyde wordt opgelost in water (milli-Q) in een verhouding 3/2¹⁵. De afgewogen massa's komen overeen met:

$$m_{\text{milli-Q}} = 2,046 \text{ g}$$

$$m_{UF} = 2,046 \text{ g} + 0,999 \text{ g} = 3,045 \text{ g}$$

¹⁵ Met als verhouding ureumformaldehyde/water (m/v)

Tabel 13: Fysische eigenschappen van pellets met vloeibaar bindmiddel

Ureumformaldehyde in water					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:3 0,117:0,354	1,5 ton	0,471 g	0,385 g	0,086 g	De pellet is redelijk stevig. Moet redelijk hard op geknepen worden met een pincet vooraleer de pellet uit elkaar brokkelt. De brokjes zelf blijven redelijk goed aan elkaar plakken.
Bio-olie					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:5 0,021:0,110	1,5 ton	0,131 g	0,096 g	0,035 g	Wanneer de pellet uit de mal gehaald wordt, heeft deze een mooie en coherente vorm. De pellets blijven goed aan elkaar plakken en zijn redelijk stevig. Minpunt: verdamping van oliecomponenten die geuroverlast creëren.
Melasse als stroop					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Fysische eigenschappen
1:10 0,010:0,100	1,5 ton	0,110 g	0,081 g	0,029 g	Vormt geen stevige pellet en de melasse is moeilijk te mengen met de biochar.

Als bovenstaande resultaten met elkaar vergeleken worden, dan blijkt ureumformaldehyde (UF) opgelost in water het best beste vloeibaar bindmiddel is. Door het oplossen van UF ontstaat een lijm die de biochardeeltjes aan elkaar hechten en na drogen deze op hun plaats houden. UF opgelost in water is goed mengbaar met biochar en vormt een mooie en stevige pellet. Bio-olie geeft een pellet met vergelijkbare kwaliteit, maar omwille van de geuroverlast en de beperkte mengbaarheid door de hoge viscositeit is dit minder aantrekkelijk dan UF. Ondanks de slechte mengbaarheid en de geuroverlast wordt het uit economisch standpunt toch als vloeibaar bindmiddelen weerhouden. **Ureumformaldehyde opgelost in water** en **bio-olie** zullen dus als vloeibaar bindmiddel gebruikt worden voor het produceren van geselecteerde pellets.

Het **tweede deel van dit experiment** is uitgevoerd ter bepaling van de optimale verhouding tussen bindmiddel en biochar. Hierbij moet er op gelet worden dat de pellet zo stevig mogelijk is terwijl de verhouding bindmiddel:biochar zo klein mogelijk is. Hoe kleiner de verhouding, hoe meer biochar aanwezig is in een pellet met dezelfde massa en hoe meer de pellet kan adsorberen.

Het zo klein mogelijk houden van de verhouding heeft ook voordelen op economisch vlak. Hoe kleiner de verhouding bindmiddel:biochar, hoe minder bindmiddel er nodig is per pellet. Dit drukt de kosten voor het aankopen van bindmiddelen. Ook drukt het de kostprijs van de actieve kool pellets aangezien in dat geval de actieve kool pellets relatief meer actieve kool bevatten. Voor eenzelfde efficiëntie of graad van verwijdering zijn er minder actieve kool pellets nodig.

Tabel 14: Fysische eigenschappen van pellets na persing in het tweede deel van het experiment

Ureumformaldehyde in water					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Opmerkingen
1:2 0,066:0,132	1,5 ton	0,198 g	0,169 g	0,029 g	Bestand tegen van een val van 1,5m hoogte, valt uiteen in drie stukken. Is redelijk stevig.
		0,169 g	0,146 g	0,023 g	Men moet meerdere malen in de pellet steken vooraleer deze in brokken uiteenvalt. Het is bestand tegen een val van 1,5 m hoogte.
		0,146 g	0,091 g	0,055 g	Nog redelijk stevig, maar minder stevig dan kleinere verhoudingen.
		0,152 g	0,095 g	0,057 g	De pellet is stevig (gelijkwaardig met 1:2).
1:3 0,038:0,114					
1:5 0,048:0,241		0,259 g	0,215 g	0,074 g	De stevigheid van de pellet is matig.
Cellulose					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Opmerkingen
1:3 0,051:0,154	1,5 ton	0,205 g	0,142 g	0,063 g	Zeer goede sterkte. Bestand tegen een val van 1,5m hoogte zonder te breken of af te brokkelen. Er moet hard geknepen worden vooraleer schade aan te brengen.
1:4 0,028:0,119		0,147 g	0,094 g	0,050 g	Kwaliteit is vergelijkbaar met 1:3.
1:5 0,022:0,108		0,130 g	0,078 g	0,052 g	Kwaliteit is minder goed dan 1:4.
Bio-olie					
Verhouding	Druk	m_{voor}	m_{na}	m_{pellet}	Opmerkingen
1:2 0,040:0,083	1,5 ton	0,123 g	0,069 g	0,054 g	De verhouding is te klein! Er druipet olie door de mal, langs de randen af.
1:3 0,029:0,062		0,091 g	0,038 g	0,053 g	De pellet heeft een mooie vorm als het uit de mal komt. Er valt geen poeder af, en is redelijk stevig.
1:5 0,021:0,115		0,107 g	0,050 g	0,057 g	Net zoals verhouding 1:10 is ook deze pellet niet stevig genoeg. De pellet komt als poeder uit de mal.
1:10 0,014:0,144		0,135 g	0,079 g	0,056 g	Deze pellet is niet stevig genoeg. Het komt als poeder uit de mal.

Uit Tabel 14 kan vastgesteld worden dat voor UF een verhouding 1:3 het meest optimaal is. Aangezien de kwaliteit voor een verhouding 1:2 en verhouding 1:3 vergelijkbaar zijn met elkaar, wordt de verhouding 1:3 boven 1:2 verkozen omdat we de verhouding bindmiddel:biochar altijd zo klein mogelijk willen hebben. Om dezelfde reden wordt voor cellulose de verhouding 1:4 gekozen. Voor de bio-olie is de verhouding 1:3 het meest optimaal. Aangezien voor een verhouding 1:2 zodanig veel olie aanwezig is in het mengsel dat het langs de mal uitloopt, wordt verhouding 1:3 boven 1:2 verkozen. Een tweede voordeel bij een verhouding 1:3 in plaats van 1:2 is dat we de verhouding bindmiddel:biochar altijd zo klein mogelijk willen hebben, wat hier het geval is.

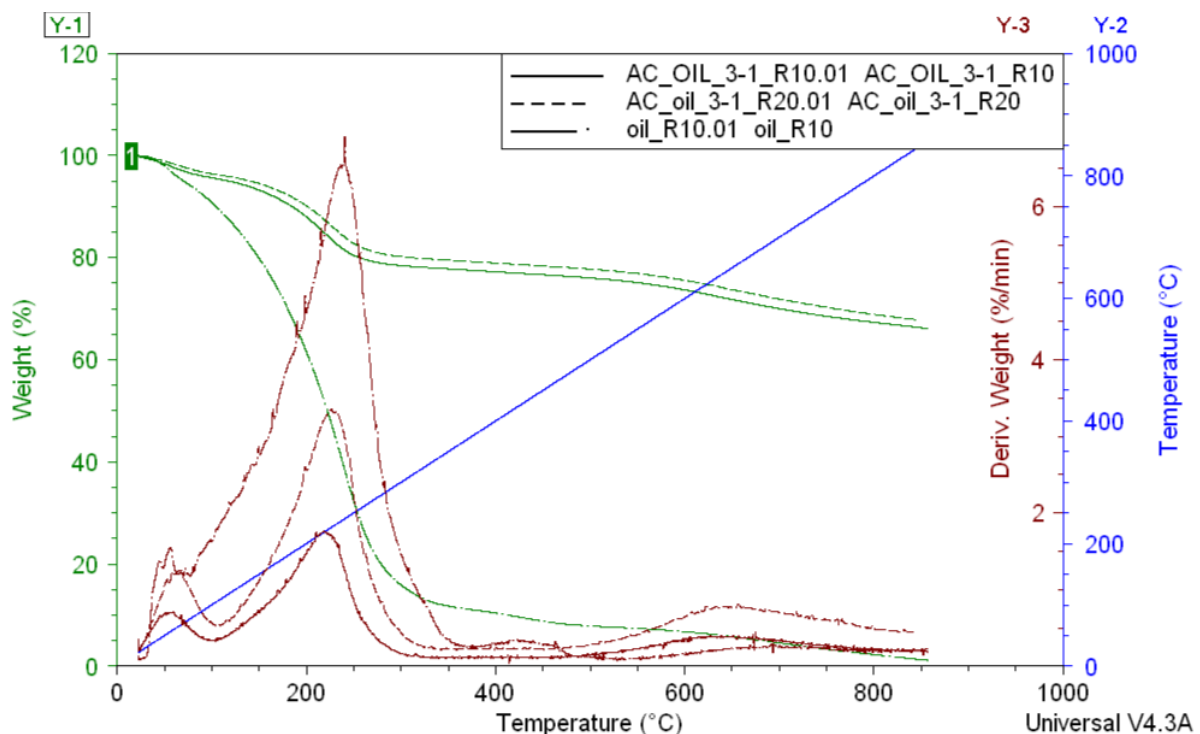
Opmerking: De reeds geperste pellets met UF opgelost in water of cellulose als bindmiddel blijken na enkele weken aan kwaliteit in te boeten. Ze zijn niet meer zo vormvast als voordien en breken sneller. Enkel de bio-olie ontstaan tijdens de pyrolyse van de draf wordt gebruikt als bindmiddel voor het maken van de pellets, aangezien deze pellets stabiel zijn doorheen de tijd.

Het verslechteren van beide soorten pellets is te wijten aan het feit dat de pellets niet geactiveerd zijn binnen een bepaalde tijd na persing. Het activatieproces zorgt er namelijk voor dat de bindmiddelen als het ware gaan vernetten. Verdere experimenten waarbij de thermische stabiliteit en het adsorptiegedrag worden bepaald is daarom enkel uitgevoerd voor de bio-olie pellets.

4.1.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

De thermogravimetrische analyse is uitgevoerd op actieve kool pellets met bio-olie als bindmiddel gemengd in een verhouding 1:3. Dit experiment is in totaal drie keer uitgevoerd, waarvan twee keer op een pellet en één keer op bio-olie. Het ingestelde temperatuurprogramma omvat opwarmen van 25 tot 850 °C met een opwarmingssnelheid gelijk aan 10 of 20 °C/min en wordt continue doorstroomd met stikstofgas om oxidatie te voorkomen. **Figuur 28** geeft de TG/DTG curven en het temperatuurprofiel verkregen weer. In deze grafiek komt R10.01 overeen met een opwarmingssnelheid gelijk aan 10°C/min en R20.01 met 20°C/min.

- Groene curve = TG curve = gewicht in percent ten opzichte van het startgewicht.
- Rode curve = DTG curve = de afgeleide van de groene curve. De piek komt overeen met het gewichtsverlies.



Figuur 28: TGA-resultaat van 1:3 bio-olie actieve kool pellets

Bovenstaande TG curven tonen aan dat gewichtsverlies optreedt vanaf ongeveer 40°C. Een eerste piek in de TDG curven treedt op tussen 40 en 100 °C en is te wijten aan het verwijderen van het vocht en

lichte koolwaterstoffen (aldehyden, alcoholen en organische carbonzuren) aanwezig in de bio-olie. Bij deze temperaturen verdwijnen de vluchtige componenten aanwezig in de bio-olie.

Een tweede piek is gelegen tussen 100 en 350 °C. Voor zowel het bio-olie staal als de twee bio-olie:biochar pellets is er vervolgens een dominante piek te zien gelegen tussen 225 en 250 °C. Deze piek is te wijten aan het breken van chemische bindingen binnen hoogmoleculaire moleculen. Ook hemicellulose, cellulose en lignine ontbinden bij deze temperaturen in respectievelijk deze volgorde. Bij deze temperaturen treedt carbonisatie van de bio-olie op met als gevolg dat de bio-olie zelf als het ware wordt omgezet tot biochar.

De piek in de DTG curve van het bio-olie staal bij $\pm 200^{\circ}\text{C}$ is veel groter in vergelijking met de twee pieken van de bio-olie pellets bij $\pm 200^{\circ}\text{C}$, wat wijst op een groter gewichtsverlies. Dit is logisch aangezien hier enkel bio-olie aanwezig is, terwijl de pellets maar voor ongeveer $\frac{1}{4}$ de uit bio-olie bestaan. Ook treedt deze piek iets vroeger op, namelijk bij ongeveer 75°C ten opzichte van 100°C voor de pieken van de twee geteste bio-olie pellets. Het vroeger optreden van deze piek is te wijten aan de diffusie van warmte. Diffusie van warmte binnen het bio-olie staal is makkelijker aangezien het gehele staal een viskeuze vloeistof is, in tegenstelling tot de bio-olie pellets in vaste toestand. Wat de diffusie van warmte binnen de bio-olie pellets nog bemoeilijkt, is de dikte van de pellets. Hoe dikker de pellets, hoe langer het duurt vooraleer de warmte het midden van bio-olie pellet bereikt heeft.

Door het opdrijven van de opwarmsnelheid blijkt dat de pyrolyse bij een steeds hogere temperatuur start [15]. Dit heeft als gevolg dat er minder tijd is voor de diffusie van warmte en de piek kleiner is naarmate de opwarmsnelheid toeneemt. **Figuur 28** geeft twee TG/DTG curven weer: een volle groene curve en een gestippelde groene curve. Deze komen overeen met respectievelijk een bio-olie pellet met opwarmsnelheid gelijk aan 10°C per minuut en een bio-olie pellet met opwarmsnelheid gelijk aan 20°C per minuut. Het verschil tussen deze twee curven is echter te klein om te kunnen stellen dat de opwarmsnelheid een invloed heeft op de activatie van de pellets. Wel valt op dat de piek overeenkomend met een opwarmsnelheid gelijk aan 10°C per minuut twee keer groter is dan de piek voor een opwarmsnelheid gelijk aan 20°C per minuut. Dit kan te wijten zijn aan de samenstelling van de bio-olie pellet. Door ongelijke menging van bio-olie met biochar ontstaat er geen homogeen mengsel met als gevolg dat de verhouding bio-olie:biochar van de pellets onderling afwijkt.

De opwarmsnelheid heeft hierdoor ook gevolgen voor de activatie en op zijn beurt op de kwaliteit van de geproduceerde actieve kool. Zoals eerder vermeld is er bij een hogere opwarmsnelheid minder tijd voor de diffusie van warmte, met als gevolg dat binnen dezelfde temperatuurspanne de warmte minder diep in de actieve kool geraakt. Hierdoor is er vertraging bij het verwijderen van vocht en vluchtige componenten in het centrum van de actieve kool en mogelijk een minder goed ontwikkelde poriënstructuur inwendig. Het specifieke oppervlak vermindert, met als gevolg een daling van de maximale adsorptiecapaciteit q_e .

Om dezelfde activatiecondities als die van PAC06 en AC06 te garanderen wordt in dit onderzoek geopteerd om een opwarmsnelheid gelijk aan 10°C per minuut toe te passen. Dit maakt het mogelijk de invloed van de aanwezigheid van bindmiddel en het pelletiseren van actieve kool op het adsorptiegedrag van de actieve kool pellets (P15, P30 en P45) te vergelijken met PAC06 en AC06.

4.1.3 Vergelijken granulometrie van actieve kool

De granulometrie van actieve kool is een belangrijke parameter bij de bepaling van het adsorptiegedrag (adsorptiesnelheid en adsorptiecapaciteit) van actieve kool. Met de granulometrie van actieve kool wordt enerzijds de vorm waarin de actieve kool voorkomt (poederig, granulaair, pellets) bedoelt en anderzijds de deeltjesgrootte van de actieve kool.

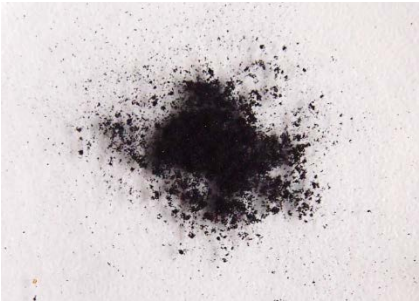




Dat de granulometrie van actieve kool een invloed heeft op het adsorptiegedrag van de actieve kool is te wijten aan verschillende factoren. Twee factoren die enkel van toepassing zijn bij actieve kool pellets zijn een niet-homogeen mengsel van biochar met bio-olie en de niet-homogene activatiegraad. Door deze twee factoren kunnen actieve kool pellets geactiveerd gedurende eenzelfde tijdsduur onderling in efficiëntie verschillen en voor een vertekend beeld zorgen.

Een factor die voor alle AC's geldt is de deeltjesgrootte van actieve kool. Hoe groter de deeltjesgrootte, hoe langer de weg naar het centrum van het actieve kool deeltje. Dit heeft mogelijk als gevolg dat de diffusie van pollutanten bemoeilijkt is in actieve kool pellets. Ook wordt er verondersteld dat hoe kleiner de actieve kool deeltjes zijn, hoe groter het specifieke oppervlak en hoe hoger de adsorptiecapaciteit en de adsorptiesnelheid zijn. Dit heeft als gevolg dat poederig actieve kool een efficiënter zal zijn dan granulaire actieve kool.

Met deze factoren dient dus rekening gehouden te worden bij het screenen van de verschillende soorten actieve kool en het bespreken van de resultaten.

Tabel 15 geeft een schematisch overzicht weer van de verschillende soorten actieve kool gescreend binnen dit onderzoek en hun granulometrie. De verschillende soorten actieve kool zijn gerangschikt volgens deeltjesgrootte. Van de drie geselecteerde actieve kool pellets (P15, P30 en P45) wordt enkel P45 in deze tabel weergegeven aangezien ze onder dezelfde perscondities geperst zijn, en dus even groot zijn.

Tabel 15: Vergelijkende tabel granulometrie van actieve kool

Granulometrie	Diameter (x)	Beschrijving
<p>PAC06</p> 	<p>$\leq 125 \mu\text{m}$</p>	<p>PAC06 is een poederig actieve kool. Na activatie onder dezelfde condities als AC06, is de actieve kool vermalen en gezeefd. Deze behoort tot de PAC.</p>
<p>AC06</p> 	<p>$63 \mu\text{m} \leq x \leq 1 \text{ mm}$</p>	<p>AC06 is een granulaire actieve kool. De biochar is gezeefd alvorens te activeren. Deze behoort tot de vermalen GAC.</p>
<p>Norit GAC1240</p> 	<p>$63 \mu\text{m} \leq x \leq 1 \text{ mm}$</p>	<p>Dit is een commerciële granulaire actieve kool. Deze behoort tot de vermalen GAC.</p>
<p>Filtrisorb F400</p> 	<p>$63 \mu\text{m} \leq x \leq 1 \text{ mm}$</p>	<p>Net zoals Norit GAC1240 is dit een commerciële granulaire actieve kool. Deze behoort tot de vermalen GAC.</p>
<p>P45</p> 	<p>5 mm</p>	<p>De geproduceerde actieve kool pellets behoren tot de groep vormvaste GAC.</p>

Uit bovenstaande tabel is te zien dat de granulometrie en de afmetingen van de actieve kool gescreend binnen dit onderzoek heel erg uiteenlopen. PAC06 is de enige poederige actieve kool. De poederige structuur van PAC06 heeft als nadeel dat deze snel vervliegt en moeilijk over te brengen is naar ander glaswerk waardoor er massa actieve kool verloren gaat. Doordat er actieve kool verloren gaat ligt de experimentele massa lager dan de theoretische massa. Dit kan mogelijk voor foute meetresultaten zorgen.

Norit GAC1240 en Filtrasorb F400 zijn beiden GACs. Norit GAC1240 heeft een breder verdeling van deeltjesgrootte dan Filtrasorb F400. De actieve kool deeltjes zijn even groot of kleiner dan die van Filtrasorb F400. De verschillen in granulometrie zijn echter verwaarloosbaar klein en zal dus geen invloed hebben bij het onderling vergelijken van de resultaten.

De geproduceerde actieve kool pellets (P15, P30 en P45) zijn beduidend groter dan de twee commerciële AC's en de AC's geproduceerd door dr. Ing. Kenny Vanreppelen en drs. Ing. Sara Vanderheyden (PAC06 en AC06). Door de pellet structuur diffunderen pollutanten moeilijker door de poriën van actieve kool. Dit kan nadelig zijn voor zowel de adsorptiecapaciteit als adsorptiesnelheid.

4.2 BEPALING VAN ADSORPTIEGEDRAG

Dit onderdeel bespreekt alle resultaten verkregen na de activatiefase van de biochar pellets ter bepaling van het adsorptiegedrag. De resultaten worden vergeleken met twee soorten commerciële actieve kool (Norit GAC1240 en Filtrasorb F400) en actieve kool geproduceerd en getest door Drs. Ing. Sara Vanderheyden (PAC06 en AC06).

4.2.1 Adsorptiepunttesten

Punttesten zijn uitgevoerd ter vergelijking van de kwaliteit van de geproduceerde actieve kool pellets (P15, P30 en P45) en poederige actieve kool (Char15) met die van Norit GAC1240 en Filtrasorb F400 en van PAC06 en AC06. Deze punttesten omvatten fenoladsorptie, cadmiumadsorptie en kobaltadsorptie (zie 3.3.2).

Voor actieve kool zijn voor de industrie twee eigenschappen belangrijk:

- Hoeveel pollutant kan er maximaal gebonden worden op de actieve kool?
- En hoeveel pollutant kan de actieve kool verwijderen?

Om na te gaan hoeveel pollutant er maximaal geadsorbeerd kan worden dient er naar de adsorptiecapaciteit bij lage dosis actieve kool gekeken te worden. Hoe lager de dosis actieve kool, hoe groter de competitie van de pollutantmoleculen om te binden op de actieve kool.

Om na te gaan hoeveel pollutant actieve kool kan verwijderen, wordt een hoge dosis actieve kool toegevoegd. Deze hoeveelheid dient echter wel economisch verantwoord te zijn. Er dient dus gekeken te worden naar het % verwijdering (berekend aan de hand van formule (11)) bij hoge dosis actieve kool.

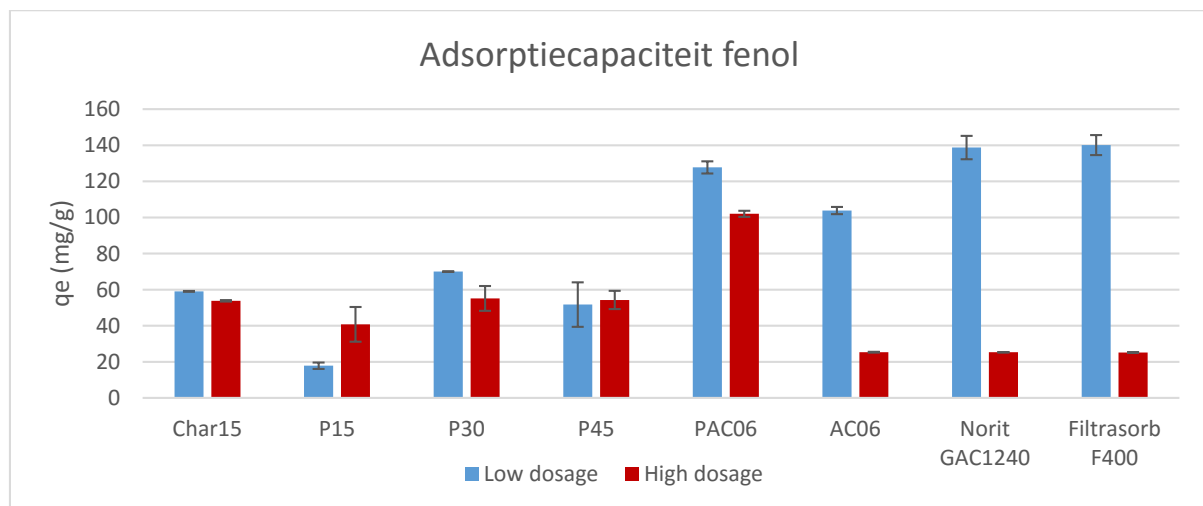
Om tot een conclusie te komen over het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool pellets worden de adsorptiecapaciteiten op lage dosis en het % verwijdering bij hoge dosis van de

geproduceerde actieve kool pellets met Char15. Hierna worden de actieve kool pellets vergeleken met de commerciële en met PAC06 en AC06.

4.2.1.1 Organische component: fenol

Adsorptiepunttesten met behulp van een 100 ppm fenoloplossing zijn uitgevoerd als indicatie voor het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool pellets. Dit experiment is opgedeeld in twee delen. Het eerste deel van het experiment screent Char15 en actieve kool pellet P15. Hierbij is 53,5 mg fenol opgelost in 500 ml Milli-Q wat overeenkomt met een experimentele concentratie gelijk aan 107 ppm. Het tweede deel van het experiment screent actieve kool pellets P30 en P45. Hierbij is 52,3 mg fenol opgelost in 500 ml Milli-Q en komt overeen met een experimentele concentratie gelijk aan 104,6 ppm. De dosages (laag en hoog) van de gescreende AC's worden weergegeven in bijlage B.1 **Fenoladsorptie**.

Om de invloed van de aanwezigheid van bindmiddel en het pelletiseren op de effectiviteit van actieve kool te onderzoeken, is ook het adsorptiegedrag van pure biochar geactiveerd gedurende 15 minuten (Char15) getest. Dit experiment werd in duplo uitgevoerd.



Figuur 29: Adsorptiecapaciteit van actieve kool voor fenol

Figuur 29 geeft de adsorptiecapaciteit bij evenwicht van de verschillende soorten actieve kool weer. Voor het vergelijken van de adsorptiecapaciteiten van de verschillende soorten actieve kool wordt gekeken naar de adsorptiecapaciteit op evenwicht op lage dosis actieve kool.

Wanneer de resultaten van de geproduceerde actieve kool pellets P15 vergeleken worden met Char15 valt op dat, rekening houdende met de foutbalken, de adsorptiecapaciteit van P15 (40 mg/g) aanzienlijk lager ligt dan Char15 (52 mg/g). De lagere waarde is te wijten aan de granulometrie van actieve kool. Door het pelletiseren van de actieve kool pellets is de deeltjesgrootte van P15 (5mm) veel groter in vergelijking met deze van Char15 ($63 \mu\text{m} \leq x \leq 1 \text{ mm}$). Hoe groter de granulometrie en de deeltjesgrootte, hoe langer de weg naar het centrum van het actieve kool deeltje. Dit heeft mogelijk als gevolg dat de diffusie van polluenten bemoeilijkt is in actieve kool pellets. Niet alleen de granulometrie speelt hier een rol, ook worden de poriën door de aanwezigheid van het bindmiddel geblokkeerd of verstopt met als gevolg dat er minder wegen zijn naar het centrum van de actieve kool pellets toe. Ook dit bemoeilijkt de diffusie van polluenten waardoor er minder polluenten worden geadsorbeerd en de adsorptiecapaciteit daalt.

Wanneer actieve kool pellets P30 en P45 vergeleken worden met P15, dan valt op dat beiden een hogere adsorptiecapaciteit hebben (± 52 mg/g). Dit is te wijten aan de langere activatieduur ten opzichte van P15. Hoe langer de activatieduur, hoe groter de *burn-out* en hoe beter de ontwikkeling van de poriënstructuur. Dit leidt tot een groter specifieke oppervlak en dus een grotere adsorptiecapaciteit.

Als P30 en P45 onderling met elkaar worden vergeleken, dan kan er gesteld worden dat deze eenzelfde adsorptiecapaciteit hebben (± 50 mg/g AC) en dus evenwaardig presteren. Tijdens het uitvoeren van de experimenten is echter wel gebleken dat de sterkte van beide pellets is verschillen. De actieve kool pellet P30 is namelijk sterker dan de P45 pellet. Dit is zichtbaar wanneer de oplossingen van beide pellets naast elkaar worden gehouden. De oplossingen met actieve kool pellet P45 bevatten een kleine hoeveelheid afgebroken actieve kool deeltjes. Oplossingen met actieve kool pellets P30 bevatten minder frequent afgebroken actieve kool deeltjes. Omwille van deze reden wordt eerder gekozen voor P30 dan voor P45.

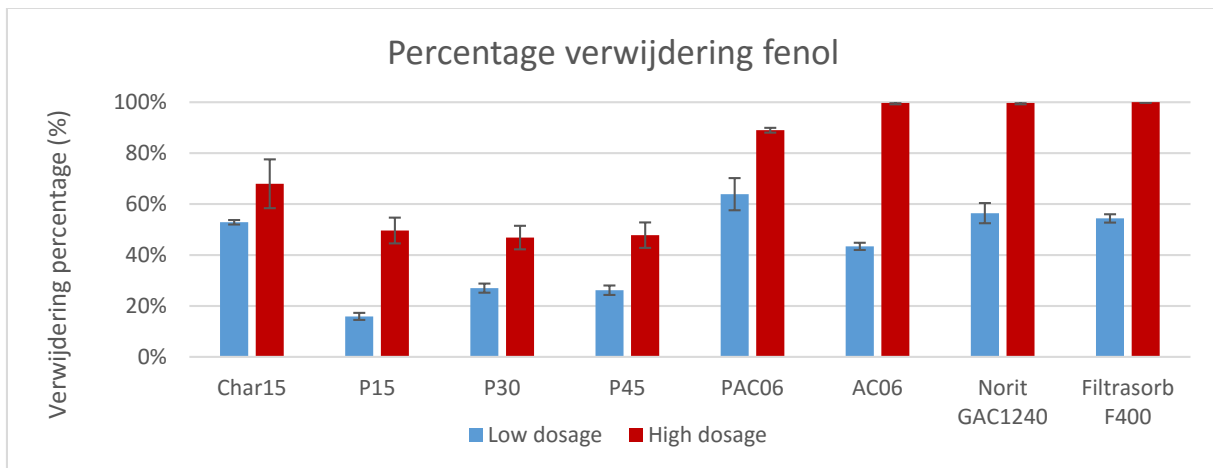
Dit verschil in sterkte is te wijten aan de activatieduur waarmee de pellets zijn geactiveerd. Hoe langer de activatieduur, hoe groter de *burn-out*. Door de grotere *burn-out* bij P45 is de pellet na activatie zwakker. Er treedt namelijk een combinatie op van degraderen van bindmiddelstructuur en volumeverandering wat leidt tot interne openingen en finaal tot verpoederen van de actieve kool pellets tot gevolg.

Het verkiezen van de P30 actieve kool pellets boven de P45 brengt enkele voordelen met zich mee. Een eerste voordeel is dat de kortere activatieduur economisch aantrekkelijker is, wat voor een afname in productiekosten zorgt. Een tweede voordeel is, zoals eerder vermeld, de kortere activatieduur een verhoogde mechanische sterkte van de actieve kool pellets met zich meebrengt. Indien actieve kool pellets verpoederen, dient de installatie aangepast te worden door het implementeren van zeven. Dit zorgt voor een toename in productie- en onderhoudskosten.

Worden de drie actieve kool pellets (P15, P30 en P45) vergeleken met de commerciële, dan valt op dat de actieve kool pellets een beduidend lagere adsorptiecapaciteit hebben bij een lage dosis actieve kool. De waarden zijn 2 tot 3 keer lager. Hetzelfde geldt wanneer de actieve kool pellets worden vergeleken met PAC06 en AC06. De lagere adsorptiecapaciteit is zoals eerder vermeld te wijten aan de granulometrie en de aanwezigheid van bindmiddel. De deeltjesgrootte van de actieve kool pellets zijn door pelletiseren groter dan de twee soorten commerciële AC's ($63 \mu\text{m} \leq x \leq 1 \text{mm}$) en dan AC06 ($63 \mu\text{m} \leq x \leq 1 \text{mm}$) en PAC06 ($<125 \mu\text{m}$). Hoe groter de deeltjesgrootte, hoe langer de weg naar het centrum van het actieve kool deeltje. Dit heeft mogelijk als gevolg dat de diffusie van polluenten bemoeilijkt is in actieve kool pellets. Dit fenomeen is zichtbaar wanneer de adsorptiecapaciteiten van PAC06 en AC06 onderling met elkaar vergeleken worden. PAC06 (PAC) heeft een beduidend hogere adsorptiecapaciteit dan AC06 (GAC).

In het geval van fenoladsorptie kan er gesteld worden dat de drie geproduceerde actieve kool pellets slechter presteren dan de twee soorten commerciële ACs en PAC06 en AC06, en dus minder goed van kwaliteit zijn. Voor eenzelfde efficiëntie is er een grote dosage actieve kool pellets nodig.

De keuze van de granulometrie van actieve kool hangt van de toepassing af waarin deze gebruikt wordt. In de industrie worden actieve kool pellets gebruikt terwijl specifieke toepassingen eerder gebruik maken van poederig actieve kool. Indien de industrie gebruik wilt maken van één van de geproduceerde actieve kool pellets (P15, P30 of P45), dan gaat de keuze uit naar de actieve kool pellets P30.



Figuur 30: Percentage verwijdering fenol van actieve kool

Figuur 30 geeft het % verwijdering van fenol weer. Voor het vergelijken van het adsorptiegedrag wordt er gekeken naar het % verwijdering op hoge dosis actieve kool aangezien dit een belangrijke parameter is voor de industrie. Voor het vergelijken en bespreken van de resultaten dienen de afgewogen massa's actieve kool in rekening gebracht te worden. Indien geen rekening wordt gehouden met de massa's actieve kool en de massa's verschillen erg, dan kan dit voor een vertekend beeld zorgen. Hoe hoger de massa actieve kool, hoe meer pollutanten geadsorbeerd worden, hoe lager de eindconcentratie C_e van de oplossing en hoe hoger de % verwijdering zal zijn. Dit is te zien aan formule (11).

De dosages van Char15 en P15 zijn respectievelijk 40,9 mg en 40,7 mg. In bovenstaande figuur is te zien dat P15 (50 % verwijdering) een lagere % verwijdering heeft dan Char15 (70 % verwijdering). Dit is te wijten aan de granulometrie van P15 en de aanwezigheid van bindmiddelen. Het coaguleren verslechtert de eigenschappen van de actieve kool.

Ook valt op dat, rekening houdende met de foutbalken, de drie actieve kool pellets P15, P30 en P45 eenzelfde % verwijdering hebben. De dosages P15, P30 en P45 zijn respectievelijk 40,7 mg, 27,9 mg en 28,1 mg. Voor eenzelfde % verwijdering als P15 is een factor 1,5 minder actieve kool P30 of P45 nodig. De betere efficiëntie van P30 en P45 is te wijten aan de langere activatieduur.

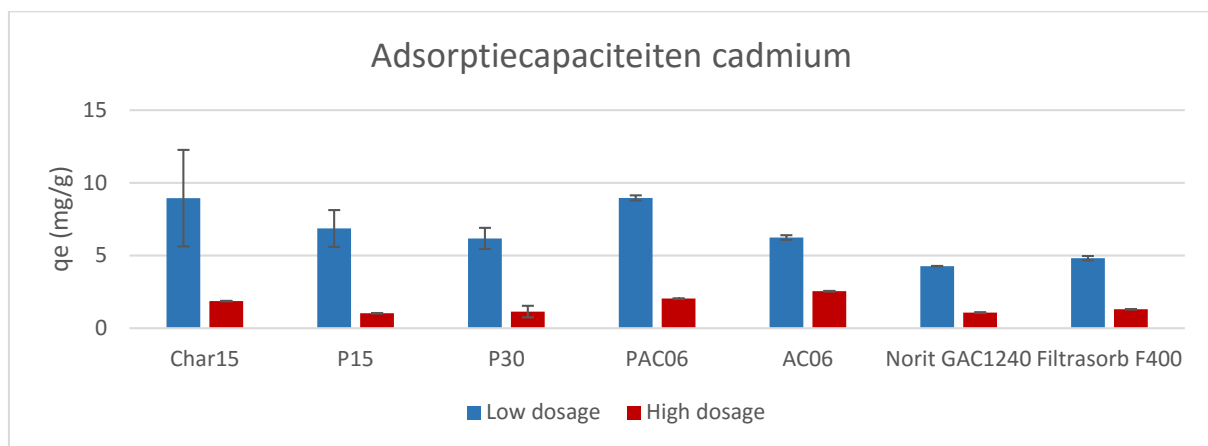
Dat de actieve kool pellets P30 en P45 hier een evenwaardige kwaliteit hebben, ondanks de verschillende activatieduur, is mogelijk te wijten aan twee factoren: niet-homogeen mengsel van biochar met bio-olie en de niet-homogene activatiegraad. Door deze twee factoren kunnen actieve kool pellets geactiveerd gedurende eenzelfde tijdsduur onderling in efficiëntie verschillen wat voor een vertekend beeld zorgt.

Ook is te zien dat, net zoals bij de adsorptiecapaciteit bij lage dosis actieve kool, alle drie de pellets P15, P30 en P45 slechter presteren dan beide commerciële (100 % verwijdering) en PAC06 (90 % verwijdering) en AC06 (100 % verwijdering). De waarden zijn 2 tot 3 keer lager. Voor eenzelfde percentage verwijdering van fenol is er minstens een dubbele hoeveelheid actieve kool (P15, P30, P45) nodig.

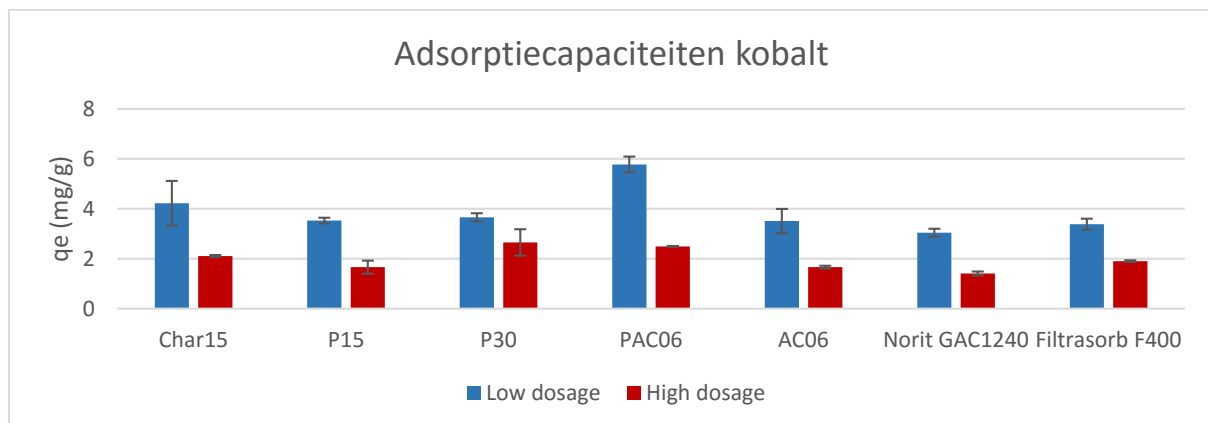
Dat de % verwijdering van PAC06 (90 % verwijdering) hier lager ligt dan die van AC06 (100 % verwijdering) is te wijten aan de massa's actieve kool gebruikt op hoge dosis. De massa PAC06 afgewogen op hoge dosage voor het uitvoeren van dit experiment is 27,9 mg terwijl de massa van AC06 afgewogen op hoge dosage gelijk is aan 99,9 mg. Rekening houdende met deze afgewogen massa's kan geconcludeerd worden dat PAC06 efficiënter is en een hogere % verwijdering heeft.

4.2.1.2 Anorganische componenten: Cd en Co

Adsorptiepunttesten met behulp van 10 ppm cadmium- en kobaltoplossing zijn uitgevoerd als indicatie voor het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool pellets op anorganische componenten. De experimentele concentraties zijn respectievelijk 8,27 ppm en 10,67 ppm. Ter vergelijking is ook het adsorptiegedrag van biochar geactiveerd gedurende 15 minuten (Char15) getest. P45 is hier niet getest, aangezien uit voorgaande experimenten (zie 4.1.1) gebleken is dat deze evenwaardig is met P30. De dosages (laag en hoog) van de gescreende AC's worden weergegeven in respectievelijk bijlagen B.2 Cadmiumadsorptie en B.3 Kobaltadsorptie.



Figuur 31: Adsorptiecapaciteit cadmium van actieve kool



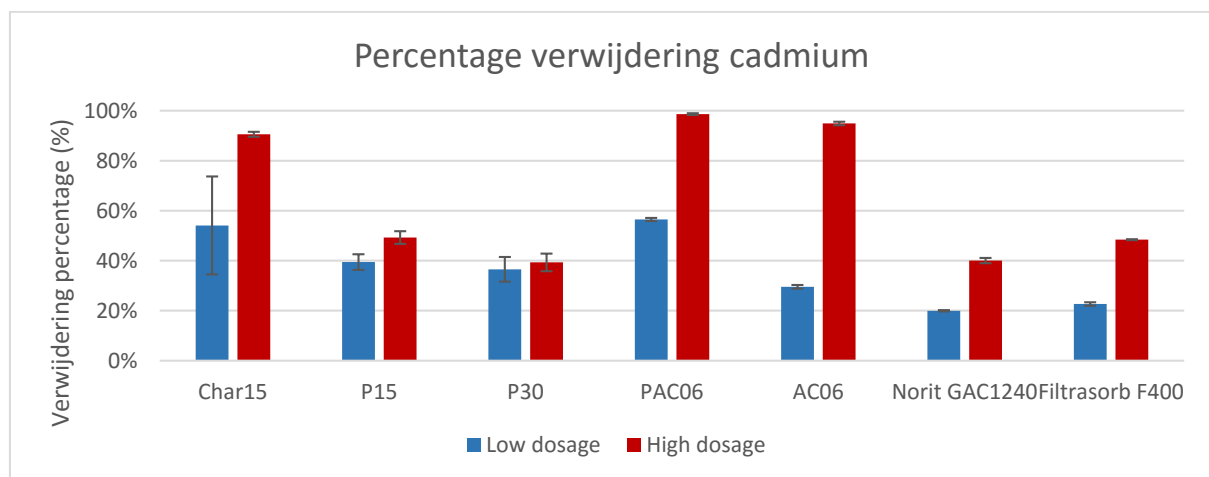
Figuur 32: Adsorptiecapaciteit kobalt van actieve kool

Figuur 31 en **Figuur 32** geven de adsorptiecapaciteiten van respectievelijk cadmium en kobalt op de verschillende soorten actieve kool weer. Net zoals voor de resultaten bespreking van fenol, wordt hier gekeken naar de adsorptiecapaciteiten bij lage dosis actieve kool.

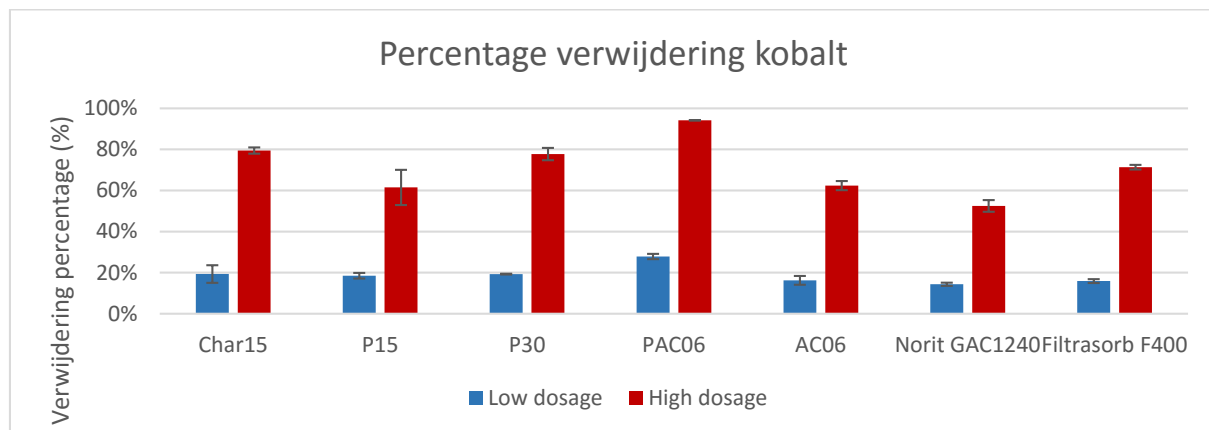
Wanneer de resultaten van de geproduceerde actieve kool pellets P15 en P30 vergeleken worden met Char15 dan valt op dat, rekening houdende met de foutbalken, er géén beduidend verschil is tussen Char15 en de twee geproduceerde actieve kool pellets. Ook tussen P15 en P30 zelf is er geen beduidend verschil. De actieve kool pellets P15 en P30 kunnen als evenwaardig beschouwd worden. Dit is in tegenspraak met de resultaten van fenol en is mogelijk te wijten aan de twee factoren reeds eerder vermeld bij % verwijdering van fenol (zie 4.2.1.1).

In het geval van fenoladsorptie daalt de adsorptiecapaciteit en de percentage verwijdering door de granulometrie van de actieve kool pellets en de aanwezigheid van bindmiddel. Fenol is echter een grotere molecule dan Cd- en Co-ionen. Dit heeft als gevolg dat de diffusie van deze twee ionen naar het centrum van de actieve kool pellets vlotter verloopt dan die van fenol. De granulometrie en de aanwezigheid van bindmiddel heeft in dit geval mogelijk een kleiner effect op de adsorptiecapaciteit van de actieve kool pellets.

Ook bij de vergelijking van de actieve kool pellets met Filtrasorb F400 en PAC06 valt op dat het verschil zodanig klein is dat deze als evenwaardig beschouwd kunnen worden. Ten opzichte van Norit GAC1240 en AC06 presteren zowel P15 als P30 iets beter.



Figuur 33: Percentage verwijdering cadmium van actieve kool



Figuur 34: Percentage verwijdering kobalt van actieve kool

Figuur 33 en **Figuur 34** geven het percentage verwijdering van respectievelijk cadmium en kobalt weer. Voor het vergelijken van het adsorptiegedrag wordt net zoals in het geval van fenol gekeken naar het % verwijdering op hoge dosis actieve kool. In het geval van kobalt- en cadmiumadsorptie zijn alle hoge dosages ongeveer 120 mg. Dit maakt het bespreken en vergelijken van het % verwijdering van de verschillende soorten actieve kool makkelijker. Dit was niet het geval voor fenoladsorptie besproken in paragraaf 4.2.1.1.

Hier valt op dat voor zowel kobalt als cadmium, rekening houdende met de foutbalken, P15 (60 % verwijdering) slechter presteert dan Char15 (80 % verwijdering). Beide soorten actieve kool zijn gedurende eenzelfde tijdsspanne geactiveerd onder dezelfde activatiecondities. De slechtere kwaliteit

van P15 is ook in dit geval te wijten aan de granulometrie van de actieve kool pellets en de aanwezigheid van bindmiddel.

In tegenstelling tot P15 is P30 (77 - 80 % verwijdering) op zijn beurt evenwaardig aan Char15 voor kobaltadsorptie. De langere activatieduur verbetert de kwaliteit van de actieve kool pellets met als gevolg dat deze meer kunnen adsorberen. Hierdoor stijgt de percentage verwijdering ten opzichte van P15. In het geval van cadmium presteren de actieve kool pellets P15 en P30 beduidend slechter dan Char15. Dat P30 in het geval van cadmium slechter presteert dan Char15, terwijl deze voor kobalt beter presteert, is mogelijk te wijten aan de twee factoren reeds eerder vermeld bij % verwijdering van fenol (zie 4.2.1.1).

Dat de granulometrie een invloed heeft op de percentage verwijdering valt op wanneer alle soorten actieve kool onderling met elkaar wordt vergeleken. PAC06 is een poederig actieve kool en heeft een beduidend groter percentage verwijdering (>90 % verwijdering) dan de granulaire actieve kool AC06 (60 % verwijdering). Hetzelfde is te zien bij granulaire actieve kool Char15 (80 % verwijdering) en gepelletiseerd actieve kool P15 (60 % verwijdering). Er is een omgekeerd evenredig verband tussen de granulometrie (deeltjesgrootte) en de percentage verwijdering: als de deeltjesgrootte van actieve kool stijgt, dan daalt de percentage verwijdering.

Als de twee actieve kool pellets met de commerciële vergeleken worden, dan kan gesteld worden dat beiden evenwaardig zijn aan de commerciële voor het adsorberen van anorganische moleculen.

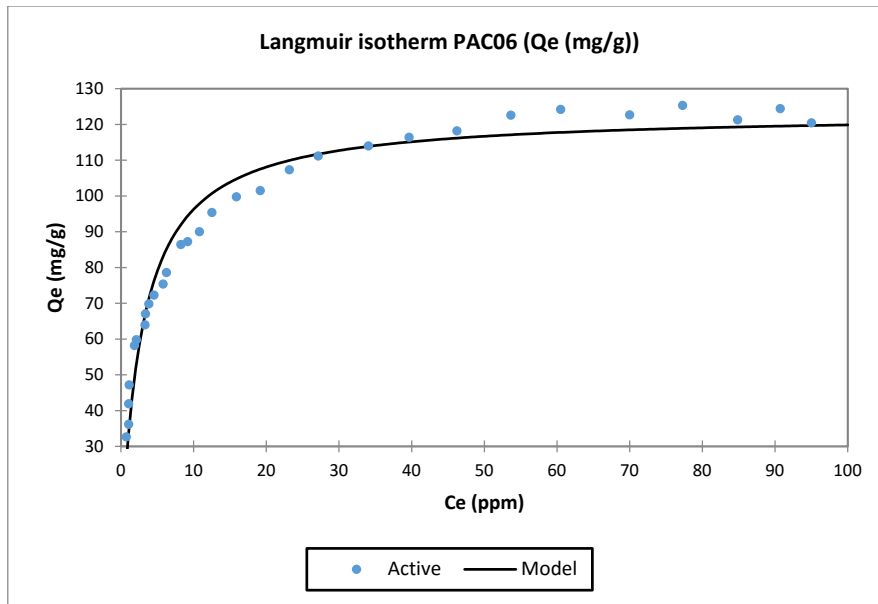
4.2.2 Adsorptie-isothermen

Adsorptie-isothermen zijn opgesteld ter bepaling van de adsorptiecapaciteit q_e van de drie soorten actieve kool: PAC06, P15, P30 en P45. Aangezien de bekomen resultaten voor P15, P30 en P45 niet consistent waren, was het voor deze actieve kool pellets onmogelijk een passende Langmuir en Freundlich adsorptie-isotherm op te stellen. Omwille van deze reden is gekozen geen gemeenschappelijke grafiek op te stellen, en voor PAC06 een aparte bespreking te geven.

4.2.2.1 Adsorptie-isothermen van PAC06

De adsorptieproef van PAC06 in een 100 ppm fenoloplossing is uitgevoerd ter bepaling van de maximale adsorptiecapaciteit q_{max} (mg/g). De meetresultaten zijn verwerkt waarna adsorptie-isothermen zijn geplot. De verkregen adsorptie-isothermen van PAC06 zijn weergegeven in **Figuur 35** en **Figuur 36** en komen overeen met respectievelijk de Langmuir en de Freundlich isotherm. De eindconcentratie C_e na 24 uur schudden in een schudbak is weergegeven op de x-as. De adsorptiecapaciteit q_e staat op de y-as, en komt overeen met het aantal mg fenol geadsorbeerd per hoeveelheid actieve kool, uitgedrukt in gram.

Alvorens de isothermen op te stellen, is de pH gemeten van de fenoloplossing na 24 uur schudden in de schudbak. De pH was in beide gevallen ongeveer 7, waardoor het uitvoeren van een correctie op de berekeningen niet nodig is.



Figuur 35: Langmuir isotherm van PAC06

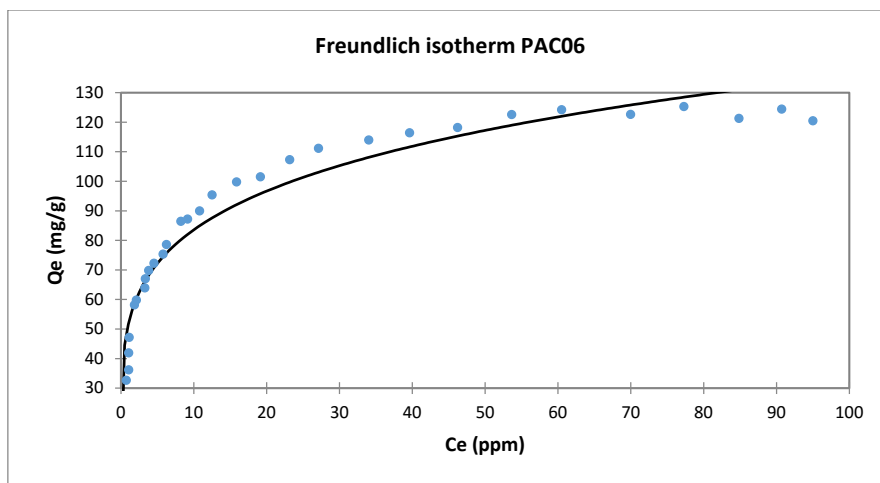
Tabel 16: Parameters Langmuir isotherm van PAC06

Parameter	Waarde
R^2	0,967
q_{max} (mg/g)	123,2
K_l	0,357

Aan de hand van de verkregen parameters is het mogelijk de scheidingsfactor R_l te berekenen met behulp van formule (4) (zie paragraaf 2.5.1). De initiële concentratie van de fenoloplossing is 99,001 mg/l.

$$R_l = \frac{1}{1 + 0,357 * 99,001} = 0,0275$$

Als de scheidingsfactor R_l tussen 0 en 1 ligt, dan is de adsorptie gunstig. Als K_l gelijk is aan 0, dan is deze irreversibel en het meest gunstig. De scheidingsfactor R_l is voor fenoladsorptie van PAC06 gelijk aan 0,0275. Dit betekent dat de adsorptie van fenol op PAC06 gunstig is. In de literatuur vindt men dat Filtrasorb F400 een R_l heeft gelijk aan 0,0608 en Norit GAC 1240 een R_l gelijk aan 0,0530. De scheidingsfactor van PAC06 ligt lager en betekent dat de binding van polluenten op de actieve kool definitiever is. Uitgaande van de scheidingsfactor presteert PAC06 beter dan de twee soorten commerciële actieve kool.



Figuur 36: Freundlich isotherm van PAC06

Tabel 17: Parameters Freundlich isotherm van PAC06

Parameter	Waarde
R^2	0,943
K_f	51,5
n	4,755

Met behulp van K_f , p_2 en de formule van Freundlich wordt de maximale adsorptiecapaciteit q_{max} berekent volgens:

$$q_{max} = K_f * (C_o)^{1/p_2}$$

$$q_{max} = 51,490 \frac{l}{g} * \left(99,0 \frac{mg}{l}\right)^{1/4,755} = 135,3343 \frac{mg}{g} = 135 \frac{mg}{g}$$

Dat het adsorptieproces voor PAC06 gunstig is, is ook te zien aan de grootte van n ($2 < n < 10$) gegeven door de niet-lineaire vorm van de Freundlich relatie. Beide grafieken hebben een R^2 -waarde groter dan 0,90. Ook is voor zowel de Langmuir als de Freundlich isotherm een passende adsorptie-isotherm geplott. De R^2 -waarde van de Langmuir isotherm is beter wat betekent dat dit model de experimentele data het best fit.

Figuur 35 geeft aan dat PAC06 een q_{max} heeft gelijk aan 123 mg/g . Voor het vergelijken van PAC06 met commerciële actieve kool wordt er verwezen naar de masterproef van drs. Ing. Sara Vanderheyden. Uit de adsorptie-isothermen blijkt dat Filtrasorb F400 een q_{max} heeft van ongeveer 160 mg/g terwijl Norit GAC 1240 een q_{max} heeft van ongeveer 155 mg/g . Uitgaande van de maximale adsorptiecapaciteiten presteert PAC06 minder goed dan de twee soorten commerciële actieve kool.

Voor het vergelijken van de kwaliteit van PAC06 met de twee soorten commerciële actieve kool dient met beide factoren (scheidingsfactor en maximale adsorptiecapaciteit) rekening gehouden te worden. Deze dienen ten opzichte van elkaar afgewogen te worden.

4.2.2.2 Adsorptie-isothermen van P15, P30 en P45

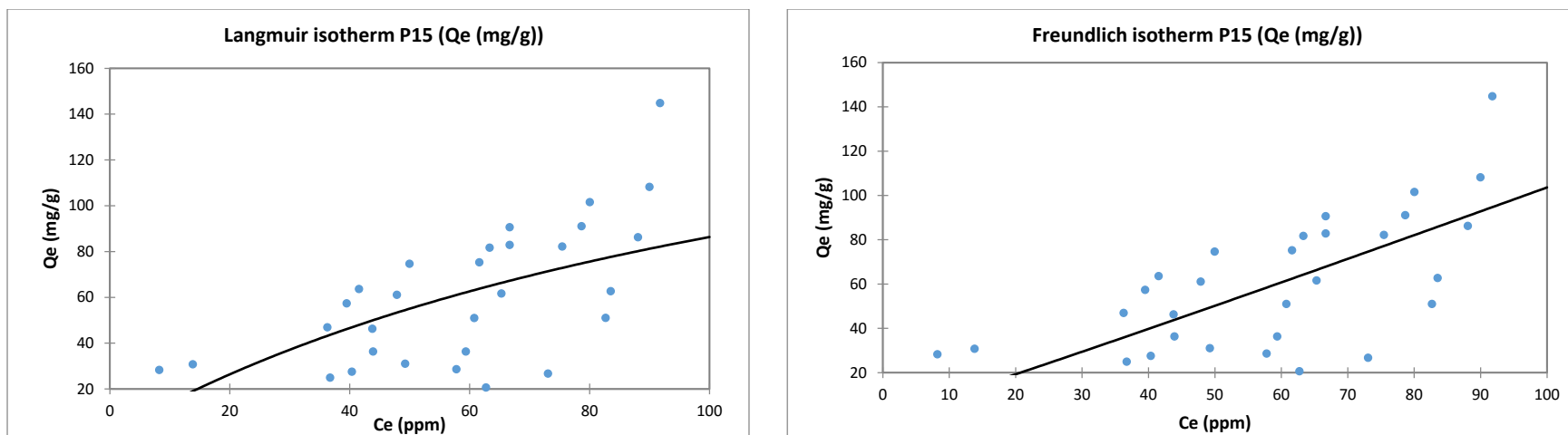
Adsorptieproeven van P15, P30 en P45 in een 100 ppm fenoloplossing zijn uitgevoerd ter bepaling van de maximale adsorptiecapaciteit q_{\max} (mg/g). De meetresultaten zijn verwerkt waarna adsorptie-isothermen zijn geplot. De adsorptie-isotherm van P15 is weergegeven in respectievelijk **Figuur 37**. De adsorptie-isothermen van actieve kool pellets P30 en P45 worden niet weergegeven aangezien deze, net zoals in het geval van P15, uiteenlopende resultaten bevatten. De x- en y-as zijn respectievelijk de eindconcentratie C_e van de oplossing na 24 uur schudden, en adsorptiecapaciteit q_e .

Zowel de meetresultaten als de geplotte grafieken tonen aan dat voor de drie geteste actieve kool pellets (P15, P30 en P45) de fitting voor zowel de Langmuir als de Freundlich isotherm slecht is. Het uitrekenen van q_{\max} heeft in beide gevallen geen nut aangezien de slechte resultaten voor een vertekend beeld zorgen en is daarom ook niet uitgevoerd. Het is dan ook niet mogelijk deze twee actieve kool pellets te vergelijken met PAC06 (paragraaf 4.2.2.1) en met de commerciële actieve kool.

Er zijn verschillende redenen voor deze uiteenlopende resultaten. Een eerste reden is dat de actieve kool pellets niet evenwaardig zijn. Door de hoge viscositeit van de bio-olie bij kamertemperatuur is het moeilijk de bio-olie met de biochar te mengen. Dit leidt tot een niet-homogeen mengsel bio-olie – biochar, met als gevolg dat bij het persen van de pellets, iedere pellet een verschillende verhouding bio-olie:biochar heeft. Dit brengt met zich mee dat sommige pellets een hoger gehalte aan biochar hebben, en dus een groter specifiek oppervlakte voor adsorptie. De verschillende verhoudingen bio-olie:biochar binnen dezelfde soort actieve kool pellets heeft ook door het activatieproces verschillende *burn-out* percentages van de pellets als gevolg. Dit leidt tot nog grotere variaties van de actieve kool pellets binnen éénzelfde soort.

Een betere menging van bio-olie met biochar kan behaald worden door het mengen onder verhoogde temperaturen, waarbij de bio-olie zo vloeibaar mogelijk wordt. Dit kan al dan niet machinaal gedaan worden. Belangrijk is dat de bio-olie gedurende heel het mengingsproces vloeibaar is, om stolling tegen te gaan. Het stollen van bio-olie leidt tot klonters, en dus verschillende verhoudingen bio-olie:biochar.

Een tweede reden is het enkelvoudig werken met maar één potje per massa, in plaats van duplo of triplo metingen uit te voeren. Hierdoor kunnen de resultaten na meting uitgemiddeld worden, of (in het geval van in triplo werken) een afwijkende waarde buiten beschouwing gehouden worden.



Figuur 37: Adsorptie-isothermen van P15 – links Langmuir isotherm en rechts Freundlich isotherm

Tabel 18: Parameters adsorptie-isothermen van actieve kool pellets

Parameter	Langmuir P15	Freundlich P15	Langmuir P30	Freundlich P30	Langmuir P45	Freundlich P45
R^2	0,375	0,430	0,505	0,529	0,297	0,313
q_{max} (mg/g)	200,000	0,841	199,999	2,621	52,910	48,327
K_l / K_f	0,008	0,957	0,008	1,264	0,058	11,362

4.2.3 Kinetische studie van fenoladsorptie op actieve kool pellets

Alvorens het experiment uit te voeren voor de actieve kool pellets (P15, P30 en P45), worden kalibratiecurven opgesteld ter bepaling van de experimentele concentraties van de fenoloplossing. Het berekenen van de adsorptiecapaciteiten die nodig zijn voor het opstellen van de pseudo eerste orde en pseudo twee orde vergelijkingen gebeurt aan de hand van deze experimentele concentratie.

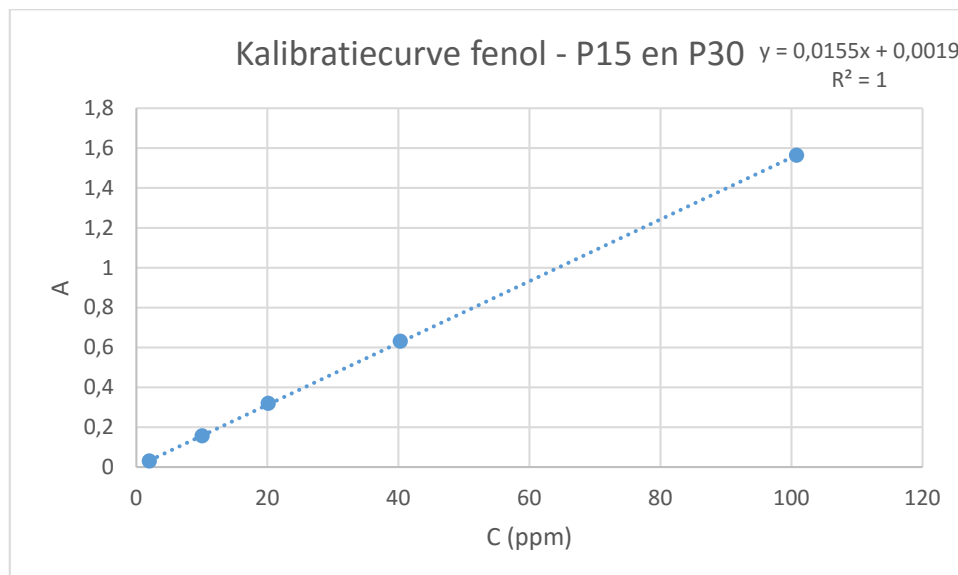
Het opstellen van de kalibratiecurve in paragraaf 4.2.3.1 wordt enkel uitgelegd voor de metingen uitgevoerd tijdens het eerste deel van het onderzoek. De kalibratiecurven van de vier opstellingen gebruikt in het tweede deel van het onderzoek worden weergegeven in respectievelijke bijlagen **D.2 Ijckurve opstelling 1**, **D.3 Ijckurve opstelling 2**, **D.4 Ijckurve opstelling 3** en **D.5 Ijckurve opstelling 4**.

4.2.3.1 Opstellen kalibratiecurve

Iedere oplossing van de kalibratiereeks is binnen een minuut 17 keer gemeten. Na het meten van de kalibratiereeks zijn de 17 gemeten absorpties van iedere concentratie uitgemiddeld (zie **Tabel 19**). Aan de hand van deze gemiddelde waarden is de kalibratiecurve geplot (zie **Figuur 38**).

Tabel 19: Uitgemiddelde waarden van absorptie per concentratie van kalibratiereeks

C (ppm)	A gem
2,016	0,029 ± 0,0007
10,08	0,156 ± 0,0006
20,16	0,319 ± 0,0007
40,32	0,630 ± 0,0012
100,80	1,563 ± 0,0013



Figuur 38: Kalibratiecurve fenol voor actieve kool pellets P15 en P30

Na het meten van de absorpties van de kalibratiereeks wordt de bereide 100 ppm fenoloplossing gedurende 2 minuten gemeten. De bereide 100 ppm fenoloplossing heeft een gemiddelde absorptie

gelijk aan 1,580. Aan de hand van deze gemiddelde absorptantie en de vergelijking verkregen uit de kalibratiecurve wordt de experimentele concentratie van de 100 ppm fenoloplossing berekend.

$$\text{Absorptantie} = 0,0155 * C(\text{ppm}) + 0,0019$$

$$1,580 = 0,0155 * C(\text{ppm}) + 0,0019$$

$$C(\text{ppm}) = 101,813$$

Met deze concentratie wordt verder gewerkt voor het verwerken van de gegevens voor P15 en P30.

Hetzelfde principe wordt toegepast voor het berekenen van de concentraties van de vier verschillende opstellingen gebruikt tijdens het tweede deel van het experiment. Gedurende het experiment wordt gewerkt met een 100 ppm fenoloplossing met een experimentele concentratie gelijk aan 99,85 ppm. Iedere fotometer binnen een opstelling heeft een eigen ijkreeks. Om een vertekend beeld te voorkomen wordt aan de hand van iedere ijkreeks de concentratie bepaald waarmee verder gerekend wordt. Onderstaande concentraties worden hierbij metingen gebruikt:

- Opstelling 1: C(ppm) = 100,56
- Opstelling 2: C(ppm) = 99,44
- Opstelling 3: C(ppm) = 98,53
- Opstelling 4: C(ppm) = 101,71

Met deze concentraties wordt gedurende de resultatenverwerking van de gescreende AC's verder gerekend.

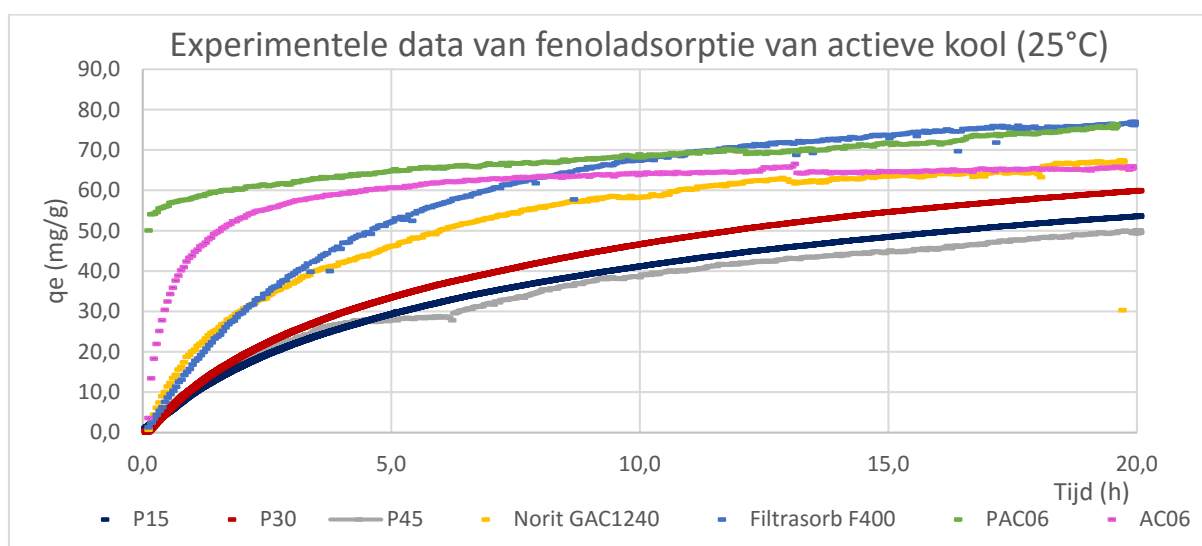
4.2.3.2 Kinetische studie van fenoladsorptie van actieve kool bij 25°C

Voor het beschrijven van de kinetica van actieve kool is gebruik gemaakt van een dosage actieve kool van 1,0 – 1,1 g/l. Dit komt overeen met 100 - 110 mg actieve kool in 100 ml oplossing. Gedurende 20 à 24 uur zijn de actieve kool pellets gemeten. **Tabel 20** geeft een overzicht weer van de afgewogen massa's per experiment

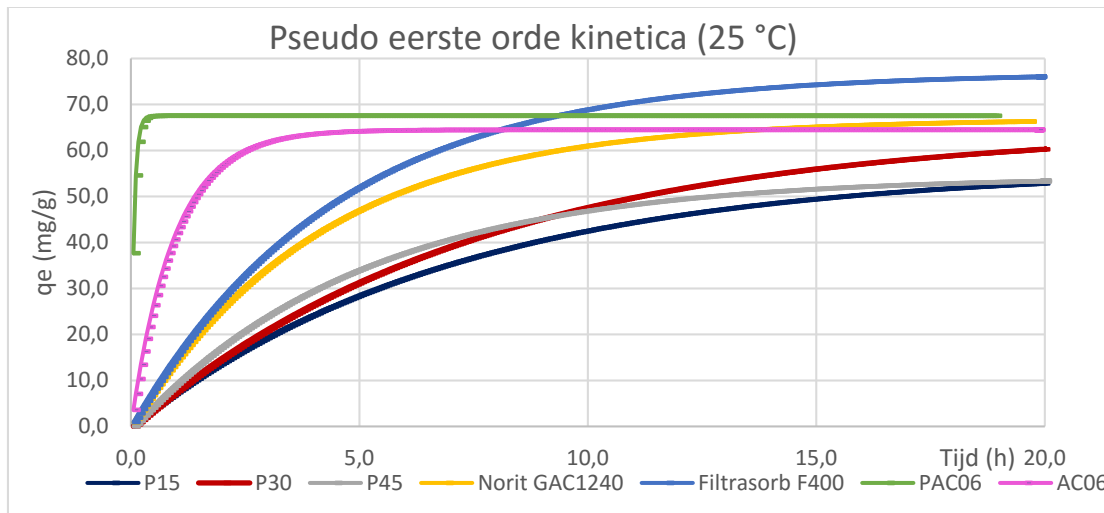
Tabel 20: Afgewogen massa's actieve kool per experiment.

Temperatuur	Actieve kool	Massa (mg)
14 °C	P45	101,7
	PAC06	102,5
	AC06	103,5
	Filtrisorb F400	106,5
25 °C	P15	101,1
	P30	99,9
	P45	105,8
	PAC06	103,2
	AC06	105,6
	Filtrisorb F400	104,1
	Norit GAC1240	106,4

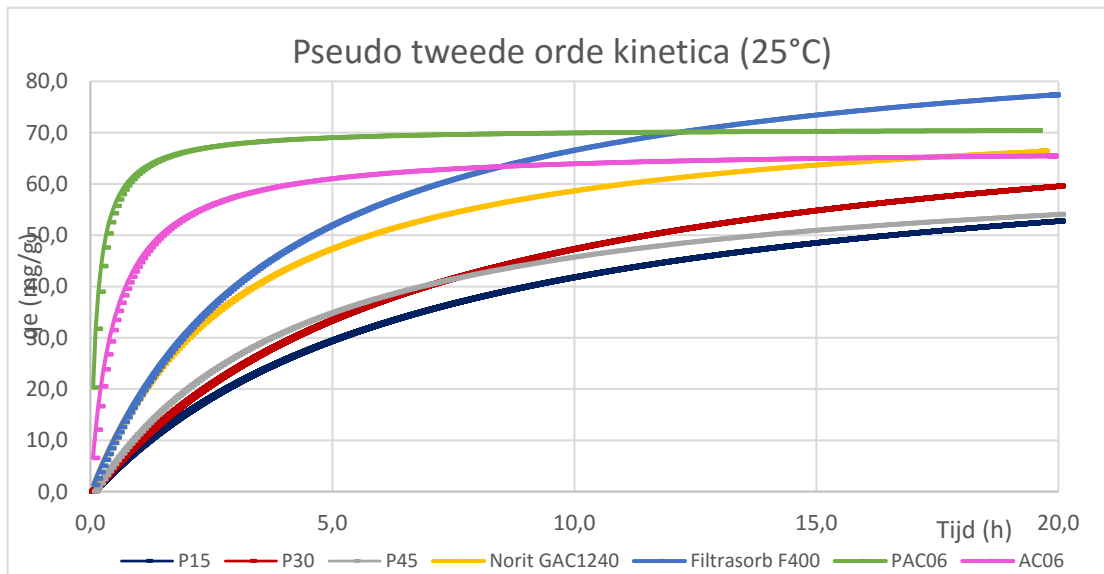
De experimentele data van de verschillende soorten actieve kool zijn na verwerking telkens in eenzelfde grafiek geplot. In totaal zijn er drie grafieken geplot: de experimentele data van de gescreende actieve kool (**Figuur 39**), de pseudo eerste orde kinetiek bij een temperatuur gelijk aan 25°C (**Figuur 40**) en pseudo tweede orde kinetiek bij een temperatuur gelijk aan 25°C (**Figuur 41**). De x- en y-as zijn respectievelijk de tijd uitgedrukt in uur en adsorptiecapaciteit op tijdstip t (q_t) uitgedrukt in mg fenol geadsorbeerd per g actieve kool. Enkel de twee laatste figuren zijn gefitte grafieken en bevatten een lijn door de punten. Dit wordt niet gedaan voor de experimentele data van de fenoladsorptieproeven van actieve kool.



Figuur 39: Experimentele data van de fenoladsorptieproeven van actieve kool



Figuur 40: Pseudo eerste orde kinetica van actieve kool bij 25°C.



Figuur 41: Pseudo tweede orde kinetica van actieve kool bij 25 °C.

Tabel 21: Parameters pseudo eerste orde kinetica studie

	q_e (mg/g)	k_1	R^2
P15	56,115	0,142	0,994
P30	64,831	0,134	0,994
P45	54,300	0,200	0,961
Norit GAC1240	66,835	0,244	0,985
Filtrasorb F400	76,844	0,227	0,996
PAC06	67,530	15,137	0,076
AC06	64,48	1,073	0,920

Tabel 22: Parameters pseudo tweede orde kinetica studie

	k_t	q_e (mg/g)	R^2
P15	0,002	71,2	0,998
P30	0,002	80,1	0,999
P45	0,004	65,8	0,977
Norit GAC1240	0,004	76,8	0,982
Filtrasorb F400	0,003	92,4	0,997
PAC06	0,049	74,98	0,476
AC06	0,030	67,09	0,997

Figuur 40 en **Figuur 41** geven de plots weer van respectievelijk de pseudo eerste orde van actieve kool bij 25 °C en de pseudo tweede orde van actieve kool bij 25°C. Rekening houdende met de correlatiecoëfficiënten van de pseudo eerste orde kinetiek en de pseudo twee orde kinetiek, valt op dat de pseudo tweede orde kinetiek een hogere R^2 -waarde heeft en deze de resultaten het beste fit. Deze relatie wordt daarom gebruikt voor het bespreken en vergelijken van het adsorptiegedrag van de verschillende soorten actieve kool. Aan de hand van deze grafiek is het mogelijk de adsorptiesnelheid en adsorptiecapaciteit van de verschillende soorten actieve kool te vergelijken.

Uit **Figuur 41** kunnen enkele conclusies getrokken worden. Een eerste conclusie is dat de adsorptiesnelheid en de adsorptiecapaciteiten q_e bij evenwicht van de drie geproduceerde actieve kool pellets (P15, P30, P45) lager liggen dan de twee commerciële AC's en PAC06 en AC06. Het dalen van de adsorptiesnelheden en -capaciteiten bij evenwicht is te wijten aan de granulometrie en de aanwezigheid van het bindmiddel die de poriën blokkeren, zoals reeds eerder vermeld in **4.2.1.1**. Naarmate de granulometrie toeneemt, neemt de adsorptiesnelheid af. Dit fenomeen is duidelijk zichtbaar bij PAC06. PAC06 is de enige poederig actieve kool gescreend in dit onderzoek. Als de adsorptiesnelheid vergeleken wordt met de andere AC's, dan valt op dat deze het snelst adsorbeert en dus de grootste adsorptiesnelheid heeft. Een overzicht van de verschillende soorten gescreende actieve kool zijn weergegeven in **Figuur 42**. Van links naar rechts neemt de granulometrie toe.



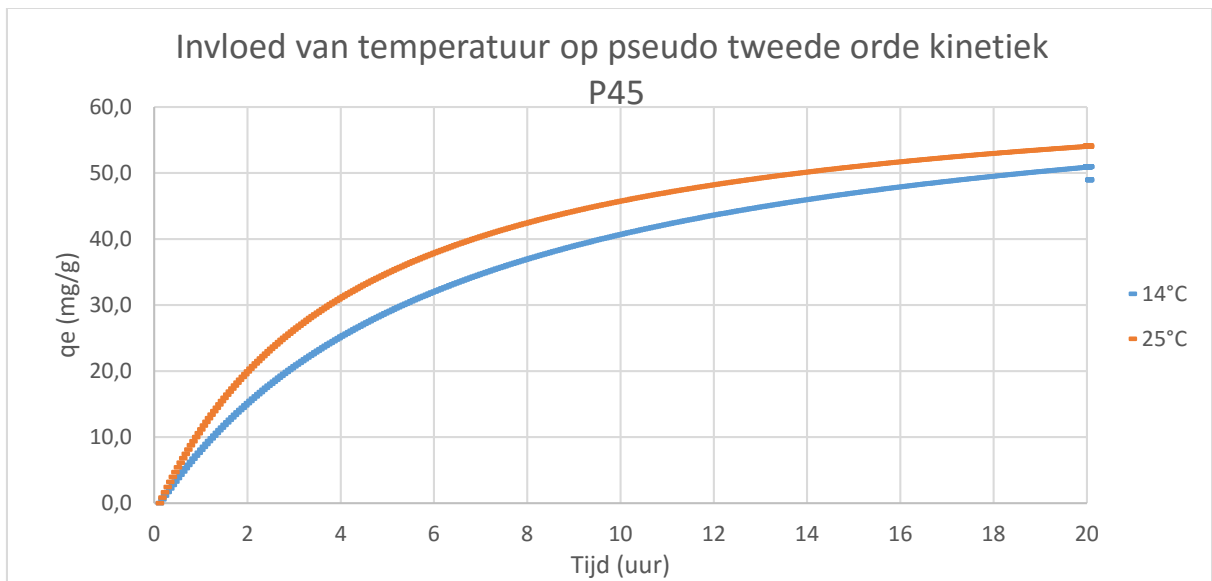
Figuur 42: Granulometrie van de verschillende soorten gescreende actieve kool.

Uit **Tabel 22** is ook duidelijk te zien dat de kinetische constante k_t voor de actieve kool pellets lager ligt, wat duidt op een trage adsorptiesnelheid. Ook is te zien dat de adsorptiesnelheid na verloop van tijd afneemt. De initiële hoge adsorptiesnelheid is mogelijk te wijten aan de beschikbaarheid van het groot aantal vrije plaatsen op de oppervlakte van actieve kool. Hoe meer van deze plaatsen na verloop van tijd bezet zijn, hoe trager de actieve kool zal adsorberen totdat evenwicht is bereikt. PAC06 en AC06 bereiken het snelst een evenwicht, terwijl de actieve kool pellets het traagst tot een evenwicht bereiken.

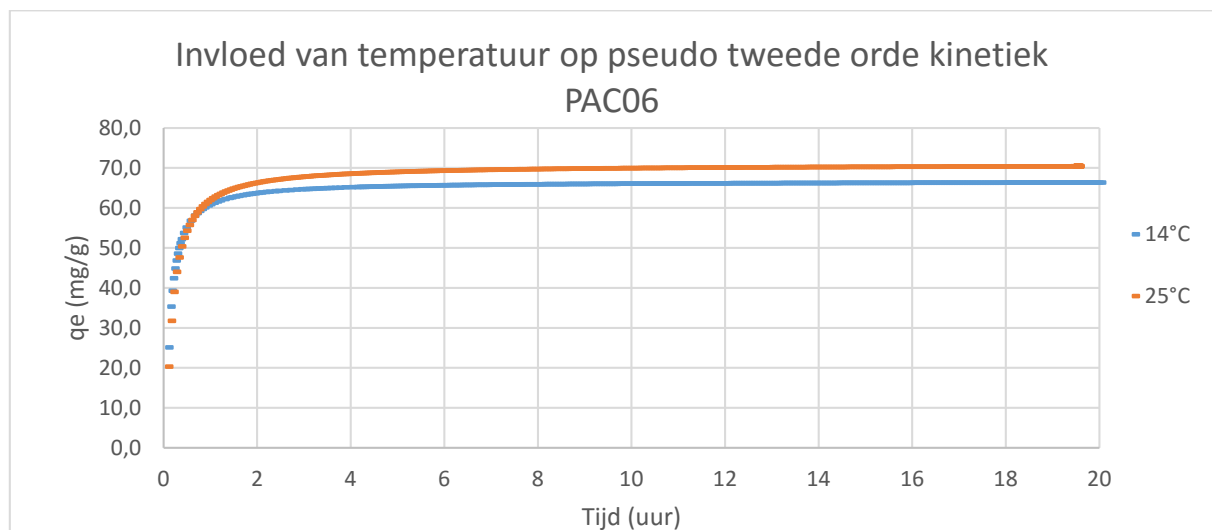
Er kan dus gesteld worden dat het coaguleren van actieve kool het adsorptiegedrag van actieve kool benadeelt waardoor de efficiëntie daalt. De actieve kool pellets presteren slechter. Door de granulometrie en de aanwezigheid van bindmiddel daalt zowel de adsorptiecapaciteit als de adsorptiesnelheid. Ook duurt het langer vooraleer evenwicht is bereikt.

4.2.3.3 Invloed van temperatuur op kinetiek van actieve kool

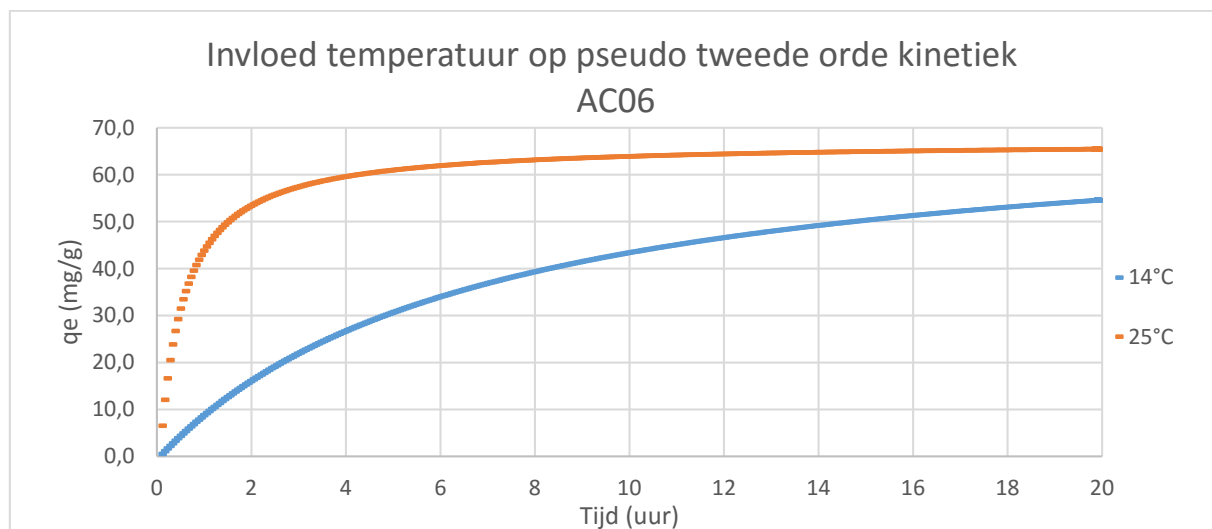
In deze paragraaf is de invloed van de temperatuur op de kinetiek van actieve kool (P45, Filtrasorb F400, PAC06 en AC06) onderzocht. De resultaten van P45, PAC06 en AC06 zijn weergegeven in respectievelijk **Figuur 42**, **Figuur 43** en **Figuur 44**. De curven van Filtrasorb F400 worden niet weergegeven en besproken door afwijkende waarden. De x- en y-as zijn respectievelijk de tijd uitgedrukt in uur, en adsorptiecapaciteit op tijdstip t (q_t) uitgedrukt in mg fenol geadsorbeerd per g actieve kool.



Figuur 43: Invloed temperatuur op tweede orde kinetiek P45



Figuur 44: Invloed temperatuur op tweede orde kinetiek PAC06



Figuur 45: Invloed temperatuur op tweede orde kinetiek AC06

Bovenstaande figuren (**Figuur 43** tot en met **Figuur 45**) tonen dat een temperatuurdaling van de waterige oplossing bij de drie gescreende AC's voor iedere grafiek eenzelfde trend tot gevolg heeft. Ondanks dezelfde trend, is er alleen een beduidend verschil tussen de adsorptiesnelheid en adsorptiecapaciteit bij de twee verschillende temperaturen voor granulaire actieve kool AC06. De koude beïnvloedt de kinetische chaos van deeltjes. Hierdoor verschilt mogelijk het adsorptiemechanisme dat optreedt. Verder onderzoek zal dit moeten uitwijzen.

In het geval van de actieve kool pellet P45 en poederig actieve kool PAC06 is er een verwaarloosbaar klein verschil tussen de adsorptiesnelheid en adsorptiecapaciteit bij de twee verschillende temperaturen (14°C tegenover 25 °C). Door de granulometrie van PAC06 diffunderen de polluenten makkelijker doorheen de poriën van de actieve kool en er is veel oppervlak waaraan de polluenten kunnen adsorberen. Dit is de drijvende kracht die voor de goede intrinsieke kwaliteit van de actieve kool zorgt met als gevolg dat een daling van 11°C geen beduidende invloed zal hebben op het adsorptiegedrag van PAC06.

Door de granulometrie van P45 diffunderen polluenten trager in vergelijking met PAC06 waardoor de adsorptiecapaciteit en adsorptiesnelheid lager is. Wat hierbij mogelijk een rol speelt is dat polluenten trager adsorberen doordat hier relatief meer chemisorptie optreedt. Dit kan echter, net zoals het geval bij AC06, niet met zekerheid geconcludeerd worden. Verder onderzoek zal dit moeten uitwijzen.

Tabel 23: Invloed van temperatuur op kinetiek van actieve kool - parameters pseudo tweede orde.

	Temperatuur	k_t	q_e (mg/g)	R^2
P45	14 °C	0,002	67,998	0,994
	25 °C	0,004	65,814	0,977
PAC06	14 °C	0,168	66,646	0,253
	25 °C	0,049	77,980	0,476
AC06	14 °C	0,002	73,534	0,943
	25 °C	0,030	67,089	0,997

5 CONCLUSIE

Uit onderzoek is gebleken dat cellulose als droog bindmiddel en ureumformaldehyde opgelost in water en bio-olie als vloeibaar bindmiddel goede bindmiddelen zijn. Pellets met cellulose en ureumformaldehyde zijn echter na enkele weken stockeren zodanig verminderd in kwaliteit dat deze niet meer bruikbaar waren. Dit kon vermeden worden door de pellets onmiddellijk na productie te activeren. Een tweede mogelijke oplossing zou zijn door cellulose eerst op te lossen in water ter vorming van cellulose-lijm en deze als vloeibaar bindmiddel te gebruiken. De meest optimale pellets zijn bekomen met een verhouding bindmiddel:biochar gelijk aan 1:3. Als perscondities bleek persen gedurende 30 seconden onder een druk van 1,5 ton per pellet optimaal te zijn.

Uit de thermogravimetrische analyse is gebleken dat de opwarmingssnelheid geen invloed heeft op de kwaliteit van de pellet na activatie. Het verschil tussen de TG/DTG curven van de TGA is verwaarloosbaar klein. Voor het activatieproces is uiteindelijk geselecteerd voor een opwarmingssnelheid gelijk aan 10 °C per minuut om dezelfde activatiecondities als die van PAC06 en AC06 te garanderen.

De verschillende soorten geproduceerde actieve kool zijn kwantitatief onderzocht aan de hand van drie verschillende adsorptietesten: tweepuntstesten, adsorptie-isothermen en kinetische studies. Deze experimenten resulteren in drie belangrijke parameters die het adsorptiegedrag van iedere actieve kool beschrijven, namelijk het percentage verwijdering, maximale adsorptiecapaciteit q_{max} en adsorptiesnelheid.

Uit de tweepuntstesten kan geconcludeerd worden dat voor fenol een minder goede adsorptiecapaciteit en % verwijdering behaald werd voor de actieve kool pellets P15, P30 en P45. Voor eenzelfde efficiëntie als de commerciële AC's dient de dosage AC verdubbeld of zelfs verdriedubbeld te worden. De daling in efficiëntie is te wijten aan de aanwezigheid van bindmiddel en moeilijkere diffusie van de pollutanten tot het centrum van de actieve kool pellets.

In het geval van anorganische componenten zijn de resultaten iets beter. Beide pellets zijn evenwaardig aan de commerciële actieve kool (Norit GAC 1240 en Filtrasorb F400). Dit is mogelijk te wijten aan het feit dat cadmium- en kobaltionen kleiner zijn dan fenol moleculen waardoor de diffusie van Cd en Co naar het centrum van de actieve kool pellets vlotter verloopt. Voor zowel organische als anorganische componenten blijken de actieve kool pellets P30 en P45 beter te adsorberen dan P15. Dit is te wijten aan de langere activatieduur waardoor een betere poriënstructuur is verkregen. In dit experiment is ook gebleken dat het pelletiseren en gebruik van een bindmiddel het adsorptiegedrag van actieve kool verslechtert.

De experimenten voor het verkrijgen van de adsorptie-isothermen van actieve kool pellets P15, P30 en P45 zijn niet geslaagd. De gemeten adsorpties van de oplossingen varieerden zodanig sterk dat aan de hand van deze experimentele data geen passende Langmuir en Freundlich isothermen geplotted konden worden. De belangrijkste oorzaak die te wijten is aan de uiteenlopende resultaten is dat de actieve kool pellets niet evenwaardig zijn door een niet-homogeen mengsel van biochar met bio-olie. Een tweede oorzaak is de niet-homogene activatiegraad van de pellets. Het is dus niet mogelijk het adsorptiegedrag van de geproduceerde actieve kool pellets te bestuderen aan de hand van deze experimentele data.

Uit de kinetische studie blijkt dat de intrinsieke kwaliteit van de actieve kool pellets P15, P30 en P45 minder goed is dan de commerciële actieve kool. Alle drie de actieve kool pellets hebben een lagere adsorptiecapaciteit en adsorptiesnelheid dan zowel de commerciële AC's als PAC06 en AC06. Dat P30 en P45 efficiënter zijn dan P15 is te wijten aan de langere activatietijd. Door een toename in

activatietijd is er een toename in *burn-out* met een beter ontwikkelde poriënstructuur tot gevolg. Dit is weer te wijten aan de granulometrie en de aanwezigheid van bindmiddel.

Uit bovenstaande conclusies kan gesteld worden dat het mogelijk is waardevolle actieve kool te produceren uit draf, zowel in poederige en granulaire vorm als gepelletiseerd. Deze kunnen organische (fenol) en anorganische (Cd en Co) componenten adsorberen en verwijderen uit waterige oplossingen. Het coaguleren en pelletiseren van biochar met behulp van bindmiddel ter vorming van actieve kool pellets beïnvloedt echter wel de eigenschappen van actieve kool. Het heeft als nadeel dat de efficiëntie daalt en het adsorptiegedrag verslechtert: de (maximale) adsorptiecapaciteit en adsorptiesnelheid dalen.

Er zijn echter twee factoren die het vergelijken en evalueren van de resultaten bemoeilijkt: niet-homogeen mengsel van biochar met bio-olie en de niet-homogene activatiegraad. Door deze twee factoren kunnen actieve kool pellets geactiveerd gedurende eenzelfde tijdsduur onderling in efficiëntie verschillen en voor een vertekend beeld zorgen. Er is dus meer onderzoek vereist voor een beter inzicht te krijgen op de geproduceerde actieve kool pellets, en deze te optimaliseren (paragraaf 6).

6 TOEKOMSTVISIE

Naar de toekomst toe is er meer onderzoek nodig om een beter inzicht te krijgen in de kwaliteit en samenstelling van de verschillende soorten geproduceerde actieve kool. Zo kan de bepaling van de Langmuir en de Freundlich isothermen het best in duplo of in triplo uitgevoerd worden om meer betrouwbare resultaten te verkrijgen. Daarnaast is het uitvoeren van een infraroodanalyse en/of een elementanalyse (EA) een mogelijkheid. Een infraroodanalyse wordt uitgevoerd ter bepaling van de functionele groepen aanwezig op het oppervlak van actieve kool. Een elementanalyse wordt uitgevoerd voor het bepalen van de precieze verhouding van de verschillende elementen aanwezig in de biomassa. Het uitvoeren van titraties en het bepalen van point of zero charge is dan weer interessant voor het bepalen van respectievelijk het aantal zure en basische oppervlakte groepen en de pH van de geproduceerde actieve kool.

Ook het uittesten van verschillende pyrolyse- en activatietechnieken is een mogelijkheid. Pyrolyse kan uitgevoerd worden met allerlei verschillende reactoren en onder verschillende temperatuurprogramma's. Activatie kan enerzijds chemische en fysische activatie onderling met elkaar vergeleken worden. Hieruit kan bepaald worden welke pyrolysemethoden en -temperaturen, en welk van de twee activatiemethoden de beste microstructuur induceert, en of er verschil is tussen de verschillende activatieproducten gebruikt binnen een bepaalde activatiemethode.

Niet alleen is het interessant naar de toekomst toe meer gegevens te verzamelen over de kwaliteit en samenstelling van de geproduceerde actieve kool, ook verder onderzoek naar toepassingen dient uitgevoerd te worden. Zo was het wegens tijdgebrek niet mogelijk de actieve kool te regenereren. Het regeneratieproces is een veel toegepaste en belangrijke techniek in de industrie, waardoor de interesse naar de mogelijkheid en graad tot generatie te bepalen toeneemt. Een tweede mogelijk experiment is het uitvoeren van labotesten van de actieve kool op afvalwaterstromen, afkomstig van de industrie. Dit biedt de mogelijkheid om de actieve kool in de industrie zou werken, en niet alleen op laboschaal. Een derde mogelijk experiment is het testen van de geproduceerde actieve kool op andere doelpolluenten.

7 BIBLIOGRAFIE

- [1] S. V. Camp. (2009, 18 oktober 2015). *Met enzymtechnologie draf opwaarderen*. Available: <http://www.flandersfood.com/artikel/2009/02/05/met-enzymtechnologie-draf-opwaarderen>
- [2] W. J. Thomas and B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design* Elsevier Science & Technology Books 1998.
- [3] S. Vanderheyden, R. Carleer, J. Yperman, and S. Schreurs, "Opwaarderen van draf tot actieve kool met specifieke adsorptie-eigenschappen via thermische conversie," IWT aanvraag, 2014.
- [4] S. I. Mussatto, G. Dragone, and I. C. Roberto, "Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications," *Journal of Cereal Science*, vol. 43, pp. 1-14, 1// 2006.
- [5] M. B. Salihu Aliyu, "Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications," pp. 1-8, 2010.
- [6] F. G. Priest and G. G. Stewart, *Handbook of Brewing, second edition*: CRC Press, 2006.
- [7] L. Meulders. (2008, Thuis bier brouwen.
- [8] A. M. Wortelboer, "Bierbereiding," in *Drankenkennis 2*, ed, 2002, p. 177.
- [9] B. Guardian, "Brewers' grains: opportunities abound," *Spent Grains*, p. 4, 2011.
- [10] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, and N. Ashwath, "Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review," *Energies*, vol. 5, p. 4952, 2012.
- [11] T. Muray, F. Resende, and G. Luo, "Bio-Oil: An Introduction to Fast Pyrolysis and its Applications," pp. 1 - 8, 2014.
- [12] V. S. Tao Kan, Tim J. Evans, "Lignocellulosic biomasspyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 15, 2016.
- [13] M. Stals, J. Vandewijngaarden, I. Wróbel-Iwaniec, G. Gryglewicz, R. Carleer, S. Schreurs, *et al.*, "Characterization of activated carbons derived from short rotation hardwood pyrolysis char," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 101, pp. 199-208, 5// 2013.
- [14] A. W. Palumbo and A. W. Weimer, "Heat transfer-limited flash pyrolysis of woody biomass: Overall reaction rate and time analysis using an integral model with experimental support," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, pp. 474-482, 5// 2015.
- [15] R. Dejaeghere, "Gebruik van biochar in milieutechnische toepassingen: potentieel bij geurreductie in pluimveestallen," Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen, Universiteit Gent, 2013.
- [16] N. P. R. David A. Laird, Manuel Garcia-Perez, Harold P. Collins, Jason D. Streubel, Matthew Smith, "Pyrolysis and Biochar-Opportunities for Distributed Production and Soil Quality Enhancement," in *Sustainable Alternative Fuel Feedstock Opportunities, Challenges and Roadmaps for Six U.S. Regions*, D. K. Ross Braun, & Dewayne Johnson, Ed., ed, pp. 257 - 281.
- [17] P. E. A.J. (Sandy) Marschall, *Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture*, 2013.
- [18] J. Diebold, "A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils," 2000.
- [19] A. Ahmadpour and D. D. Do, "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation," *Carbon*, vol. 34, pp. 471-479, // 1996.
- [20] S. S. Kenny Vanreppelen, Jan Yperman and Robert Carleer, "Towards a circular economy – Development, characterisation, techno-economic analysis and applications of activated carbons from industrial rest streams," Toegepaste en ANalytische Chemie (TANC) en Nuclear Technologisch Centrum (NuTeC), Universiteit Hasselt, 2016.
- [21] B. Viswanathan, P. I. Neel, and T. K. Varadarajan, "Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials," p. 160, 2009.

- [22] H. R. Sari Kilpimaa, Teija Kangas, Ulla Lassi, Toivo Kuokkanen "Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution," 2014.
- [23] M. K. B. Gratuito, T. Panyathanmaporn, R. A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, and A. Dutta, "Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology," *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 4887-4895, 7// 2008.
- [24] M. G. Roop Chand Bansal, *Activated Carbon Adsorption*, 2005.
- [25] J. P.L. Walker, "Production of activated carbons: use of CO₂ versus H₂O as activating agent," 1996.
- [26] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, and M. T. González, "The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons," *Carbon*, vol. 33, pp. 15-23, 1994.
- [27] J. A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullónb, "Types of carbon adsorbents and their production," in *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, T. J. Bandoz, Ed., ed: ELSEVIER, 2006, pp. 1-48.
- [28] J. A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullón, "Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production," in *Interface Science and Technology*. vol. Volume 7, J. B. Teresa, Ed., ed: Elsevier, 2006, pp. 1-47.
- [29] P. J. F. Harris, Z. Liu, and K. Suenaga, "Imaging the atomic structure of activated carbon," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, pp. 1-5, 2008.
- [30] Encyclo.nl. (2007, 31 mei). *Specifiek oppervlak*. Available: <http://www.encyclo.nl/begrip/Specifiek%20oppervlak>
- [31] P. Analytical. (2016, mei). *Brunauer, Emmett and Teller (BET) Theory*. Available: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>
- [32] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez, "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, pp. 1-17, 6/19/ 2003.
- [33] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and D. F. Quinn, "Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder," *Carbon*, vol. 40, pp. 2817-2825, // 2002.
- [34] B. Pendyal, M. M. Johns, W. E. Marshall, M. Ahmedna, and R. M. Rao, "The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons," *Bioresource Technology*, vol. 68, pp. 247-254, 6// 1999.
- [35] Q. Hu, J. Shao, H. Yang, D. Yao, X. Wang, and H. Chen, "Effects of binders on the properties of bio-char pellets," *Applied Energy*, vol. 157, pp. 508-516, 11/1/ 2015.
- [36] Diffen. (2016). *Absorption vs. Adsorption*. Available: [http://www.diffen.com/difference/Absorption vs Adsorption](http://www.diffen.com/difference/Absorption_vs_Adsorption)
- [37] Marsh H. and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon: Elsevier Science & Technology Books*, 2006.
- [38] G. W. vanLoon and S. J. Duffy, *Environmental Chemistry, A Global Perspective*, Third Edition ed., 2011.
- [39] M. J. Solache-Ríos, R. Villalva-Coyote, and M. d. C. Díaz-Nava, "Sorption and Desorption of Remazol Yellow by a Fe-Zeolitic Tuff," pp. 60-67, 2010.
- [40] K. Vanreppelen, S. Vanderheyden, T. Kuppens, S. Schreurs, J. Yperman, and R. Carleer. (2014) Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. *Waste Management & Research*. 634-645.
- [41] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 681-689, 8/25/ 2006.
- [42] L. G. Wade. (2016, Encyclopedia Britannica. Available: <http://www.britannica.com/science/phenol>
- [43] E. Ayranci and B. E. Conway, "Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 513, pp. 100-110, 11/2/ 2001.

- [44] (2003, juni 13). FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal Overleg Available: file:///C:/Users/Lien/Downloads/0d0ba301c2a84ca3afe8828d9079b7832.pdf
- [45] A. R. Nadia Waegeneers, Karlien Cheyns. *Cadmium - Cd*. Available: http://coda-cerva.be/index.php?option=com_content&view=article&id=126&Itemid=211&lang=nl
- [46] P. d. Voogt. Cadmium. *Chemische feitelikheden*. 7. Available: <http://www.chemischefeitelikheden.nl/Uploads/Magazines/h007.pdf>
- [47] Lenntech. (1998-2016, 3 mei). *Cadmium - Cd*. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/cd.htm>
- [48] A. Organics. SAFETY DATA SHEET [Online]. Available: <http://www.fishersci.com/msds?productName=AC212342500&productDescripti..>
- [49] Lenntech. (vrijdag 15 april). *Kobalt - Co*. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/co.htm>
- [50] A. Organics. MATERIAL SAFETY DATA SHEET Cobalt(II) nitrate hexahydrate [Online]. Available: [http://www.ch.ntu.edu.tw/~genchem99/msds/exp9/Co\(NO3\)2.pdf](http://www.ch.ntu.edu.tw/~genchem99/msds/exp9/Co(NO3)2.pdf)
- [51] T. Cornelissen, "Flash pyrolysis of biomass and co-pyrolysis with biopolymers," PhD thesis, Toegepaste en Analytische Chemie (TANC), Universiteit Hasselt, 2009.
- [52] I. TA Instruments. (2000). *TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer Operator's Manual*.
- [53] Endress+Hauser, "Potentiometric pH measurement," ed, 2013.
- [54] E. P. Management, "Theory and Practice of pH Measurement," ed, 2010.
- [55] T. Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*: Agilent Technologies, 2000.
- [56] J. Claessens. (2016, 15 juli 2016). ICP-OES, een krachtige "tool" voor elementanalysen. . 1. Available: http://www.centraallabo.covestro.be/opencms/opencms/nl/_galleries/labnotes/labnote_02.pdf
- [57] maandag 18 april 2016). ICP-OES. Available: https://www.ndsu.edu/fileadmin/werg/ICP-OES_overview.pdf
- [58] C. B. Boss and K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd ed., 2004.
- [59] P. D. Praveen Sarojam, "Analysis of Wastewater for Metals using ICP-OES," 2010.

APPENDIX A: PRODUCTINFORMATIE

A.1 FILTRASORB 400

**Chemviron
Carbon**

Technologies for Purification,
Separation, Recovery and Synthesis

FILTRASORB® 300 AND 400 Agglomerated Coal Based Granular Activated Carbon

DESCRIPTION

Filtrisorb® 300 and **400** are both from the renowned Filtrisorb range of Granular Activated Carbons, which are installed in over 1,000 water treatment plants in Europe, the United States and Asia. **Filtrisorb®** carbons are produced by steam activation of selected grades of bituminous coal that have first been pulverised then **agglomerated**.

Filtrisorb® 300 and **400** have both high adsorption capacity and a high number of transport pores. This gives the carbon a greater selectivity for the removal of micropollutants such as pesticides in the presence of high concentrations of natural organic matter. In addition, these products are best suited to the removal of total organics such as disinfection by-product precursors, the humic substances, which react with chlorine to form compounds such as trihalomethanes. **Filtrisorb® 300** is also particularly suited to the treatment of bank infiltrated water.

FEATURES

Agglomerated coal based granular activated carbons have several properties, which explain their superior performance in a wide range of applications:

- Produced from a pulverised blend, results in a **consistent high quality product**.
- The activated carbon granules are uniformly activated throughout the whole granule, not just the outside. This results in **excellent adsorption properties** and **constant adsorption kinetics** in a wide range of applications.
- High mechanical strength of the coal based carbon gives **excellent reactivation performances**.
- Agglomerated coal based carbon are suitable for **multiple reactivations** compared to other base materials such as peat and wood.
- The agglomerated structure ensures **rapid wetting**. There is no remaining floating material.
- Carbon bed segregation is retained after repeated backwashing, ensuring the **adsorption profile remains unchanged** with time and therefore maximising the bed life before breakthrough.
- **Filtrisorb® 300** and **400** comply with EN12915, have KIWA ATA Certification, and are approved by the United Kingdom Drinking Water Inspectorate

SELECTION

Filtrisorb® 300 and **400** have a typical effective size range of 0.9mm and 0.7mm respectively. In general, the smaller the granule size, the better the adsorption performance, therefore **Filtrisorb® 400** should be selected. If the pressure drop is too high with **Filtrisorb® 400**, **Filtrisorb® 300** should be selected.

PROPERTIES

SPECIFICATIONS	F300 8x30	F400 12x40
Iodine Number, min., mg/g	950	1050
Methylene Blue Number, min.	230	260
Abrasion Number, min.	75	75
Moisture Content, as packed, max., %w/w	2	2
Effective Size, mm	0.8-1.0	0.6-0.7
Mesh Size, US Sieve Series	8x30	12x40
> 8 mesh (2.36mm), max. %	15	-
> 12 mesh (1.70mm), max. %	-	5
< 30 mesh (0.60mm), max. %	4	-
< 40 mesh (0.425mm), max. %	-	4

(Please refer to the Sales Specification Sheets, which state the Chemviron Carbon test method used to define the above specifications. Copies are available upon request.)

TYPICAL PROPERTIES	F300 8x30	F400 12x40
Backwashed and drained Bed Density*, kg/m ³	460	425
Hardness Number	95	95
Floating Content, max., %w/w	0.1	0.1
Surface Area, (N ₂ BET method**), m ² /g	950	1050
Mean Particle Diameter, mm	1.6	1.0
Uniformity Coefficient	1.9	1.7
Phenol loading*** at 1mg/l, DIN 19603, %	4.7	5.2
Detergent (TPBS) loading*** at 1mg/l, mg/g	150	200
Atrazine loading*** at 1µg/l, mg/g	40	40
Toluene loading*** at 1mg/l, mg/g	90	100
Trichloroethylene loading *** at 50µg/l, mg/g	20	20

() Backwashed and Drained Density for adsorber sizing;*

*(**) Brunauer, Emmett and Teller, J. Am. Chem. Soc. 60. 309 (1938).*

*(***) Isotherm loading in distilled water. These are reported for comparison and are unlikely to reflect loadings in practice.*

RECYCLING BY THERMAL REACTIVATION

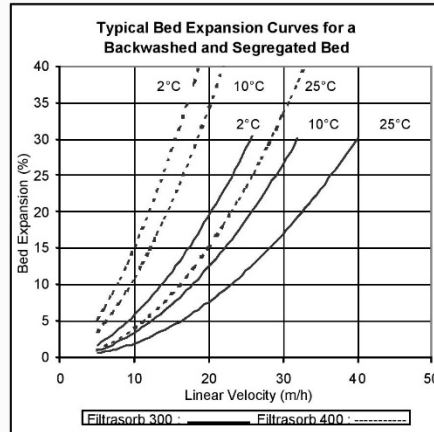
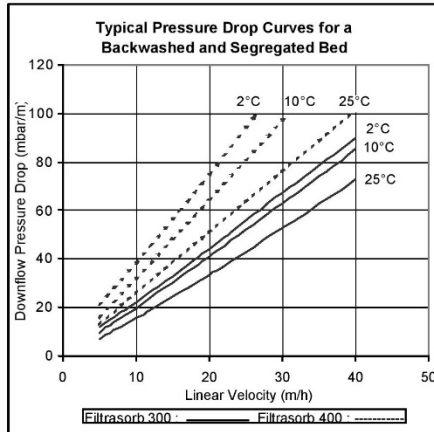
Once granular carbon is saturated or the treatment objective is reached, it can be recycled, by thermal reactivation, for reuse. Reactivation involves treating the spent carbon in a high temperature reactivation furnace to over 800°C. During this treatment process, the undesirable organics on the carbon are thermally destroyed. Recycling by thermal reactivation is a highly skilled process to ensure that spent carbon is returned to a reusable quality. **Chemviron Carbon** operates Europe's largest reactivation facilities and daily recycles large quantities of spent carbon for a diverse range of customers. Recycling activated carbon by thermal reactivation meets the environmental need to minimise waste, reducing CO₂ emissions and limiting the use of the world's resources.

The combined high mechanical strength of **Filtrisorb® 300** and **400** with the transport pores gives the carbon **excellent reactivation performance** and **low losses**.

Product Bulletin

Visit our website at www.chemvironcarbon.com to learn more about our complete range of products and services, and local contact information.





DESIGN INFORMATION

The following are typical design parameters for **Filtrisorb® 300 and 400** installed for the treatment of surface water.

- Empty bed contact time 10-30min.
- Bed depth 1-3m
- Linear velocity 5-20m/h
- Backwash bed expansion 20%

PACKAGING

- 25kg bags
- Big bags
- Bulk tanker

SAFETY MESSAGE

Wet activated carbon preferentially removes oxygen from air. In closed or partially closed containers and vessels, oxygen depletion may reach hazardous levels. If workers are to enter a vessel containing carbon, appropriate sampling and work procedures for potentially low-oxygen spaces should be followed.

QUALITY

Each of our worldwide operations has achieved **ISO9002** certification for their quality management system related to activated carbon. **Chemviron Carbon** guarantees the quality and consistency of every **Filtrisorb® 300 and 400** shipment and all specifications are guaranteed against representative sampling.

CHEMIRON CARBON

Chemviron Carbon, the European operation of Calgon Carbon Corporation, is a global manufacturer, supplier, and developer of granular activated carbon, innovative treatment systems, value added technologies, and services for optimising production processes and safely purifying the environment.

With over 60 years of experience, facilities around the world, and a world-class team of over 1,000 employees, Calgon Carbon Corporation can provide the solutions to your most difficult purification challenges.

N.B. Chemviron Carbon reserves the right to change specifications without notice. All rights reserved for reproduction in part or in full without prior permission from Chemviron Carbon.

Visit our website at www.chemvironcarbon.com

W-2060 – 02.04.2003



Corporate Headquarters
400 Calgon Carbon Drive
Pittsburgh, PA 15205, USA
Tel.: +1 (0) 412 787-6700
Fax: +1 (0) 412 787-6713



**European Operations of
Calgon Carbon Corporation**
Zoning Industriel C de Feluy
B - 7181 Feluy, Belgium
Tél.: +32 (0) 64 51 18 11
Fax: +32 (0) 64 54 15 91

Your local office



A.2 NORIT GAC 1240

NORIT Americas Inc.

Most Choices + Precise Fit = Best Performance.

ISO 9002



FM 39843

No. 2201

Dec 2003

DATASHEET

NORIT® GAC 1240

GRANULAR ACTIVATED CARBON

NORIT GAC 1240 is a granular activated carbon produced by steam activation of select grades of coal. As a result of a unique patented activation process and stringent quality control, NORIT GAC 1240 offers excellent adsorption properties and is recommended for removal of impurities from water and industrial process applications. NORIT GAC 1240 meets all AWWA B100-96 and B604-96 standards for potable water use. NORIT GAC 1240 is Kosher certified and meets ANSI/NSF Standard 61.

Product Specifications

Iodine number, mg/g	1020 min.
Molasses number	230 min.
Abrasion number (AWWA)	75 min.
Moisture, % as packed	2 max.
Mesh size (U.S. Sieve Series)	
Greater than 12 mesh (1.70 mm), %	5 max.
Less than 40 mesh (0.42 mm), %	4 max.

Typical Properties*

Apparent density, vibrating feed, g/mL	0.50
lb/ft ³	31
Bed density, backwashed and drained, lb/ft ³	27.5
Effective size, mm	0.65
Uniformity coefficient	1.6
Food Chemical Codex (4 th edition, 1996)	Passes

*For general information only, not to be used as purchase specifications.

Packaging/Transportation

Standard package is woven polypropylene bulk bags with a net weight of 1,000 lbs.

Activated carbon (NOT REGULATED)

Exempt from DOT, IATA, and IMDG regulations

Import/Export classification: 3802.10.0000 (HS Tariff Classification)

Domestic Freight Classification: NMFC 040560

CAS # 7440-44-0

Safety

Wet activated carbon depletes oxygen from air and, therefore, dangerously low levels of oxygen may be encountered. Whenever workers enter a vessel containing activated carbon, the vessel's oxygen content should be determined and work procedures for potentially low oxygen areas should be followed. Appropriate protective equipment should be worn. Avoid inhalation of excessive carbon dust. No problems are known to be associated in handling this material. Long-term inhalation of high dust concentrations can lead to respiratory impairment. Use forced ventilation or a dust mask when necessary for protection against airborne dust exposure (see Code of Federal Regulations - Title 29, Subpart Z, par. 1910.1000, Table Z-3).

(continued on reverse side)

3200 West University Avenue, Marshall, TX 75670
Telephone (903) 923-1000 • 1-800-641-9245 • FAX (903) 923-1003
www.norit-americas.com • info@norit-americas.com



The Purification Company

DATASHEET

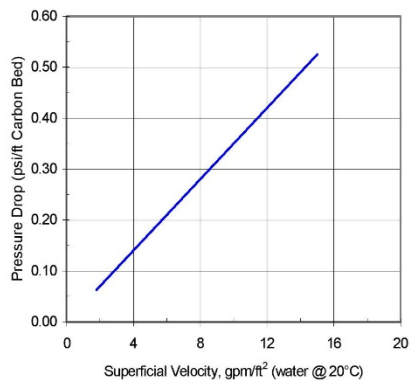
No. 2201
Dec 2003

NORIT® GAC 1240

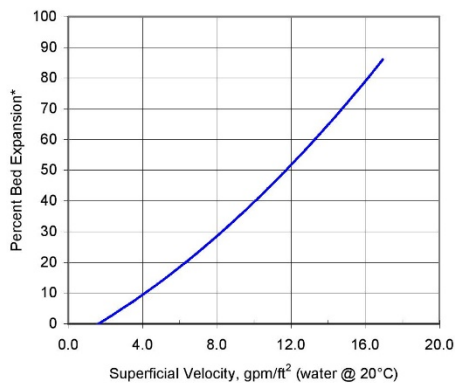
(continued)

Engineering Data

Pressure Drop Curve
for NORIT GAC 1240



Bed Expansion Curve
for NORIT GAC 1240



*Expansion is expressed as percent of the backwashed and settled bed depth.

Note: Any specification given was valid at time of issuance of the publication. However, we maintain a policy of continuous development and reserve the right to amend any specification without notice.



3200 West University Avenue, Marshall, TX 75670
Telephone (903) 923-1000 • 1-800-641-9245 • FAX (903) 923-1003
www.norit-americas.com • info@norit-americas.com

The Purification Company

APPENDIX B: TWEEPUNTSTESTEN

B.1 FENOLADSORPTIE

Stalen	m AC (g)	% verwijderd	Q _e (mg ph/g AC)	Dosage	Gem. stdev	% verwijderd stdev
char15.1	0,0294	54%	59,238	Laag	59,038	52,9%
char15.2	0,0286	52%	58,838	0,0290	0,283	1,3%
char15.3	0,0354	58%	53,411	Hoog	53,840	68,0%
char15.4	0,0463	78%	54,268	0,04085	0,606	13,6%
p 15.1	0,0293	15%	16,061	Laag	17,869	15,9%
p 15.2	0,0284	17%	19,677	0,02885	2,557	1,9%
p 15.3	0,0351	55%	50,456	Hoog	40,814	49,6%
p 15.4	0,0463	45%	31,172	0,0407	13,636	7,2%
p 30.1	0,0131	29%	70,081	Laag	70,024	27,0%
p 30.2	0,0115	25%	69,967	0,0123	0,081	2,5%
p 30.3	0,0217	42%	62,057	Hoog	55,188	46,8%
p 30.4	0,034	51%	48,319	0,02785	9,714	6,6%
P 45.1	0,0121	24%	64,067	Laag	51,746	26,2%
P 45.2	0,0227	28%	39,425	0,0174	17,424	2,7%
P 45.3	0,0277	43%	49,298	Hoog	54,312	47,8%
P 45.4	0,0284	53%	59,326	0,02805	7,091	7,1%
AC06 1	0,0103	42%	101,883	Laag	103,847	43,4%
AC06 2	0,0108	45%	105,811	0,01055	2,777	2,0%
AC06 3	0,0992	100%	25,6171	Hoog	25,367	99,4%
AC06 4	0,1006	99%	25,117	0,0999	0,354	0,4%
NA 1	0,0099	52%	132,302	Laag	138,748	56,4%
NA 2	0,0106	60%	145,193	0,01025	9,115	5,6%
NA 3	0,0992	100%	25,205	Hoog	25,321	99,7%
NA 4	0,0994	99%	25,438	0,0993	0,164	0,7%
FA 1	0,0096	56%	145,663	Laag	140,116	54,4%
FA 2	0,0099	53%	134,569	0,00975	7,845	2,3%
FA 3	0,0994	100%	25,189	Hoog	25,159	100,0%
FA 4	0,1003	100%	25,129	0,09985	0,043	0,4%
PAC06.1	0,0140	58%	131,152	Laag	127,784	63,9%
PAC06.2	0,0180	70%	124,416	0,0160	4,763	8,9%
PAC06.3	0,0286	90%	100,341	Hoog	102,0329	89,0%
PAC06.4	0,0271	88%	103,724	0,02785	2,392	1,3%

B.2 CADMIUMADSORPTIE

Stalen	m AC (g)	% verwijderd	Q _e (mg ph/g AC)	Dosage	Gem. stdev	% verwijderd stdev
char15.1	0,0149	74%	12,272	Laag	8,949	54,1%
char15.2	0,0152	34%	5,627	0,0151	4,699	27,7%
char15.3	0,1202	90%	1,849	Hoog	1,864	90,6%
char15.4	0,1209	92%	1,879	0,12055	0,021	1,4%
p 15.1	0,013	43%	8,130	Laag	6,863	39,5%
p 15.2	0,0161	36%	5,596	0,01455	1,792	4,4%
p 15.3	0,115	47%	1,009	Hoog	1,028	49,3%
p 15.4	0,1226	52%	1,048	0,1188	0,028	3,6%
p 30.1	0,0149	41%	6,906	Laag	6,176	36,5%
p 30.2	0,0144	32%	5,446	0,0147	1,033	7,0%
p 30.3	0,1195	36%	0,743	Hoog	1,140	39,3%
p 30.4	0,0692	43%	1,536	0,09435	0,560	5,0%
PAC06.1	0,0158	56%	8,772	Laag	8,955	56,5%
PAC06.2	0,0155	57%	9,137	0,0157	0,258	0,9%
PAC06.3	0,1196	98%	2,039	Hoog	2,037	98,6%
PAC06.4	0,1207	99%	2,035	0,12015	0,002	0,5%
AC06 1	0,0152	30%	6,395	Laag	6,237	29,5%
AC06 2	0,0152	29%	6,079	0,0152	0,223	1,1%
AC06 3	0,1198	96%	2,562	Hoog	2,543	94,9%
AC06 4	0,1198	94%	2,524	0,1198	0,027	1,0%
NA 1	0,0148	20%	4,277	Laag	4,270	20,0%
NA 2	0,0152	20%	4,263	0,015	0,010	0,3%
NA 3	0,1203	41%	1,097	Hoog	1,071	40,0%
NA 4	0,1197	39%	1,045	0,12	0,037	1,5%
FA 1	0,0151	23%	4,967	Laag	4,818	22,7%
FA 2	0,0151	22%	4,669	0,0151	0,211	1,0%
FA 3	0,1197	49%	1,303	Hoog	1,297	48,4%
FA 4	0,1199	48%	1,291	0,1198	0,009	0,3%

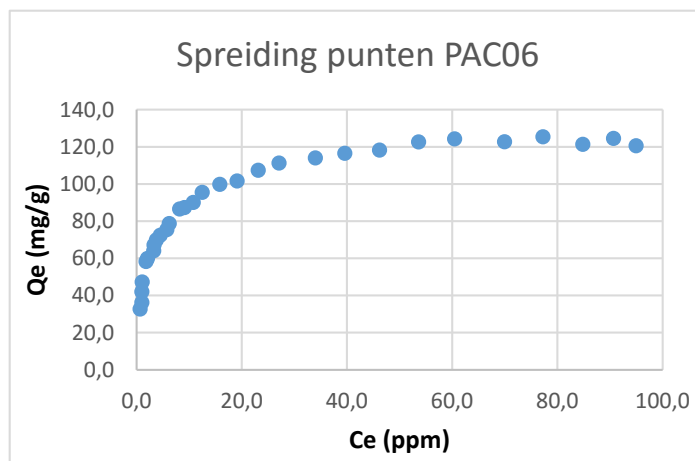
B.3 KOBALTADSORPTIE

Stalen	m AC (g)	% verwijderd	Q _e (mg ph/g AC)	Dosage	Gem.	% verwijderd
					stdev	stdev
char15.1	0,0145	15%	3,325	Laag	4,217	19,3%
char15.2	0,0148	24%	5,110	0,0147	1,262	6,1%
char15.3	0,121	81%	2,143	Hoog	2,103	79,4%
char15.4	0,1208	78%	2,064	0,1209	0,056	2,2%
p 15.1	0,0151	17%	3,638	Laag	3,528	18,5%
p 15.2	0,0186	20%	3,418	0,01685	0,156	1,9%
p 15.3	0,1168	70%	1,919	Hoog	1,659	61,5%
p 15.4	0,1211	53%	1,399	0,11895	0,368	12,1%
p 30.1	0,0163	19%	3,821	Laag	3,657	19,3%
p 30.2	0,0175	19%	3,494	0,0169	0,231	0,3%
p 30.3	0,1219	81%	2,119	Hoog	2,648	77,7%
p 30.4	0,0753	75%	3,176	0,0986	0,748	4,2%
PAC06.1	0,0153	29%	6,090	Laag	5,770	27,8%
PAC06.2	0,0156	27%	5,450	0,0155	0,453	1,8%
PAC06.3	0,1206	94%	2,502	Hoog	2,491	94,2%
PAC06.4	0,1214	94%	2,480	0,121	0,015	0,1%
AC06 1	0,0148	18%	3,993	Laag	3,507	16,3%
AC06 2	0,015	14%	3,020	0,0149	0,688	3,0%
AC06 3	0,1208	65%	1,716	Hoog	1,662	62,4%
AC06 4	0,1201	60%	1,609	0,12045	0,076	3,1%
NA 1	0,0152	15%	3,197	Laag	3,039	14,3%
NA 2	0,0151	14%	2,881	0,01515	0,224	1,1%
NA 3	0,1204	50%	1,323	Hoog	1,403	52,5%
NA 4	0,1198	55%	1,482	0,1201	0,113	4,0%
FA 1	0,015	17%	3,600	Laag	3,379	15,9%
FA 2	0,0152	15%	3,158	0,0151	0,313	1,3%
FA 3	0,1203	72%	1,933	Hoog	1,900	71,3%
FA 4	0,1206	70%	1,868	0,12045	0,046	1,6%

APPENDIX C: ADSORPTIE-ISOTHERMEN

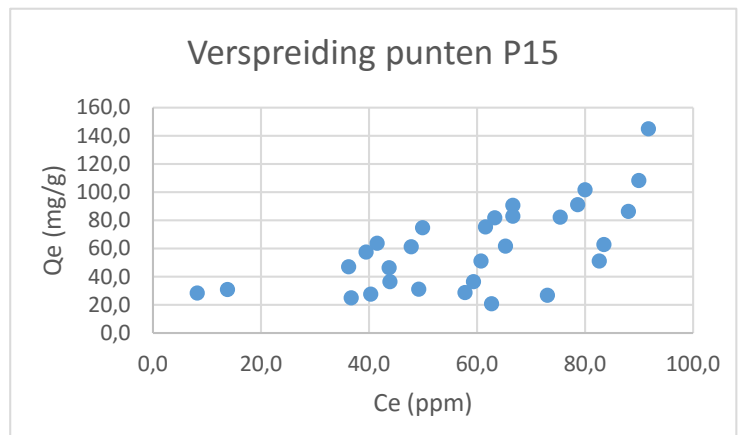
C.1 PAC06

Nummer	Ce (ppm)	Qe (mg/g)
1	94,99	120,46
2	90,71	124,41
3	84,85	121,30
4	77,28	125,32
5	69,97	122,66
6	60,49	124,22
7	53,65	122,57
8	46,21	118,19
9	39,63	116,42
10	34,03	113,98
11	27,12	111,15
12	23,17	107,31
13	19,16	101,50
14	15,86	99,76
15	12,51	95,40
16	10,80	90,00
17	9,15	87,23
18	8,23	86,45
19	6,25	78,60
20	5,79	75,37
21	4,54	72,29
22	3,82	69,82
23	3,36	67,04
24	3,29	63,95
25	2,11	59,81
26	1,84	58,18
27	1,12	47,21
28	1,05	41,92
29	1,05	36,19
30	0,73	32,65



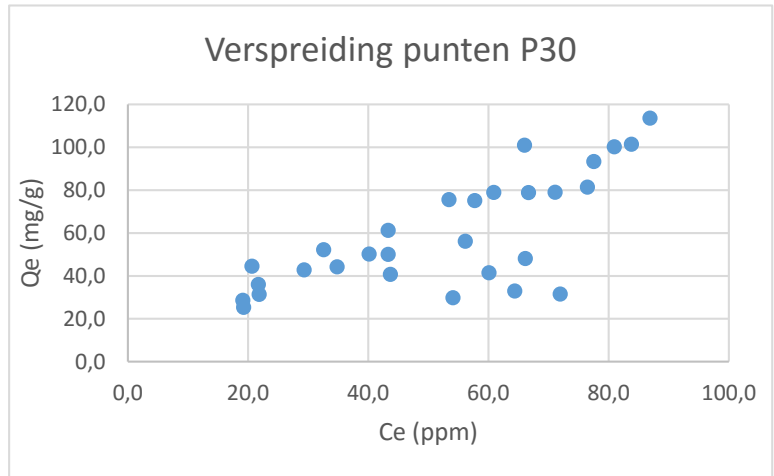
C.2 P15

Nummer	Ce (ppm)	Qe (mg/g)
1	91,76	144,81
2	89,98	108,21
3	88,07	86,26
4	80,04	101,56
5	78,66	91,07
6	83,53	62,71
7	75,44	82,20
8	82,68	51,01
9	66,68	90,62
10	66,68	82,87
11	63,32	81,70
12	61,61	75,28
13	65,30	61,65
14	49,96	74,68
15	60,76	50,99
16	47,86	61,13
17	41,54	63,61
18	73,07	26,74
19	39,50	57,40
20	59,37	36,35
21	43,77	46,28
22	36,27	46,93
23	57,79	28,62
24	43,91	36,33
25	49,24	31,04
26	62,73	20,65
27	40,35	27,53
28	36,73	24,94
29	13,82	30,79
30	8,23	28,31



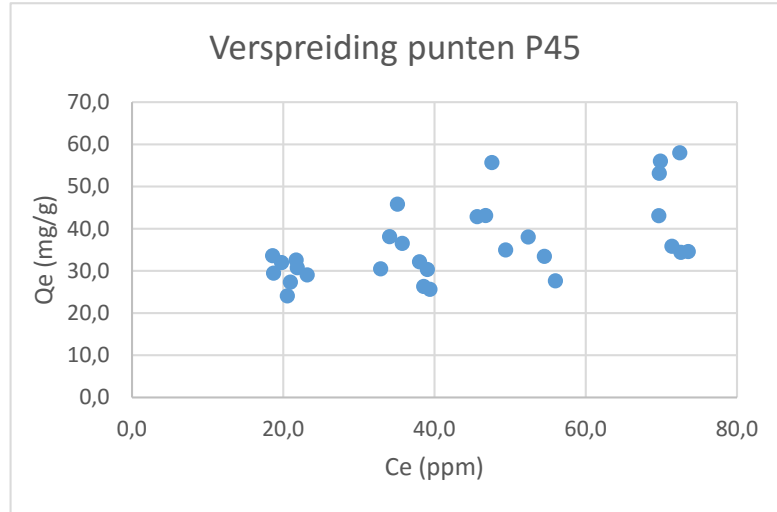
C.3 P30

Nummer	Ce (ppm)	Qe (mg/g)
2	86,89	113,55
3	83,80	101,37
4	80,96	100,20
5	77,54	93,30
6	76,49	81,37
7	66,02	100,95
8	71,09	78,99
9	66,68	78,83
10	60,89	78,85
11	57,73	75,04
12	53,45	75,50
13	66,15	48,07
14	56,15	56,14
15	71,95	31,46
16	43,31	61,19
17	60,10	41,39
18	64,38	32,87
19	43,31	50,02
20	40,15	50,15
21	32,58	52,16
22	43,71	40,66
23	34,82	44,16
24	54,11	29,73
25	29,36	42,73
26	20,67	44,42
27	21,72	35,94
28	21,85	31,32
29	19,16	28,55
30	19,29	25,28



C.4 P45

Label	C (ppm)	Qe (mg/g)
A.1	69,74	53,13
A.2	69,88	55,99
A.4	73,55	34,58
A.5	72,58	34,37
A.6	46,77	43,10
A.7	45,66	42,85
A.8	47,60	55,67
A.10	52,39	38,00
A.11	35,74	36,49
A.12	38,03	32,15
A.13	32,89	30,49
A.14	38,58	26,30
A.15	39,42	25,60
A.16	21,86	30,74
A.17	18,60	33,59
A.18	21,72	32,55
A.19	19,78	31,95
A.20	23,18	29,01
B.1	71,40	35,80
B.2	72,44	57,98
B.3	69,67	43,05
B.4	49,41	34,94
B.5	54,54	33,43
B.6	56,00	27,64
B.7	39,07	30,33
B.8	35,11	45,81
B.9	34,07	38,09
B.10	18,74	29,43
B.11	20,54	24,04
B.12	20,96	27,34



APPENDIX D: KINETICA STUDIE

D.1 IJKCURVE P15 EN P30

50 ppm

Tijd (t)	A
0.004000	1,5605
3.809000	1,5637
7.614000	1,5631
11.619000	1,5625
15.624000	1,5635
19.629000	1,5622
23.634000	1,5638
27.639000	1,5652
31.644000	1,5627
35.449000	1,5622
39.454000	1,5624
43.459000	1,5621
47.464000	1,5638
51.469000	1,5643
55.474000	1,5638
59.479000	1,5652
63.484000	1,5657
Gemiddelde	1,563335

20 ppm

Tijd (t)	A
0.004000	0,6263
3.809000	0,6309
7.614000	0,6291
11.619000	0,6294
15.624000	0,6301
19.629000	0,6298
23.634000	0,6297
27.640000	0,6303
31.445000	0,6305
35.450000	0,6314
39.455000	0,6297
43.460000	0,6311
47.465000	0,63
51.470000	0,6311
55.675000	0,6306
59.480000	0,6317
63.485000	0,6311
Gemiddelde	0,630159

10 ppm

Tijd (t)	A
0.004000	0,3188
3.809000	0,3202
7.614000	0,3199
11.419000	0,3172
15.424000	0,3194
19.429000	0,3187
23.234000	0,3187
27.239000	0,3198
31.244000	0,3186
35.049000	0,3187
39.054000	0,3185
42.859000	0,3187
46.864000	0,3195
50.869000	0,3199
54.674000	0,3191
58.679000	0,3188
62.684000	0,3198
Gemiddelde	0,319076

5 ppm

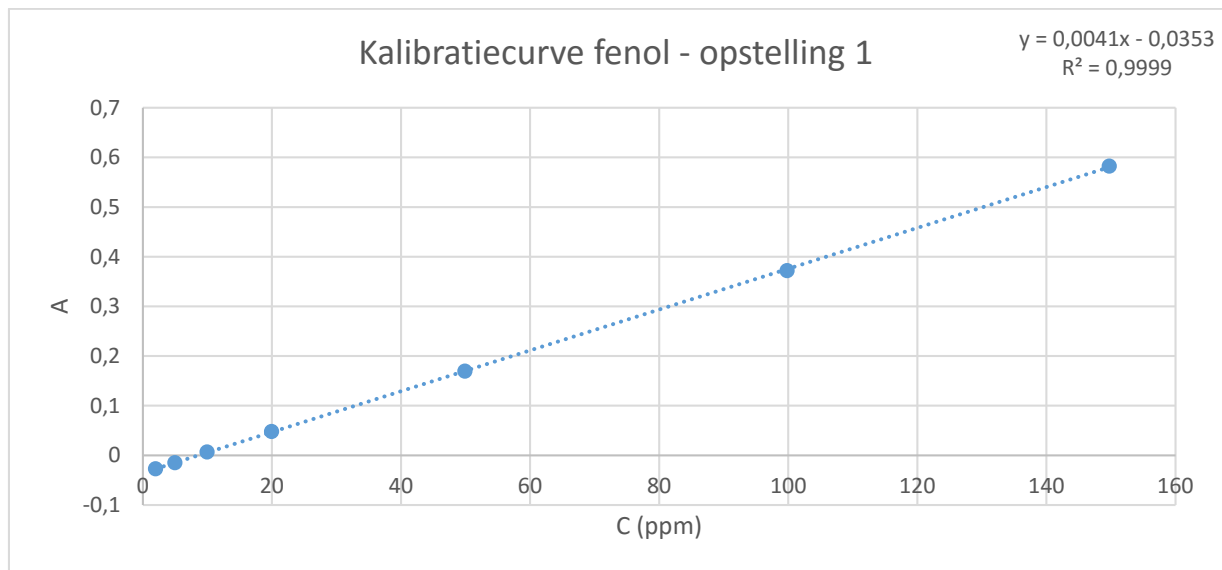
Tijd (t)	A
0.004000	0,1554
3.809000	0,1559
7.614000	0,1555
11.619000	0,1566
15.624000	0,1557
19.429000	0,1556
23.434000	0,1562
27.439000	0,1566
31.244000	0,1552
35.249000	0,1557
39.054000	0,1563
43.059000	0,1565
47.064000	0,1559
50.869000	0,1571
54.874000	0,1566
58.879000	0,1572
62.684000	0,1572
Gemiddelde	0,156188

1 ppm

Tijd (t)	A
0.004000	0,0298
3.809000	0,0299
7.614000	0,0304
11.419000	0,0287
15.424000	0,0289
19.234000	0,0293
23.039000	0,0286
27.044000	0,0284
30.849000	0,0297
34.654000	0,0292
38.659000	0,0288
42.464000	0,0292
46.469000	0,0298
50.275000	0,0308
54.080000	0,0302
58.085000	0,0304
61.890000	0,0291
Gemiddelde	0,029482

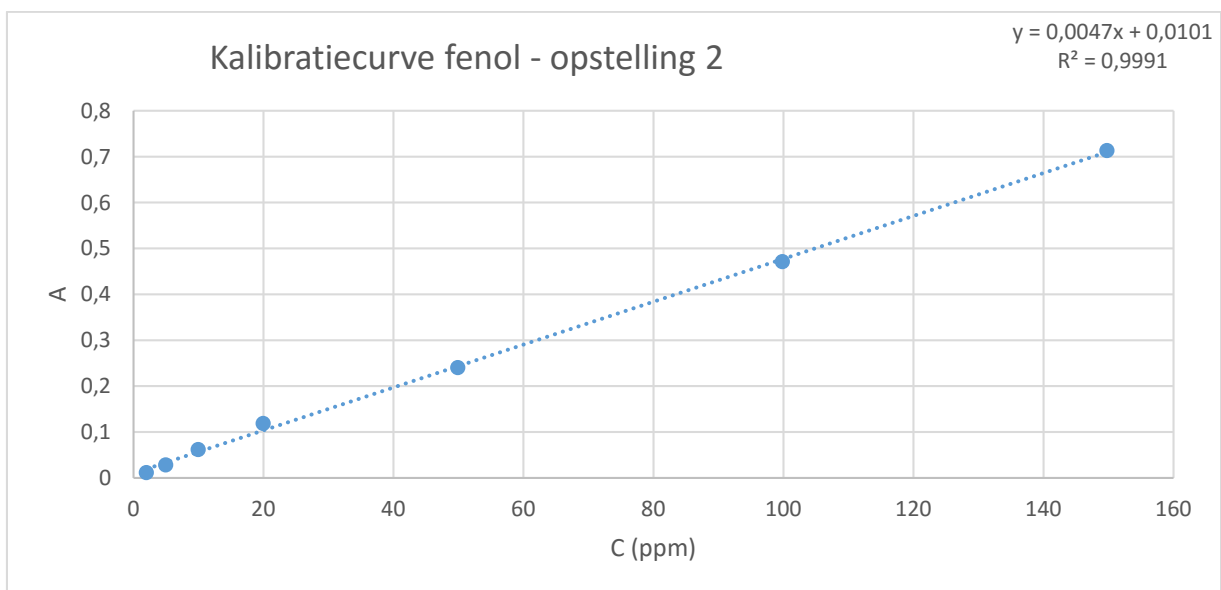
D.2 IJKCURVE OPSTELLING 1

C (ppm)	A gem
1,997	-0,027041176
4,9925	-0,015052941
9,985	0,006658824
19,97	0,047805882
49,925	0,169435294
99,85	0,371776471
149,775	0,582523529



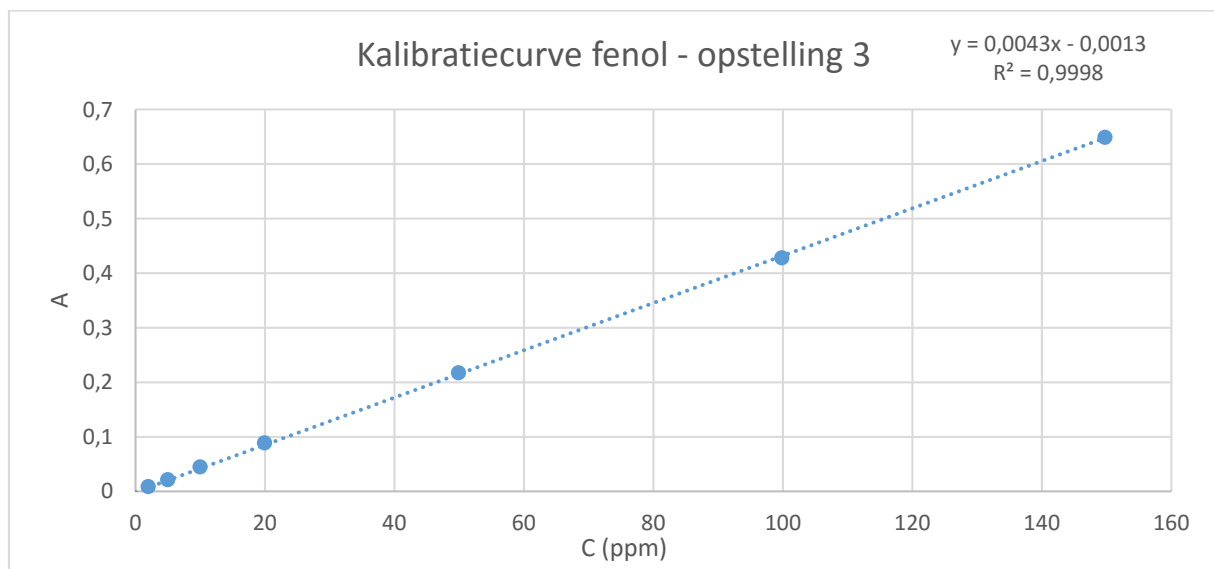
D.3 IJKCURVE OPSTELLING 2

C (ppm)	A gem
1,997	0,011305882
4,9925	0,028147059
9,985	0,061558824
19,97	0,118305882
49,925	0,240041176
99,85	0,471170588
149,775	0,713041176



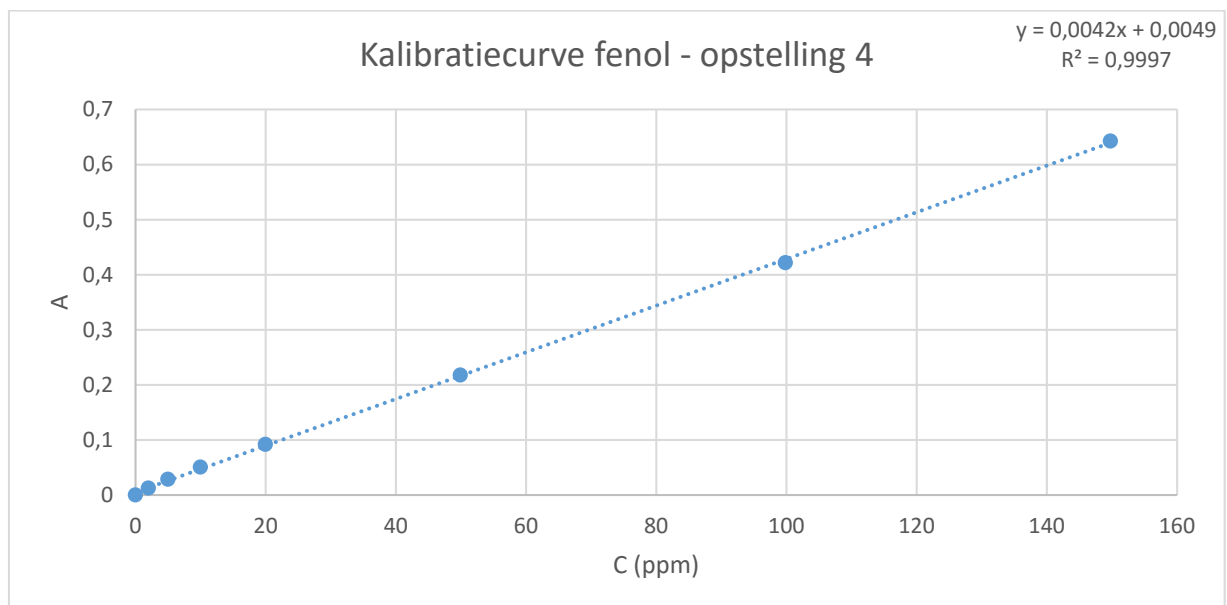
D.4 IJKCURVE OPSTELLING 3

C (ppm)	A gem
0	0
1,997	0,008523529
4,9925	0,021135294
9,985	0,044735294
19,97	0,088764706
49,925	0,217235294
99,85	0,428011765
149,775	0,648823529



D.5 IJKCURVE OPSTELLING 4

C (ppm)	A gem
0	0
1,997	0,012364706
4,9925	0,028323529
9,985	0,050423529
19,97	0,091805882
49,925	0,217717647
99,85	0,421776471
149,775	0,642717647



Auteursrechtelijke overeenkomst

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

Invloed van coagulatie op de eigenschappen van een lab-scale actieve kool

Richting: **master in de industriële wetenschappen: nucleaire technologie-milieutechnologie-radiochemie**

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,

Riepen, Lien

Datum: **22/08/2016**