

2015•2016
FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterproef

Onderzoek naar de efficiëntie van een metaalverwijderingssysteem voor afvalwater door middel van adsorptie en ionuitwisseling

Promotor :
ir. Myriam LYNEN

Promotor :
dr.ir. KRISTEL SNIEGOWSKI

Yannick Vanspauwen

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven

2015•2016
Faculteit Industriële
ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterproef

Onderzoek naar de efficiëntie van een
metaalverwijderingssysteem voor afvalwater door middel
van adsorptie en ionuitwisseling

Promotor :
ir. Myriam LYNEN

Promotor :
dr.ir. KRISTEL SNIEGOWSKI

Yannick Vanspauwen

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

Woord vooraf

Een masterproef is niet alleen het einde van het masterjaar, maar ook het einde van de totale ingenieursopleiding. Het is een opdracht waarbij alle kennis die de voorbije jaren werd opgedaan tot toepassing komt. Persoonlijk vond ik het een hele opdracht, maar ik heb er echter wel heel veel kennis uit opgedaan. Zo heb ik meer inzicht verkregen in het kritisch bekijken van resultaten, in het maken van haalbare plannings en in het communiceren. Ik wil hierbij ook iedereen bedanken die mij de voorbije jaren hebben ondersteund gedurende mijn studies in de industriële ingenieurswetenschappen.

Bovenal wil ik mijn promotoren Kristel Sniegowski, Myriam Lynen, en Jeroen Spapen hartelijk bedanken voor de begeleiding en ondersteuning gedurende deze masterproef, omdat zij naast hun vele werk nog tijd maakten voor het nalezen en verbeteren van mijn werkstukken. Vervolgens wil ik ook Marleen Segers bedanken voor de praktische hulp en advies gedurende het uitvoeren van de proeven. Daarnaast zou ik ook graag mijn dank uiten aan Jeroen Lievens voor alle kennis over hoe je een masterproef moet schrijven en voor het beoordelen van mijn werk.

Ook ben ik mijn medestudenten Tessa Appermont en Piet Kusters dankbaar voor het brengen van de gezellige werksfeer in het labo. Tenslotte wil ik nog mijn laatste dank betuigen aan alle docenten van de opleiding industriële ingenieurswetenschappen voor de overdracht van alle kennis.

Inhoud

Woord vooraf	153
Lijst met tabellen.....	197
Lijst met figuren.....	219
Abstract	2311
Abstract	2513
Inleiding	15
1 Literatuurstudie	17
1.1 Toxische metalen.....	17
1.1.1 Voorkomen in industrieel afvalwater	18
1.1.2 Eigenschappen en toepassingen	18
1.1.3 Toxiciteit van metalen	20
1.1.4 Normen.....	21
1.2 Metaalverwijderingsmethoden	22
1.2.1 Chemische precipitatie	22
1.2.2 Coagulatie en flocculatie	23
1.2.3 Membraanscheiding	25
1.2.4 Adsorptie	26
1.2.5 Ionuitwisseling	35
2 Materiaal en methode	41
2.1 Karakteristieken van de kolomopstelling	41
2.1.1 Kolomopstelling	41
2.1.2 Geteste pakkingsmateriaal.....	42
2.1.3 Preliminare testen.....	44
2.2 Synthetisch afvalwatertesten met Zn^{2+}	47
2.2.1 Effect van de variatie van de werkingsparameters op de metaalverwijderingsefficiëntie	48
2.2.2 Vergelijking van de drie pakkingsmaterialen.....	48
2.3 Synthetisch afvalwatertesten met een mix van metaalionen	49
2.4 Reëel afvalwatertesten.....	51
2.5 Staalname	51
2.6 Analysemethode	52
2.7 Economische analyse	53
3 Resultaten en discussie.....	55
3.1 Effect van de variatie van de werkingsparameters op de metaalverwijderingsefficiëntie	55
3.1.1 Beginconcentratie.....	55

3.1.2	Debiet	56
3.1.3	Bedhoogte.....	57
3.2	Vergelijking van zinkverwijdering door diverse pakkingsmaterialen.....	59
3.3	Synthetisch afvalwater testen met een mix van metaalionen	61
3.3.1	METEX.....	61
3.3.2	Biochar	62
3.3.3	TP207	63
3.3.4	Vergelijking van de materialen	64
3.3.5	Combinatie van kolommen	68
3.4	Reëel afvalwater	71
3.5	Economische analyse	74
4	Conclusie.....	77
5	Future work	79
6	Bibliografie	81

Lijst met tabellen

Tabel 1: Oplosbaarheid van diverse toxische metaalzouten in water bij 20 °C.	18
Tabel 2: Algemene eigenschappen van Zn, Cu, Cr, Ni, Cd en Pb.	20
Tabel 3: LD50-waarden van verschillende metaalpolluenten.	21
Tabel 4: Algemene normen voor het lozen van bedrijfsafvalwater volgens VLAREM II.....	21
Tabel 5: Verschil in lozingsnormen afhankelijk van de sectorale verdeling.....	22
Tabel 6: Samenvattende tabel van diverse onderzoeken naar het effect van een variërend debiet op de metaalverwijderingsefficiëntie.	32
Tabel 7: Loodverwijderingscapaciteit van grafietkolommen bij een aangelegd debiet van 2 mL/min.	33
Tabel 8: Loodverwijderingscapaciteit van geactiveerd afval afkomstig van theebladen en doorbraaktijd bij 50% doorbraak.....	34
Tabel 9: Effect van een variërend debiet op de koper- en nikkelverwijdering door het Amberlite IRC 748.	39
Tabel 10: Cadmiumverwijderingscapaciteit van kolommen voorzien van een zeoliet bij een aangelegd debiet van 1,87 mL/min	40
Tabel 11: Experiment met METEX op laboschaal door Desotec.	43
Tabel 12: Werkingscapaciteit van TP207.	44
Tabel 13: Berekende karakteristieken van de pakking in de kolom voor de drie verschillende materialen.....	47
Tabel 14: Overzicht van de instellingen van de werkingsparameters voor de testen met het synthetisch afvalwater met Zn ²⁺	48
Tabel 15: Overzicht van de geteste enkelvoudige en gecombineerde kolommen met de mix van metaalionen bevattende 4,5 g METEX, 2,5 g biochar of 4,5 g TP207.	49
Tabel 16: Concentratie aan metalen in het synthetisch afvalwater gemeten door de MP-AES. .	50
Tabel 17: Overzicht van de enkelvoudige en gecombineerde kolommen bevattende 4,5 g METEX, 2,5 g biochar of 4,5 g TP207 voor de reëel afvalwatertesten.	51
Tabel 18: Detectielimieten van de MP-AES.	52
Tabel 19: Verwijderingsefficiëntie uit een 2-mg/L-zinkoplossing door diverse hoeveelheden METEX, biochar en TP207 aan 0,5 mL/min.	61
Tabel 20: Samenvatting van de detectielimieten en de norm van de diverse metalen in de 200-mg/L-metaaloplossing.	61
Tabel 21: verwijdering van 4,5 gram METEX, 2,5 gram biochar en 4,5 TP207 uit 150 mL metaaloplossing bevattende ±198 mg metalen. Hierbij is q _{MAXBATCH} de maximale adsorptiecapaciteit, bepaald aan de hand van adsorptietesten in batch.	66
Tabel 22: Metaalverwijderingscapaciteit van een enkelvoudige biochar kolom en van een biocharserieschakeling (BB).	68
Tabel 23: Metaalverwijderingscapaciteit van de serieschakelingen van twee biocharkolommen (BB), van een METEX- en een TP207-kolom (MTP) en van een biochar- en een TP207-kolom (BTP).....	71
Tabel 24: Efficiëntie van METEX, biochar en TP207 voor de verwijdering van Zn ²⁺ en Cr ³⁺ uit reëel afvalwater.	73
Tabel 25: capaciteit van een METEX-TP207-serieschakeling (MTP) en een biochar-TP207-serieschakeling (BTP) voor de verwijdering van Zn ²⁺ en Cr ³⁺ uit reëel afvalwater.....	73
Tabel 26: Economische analyse voor de individuele pakkingsmaterialen; biochar, METEX en TP207.	74
Tabel 27: Economische analyse van een serieschakeling van METEX en TP207 (MTP) en van biochar en TP207 (BTP).	75

Lijst met figuren

Figuur 1: Oorsprong van metaalpolluenten door menselijke activiteit en de gevolgen ervan. ...	17
Figuur 2: Schematische voorstelling van een coagulatieproces.	24
Figuur 3: Gecombineerd proces van coagulatie en flocculatie.	24
Figuur 4: Schematische voorstelling van een ED-stack.	26
Figuur 5: Effect van de concentratie van het afvalwater op de loodverwijdering door een zeoliet als adsorptiemateriaal.	29
Figuur 6: Effect van het debiet op de verwijdering van Zn^{2+} uit afvalwater.	30
Figuur 7: Effect van het debiet op de loodverwijdering uit afvalwater door grafiet als adsorptiemateriaal.	31
Figuur 8: Effect van het debiet op de loodverwijdering uit afvalwater door een zeoliet als adsorptiemateriaal.	32
Figuur 9: Effect van een variërende bedhoogte (10, 15, 20) aan 2 mL/min (0,064; 0,042; 0,032 BV/min) op de verwijderingsefficiëntie van grafiet als adsorptiemateriaal.	33
Figuur 10: Effect van een variërende bedhoogte op de verwijderingsefficiëntie geactiveerde afval afkomstig van theeblaadjes.	34
Figuur 11: Sterk zuur kationuitwisselingshars.	35
Figuur 12: Sterk basisch ionuitwisselingshars.	36
Figuur 13: Chelaatvormende iminodiacetaatgroepen in de H^+ -vorm.	36
Figuur 14: Effect van de beginconcentratie op de doorbraakcurve van de uitwisseling van Cd^{2+}/H^+	38
Figuur 15: Effect van een variërend debiet op koper- en nikkelverwijdering door het Amberlite IRC 748.	38
Figuur 16: Effect van een variërende bedhoogte op de verwijdering van Cu^{2+} door een natuurlijk zeoliet.	40
Figuur 17: Kolom gepakt met TP207 + mix aan metaalionen (200 mg/L).	42
Figuur 18: METEX-korrels met een doorsnede van $\pm 0,5$ mm.	42
Figuur 19: Oppervlak van een METEX-korrel.	42
Figuur 20: Grootteverdeling van 0,1 – 0,5 mm van METEX-korrels.	42
Figuur 21: Oppervlak van een biocharkorrel.	43
Figuur 22: Verschil in grootte en vorm van diverse biocharkorrels.	43
Figuur 23: TP207-korrel.	44
Figuur 24: Experiment om de bulk- en partikeldichtheid te bepalen.	47
Figuur 25: TP207-kolom zonder preferentiële stroming en met preferentiële stroming.	50
Figuur 26: Zinkverwijdering uit een 2- en 200-mg/L-zinkoplossing door 2,5 gram METEX bij een aangelegd debiet van 1,00 mL/min.	56
Figuur 27: Zinkverwijdering uit een 2-mg/L-zinkoplossing door 2,5 gram METEX aan 0,5 en 1 mL/min.	57
Figuur 28: Zinkverwijdering uit een 2-mg/L-zinkoplossing door 2,5 en 4,5 g METEX aan 0,5 mL/min.	58
Figuur 29: Zinkverwijdering uit een 2mg/L-zinkoplossing door 2,5 g METEX, biochar en TP207 aan 0,5 mL/min.	60
Figuur 30: Zinkverwijdering uit een 2mg/L-zinkoplossing door 5 g METEX en TP207 aan 0,5 mL/min.	60
Figuur 31: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door 4,5 gram METEX aan 0,5 mL/min.	62
Figuur 32: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door biochar aan 0,5 mL/min.	63
Figuur 33: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door 4,5 gram TP207 aan 0,5 mL/min.	64

Figuur 34: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door 4,5 gram METEX, 2,5 gram biochar en 4,5 gram TP207 aan 0,5 mL/min.....	65
Figuur 35: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door een serieschakeling van twee biochar-kolommen aan 0,5 mL/min.	67
Figuur 36: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door de combinatie van een METEX- met een TP207-kolom aan 0,5 mL/min.....	69
Figuur 37: Metaalverwijdering uit een 200mg/L-oplossing door de combinatie van een biochar- en TP207-kolom aan 0,5 mL/min..	70
Figuur 38: Zinkverwijdering uit reëel afvalwater door METEX, biochar, TP207 en serieschakelingen van een METEX- met een TP207-kolom (MTP) en van een biochar- met een TP207-kolom (BTP) aan 0,5 ml/min, de norm is gelegen bij 68,5% verwijdering.....	72
Figuur 39: Chromverwijdering uit reëel afvalwater door METEX, biochar, TP207 en door serieschakelingen van een METEX- met een TP207-kolom (MTP) en van een biochar- met een TP207-kolom (BTP) aan 0,5 ml/min.....	73

Abstract

De onderzoeksgroep Lab₄U ontwikkelt en implementeert nieuwe technologieën in bestaande (bio-) chemische processen om ze duurzamer te maken. Deze masterproef kadert in het domein van afval- en proceswaterzuivering. Vanwege de continue aangroeiende industrie neemt de productie aan metaalrijk afvalwater toe. Om te vermijden dat daardoor steeds meer toxische metalen in het ecosysteem terecht komen, worden de normen voor het lozen van metaalhoudend afvalwater continu verstrengd. Hierdoor zijn bedrijven genoodzaakt om bijkomende technieken in te zetten voor het verwijderen van de restconcentraties aan metaalpolluenten uit het afvalwater. Zodoende neemt de zoektocht naar efficiëntere en goedkopere technieken toe.

Twee veelgebruikte technieken zijn adsorptie en ionuitwisseling. Gedurende deze masterproef wordt de efficiëntie van het goedkopere en duurzamere niet-geactiveerde biochar vergeleken met een commercieel adsorbens en ionuitwisselingshars voor de verwijdering van toxische metaalionen uit afvalwater in een continu flowsysteem.

Het onderzoek toont aan dat over het algemeen biochar efficiënter metalen verwijderd dan het commercieel adsorbens en dat met behulp van biochar de metaalconcentratie in het afvalwater goedkoper tot onder de norm gebracht kan worden. Vanwege deze positieve resultaten is het aangewezen om onderzoek naar het gebruik van biochar als adsorbens in de industrie verder te zetten.

Abstract

Lab₄U is a research group which carries out research on the development and implementation of new technologies into existing (bio) chemical processes. This master thesis is in the domain of waste water and process water treatment. Due to the continuous growth of the industry the amount of metal rich waste water is increasing. To avoid there end up more and more toxic metals in the ecosystem, the standards for the discharging of metal rich wastewater are continuously tightening. Therefore companies are forced to take extra measures to remove the residual concentrations of metal pollutants from wastewater, thus the quest for cheaper and more efficient techniques is growing.

Two very suitable techniques for the removal of the residual concentration of metal pollutants from waste water are adsorption and ion exchange. This thesis determines whether two sorbents and one ion exchange resin meet the requirements for the removal of residual concentrations of toxic metal pollutants within a continuous system. Therefore the metal removal efficiency of the sorbents and ion exchange resins is determined.

The research shows that in general the metal removal by biochar is found to be more efficient than the removal by the commercial sorbent. Besides it proves to be cheaper to achieve the standards, while using biochar to remove the toxic metals from waste water then the commercial products. Because of these positive results, it is advisable to continue research into the use of biochar as an adsorbent in the industry.

Inleiding

Deze masterproef wordt uitgevoerd binnen de onderzoeksgroep Lab₄U van KU Leuven, te technologie campus Diepenbeek. Lab₄U voert voornamelijk onderzoek naar de ontwikkeling van nieuwe technologieën en de implementatie ervan in bestaande (bio-)chemische processen. De onderzoeksgroep richt zich onder andere op de zuivering van afval- en proceswater, de sanering en het herstel van vervuilde bodems en afval en de miniaturisatie en intensivering van de chemische productie. Deze masterproef kadert vooral in het domein van afval- en proceswaterzuivering.

Vanwege de continu groeiende industrie neemt ook de productie van metaalrijk afvalwater toe, waardoor er ook meer toxische metalen in het ecosysteem terechtkomen. Metaalrijk afvalwater wordt geproduceerd gedurende oppervlaktebehandelingen zoals galvanisatie, de productie van katalysatoren en andere processen.

Bepaalde metalen vormen een bedreiging voor het milieu vanwege hun toxiciteit. Ze hebben een hoge oplosbaarheid in waterig midden, waardoor ze makkelijk uitspoelen naar grond- of oppervlaktewater. Hier kunnen deze metalen opgenomen worden door levende organismen. Vervolgens komen ze in de voedselketen terecht en kunnen ze accumuleren in het menselijk lichaam. Als de metalen zich opstapelen tot boven een welbepaalde concentratiegrens, kunnen ze ernstige gezondheidsproblemen veroorzaken. Er moet dus voldoende aandacht worden besteed aan de verwijdering van schadelijke metalen uit het afvalwater alvorens het wordt geloosd. Enkele veel voorkomende toxische metalen in afvalwater zijn zink, koper, chroom, cadmium, kwik, lood, nikkel en arseen. Verschillende technieken kunnen worden toegepast voor het verwijderen van de grootste hoeveelheid van deze metaalpollutanten. Zo worden chemische precipitatie, flocculatie en coagulatie gebruikt om afvalstromen te behandelen die grote concentraties aan metalen bevatten. Na zo'n behandeling blijven er nog restconcentraties aan metalen in de afvalstroom aanwezig. Een tweede groep van technieken worden gevolgiijk toegepast om de restconcentraties aan metalen uit afvalstromen verder te verlagen.

Als gevolg van de continue verstrenging van de norm zijn bedrijven genoodzaakt bijkomende technieken in te zetten, zodat de restconcentraties aan toxische metalen aanvaardbaar lage waarden behalen. Na behandeling kan het afvalwater echter nog een te hoge concentratie aan opgeloste metalen bevatten, zodat het niet geloosd mag worden. Er zijn reeds verschillende technieken onderzocht om de kwaliteit van het afvalwater efficiënt en goedkoop verbeteren [1]. Zulke technieken zijn adsorptie, ionuitwisseling, membraanfiltratietechnieken en elektrolyse. Adsorptie en ionuitwisseling worden bovendien het meest gebruikt in de praktijk [2]. Ionuitwisseling en adsorptie bieden twee belangrijke voordelen ten opzichte van de andere fysicochemische metaalverwijderingstechnieken. Ionuitwisseling en adsorptie zijn namelijk beter toepasbaar op grote schaal en vertonen daarenboven een effectievere werkzaamheid bij lagere concentraties dan chemische precipitatie of flocculatie-coagulatie. Ionuitwisseling en adsorptie brengen evenwel ook enkele nadelen met zich mee. Ionuitwisselingharsen zijn namelijk duur en zijn moeilijk toepasbaar in stromen die veel opgeloste organische pollutanten bevatten. Adsorbentia zijn daarentegen wel goedkoper dan ionuitwisselingharsen, maar deze adsorbentia bevatten vaak ook een kleinere capaciteit dan de ionuitwisselingharsen [3]. Bijgevolg voert men onderzoek naar goedkopere en duurzame alternatieven zoals biochar. Er is echter nog te weinig informatie beschikbaar over de adsorptiecapaciteit van biochar en er bestaat dus nog onduidelijkheid of deze kan concurreren met bestaande commerciële technieken.

De hoofddoelstelling van deze masterproef is dan ook het vergelijken en bepalen van de verwijderingsefficiëntie van drie verschillende producten, die via adsorptie en/of ionuitwisseling

de restconcentraties toxische metaalionen verwijderen uit industrieel afvalwater in een continu flowsysteem. Gedurende dit onderzoek wordt de werking van de goedkopere en duurzamere niet-geactiveerde biochar vergeleken met een commercieel adsorbens en ionuitwisselingshars.

Deze biochar is een product dat wordt bekomen na de pyrolyse van varkensmestpellets. Het product bevindt zich nog in een experimentele fase en is nog niet commercieel verkrijgbaar. Op basis van de resultaten op laboschaal wordt geëvalueerd welk materiaal het meest efficiënt is. Hieruit zal dus blijken of biochar al dan niet een interessant alternatief is voor de verwijdering van zware metalen uit afvalwater. De efficiëntie van de verschillende materialen wordt geëvalueerd op basis van de verwijderingscapaciteit, kostprijs en of de norm (VLAREM II) al dan niet wordt bereikt.

Het onderzoek naar de verwijderingsefficiëntie van de verschillende materialen in een continu flowsysteem gebeurt in vier stappen. Een allereerste vereiste is het bouwen van een geschikte kolomopstelling en het bepalen van de optimale testcondities zoals de beginconcentratie, het debiet en de hoeveelheid kolompakking met de daarbij horende pakkingsdichtheid. De waarde voor deze parameters worden geselecteerd aan de hand van de verwijderingsefficiëntie van metaalionen uit een enkelvoudige metaaloplossing. Er wordt gekozen om te werken met zink als modelcomponent.

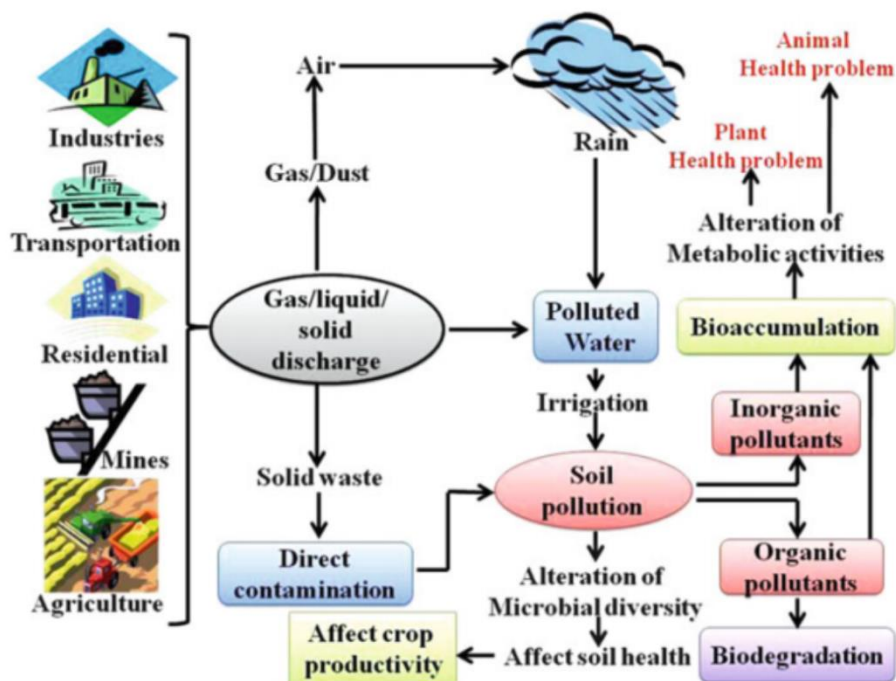
Vervolgens wordt in de tweede stap het effect van de aanwezigheid van andere metalen op de zinkverwijderingsefficiëntie van de materialen bepaald en wordt de verwijderingsefficiëntie voor andere toxische metalen bepaald. Hiervoor worden de materialen getest met een artificiële metaalmix oplossing. Deze metaalmix bestaat uit de meest toxische metalen namelijk zink, koper, chroom, cadmium, nikkel en lood. Aansluitend op voorgaande testen wordt in de derde stap bepaald welk materiaal het meest efficiënt metaal verwijdert uit reëel afvalwater. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van reëel afvalwater van een bedrijf dat lage hoeveelheden zware metalen, opgeloste organische stoffen en andere componenten bevat die de verwijderingsefficiëntie kunnen beïnvloeden. Ten slotte wordt gedurende de vierde en laatste stap een beperkte economische analyse gemaakt. Deze analyse wordt gemaakt aan de hand van de pakkingscapaciteit en wordt bepaald aan de hand van de metaalverwijdering per gram pakkingsmateriaal. Op basis van de bekomen verwijderingsefficiënties en de economische analyse zal blijken of biochar een geschikt alternatief is voor de bestaande commerciële producten voor de verwijdering van opgeloste metalen uit afvalwater.

1 Literatuurstudie

1.1 Toxische metalen

Metalen komen van nature voor in verschillende plaatsen van het ecosysteem. Sommige metalen zijn essentieel voor het menselijk lichaam, maar zijn slechts in geringe mate nodig. Enkele voorbeelden van dergelijke sporelementen voor mensen zijn koper en zink. Daarnaast bestaan er ook nog metalen die geen enkele opbouwende functie hebben in het menselijk lichaam, zoals cadmium en kwik [4] [5]. Tegenwoordig krijgen toxische metalen en degene die voor ecologische problemen zorgen steeds meer aandacht. Belangrijke toxische metalen die in acht worden genomen zijn zink, nikkel, lood, chroom, cadmium, koper, arseen, kwik, barium, thallium en mangaan. Een groot aantal van deze toxische metalen behoren echter tot de zware metalen. Oorspronkelijk werden alle metalen met een dichtheid groter dan 5 g/cm^3 als zware metalen beschouwd. Tegenwoordig worden alle metalen met toxisch belang zware metalen genoemd [6]. Gedurende dit onderzoek wordt er toegeleegd op enkele van de belangrijkste toxische metalen, namelijk zink, koper, chroom, cadmium, nikkel en lood.

Metalen komen ook door verschillende menselijke activiteiten in het ecosysteem terecht. Figuur 1 toont een schematische voorstelling van de herkomst van metaalpolluenten en hun gevolgen op het ecosysteem. Zo blijkt dat deze polluenten ook afkomstig zijn van het transport, het residentiële, de mijnbouw en de agricultuur. Nadat de metalen in het ecosysteem terecht zijn gekomen, kunnen ze op vier verschillende manieren in het lichaam belanden. Een eerste manier is via het inademen van stof waaraan metalen zich vastgehecht hebben. Ten tweede kunnen de polluenten via gecontamineerd water het lichaam binnendringen. Ten derde kunnen metalen het lichaam binnentreden via onze voeding. Vanuit verontreinigde bodem en gecontamineerd grondwater kunnen planten en dieren metalen opnemen. Omdat deze metalen niet afbreekbaar zijn, stapelen ze zich op en kunnen ze in onze voeding terecht komen. Tot slot kunnen metalen ook via het bloed van de moeder naar het ongeboren kind overgedragen worden gedurende de zwangerschap [7].



Figuur 1: Schematische overzicht van de oorsprong van metaalpolluenten door menselijke activiteit en gevolgen ervan op het milieu en de gezondheid van de mens [2].

1.1.1 Voorkomen in industrieel afvalwater

Zoals reeds vermeld komen toxische metalen via diverse bronnen in het ecosysteem terecht. Gedurende dit onderzoek wordt de focus voornamelijk gelegd op metaalhoudend industrieel afvalwater. Binnen deze categorie zijn significante hoeveelheden metaalhoudend afvalwater afkomstig van elektroplatingsprocessen en oppervlaktebehandelingen. Voorbeelden van deze oppervlaktebehandelingen zijn galvaniseren, stroomloos afzetten, conversie-coating, anodisch reinigen etc. Andere bronnen voor het produceren van metaalhoudend afval zijn de printplaatproductie en houtverwerkingsindustrie. Tijdens het solderen van printplaten komen vooral lood, tin en nikkel vrij. Houtbehandelingen zorgen voor koper-, arseen- en chroomrijke afvalproducten. Gedurende de pigmentproductie worden chroom- en cadmium houdende pigmenten geproduceerd. Ook zijn er petroleumraffinaderijen die conversiekatalysatoren genereren die onder andere nikkel, vanadium en chroom bevatten. Al deze producenten genereren metaalrijk afvalwater, slib en residuen. Deze worden gecategoriseerd als gevaarlijk afval en vereisen speciale afvalverwerkingsmethoden [2].

1.1.2 Eigenschappen en toepassingen

De toxische metalen hebben elk bepaalde eigenschappen waardoor ze sinds jaar en dag gebruikt worden in tal van materialen, gebruiksvoorwerpen en toepassingen. Zoals reeds vermeld zijn significante hoeveelheden metaalafval afkomstig van oppervlaktebeschermingsprocessen. Tevens vinden vele van deze metalen hun toepassing ter productie van legeringen. Eigenschappen met betrekking tot de oplosbaarheid van de metalen zijn het belangrijkste voor de problematiek rond afvalwater. Zoals reeds vermeld kunnen de toxische metalen het lichaam binnendringen via gecontamineerd water. Dankzij de grote oplosbaarheid van heel wat van deze toxische metaalzouten komen deze toxische metalen makkelijk in het water terecht, waar ze door diverse organismen kunnen worden opgenomen. Zodoende komen ze in het ecosysteem terecht en kunnen ze in het menselijk lichaam belanden. De hydroxide- en sulfide zouten zijn slechts gering oplosbaar in water, waardoor deze vormen worden toegepast in de waterzuiveringssector als precipitatietechniek.

De oplosbaarheidsproducten van de nitraat-, sulfide- en hydroxidezouten worden in Tabel 1 samengevat [8].

Tabel 1: Oplosbaarheid van diverse toxische metaalzouten in water bij 20 °C.

Metaalion	Zuurrest		
g/100mL	NO ₃ ⁻	OH ⁻	S ²⁻
Zn ²⁺	132	1,2X10 ⁻¹⁷	2x10 ⁻²⁵
Cu ²⁺	125	8,05X10 ⁻⁷	1,27x10 ⁻³⁶
Cr ³⁺	130	2,2x10 ⁻¹⁶	/
Cd ²⁺	136	2,6x10 ⁻⁴	1,29x10 ⁻¹²
Ni ²⁺	94,2	2,0X10 ⁻¹⁵	3x10 ⁻¹⁹
Pb ²⁺	54,2	1,2x10 ⁻¹⁵	3x10 ⁻²⁸

De eigenschappen en herkomst van enkele belangrijke toxische metalen worden hieronder vermeld en samengevat.

Ongeveer een derde van het metallisch zink dat vandaag wordt geproduceerd, wordt gebruikt tijdens verzinkingsprocessen. De oplosbaarheid van zink is net zoals bij de andere metalen een variabele eigenschap. In dit geval is het afhankelijk van zowel de temperatuur als de pH-waarde. Elementair zink is in neutrale omstandigheden vrijwel onoplosbaar. De oplosbaarheid stijgt echter bij pH-waarden van 6 en lager [9].

Koper is eveneens een metaal met vele praktische eigenschappen. Twee van de voornaamste eigenschappen van koper zijn de grote geleidbaarheid en de buigzaamheid. Een ander belangrijk voordeel van koper is de corrosiebestendigheid in lucht, vocht en zeewater. Bijgevolg wordt ook koper toegepast in de corrosiebescherming. Elementair koper is onoplosbaar in water [10].

Ook de eigenschappen van Chroom hebben hun nut bewezen in alledaagse toepassingen, onder andere in deklagen omwille van de corrosiebestendigheid en weerstand tegen erosieve stoffen. Een chroomdeklaag wordt voornamelijk aangebracht via elektroplating. Chroom vormt niet enkel een beschermingslaag, maar geeft het materiaal ook een sterk glanzend oppervlak. Chroom is een legeringselement in staal dat zorgt voor het roestvrij karakter. Chroom kent overigens verschillende oxidatietoestanden. De meest voorkomende zijn Cr^{3+} en Cr^{6+} . Het is zeswaardig chroom dat erg giftig en kankerverwekkend is. Zo komt chroom vaak voor onder de vorm van CrO_3 . Ook elementair chroom is gering oplosbaar in water [11].

Nikkel wordt eveneens in verschillende industrieën en toepassingen gebruikt. Omdat nikkel een hard en corrosiebestendig materiaal is, wordt het vaak gebruikt in diverse legeringen. Het oppervlak van een metaal kan alsook ter bescherming met nikkel bedekt worden door middel van elektroplating. De oplosbaarheid is ook bij nikkel een variabele eigenschap en elementair nikkel is onoplosbaar in water [12].

Cadmium heeft een grote weerstand tegen corrosie, een laag smeltpunt en een goede elektrische geleidbaarheid waardoor het een cruciale rol speelt in diverse geavanceerde technologieën, zoals zonnecellen. Net zoals bij andere metalen, verschilt de oplosbaarheid van cadmium naargelang de vorm waarin het voorkomt. Elementair cadmium is onoplosbaar in water onder normale omstandigheden. [13].

Het laatste metaal dat hier besproken wordt is lood. In tegenstelling tot de meeste andere metalen heeft lood een slechte elektrische geleidbaarheid. Het is daarnaast een zacht en goed handelbaar materiaal met een hoge weerstand tegen corrosie, wat weer tal van praktische toepassingen met zich meebrengt. Tegenwoordig wordt het gebruik van lood weliswaar meer beperkt omwille van de gekendheid van zijn toxiciteit. Elementair lood is onoplosbaar in water [14].

Tenslotte worden de algemene eigenschappen van de hierboven vermelde metalen getoond in Tabel 2.

Tabel 2: Algemene eigenschappen van Zn, Cu, Cr, Ni, Cd en Pb.

Element	Zn	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb
Atoomnummer	30	29	24	28	48	82
Atoommassa (g/mol)	65,37	63,546	51,996	58,71	112,4	207,2
Elektro-negativiteit	1,6	1,9	1,6	1,8	1,7	1,8
Dichtheid (g/cm³) bij 20 °C	7,11	8,9	7,19	8,9	8,7	11,34
Oplosbaarheid bij 20 °C (g/100ml)	ZnCl ₂ : 432 Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O: 184,3	CuCl: 0,02 Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O: 381	CrO ₃ : 168	NiCl ₂ : 55,3 Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O: 243	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O: 126,6 CdCl ₂ ·5H ₂ O: 119,2	Pb(NO ₃) ₂ : 52 Pb(CH ₃ COO) ₂ : 43,11
Standaard potentiaal (V)	-0,763 (Zn ²⁺ /Zn)	+0,522 (Cu ⁺ / Cu) +0,345 (Cu ²⁺ / Cu)	-0,71 (Cr ³⁺ /Cr)	- 0,25 (Ni ²⁺ /Ni)	-0,402 (Cd ²⁺ /Cd)	-0,13 (Pb ²⁺ /Pb)

1.1.3 Toxiciteit van metalen

Omdat vele metalen die hun toepassing terug vinden in diverse takken van de industrie toxisch zijn, moeten er voldoende veiligheidsmaatregelen genomen worden. Zware metalen kunnen ernstige gezondheidsrisico's inhouden voor de mens. Zo kan de opstapeling van zware metalen in het lichaam gezondheidsproblemen veroorzaken zoals groeistoornissen, kanker, schade aan het zenuwstelsel, en in extreme gevallen kan men er zelfs van sterven [1]. Vele metalen zijn echter niet alleen schadelijk voor de mens, maar ook voor andere organismen in het ecosysteem zoals planten en micro-organismen. Ook hier kan een hoge dosis aan toxische metalen leiden tot het sterven van deze organismen. De schadelijke invloed van metalen op planten omvat meer bepaald de reductie van kiemkrachtzaden, het deactiveren van enzymen, en de beschadiging van cellen door neerslag- of chelaatvorming met essentiële metabolieten. Zware metalen hebben ook een afbrekende werking op fysiologische processen zoals fotosynthese, gasuitwisseling en mineraal/nutriënt absorptie bij planten [15].

De LD50-waarde, dit is de hoeveelheid van een stof die bij 50 % van een populatie tot sterven leidt (mg/ kg lichaamsgewicht), hangt af van verschillende factoren en kan bijgevolg verschillende waarden bevatten. Ten eerste is de LD50-waarde afhankelijk van de vorm waarin het metaal voorkomt. Zo zal de LD50-waarde van een metaalverbinding verschillen van de LD50-waarde van het zuivere metaal. Vervolgens zal ook de LD50-waarde verschillen naargelang de soort metaalverbinding. Ten tweede zal de LD50-waarde afhankelijk zijn van de manier waarop de metalen het lichaam binnentreden. Zo kan er acute en chronische vergiftiging worden onderscheiden. Gedurende acute vergiftiging worden de symptomen al vrij snel zichtbaar, nadat er een hoge dosis wordt ingenomen [16]. Chronische vergiftiging is het gevolg van langdurige inname van kleinere hoeveelheden van zware metalen. Het zal bijgevolg langer duren vooraleer er symptomen zichtbaar worden. Naarmate er steeds meer metalen het lichaam zullen binnentreden, verergeren de symptomen. Tenslotte is de LD50-waarde afhankelijk van de combinatie waarmee een metaal met een ander metaal voorkomt.

Verskillende LD50-waarden van zware metalen en metaalverbindingen worden getoond in Tabel 3. Deze waarden werden in kaart gebracht aan de hand van experimenten uitgevoerd op muizen en ratten. Kwik, cadmium en arseen zijn het meest toxisch onder de zware metalen en

hebben geen constructief doel in het menselijk lichaam; Tabel 3 bevat dan ook bijzonder lage LD50-waarden van deze metaalverbindingen. Zo bedraagt de LD50-waarde van kwikchloride 1 mg/kg. Deze waarde is tot 2600 keer kleiner dan de LD50-waarde van natriumchloride, een zout dat we dagelijks consumeren. De LD50-waarde van koper is daarnaast ook een factor 50-100 groter dan de LD50-waarde van cadmiumchloride en natriumacetaat. De LD50-waarde van het spoorelementen koper is beduidend groter dan de LD50-waarden van kwik-, arseen- en cadmiumzouten.

Tabel 3: LD50-waarden van verschillende metaalpolluenten.

metaalverbinding	LD50 (mg/kg)	Bron
kwikchloride	1	
natriumarsenaat	41	
cadmiumchloride	88	[17]
koperchloride	584	
natriumchloride	2600	
BioZn-AAS	1900 (vrouwelijk)	[18]
BioZn-AAS	2000 (mannelijk)	
ijzersulfaat	1187 +/- 56	
chlormerodrin (Hg basis)	93 +/- 3	[19]
loodarsenaat	1545 +/- 98	
arseen	13,39	
cadmium	9,52	
As + Cd*	12,45	[20]
As + Cd**	9,25	
Cd + As*	3,22	
Cr(VI)-verbindingen	13-19	[21]

Hierbij zijn de verschillende concentraties voor combineerde metalen aangeduid volgens Cd* (1,6mg/kg), Cd**(2,6 mg/kg) en As*(10mg/kg) [20].

1.1.4 Normen

Omwille van de toxiciteit van sommige metalen moeten er voldoende voorzorgsmaatregelen worden genomen opdat deze metalen niet zomaar in het oppervlakte-en grondwater terecht komen. Er bestaan verschillende overheidsorganisaties die zich bezig houden met het opstellen van normen voor het lozen van metaalrijkafvalwater. In Vlaanderen worden de algemene normen voor het lozen van bedrijfsafvalwater opgesteld door het Vlaams regelement betreffende de milieuvergunning (VLAREM II). Binnen het VLAREM II worden bovendien verschillende categorieën afvalwater onderscheiden. Deze omvatten onder andere milieu-kwaliteitsnormen voor rivieren en meren, overgangswater en industrieel afvalwater met gevaarlijke stoffen. Gedurende dit onderzoek wordt er zich gebaseerd op de waarden voor de lozingsnormen van industrieel afvalwater. De algemene normen worden weergegeven in Tabel 4 [1] [22].

Tabel 4: Algemene normen voor het lozen van bedrijfsafvalwater volgens VLAREM II [22].

Metaalion	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
norm VLAREM II (mg/L)	0,2	0,05	0,05	0,03	0,0008	0,05

Er kunnen echter wijzigingen van de vaste normen optreden, wanneer een bedrijf een milieuvergunning aanvraagt. Daarnaast varieert de norm voor het lozen van bedrijfsafvalwater afhankelijk van de sector waarbinnen een bedrijf zich bevindt. De aangevraagde vergunningen worden vervolgens onderscheiden volgens sectorale lozingsvoorwaarden. Tabel 5 bevat enkele voorbeelden van het verschil in de lozingsnormen voor enkele diverse types bedrijven.

Tabel 5: Verschil in lozingsnormen afhankelijk van de sectorale verdeling [23].

Sector	Lozingsnorm (mg/L)					
	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺
glasproductie/ -verwerking	5	/	2	0,6	0,2	3
Laboratoria	0,2	0,01	/	0,004	/	0,3
Lak/verf productie	3	0,1	2	2	2	0,1
Non-ferrometalen	3	2	5	3	3	2

1.2 Metaalverwijderingsmethoden

Om aan de normen te kunnen voldoen bestaan er diverse fysicochemische metaalverwijderingsmethoden. Deze verschillende technieken kunnen worden onderverdeeld in twee groepen. Zo worden chemische precipitatie, flocculatie en coagulatie gebruikt om afvalstromen te behandelen die grote concentraties aan metalen bevatten. Na zo'n behandeling blijven er nog restconcentraties aan metalen in de afvalstroom aanwezig. Een tweede groep van technieken worden gevolgiijk toegepast om de restconcentraties aan metalen uit afvalstromen verder te verlagen. Voorbeelden van deze technieken zijn adsorptie, ionuitwisseling, elektrocoagulatie, membraanfiltratie en elektrodialyse. Bovendien worden deze fysicochemische methoden dikwijls als voorbehandelingsstap van de biologische zuivering toegepast [24]. Gedurende de biologische zuiveringsstap worden organische polluenten afgebroken tot koolstofdioxide, stikstofgas en water. Daarnaast is een actief slib instaat om ook fosfor uit het afvalwater te verwijderen. Voor het vervolg van deze thesis wordt er echter niet dieper op de biologische afvalwaterzuivering ingegaan. De fysicochemische technieken die gedurende deze thesis worden onderzocht zijn adsorptie en ionuitwisseling. Gedurende dit hoofdstuk volgt er een gedetailleerd theoretisch deel over adsorptie en ionuitwisseling. De andere fysicochemische technieken die voor de verwijdering van toxische metalen kunnen worden gebruikt, worden bondig besproken [2].

1.2.1 Chemische precipitatie

Een veel gebruikte en eenvoudige techniek voor het verwijderen van toxische metalen uit afvalwater is chemische precipitatie. Deze techniek is gebaseerd op het vormen van een metaalneerslag, d.m.v. het toevoegen van additieven [1]. De selectiviteit kan hoog zijn en is afhankelijk van de verbinding die het additief vormt met de metalen in de oplossing. Vaak gebruikte chemicaliën zijn ijzerchloride, kalk, ijzerhydroxide en -chloride, barium- en natriumsulfide. Het toevoegen van deze chemicaliën gaat vaak gepaard met een pH-correctie, opdat de precipitatie wordt uitgevoerd binnen een bepaald pH-gebied waarin de oplosbaarheid het laagste is. Dit gebeurt door additie van zuur en/of base. Daarnaast bestaat er ook hydroxide- en sulfideprecipitatie [2]. De hydroxidetechniek wordt vaak toegepast omwille van zijn simpliciteit en lage kost. Metaalhydroxideneerslagen hebben een minimale oplosbaarheid binnen een pH-gebied van 8,0 tot 11,0. Voor industriële toepassingen worden dikwijls NaOH en Ca(OH)₂ gebruikt als precipitatiemiddel [25], wat vaak een afvalstof is uit andere processen. Deze additieven zorgen tevens ook voor de pH-regeling. Sulfideprecipitatie steunt op hetzelfde

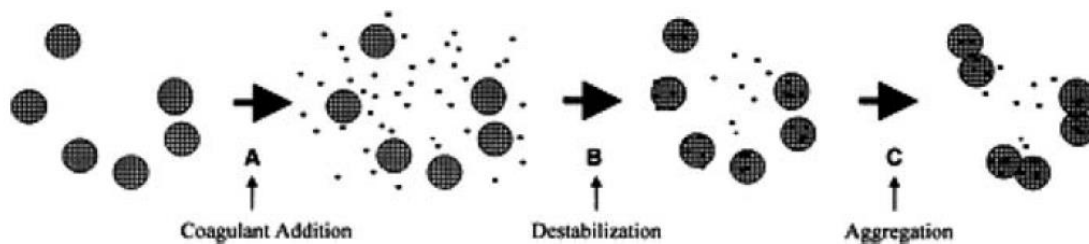
principe als hydroxideprecipitatie, alleen wordt er gebruik gemaakt van sulfides als precipitatiemiddel. Aan de hand van sulfide-precipitatie kunnen metalen worden verwijderd over een pH-gebied van 4-12, maar in het lage pH-gebied kan er giftig H_2S worden gevormd. Daardoor wordt het optimale werkingsgebied verkleind tot het pH-gebied 8-12 [25] [26]. Het grote voordeel van sulfideprecipitatie ten opzichte van hydroxideprecipitatie, heeft te maken met de lagere oplosbaarheid van metaalsulfides ten opzichte van metaalhydroxides. Zo is cadmium(II)sulfide bijvoorbeeld onoplosbaar in water, terwijl de oplosbaarheid van cadmium(II)hydroxide 260 mg/L bedraagt. Het verwijderingsrendement zal bijgevolg hoger zijn wanneer er sulfideneerslagen gevormd worden, indien gelijke hoeveelheden hydroxide- en sulfideadditieven worden toegevoegd.

Het nadeel van sulfideprecipitatie is dat de gevormde metaalsulfideneerslagen de neiging hebben om colloïdale deeltjes te vormen. Dit kan tot problemen leiden gedurende het bezinken van deze deeltjes of gedurende de flotatie ervan wanneer deze techniek gecombineerd wordt met de flocculatie-coagulatietechniek [27].

Aan chemische precipitatie zijn ook enkele nadelen verbonden. Zo zijn er grote hoeveelheden chemicaliën nodig om de aanwezige hoeveelheid metalen te laten neerslaan waardoor ook grote hoeveelheden slib wordt geproduceerd. Indien het slib kan worden hergebruikt vormt dit geen probleem. Anders moet het slib worden verwerkt. De slibverwerking bevat stappen zoals stabiliseren, verdikken, ontwateren en/of drogen en verbranden. Een tweede nadeel is dat niet alle metalen uit het afvalwater worden verwijderd. Er blijven restconcentraties over die overeenstemmen met de oplosbaarheid van de gevormde metaalzouten [28]. Bijgevolg moeten er bijkomende technieken worden ingezet om deze restconcentraties aan metalen te verwijderen. Zulke technieken zijn adsorptie, ionuitwisseling of elektrocoagulatie. Andere nadelen van deze techniek zijn de trage vorming van metaalneerslag en bezinking, de aggregatie van metaalneerslagen en het verlies van metalen [2]. Tenslotte is een van de belangrijkste nadelen dat er grote hoeveelheden additieven moeten worden toegevoegd. Dit kan de kostprijs van het proces doen stijgen, afhankelijk van het gebruikte additief.

1.2.2 Coagulatie en flocculatie

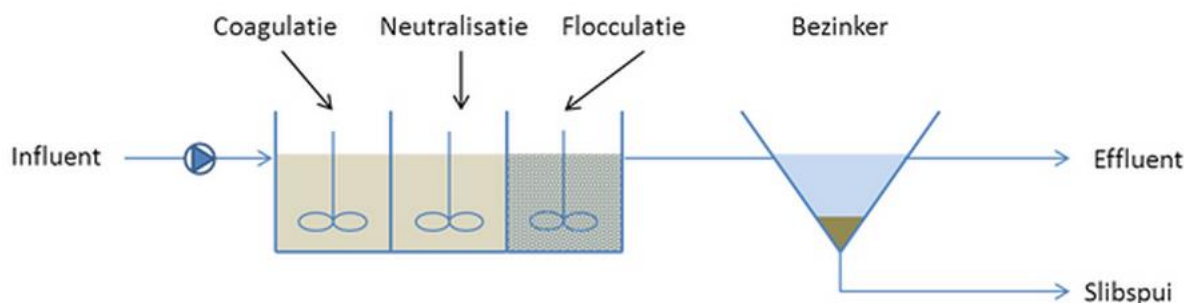
Coagulatie en flocculatie zijn twee aparte metaalverwijderingstechnieken, die vaak samen worden toegepast. Daarnaast worden deze technieken ook als nabehandelingsstap van precipitatie toegepast. Het principe van coagulatie is gebaseerd op het destabiliseren van een colloïdale oplossing. Dankzij deze destabilisatie gaan vervuilde stoffen samenklonteren tot vlokken. Colloïdale systemen met een extreem trage bezinkingsnelheid worden gezien als gestabiliseerde systemen. Met andere woorden, zulke oplossingen bevatten zwevende deeltjes. Deze colloïdale deeltjes hebben een negatieve lading en zijn stabiel in water. Dit betekent dat ze niet uit zichzelf bezinken. Het coaguleren van deze colloïdale deeltjes treedt op door coagulant toe te voegen. Bijgevolg zal de afstoting tussen de colloïdale deeltjes worden verlaagd (destabiliseren). De deeltjesgrootte van deze vlokken zal toenemen d.m.v. aggregatie van de vlokken waardoor ze zwaarder worden en sneller bezinken. Deze stappen worden schematisch weergegeven in Figuur 2. De drie algemene coagulanten zijn anorganische elektrolyten (Na_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, ...), organische polymeren en gesynthetiseerde elektrolyten met anionische en kationische functionele groepen (polyaluminiumchloride) [1].



Figuur 2: Schematische voorstelling van een coagulatieproces [1].

Flocculatie is een proces dat het water zuivert en verheldert. Dit gebeurt door een neerslag in de vorm van vlokken te vormen. Deze neerslag wordt gevormd door het toevoegen van flocculanten. Flocculanten zijn polymeren met diverse functionele groepen. De geladen deeltjes en/of kleine vlokjes worden aangetrokken tot de geladen functionele groepen van het polymeer, waardoor een grotere vlok ontstaat. Deze kan makkelijker worden afgescheiden door flotatie of bezinking. Flocculatie verschilt van de normale precipitatie in het gebruik van additieven waardoor een ander type neerslag wordt gevormd.

Flocculatie en coagulatie zijn twee technieken die vaak in combinatie met elkaar gebruikt worden. Figuur 3 weergeeft de schematische voorstelling van dit gecombineerde proces. Allereerst worden de deeltjes gedestabiliseerd door het toevoegen van coagulanten, waarna deze colloïdale deeltjes kunnen samenvlokken door de beweging van het water. De flocculanten zorgen voor een versnelde en betere vlokvorming. Dit wordt weergegeven in deel C van Figuur 3. In sommige gevallen is het gebruik van een flocculant of coagulant al reeds voldoende om goed bezinkbare of drijvende vlokken te vormen. De vlokken worden vervolgens in een nabehandlingsstap afgevangen en vormen een hoeveelheid verontreinigd slib dat verder verwerkt dient te worden (indampen, storten, verbranden,...) [2] [1] [29].



Figuur 3: Gecombineerd proces van coagulatie en flocculatie [29].

Naast de traditionele coagulatie-flocculatie-techniek bestaat er nog een variant van deze methode, namelijk de elektrocoagulatie. Electrocoagulatie is het vormen van een neerslag terwijl er corrosie van een beschermingselektrode optreedt. Meestal wordt er gekozen voor een ijzer of aluminium anode en een inerte kathode. De coagulanten komen vrij door het elektrolytisch oplossen van de elektrode. Zodoende corrodeert de anode bij een aangelegde gelijkspanningsstroom terwijl er simultaan waterstofproductie optreedt aan de kathode. Dit gevormde gas zorgt voor het floteren van de onzuiverheden. De onzuiverheden kunnen bijgevolg worden verwijderd door ze van het oppervlak te schrapen. Daarnaast zorgt het geproduceerde gas ook voor vlokvorming. De Al^{3+} - en OH^- -ionen die worden gegenereerd aan het oppervlak van de elektrodes, zullen in de bulkoplossing gaan reageren tot $Al(OH)_3$ -vlokken. Deze vlokken dienen als adsorbens voor metaalionen in het afvalwater. Elektrocoagulatie kan zowel voor hoog als laag geconcentreerde afvalstromen worden toegepast. De restconcentraties

aan metalen in het afvalwater, na de behandeling van een laag geconcentreerde stroom, liggen beneden 2 mg/L [1] [29].

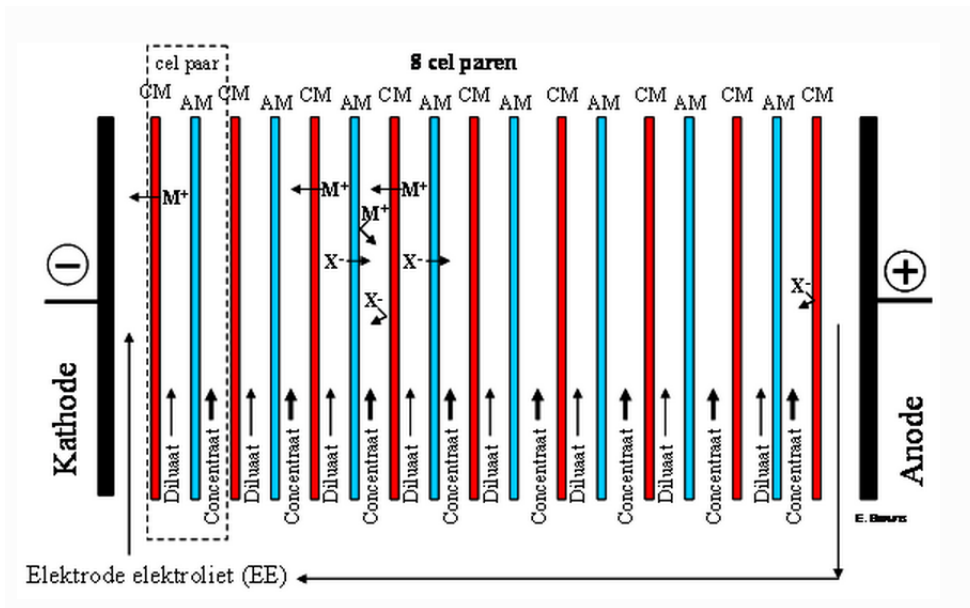
1.2.3 Membraanscheiding

Membraanscheiding is een techniek die recent meer wordt toegepast voor de zuivering van anorganische stromen. Aan de hand van deze techniek kunnen zowel gesuspendeerde vaste deeltjes, opgeloste organische componenten als anorganische verontreinigingen zoals toxische metalen verwijderd worden uit afvalwater. Afhankelijk van de grootte van de onzuiverheden en het gebruikte membraan, onderscheidt men micro- (0,1 – 5 μm), ultra- (20 nm – 0,1 μm), nanofiltratie (> 1 nm) en omgekeerde osmose (0,1 – 1 nm). Deze technieken behoren tot de drukgedreven filtratietechnieken en verschillen onderling van elkaar in de te scheiden deeltjesgrootte [2] [30]. Voor het verwijderen van toxische metalen uit afvalwater wordt voornamelijk gebruik gemaakt van ultra-, nanofiltratie en omgekeerde osmose. Toxische metalen kunnen ook door microfiltratie worden verwijderd, wanneer deze techniek gecombineerd wordt met metaalprecipitatie. Enkel water en stoffen kleiner dan 0,1 μm zijn in staat om door de halfdoorlatende scheidingslaag te dringen.

Gedurende nanofiltratie kunnen monovalente ionen het membraan passeren terwijl twee- en meerwaardige ionen worden weerhouden. De techniek dankt zijn selectiviteit aan het feit dat de membranen vaste geladen groepen in zijn membraanstructuur bevat. Hierdoor kunnen er aantrekkingskrachten optreden tussen de componenten in de vloeistof en het membraanoppervlak waardoor een zekere ion-selectiviteit ontstaat. Dankzij de selectiviteit van het membraan worden één of meerdere componenten van een opgelost mengsel tegengehouden door het membraan. Toxische metalen verwijderen door nanofiltratie kan door middel van een combinatie van ladingsafwijzing, oplosbaarheidsdiffusie en zeven [31]. Koper en cadmium worden gerapporteerd succesvol te zijn verwijderd uit industrieel afvalwater door nanofiltratie [1].

Het scheidingsmechanisme van omgekeerde osmose (RO) is gebaseerd op het aanleggen van een drukverschil over een semipermeabel membraan. Door een druk toe te passen op het hoog geconcentreerde ionair water wordt het zuiver water geforceerd om doorheen het membraan te diffunderen naar de zijde met lage concentratie aan ionen. De grootte van deze druk hangt af van de concentratie aan ionen in de voeding. Onzuiverheden zoals aardalkalimetalen, toxische metalen, organische stoffen, etc. kunnen 90-99 % verwijderd worden [1].

Naast drukgedreven filtratie bestaat er elektrolyse waarbij geladen deeltjes in een oplossing door een ionuitwisselingsmembraan onder spanning bewegen [32]. Voor deze techniek wordt gebruik gemaakt van kation en anion selectieve membranen. In een elektrolyse cel worden afwisselend anion selectieve en kation selectieve membranen tussen een anode (+) en een kathode (-) geplaatst. De combinatie van een kation- en anionselectief membraan wordt een celpaar genoemd. Figuur 4 geeft een schematische voorstelling van een elektrolyse cel weer. Door het aanleggen van een elektrisch veld zullen anionen migreren in de richting van de anode en kationen in de richting van de kathode. De anionen zullen op hun weg naar de anode worden tegengehouden door het kationselectieve membraan en de kationen door het anionselectieve membraan. Hierdoor ontstaat een processtroom die steeds armer wordt aan ionen (diluaat) en een processtroom die steeds rijker wordt aan ionen (concentraat) als gevolg van de afstoting.



Figuur 4: Schematische voorstelling van een ED-stack [33].

1.2.4 Adsorptie

Adsorptie is een oppervlaktefenomeen waarbij opgeloste metalen uit de vloeistof kunnen worden verwijderd, wanneer deze vloeistof in contact wordt gebracht met het oppervlak van diverse adsorbentia. Een veelgebruikt adsorbens is actieve kool. Een belangrijk aspect van actieve kool is het grote interne oppervlak.

Wanneer een fluidum dusdanig in contact wordt gebracht met dit interne oppervlak, zullen intermoleculaire krachten ervoor zorgen dat een deel van de moleculen zich concentreren aan het oppervlak. Adsorptie treedt op in verschillende belangrijke stappen, namelijk het macrotransport, microtransport en de feitelijke sorptie die zal optreden. Gedurende het macrotransport verspreiden de metalen zich doorheen de macroporiën (>50 nm) van de actieve kool. Vervolgens verdelen deze metalen zich verder binnen de meso- (2-50 nm) en microporiën (<2 nm) van de actieve kool gedurende het microtransport. Tenslotte vindt de feitelijke adsorptie plaats.

De feitelijke sorptie kan men onder twee vormen onderbrengen, namelijk fysisorptie en chemisorptie. Fysisorptie is de meest voorkomende en treedt op in het geval van adsorptie door actieve kool. Gedurende fysisorptie wordt het adsorbaat fysisch gehecht aan het adsorbens door voornamelijk Van der Waalskrachten. Gedurende fysisorptie blijft de elektronische structuur van de atomen en moleculen vrijwel ongewijzigd. Deze vorm van adsorptie is bijgevolg omkeerbaar door desorptie en kan het adsorptiemateriaal geregenereerd en hergebruikt worden. Fysisorptie wordt beïnvloed door de temperatuur en zal optreden bij een lage thermische energie. Met andere woorden zal fysisorptie optreden bij temperaturen zoals kamertemperatuur.

Naast fysisorptie kan er dus ook chemisorptie optreden. In tegenstelling met fysisorptie, wordt het adsorbaat permanent aan het oppervlak van het adsorbens gehecht door de vorming van covalenten of ionische bindingen tussen het adsorbaat en de functionele groepen van het adsorbens. Door de sterke interactie tussen het adsorbaat en adsorptieoppervlak kunnen er zodoende ook nieuwe bindingen worden gevormd. In tegenstelling tot fysisorptie, zal chemisorptie optreden bij hoge temperaturen. Gevolglijk zal fysisorptie enkel optreden bij lage temperaturen en in de afwezigheid van sterke interacties, opdat chemisorptie optreedt [2] [34] [35].

1.2.4.1 Diverse adsorbentia

Er bestaan verschillende soorten adsorptiematerialen geleverd door diverse leveranciers, elk met verschillende toepassingen. Enkele bekende producenten en leveranciers van actieve kool zijn Desotec, Chemviron Carbon, Carbochem, etc. Er bestaan bovendien adsorbentia die speciaal voor de adsorptie van zware metalen worden geproduceerd. Zodoende levert Desotec een granulaat genaamd METEX. METEX bestaat uit filterproducten in korrelvorm die ontworpen en geproduceerd zijn met een groot adsorptievermogen voor zware metalen [36]. Al deze adsorbenten hebben een poriënstructuur die snel transport doorheen het partikel toe laat. Op deze manier komt het adsorbaat in contact met een zo groot mogelijk oppervlak. Er bestaan drie grote klassen adsorbenten: op koolstof gebaseerde, zuurstofhoudende en op polymeer gebaseerde verbindingen.

Een van de meest gebruikte adsorbentia is actieve kool. Geactiveerde kool is een sterk poreuze, amorfe vaste stof bestaande uit microkristallen met een grafietrooster. Het is een apolair materiaal. Actieve kool kan worden vervaardigd uit koolstof houdend materiaal zoals kolen, hout, turf, etc. [34]. Naast actieve kool kan ook grafiet worden gebruikt als koolstof houdend adsorbens. Adsorptie door actieve kool wordt in diverse branches toegepast. Het wordt gebruikt voor de verwijdering van solventen en vluchtige organische stoffen in drukkerijen en lakkerijen. Daarnaast wordt actieve kool ook gebruikt voor de verwijdering van zware metalen, dioxines en andere restemissies uit afvalverbrandingsovens. Een andere toepassing van actieve kool is de zuivering van verbrandingsgassen door adsorptie. Naast de vermelde toepassingen wordt actieve kool nog gebruikt in tal van andere toepassingen [37]. Zo wordt actieve kool ook gebruikt voor de verwijdering van gehalogeneerde organische stoffen uit afval- en proceswater. Daarnaast kan actieve kool worden toegepast, binnen het kader van de anorganische stoffen, voor de verwijdering van alkalimetalen.

Naast actieve kool bestaan er ook zuurstofhoudende adsorbenten zoals silica. Silicagel is een chemisch inert, niet-toxische, polair product. Het kan worden beschouwd als de amorfe vorm van siliciumoxide. Het vindt zijn toepassing voornamelijk in het zuiveren van lucht en natuurlijke gassen. Ook zeolieten zijn zuurstofhoudende adsorbenten. Zeolieten zijn natuurlijke of synthetische aluminosilicaten. Het zijn van nature polaire producten. Ze worden geproduceerd aan de hand van een hydrothermische synthese van natriumaluminosilicaat en andere silicaatbronnen gevolgd door een ionuitwisseling met kationen. Vervolgens worden de bekomen kristallen gedroogd. Zeolieten vinden hun toepassing in het drogen van procesgassen, CO₂ verwijdering uit natuurlijke gassen, ontharden van water, etc. [38].

Naast de traditionele adsorbenten, worden steeds meer alternatieve vormen zoals biochar getest. Biochar wordt geproduceerd door koolstof houdend materiaal te pyrolyseren. Gedurende dit onderzoek wordt de metaalverwijderingsefficiëntie van een niet-geactiveerde biochar, afkomstig van de pyrolyse van varkensmest, onderzocht. Andere bronnen voor de productie van biochar zijn planten, turf, bananenschillen, etc. [39]

1.2.4.1.1 adsorptiecapaciteit

Een van de belangrijkste eigenschappen van een adsorbens is de adsorptiecapaciteit. De capaciteit van een adsorbens wordt gedefinieerd als de hoeveelheid te adsorberen stof (mg) per hoeveelheid adsorbens (g). De kolomcapaciteit kan berekend worden aan de hand van onderstaande formule:

Vergelijking 1: Capaciteitsberekening.

$$q = \frac{C_0V_0 - \sum C_nV_n}{m}$$

Met “q” de hoeveelheid (mg/g) geadsorbeerde stof per gram adsorbens bij saturatie, “C₀” de concentratie (mg/L) van de oorspronkelijke oplossing, “V₀” het oorspronkelijke volume (L) aan influent, “C_n” is de concentratie (mg/L) van het monster “n”, “V_n” het volume (L) van het monster “n” en “m” de hoeveelheid (g) aan adsorbens [40]. De adsorptiecapaciteit kan door een bepaald aantal factoren worden beïnvloed, zoals:

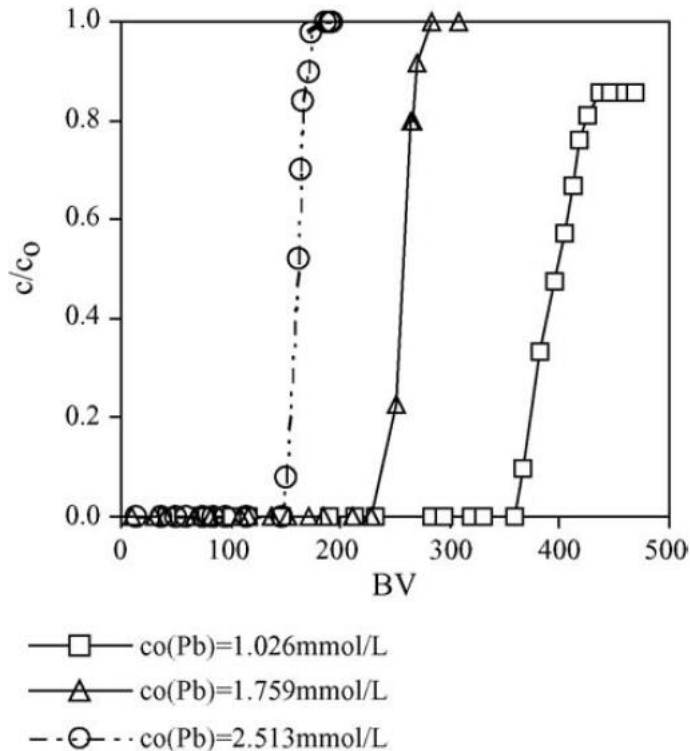
- de fysische en chemische eigenschappen van het adsorbens zoals de oppervlakte, grootte van de poriën, partikeldiameter en chemische samenstelling.
- de fysieke en chemische eigenschappen van de adsorbaatmoleculen zoals grootte, dampdruk, kookpunt, viscositeit, moleculaire polariteit en chemische samenstelling,
- de concentratie van de adsorbaatmoleculen in vloeistof of gas,
- de eigenschappen van vloeistof met belangrijke parameters zoals pH, temperatuur, druk en vochtigheid, de contacttijd [34].

1.2.4.2 Testparameters

Er zijn reeds tal van adsorptietesten met verschillende adsorbentia en verschillende doeleinden uitgevoerd. In de literatuur vindt men verschillende artikels terug met betrekking tot de verwijdering van toxische metalen door adsorptie. Gedurende zulke experimenten worden de optimale testomstandigheden bepaald door diverse testparameters te variëren. Deze testcondities omvatten onder andere het werkingsdebiet, hoeveelheid kolompakking en de concentratie van de te zuiveren oplossing. Er kunnen daarnaast nog andere werkingsparameters geoptimaliseerd worden, zoals de pH van het afvalwater. Gedurende dit onderzoek worden de drie eerste werkingsparameters geoptimaliseerd voor de gebruikte opstelling. Hieronder worden diverse testresultaten van het effect van een variërende beginconcentratie, kolompakking en debiet op de metaalverwijdering beschreven. De vermelde artikels maakten gebruik van kolommen van dezelfde grootteorde als degene die gedurende dit onderzoek worden gebruikt. De gecreëerde fixed-bed kolommen zijn geïnfiltreerd in een down-fill systeem.

1.2.4.2.1 Beginconcentratie van de te behandelen oplossing

De beginconcentratie van een te behandelen oplossing is een eerste parameter die invloed heeft op de scheidingsefficiëntie en de levensduur van een kolompakking. Zo hebben Medvidović et al. de lood(II)verwijdering uit afvalwater aan de hand van een natuurlijk zeoliet als adsorptiemateriaal bestudeerd. De testen werden uitgevoerd met glazen kolommen die beschikken over een binnendiameter van 12 mm. De concentratie van het afvalwater werd gevarieerd van 1,026 mmol/L (212,5 mg/L) tot 2,513 mmol/L (520,5 mg/L). Enkel de beginconcentratie werd voor deze test gevarieerd. De andere werkingsparameters werden constant gehouden. Er wordt gewerkt met een constant debiet van 1,00 ml/min en een constante bedhoogte van 115 mm (BV = 13 cm³). De testresultaten worden in Figuur 5 afgebeeld. Uit de grafiek wordt duidelijk dat er een grotere hoeveelheid van de loodoplossing kan worden behandeld, indien de concentratie ervan lager is. De pakking wordt zodoende minder snel verzadigd. Wanneer de kolom gevoed wordt met een 2,513-mmol/L-loodoplossing kunnen er tot 147 bedvolumes (1911 mL) afvalwater behandeld worden. Terwijl er tot 360 bedvolumes (4680 mL) afvalwater behandeld kunnen worden, wanneer de kolom gevuld wordt met een 1,026-mmol/L-loodoplossing. Indien de beginconcentratie wordt verhoogd met een factor 2,44; blijkt dat het volume dat kan worden behandeld vervolgens daalt met een factor 2,44. Aangezien de capaciteit van beide kolommen dezelfde is, ligt de oorzaak bij concentratie van de oplossing. Wanneer het afvalwater meer loodionen bevat, worden de adsorptieplaatsen namelijk meer benut en worden sneller bezet door deze deeltjes, in tegenstelling tot wanneer er maar half zoveel looddeeltjes initieel aanwezig zijn. Zodoende zal de uitputting van het adsorbens sneller plaatsvinden [41].



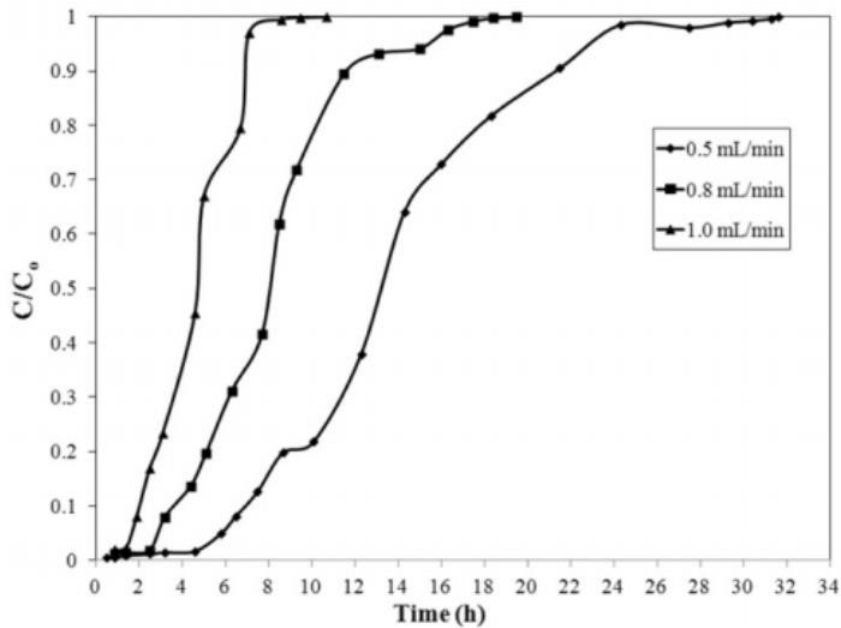
Figuur 5: Effect van de concentratie van het afvalwater op de loodverwijdering door een zeoliet als adsorptiemateriaal [41].

1.2.4.2.2 Debiet

De tweede werkingsparameter waar reeds onderzoek naar werd verricht is het debiet. Zo werd het effect van een variërend debiet onderzocht door Atar, Gong en Medvidovič et al.

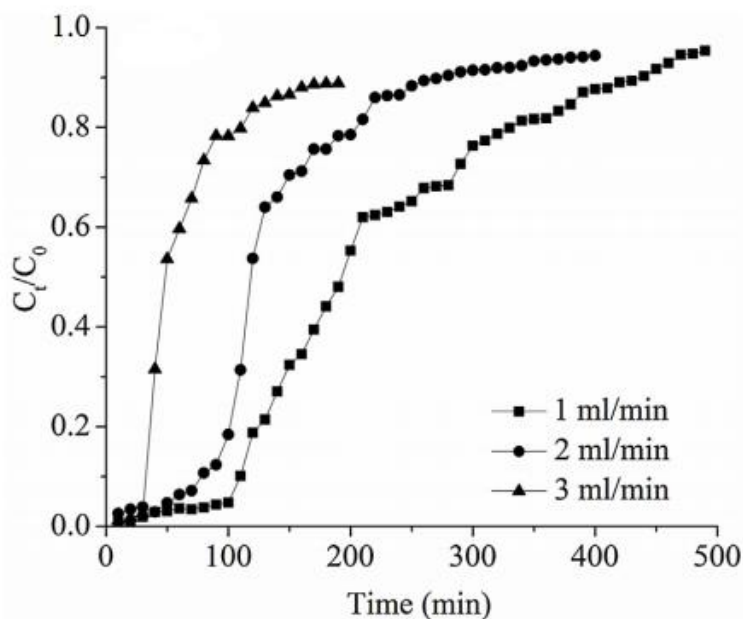
Atar et al. hebben de adsorptieprestaties van boor verrijkt materiaal afkomstig van de plant Elibar Boron bestudeerd. Het adsorbens werd toegepast voor de verwijdering van Cd^{2+} en Zn^{2+} uit synthetisch afvalwater. Door de kolom met adsorbens te vullen werd er een bedhoogte van 5cm (BV = 3,93 cm^3) gecreëerd. Vervolgens werd het effect van een variërend debiet op de zinkverwijdering onderzocht. Het aangelegde debiet werd gevarieerd van 0,5 ml/min tot 1,0 ml/min. De kolom werd telkens beladen met eenzelfde metaaloplossing bevattend 150 mg/L Cd^{2+} en 100 mg/L Zn^{2+} . Figuur 6 toont de bekomen doorbraakcurve [39].

Uit de grafiek blijkt dat de metaalverwijderingsefficiëntie groter is, indien er wordt gewerkt aan een lager debiet. Wanneer het debiet wordt verhoogd van 0,5 mL/min naar 1,0 mL/min worden er minder metaalionen door de pakking geadsorbeerd. De cadmiumverwijderingscapaciteit daalt van 138,50 mg/g naar 85,60 mg/g en de zinkverwijderingscapaciteit daalt van 110,27 mg/g naar 80,03 mg/g. Dit komt overeen met een daling van 38,20 % en 27,43 % voor respectievelijk cadmium en zink indien het werkingsdebiet wordt verhoogd van 0,5 mL/min naar 1,0 mL/min. Zo wordt dus ook de pakking sneller verzadigd bij een hoger debiet. Indien de kolom gevoed wordt aan 0,5 mL/min kunnen er 50 bedvolumes worden behandeld vooraleer de pakking is verzadigd met Cd^{2+} en 44 bedvolumes vooraleer de pakking is verzadigd met Zn^{2+} . Wanneer het werkingsdebiet wordt ingesteld op 1,0 mL/min kunnen er slechts 34 en 23 bedvolumes worden behandeld. Bijgevolg kan er 32 % en 48 % minder van de metaaloplossing worden behandeld, voordat doorbraak zal optreden. Hieruit kan men concluderen dat er een grotere metaalverwijderingsefficiëntie wordt bekomen, indien er wordt gewerkt aan een lager debiet.



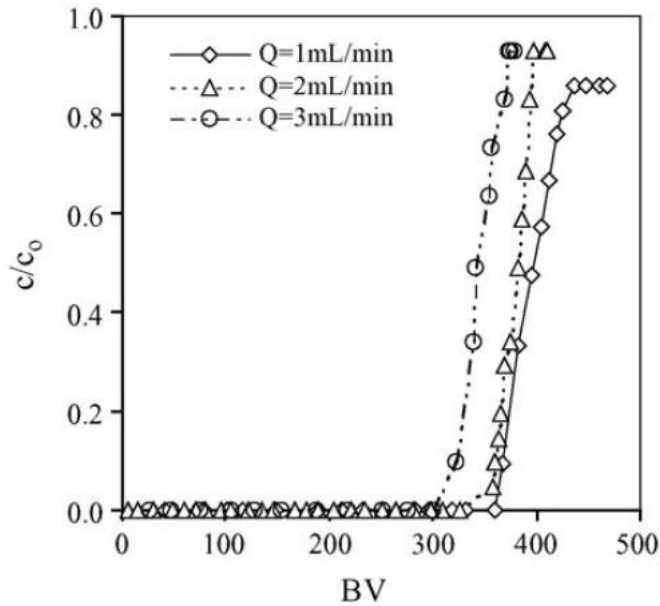
Figuur 6: Effect van het debiet op de verwijdering van Zn^{2+} uit afvalwater [42].

Ook gedurende andere onderzoeken werd het effect van een variërend debiet op de metaalverwijdering uit afvalwater door middel van adsorptie bestudeerd. Gong et al. voerden onderzoek naar de loodverwijdering door middel van adsorptie op grafietkolommen. Voor de opbouw van de adsorptiekolommen gebruikten zij plexiglaskolommen met een binnendiameter van 2 cm en een hoogte van 30 cm. Zij stelden het debiet in op 1,00; 2,00 en 3,00 ml/min. De kolom werd voorzien van een 75 gram grafiet, zodat een bedhoogte werd gecreëerd van 15 cm ($BV = 47,12 \text{ cm}^3$). Daarnaast werden de kolommen telkens gevoed met dezelfde 200-mg/L-loodoplossing. Figuur 7 geeft de door hen bekomen resultaten weer. Ook de resultaten van Gong et al. wijzen erop dat eenzelfde pakkingshoeveelheid een betere metaaladsorptiecapaciteit vertoont bij een lager debiet dan bij een hoger debiet [43]. Indien de het werkingsdebiet wordt ingesteld op 2 mL/min wordt er 46,83 mg lood door de pakking geadsorbeerd. Wanneer het debiet verhoogd wordt naar 3 mL/min wordt nog maar 27,51 mg lood door eenzelfde hoeveelheid pakkingsmateriaal verwijderd. Een verhoging van het debiet gaat in dit geval gepaard met een daling van de loodadsorptiecapaciteit met 41,3%. Dit komt overeen met een daling van de loodverwijderingscapaciteit van 0,63 mg/g naar 0,37 mg/g. Door de daling in capaciteit zal bij een debiet van 2 mL/min ook pas een doorbraak optreden na 400 minuten (800 mL), terwijl dit bij 3 mL/min reeds na 190 (570 mL) gebeurt.



Figuur 7: Effect van het debiet op de loodverwijdering uit afvalwater door grafiet als adsorptiemateriaal [43].

Een derde onderzoek dat het effect van een variërend debiet op de metaalverwijdering reeds bestudeerde is dat van Medvidović et al. Zoals reeds vermeld bestudeerde Medvidović et al. de verwijdering van Pb^{2+} in een continu systeem. Zij maakten gebruik van natuurlijk zeoliet-clinoptiloliet als adsorptie materiaal. Gedurende hun onderzoek maken zij gebruik van kolommen met een binnendiameter van 1,2 cm. De kolommen werden voorzien van een bedhoogte van 11,5 cm ($BV = 13 \text{ cm}^3$) heeft. Net zoals Gong et al. varieerden Medvidović et al. het debiet van 1 tot 3 ml/min. De initiële concentratie van de oplossing waarmee de kolom wordt gevoed, bedraagt 212,5 mg/L. De door hen bekomen resultaten worden in Figuur 8 weergegeven. Ook nu blijkt dat de loodverwijderingsefficiëntie daalt indien het werkingsdebiet wordt verhoogd. Net zoals Atar et al. en Gong et al. constateerden Medvidović een daling van de loodadsorptiecapaciteit indien er wordt gewerkt aan een hoger debiet. Indien de kolom wordt gevoed aan 1 mL/min wordt er 109,2 mg lood per gram pakkingsmateriaal verwijderd. Deze lood daalt echter naar 91,9 mg lood per gram pakkingsmateriaal, indien het debiet wordt verhoogd naar 3 L/min. Dit stemt overeen met een daling van de capaciteit met 9,1 % wat wel een kleinere daling is dan de voorgaande resultaten. Daarnaast constateerden zij net zoals Atar et al. dat de kolomdoorbraak sneller plaatsvindt bij een hoger debiet. In plaats van 360 bedvolumes (4680 cm^3) kunnen er slechts 303 (3939 cm^3) bedvolumes worden behandeld bij een hoger debiet. Dit komt overeen met 15,84 % minder afvalwater dat kan worden behandeld. Daarnaast vindt de doorbraak wel vier keer sneller plaats. Zodoende kan opnieuw worden besloten metaalverwijderingsefficiëntie van eenzelfde pakkingshoeveelheid groter is bij een lager debiet dan bij een hoger debiet [41].



Figuur 8: Effect van het debiet op de loodverwijdering uit afvalwater door een zeoliet als adsorptiemateriaal [41].

Uit de drie onderzoeken kan worden geconcludeerd dat een daling van het debiet gepaard gaat met een toename van de metaaladsorptiecapaciteit. Deze stijging kan een gevolg zijn van de grotere contacttijd van de metaalionen in de oplossing met het oppervlak van de adsorbentia. De metaalionen kunnen dusdanig dieper binnenin de poriën van de adsorbentpartikels treden. Zodoende worden meerdere adsorptieplaatsen benut en worden er meerdere metalen uit de oplossing verwijderd [42]. Daarnaast ondervinden ze allen ook dat een verdubbeling of verdrievoudiging van het debiet niet gepaard gaat met een evenredige daling in de metaaladsorptiecapaciteit. De grootte van de daling is echter wel afhankelijk van de andere ingestelde werkingsparameters, zoals de variatie van het debiet, de beginconcentratie, hoeveelheid pakkingsmateriaal en gebruikte soort pakkingsmateriaal. De resultaten van de drie onderzoeken worden in Tabel 6 samengevat.

Tabel 6: Samenvattende tabel van diverse onderzoeken naar het effect van een variërend debiet op de metaalverwijderingsefficiëntie.

debiet (mL/min)	ionvorm	capaciteit (mg/g)	Δq (%)	# bedvolumes tot verzadiging	ΔBV	onderzoek
0,5	Cd ²⁺	138,5	-38%	50	-32%	Atar et al.
1,0		85,6		34		
0,5	Zn ²⁺	110,27	-27%	44	-48%	
1,0		80,03		23		
2,0	Pb ²⁺	0,63	-42%	17	-30%	Gong
3,0		0,37		12		
1,0	Pb ²⁺	109,2	-9%	360	-16%	Medvidovič
3,0		91,9		303		

1.2.4.2.3 Bedhoogte

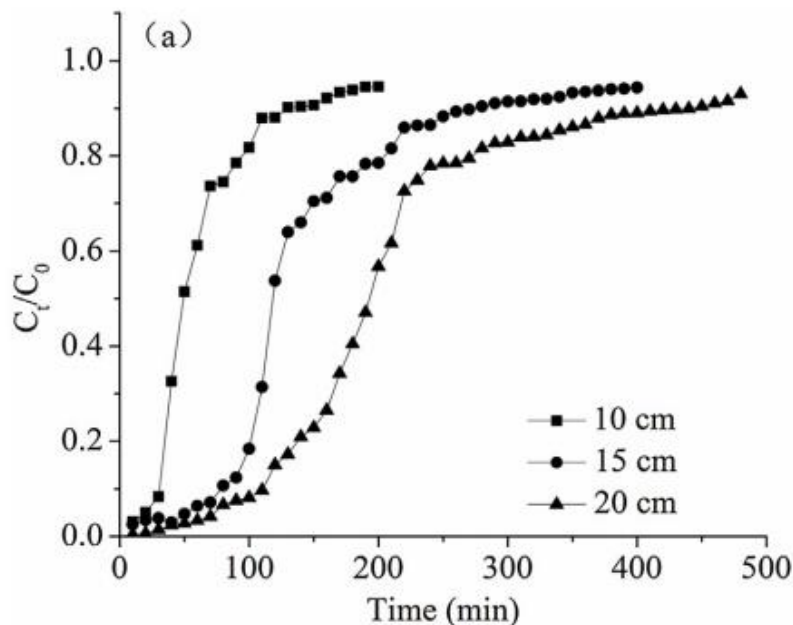
Een derde werkingsparameter, die ook door Gong et al. reeds onderzocht werd, is de bedhoogte. Zij bestudeerden het effect van een variërende bedhoogte van grafiet op de loodverwijdering. De kolommen werden hiervoor voorzien van een bedhoogte van 10 (BV = 31,42 cm³), 15 (BV =

47,12 cm³) en 20 cm (BV = 62,84 cm³). Gedurende deze test werd er een constant debiet van 2 ml/min aangelegd. De drie kolommen worden bijgevolg respectievelijk gevoed aan 0,064; 0,042 en 0,032 BV/min. Figuur 9 en Tabel 7 geven de door hen bekomen resultaten weer. Uit de grafiek blijkt dat er meer loodionen uit de oplossing worden verwijderd, naarmate de hoeveelheid pakkingsmateriaal toe neemt. Een kolom met een bedhoogte van 10 cm verwijdert 19,12 mg loodionen, terwijl een kolom van 15 cm 46,83 mg loodionen verwijdert en een kolom met een bedhoogte van 20 cm 75,67 mg loodionen verwijdert. Aan de hand van de resultaten kan de kolomcapaciteit worden berekend. Een kolom voorzien van een bedhoogte van 10, 15 en 20 cm bevat een capaciteit van respectievelijk 0,38; 0,63 en 0,76 mg/g. De capaciteit van een kolom met een bedhoogte van 10 cm is bijgevolg 60 % kleiner dan de capaciteit van een kolom met een bedhoogte van 15 cm en tweemaal zo klein als de capaciteit van een kolom met een bedhoogte van 10 cm.

De hogere capaciteit zorgt ervoor dat meer water kan verwerkt worden vooraleer verzadiging optreedt. Een kolom voorzien van een bedhoogte van 10, 15 en 20 cm is verzadigd na respectievelijk 200, 400 en 480 minuten. Dit komt overeen met een te behandelen volume van 400, 800 en 960 mL. Een kolom met een bedhoogte van 15 cm kan bijgevolg 100 % meer water behandelen dan een kolom met een bedhoogte van 10 cm, terwijl de bedhoogte slechts met 50 % is toegenomen. Daarnaast is de doorbraaktijd van een kolom met een bedhoogte van 20 cm 2,4 maal groter dan die van een kolom met een bedhoogte van 10 cm. Doorbraak van een kolom met een bedhoogte van 20 cm treedt op na 480 uur. [43].

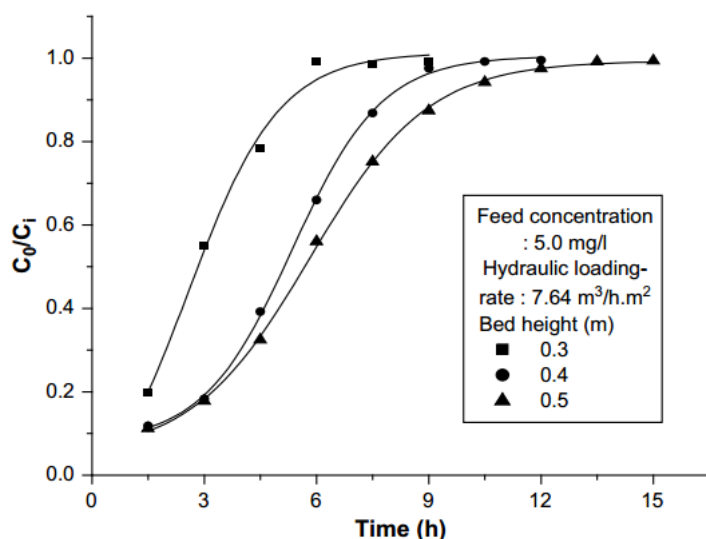
Tabel 7: Loodverwijderingscapaciteit van grafietkolommen bij een aangelegd debiet van 2 mL/min.

bedhoogte (cm)	doorbraaktijd (min)	behandelde hoeveelheid afvalwater (mL)	q (mg/g)	Δq (%)
10	200	400	0,38	////////
15	400	800	0,63	+60,3
20	480	960	0,76	+20,6



Figuur 9: Effect van een variërende bedhoogte (10, 15, 20) aan 2 mL/min (0,064; 0,042; 0,032 BV/min) op de verwijderingsefficiëntie van grafiet als adsorptiemateriaal [43].

Het effect van een variërende bedhoogte op de loodverwijdering werd alsook door Mondal bestudeerd. Gedurende zijn onderzoek bestudeerde Mondal de Pb^{2+} -verwijdering aan de hand van geactiveerd afval afkomstig van theeblaadjes. De theeblaadjes werden na de de productie van thee gedroogd op 110 °C. Om het effect van een variërende pakking te onderzoeken werden de doorstroom kolommen voorzien van een pakkingshoogte van 30, 40 en 50 cm. De kolommen werden vervolgens gevoed met een 5-mg/L-loodoplossing aan een constant debiet van 10 mL/min. De bekomen resultaten worden in Figuur 10 samengevat. Vervolgens geeft Mondal ook de volgende waarden voor de capaciteit en de behandelde hoeveelheid van de loodoplossing bij 50 % doorbraak mee en worden weergegeven in Tabel 8 [44].



Figuur 10: Effect van een variërende bedhoogte op de verwijderingsefficiëntie geactiveerde afval afkomstig van theeblaadjes [44].

In tegenstelling tot de waarnemingen van Gong et al. ondervindt Mondal dat de loodadsorptiecapaciteit van de pakking niet blijft toenemen indien men de kolom voorziet van een grotere hoeveelheid pakkingsmateriaal. Tabel 8 toont dat de adsorptiecapaciteit van een kolom met een bedhoogte van 40 cm hoger is in vergelijking met 30 cm, maar dat de capaciteit van een kolom met een bedhoogte van 50 cm lager ligt dan 40 cm. Door de hogere hoeveelheid pakking verwijderd de 50 cm kolom bedhoogte wel een grotere hoeveelheid metalen.

Tabel 8: Loodverwijderingscapaciteit van geactiveerd afval afkomstig van theebladen en doorbraaktijd bij 50% doorbraak [44].

bedhoogte (cm)	doorbraaktijd bij 50% (min)	q (mg/g)	Δq (%)
30	171	0,37	////////
40	306	0,497	34,3
50	342	0,448	-9,9

Beide onderzoeken tonen aan dat een grotere hoeveelheid pakking over het algemeen zorgt voor een grotere metaalverwijderingsefficiëntie. Een grotere hoeveelheid pakkingsmateriaal bevat namelijk een groter aantal vrije adsorptieplaatsen, waardoor er meerdere metaalionen kunnen adsorberen. Daarnaast neemt ook het oppervlak van de kolompakking, waar het adsorptieproces plaatsvindt, toe. Bijgevolg neemt ook de contacttijd van de oplossing met de pakking toe. Dankzij het groter aantal vrije adsorptieplaatsen en het groter contactoppervlak is de kans dat de metaalionen worden geadsorbeerd groter [42] [45].

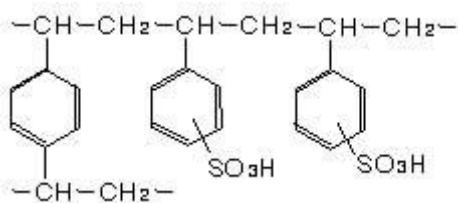
1.2.5 Ionuitwisseling

Naast adsorptie is ionuitwisseling op harsen een veelgebruikte techniek om metaalionen uit afvalwater te verwijderen. Ionenwisseling is het uitwisselen van ionen tussen twee elektrolyten of tussen een elektrolytoplossing en een complex. Typische vormen van ionenwisselaars zijn ionenuitwisselende harsen (gefunctionaliseerd poreus polymeer of gel), montmorilloniet, klei, grond humus, zeolieten en synthetisch geproduceerde organische harsen. De zeolieten werden reeds vermeld bij diverse adsorbentia. Naast adsorptie binnenin de poriën van het zeoliet kan ook hier ionuitwisseling optreden. Binnenin de poriën bevinden zich namelijk ook ionen, die ionuitwisseling mogelijk maken. De organische, synthetische harsen worden vaak gebruikt, omdat hun eigenschappen kunnen worden aangepast voor specifieke toepassingen.

Ionenwisselaars kunnen selectief zijn voor bepaalde ionen of klassen ionen afhankelijk van hun chemische structuur. Deze selectiviteit is afhankelijk van de grootte, de lading of de structuur van de ionen [1]. Het nadeel van deze techniek is dat de harsen duur zijn ten opzichte van adsorptiematerialen en moeilijk te gebruiken in stromen die veel organische componenten bevatten. De matrix wordt namelijk makkelijk vervuild door deze opgeloste organische stoffen door ionuitwisseling of fysisorptie. Het ionuitwisselingsmechanisme omvat de uitwisseling van een tegenion afkomstig vanuit de harsfase en de elektrostatische interactiekrachten tussen geladen functionele groepen van de organische pollutanten. Het tweede mechanisme is fysisorptie, waarbij Van der Waalskrachten tussen niet-geladen functionele groepen en het ionuitwisselingshars een belangrijke rol spelen [3].

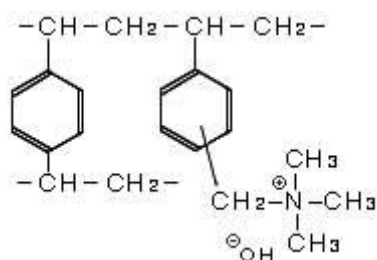
Er wordt een onderscheid gemaakt tussen positieve of kationuitwisselingsharsen en negatieve of anionuitwisselingsharsen. De synthetische harsen kunnen bovendien worden onderverdeeld in polycondensatie en polymerisatieharsen. Polaire groepen worden vastgehecht op een netwerkstructuur van macromoleculen, afgeleid van styreen $C_6H_5-CH=CH_2$. Wanneer men styreen polymeriseert, worden lange lineaire ketens van polystyreen bekomen. Er kan een driedimensionaal netwerk bekomen worden d.m.v. divinylbenzeen in te voeren. Dit zorgt voor cross-linking door brugvorming en zijvertakking.

Een kationwisselingshars wordt bekomen door het polymeer te sulfoneren met rokend zwavelzuur. In dit proces wordt meer dan 80% van de benzeenringen gesulfoneerd. In waterig midden ioniseert $-SO_3H^+$. Vervolgens zal er ionenuitwisseling optreden tussen ionen aanwezig in het water en waterstofionen afkomstig van het hars. Men spreekt in dit geval over een sterk hars, want het hars kan volledig geïoniseerd worden. Een sterk kationuitwisselingshars wordt in Figuur 11 afgebeeld. Harsen bezet met $-COOH$ -groepen zijn zwakke harsen.



Figuur 11: Sterk zuur kationuitwisselingshars.

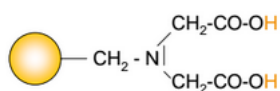
Een anionwisselingshars wordt bekomen door het polymeer te behandelen met chloormethylether, CH_3-O-CH_2Cl of methoxymethanol, CH_3-O-CH_2OH . Door de reactie met een tertiair amine op de gehalogeneerde groep, wordt een sterk basisch hars met een quaternaire ammonium structuur bekomen [46]. Een sterk anionuitwisselingshars wordt afgebeeld in Figuur 12 [47].



Figuur 12: Sterk basisch ionuitwisselingshars.

1.2.5.1 Diverse ionuitwisselingsharsen en leveranciers

Zoals reeds vermeld bestaan er diverse ionuitwisselingsharsen. Een van de bekendste leveranciers is Dowex. Dowex synthetiseert en produceert diverse ionuitwisselingsharsen met tal van toepassingen. Een bekend ionuitwisselingshars geleverd door Dowex is de Amberlite-reeks. Het gebruik van een van het Amberlite 120 voor de verwijdering van giftige metalen wordt later nog aangehaald. Het Amberlite 120 bevat sterk zure sulfonaatgroepen en wisselt natriumionen uit tegen andere kationen. Vervolgens wordt ook de verwijdering van giftige metalen aan de hand van het Amberlite IRC 748 en het Amberlite IRA 400 nog vermeld. Het Amberlite IRC 748 is een kationuitwisselingshars met chelaterende iminodiazijnzuurgroepen en bevat een grote selectiviteit voor giftige metalen [48]. Daarnaast is ook Lanxess een bekende leverancier. Gedurende dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van het ionuitwisselingshars genaamd TP207, geleverd door Lanxess. Dit hars bevat zwak zure, chelaatvormende iminodiacetaatgroepen (IDA). Figuur 13 toont de vorm van het hars [49].



Figuur 13: Chelaatvormende iminodiacetaatgroepen in de H^+ -vorm.

1.2.5.1.1 Capaciteit

De capaciteit van een hars is een belangrijke eigenschap en wordt gedefinieerd als het aantal uitwisselbare groepen per gewichtseenheid van het polymeer (eq/L of mol/L). De capaciteit is functie van de pH, aangezien de polariteit afhankelijk is van de pH en deze de capaciteit bepaalt [50].

1.2.5.1.2 Regeneratie van een ionuitwisselingshars

Ionuitwisselingsharsen kunnen geregenereerd worden na verzadiging. Dit wil zeggen dat een bepaalde hoeveelheid aan ionen werd uitgewisseld, gelijk aan de capaciteit van het hars. In de praktijk wordt verzadiging gedetecteerd door een online meting van de effluentconcentratie. Om het hars te regenereren wordt het gespoeld met een regeneratievloeistof. Deze regeneratievloeistof bevat een hoge concentratie (zout, zoutzuur, natronloog) en heeft een welbepaalde pH. Door een ionuitwisselingskolom te voeden met deze regeneratievloeistof, verschuift het evenwicht opnieuw en gaan de reeds uitgewisselde ionen opnieuw in oplossing. De benodigde regeneratievloeistof is afhankelijk van het gebruikte ionuitwisselingshars. De restvervuiling wordt verwijderd door te spoelen met behandeld water [51].

Het regeneratieproces kan worden samengevat door de volgende stappen:

- proceswaterverwijdering door in tegenstroom te spoelen,
- doorspoelen met regeneratievloeistof,
- spoelen van de ionenwisselaar voor het verwijderen van de restanten regeneratievloeistof.

Een continu proces wordt gecreëerd door verschillende ionenwisselaars parallel te schakelen. Wanneer de eerste ionenwisselaar verzadigd is, kan deze geregenereerd worden, terwijl het te behandelen afvalwater naar de tweede ionenwisselaar kan worden geleid [51].

1.2.5.2 Testparameters

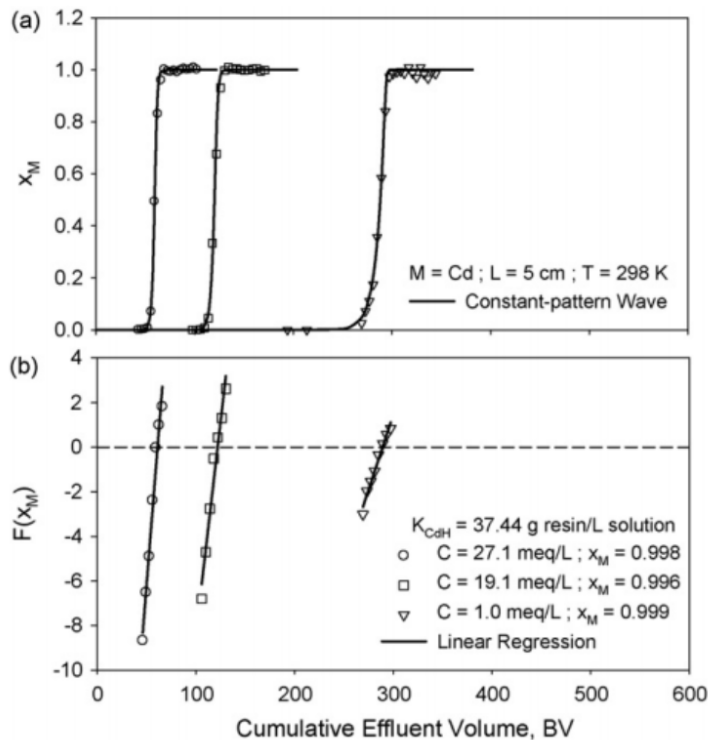
Naast metaalverwijderingstesten met diverse adsorbentia vindt men in de literatuur ook diverse metaalverwijderingstesten in doorstroomkolommen, met ionuitwisselingsharsen als pakkingsmateriaal, terug. Opnieuw werd het effect van de variatie van de werkingsparameters zoals de beginconcentratie, hoeveelheid pakkingsmateriaal en kolomhoogte op de metaalverwijdering reeds onderzocht. Hieronder worden diverse testresultaten van het effect van een variërende beginconcentratie, kolompakking en debiet op de metaalverwijdering en de efficiëntie beschreven. De vermelde artikels maakten gebruik van kolommen van dezelfde grootteorde als degene die gedurende dit onderzoek worden gebruikt. Daarnaast wordt er opnieuw gewerkt in een down-fill systeem. Gedurende deze neerwaartse flow worden de toxische metalen uitgewisseld tegen ionen die zijn ge-pre-satureerd op de stationaire harspartikels. Van de top tot de bodem van de kolom worden de korrels in elke laag van het hars omgezet van een waterstof houdende vorm naar een metaal houdende vorm. Zodoende verliest de kolom langzaam zijn uitwisselende werking. Wanneer de kolomdoorbraak plaats vindt, kan de verzadigde kolom worden geregenereerd [52].

1.2.5.2.1 Beginconcentratie

Het effect van een variërende beginconcentratie werd reeds door Lee et al. geanalyseerd gedurende hun onderzoek [53]. Zij bestudeerden de verwijdering van koper, cadmium en zink in een continu systeem door middel van ionuitwisseling. De metaalionen werden uitgewisseld tegen protonen, afkomstig van een zuur hars. Het gebruikte hars gedurende dit experiment is het Amberlite 120. Het experiment werd uitgevoerd met kolommen met een binnendiameter van 1,0 cm. De kolom werd vervolgens voorzien van 5 gram hars. Dit stemt overeen met een bedhoogte van 5 cm en een bedvolume van 3,93 cm³. De capaciteit van het ionuitwisselingshars bedraagt 6,38 ± 0,49 meq/g [53].

Het effect van een variërende concentratie op de doorbraakcurves voor de uitwisseling van Cd²⁺/2H⁺ werd geanalyseerd door de concentratie van de voedingsstroom te variëren van 56 mg/L naar 1070 en 1517 mg/L. De bekomen doorbraakcurve wordt afgebeeld in Figuur 14. Uit deze grafiek blijkt dat doorbraak sneller wordt bereikt, indien de concentratie van het te behandelen staal hoger is. Deze snellere doorbraak is een gevolg van het feit dat meer metalen in de oplossing aanwezig zijn en verzadiging sneller bereikt wordt. Aangezien de capaciteit van de kolommen dezelfde is, zal een grotere hoeveelheid van de oplossing met een lagere concentratie kunnen worden behandeld vooraleer volledige doorbraak van het hars wordt bereikt. Er kunnen 300 bedvolumes (1180 mL) van de 56-mg/L-cadmiumoplossing worden behandeld, terwijl er maar 125 (491 mL) en 75 (295 mL) bedvolumes van de 1070- en de 1517-mg/L-cadmiumoplossing kunnen behandeld worden. Dit komt overeen met een daling van 59 % en 75 % van de te behandelen hoeveelheid cadmiumoplossing. Er wordt 105,0 mg/g verwijderd uit de 1070-mg/L-oplossing en 89,4 mg/g uit de 1517-mg/L-oplossing. Daarnaast wordt er 13,2 mg/g cadmium uit de 56-mg/L-oplossing verwijderd. Dit komt overeen met een kleinere cadmiumverwijdering van respectievelijk 87,7 % en 85,3 %.

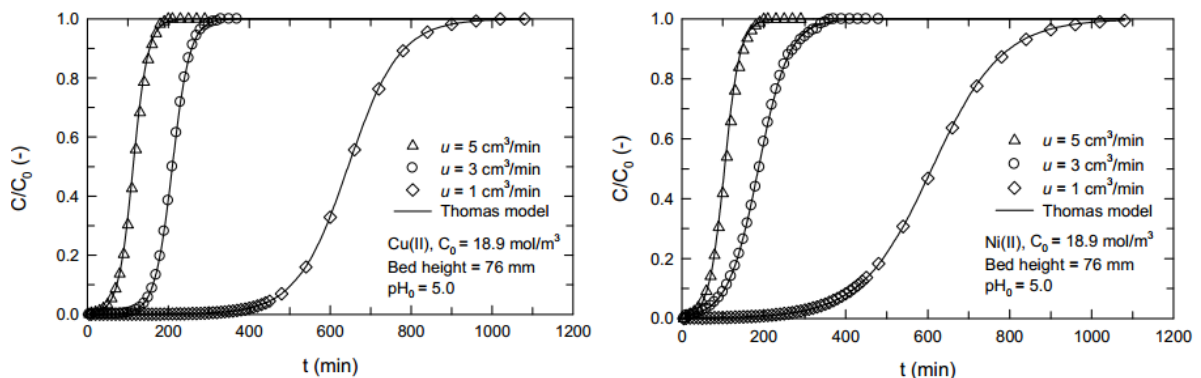
De doorbraakcurves worden voorspeld aan de hand van door hen aangepaste modellen met een constant golfpatroon [53].



Figuur 14: a) Effect van de beginconcentratie op de doorbraakcurve van de uitwisseling van $\text{Cd}^{2+}/\text{H}^+$, b) de linearisatie van X_M t.o.v. het bedvolume. Hierbij is X_M de verhouding van de effluentconcentratie tot de beginconcentratie [52].

1.2.5.2.2 Debiet

Lin et al. gebruikten ionuitwisseling voor het verwijderen van koper en nikkel uit een metaaloplossing in doorstroomkolommen. Het gebruikte ionuitwisselingshars is het Amberlite IRC 748. De gebruikte kolommen hebben een binnendiameter van 1,12 cm. De kolommen werden voorzien van een bedhoogte van 7,6 cm ($\text{BV}=7,5 \text{ cm}^3$). Het effect van een variërend debiet op de koper- en nikkelverwijderingsefficiëntie werd bestudeerd. Het aangelegde debiet werd ingesteld op 1, 3 en 5 mL/min. Deze debieten komen overeen met respectievelijk 0,13; 0,26 en 0,66 BV/min. De kolommen worden gevoed met een mix aan metalen die 18,9 mg/L koper en nikkel bevat. De bekomen testresultaten worden in Figuur 15 afgebeeld en in Tabel 9 samengevat [54].



Figuur 15: Effect van een variërend debiet op koper- en nikkelverwijdering door het Amberlite IRC 748. a) koperverwijdering, b) nikkelverwijdering [54].

Uit de resultaten blijkt dat bij een lager debiet een groter volume van de koper- en nikkeloplossing door het hars kan worden behandeld vooraleer volledige doorbraak optreedt. Zodoende treedt de kolomdoorbraak pas later op en zal het langer duren vooraleer het hars verzadigd is. Er wordt daarnaast ook een grotere hoeveelheid aan metalen door de kolom gestuurd die zich op het hars kunnen afzetten. Indien het debiet wordt verlaagd van 5 naar 3 ml/min kan er 7,4 % meer van de nikkeloplossing en 10,4 % meer van de koperoplossing worden behandeld. Er wordt een nog grotere stijging bekomen indien het debiet wordt verlaagd naar 1 mL/min. In dat geval kan er 14,8 % meer van de nikkeloplossing en 12,3 % meer van de koperoplossing door eenzelfde hoeveelheid van het hars worden behandeld.

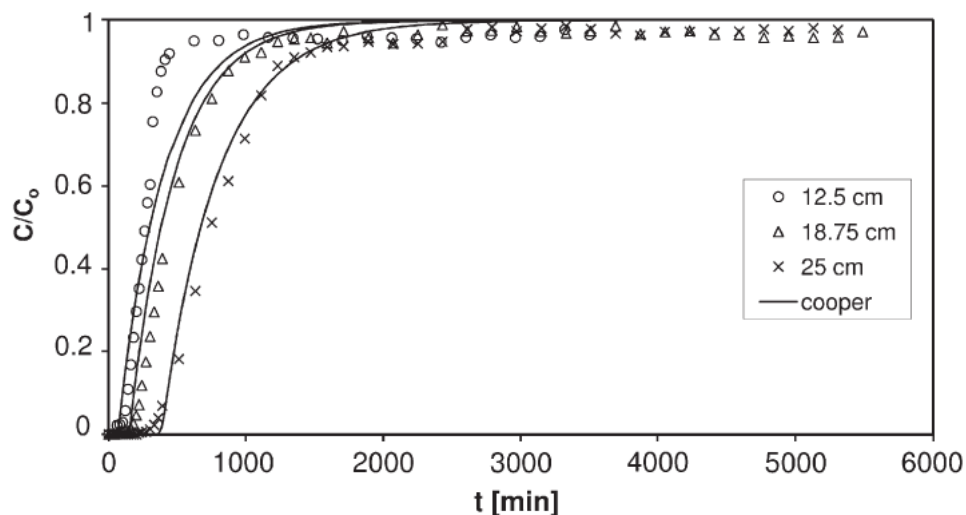
Tabel 9: Effect van een variërend debiet op de koper- en nikkelverwijdering door het Amberlite IRC 748.

metaalion	Debiet(mL/min)	doorbraaktijd (min)	behandelde hoeveelheid (mL)	BV's (cm ³)
Ni ²⁺	5	104	520	69,44
	3	187	561	74,92
	1	610	610	81,46
Cu ²⁺	5	113	565	75,45
	3	210	630	84,13
	1	644	644	85,86

Net zoals bij adsorptie kan er in het geval van ionuitwisseling worden geconcludeerd dat de metaalverwijderingsefficiëntie groter is indien er wordt gewerkt aan een lager debiet. Zo wordt er aan 5 mL/min, 3 mL/min en 1 mL/min respectievelijk 133,2 mg, 138,1 mg en 156,5 mg nikkel verwijderd en 140,0 mg, 141,8 mg en 144,5 mg koper. Er kan zodoende meer afvalwater worden behandeld door eenzelfde hoeveelheid van een welbepaald ionuitwisselingshars. De metaalionen uit het afvalwater hebben een grotere contacttijd met de kolompakking bij een lager debiet, wat het mogelijk maakt om meer metaalionen uit het afvalwater uit te wisselen tegen tegenionen afkomstig van het hars [42].

1.2.5.2.3 Bedhoogte

Tenslotte werd net zoals bij de adsorptie testen het effect van een variërende bedhoogte op de metaalverwijdering door ionuitwisseling reeds bestudeerd. Binnen dit kader bestudeerde Can et al. de ionuitwisselingscapaciteit van een natuurlijk zeoliet voor de verwijdering van zware metalen in een continu systeem. Het systeem bestond uit een doorstroomkolom met een binnendiameter van 1,5 cm. Het effect van een variërende bedhoogte op de metaalverwijdering werd door hen onderzocht door de bedhoogte te variëren van 12,5 cm (BV = 22 cm³) naar 18,75 cm (BV = 33 cm³) en 25 cm (BV = 44 cm³). Bijgevolg werd de verwijdering van Cu²⁺ uit een 200-mg/L-metaaloplossing bepaald. Het aangelegde debiet bedroeg 1,87 mL/min. De kolommen werden bijgevolg gevoed aan respectievelijk 0,085; 0,056 en 0,042 BV/min. De bekomen doorbraakcurve wordt in Figuur 16 weergegeven.



Figuur 16: Effect van een variërende bedhoogte op de verwijdering van Cu^{2+} door een natuurlijk zeoliet [55].

Gelijkaardig aan de adsorptietesten is ook nu zichtbaar dat er een grotere hoeveelheid afvalwater door het systeem kan worden behandeld, indien het wordt voorzien van een grotere hoeveelheid pakkingsmateriaal. Het duurt namelijk langer vooraleer de kolom met een bedhoogte van 25 cm verzadigd is, ten opzichte van de kolommen voorzien van een bedhoogte van 18,75 en 12,5 cm. Het duurt namelijk 600 minuten vooraleer een kolompakking van 22 cm^3 verzadigd is, terwijl het 1200 minuten en 1700 minuten duurt vooraleer een kolompakking van 33 en 44 cm^3 verzadigd is. Bovendien neemt de adsorptiecapaciteit van de gepakte kolom toe. De capaciteit van 22 cm^3 , 33 cm^3 en 44 cm^3 bedragen respectievelijk 6,1 mg/g, 6,4 mg/g en 7,3 mg/g. Dit stemt overeen met een toename van 5 en 20 % van de kolomcapaciteit [55].

Tabel 10: Cadmiumverwijderingscapaciteit van kolommen voorzien van een zeoliet bij een aangelegd debiet van 1,87 mL/min

bedhoogte (cm)	doorbraaktijd (min)	q (mg/g)	$\Delta q(\%)$
12,5	600	6,1	///////
18,75	1200	6,4	5
25	1700	7,3	20

Zoals reeds vermeld is deze toename in adsorptiecapaciteit te wijten aan twee oorzaken. Een grotere hoeveelheid pakkingsmateriaal is in staat meerdere ionen uit te wisselen tegen de koperionen in de oplossing, opdat deze uit de oplossing worden verwijderd. Plus een grotere hoeveelheid pakkingsmateriaal gaat gepaard met een toename van contactoppervlak, waar de ionuitwisseling plaatsvindt. Bijgevolg neemt ook de contacttijd van de koperoplossing met het zeoliet toe, waardoor meerdere actieve plaatsen aan het oppervlak kunnen worden benut [42] [45].

2 Materiaal en methode

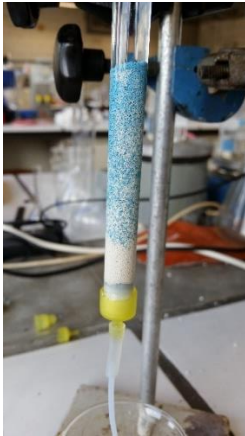
De uitvoering van dit onderzoek gebeurt in verschillende stappen. Eerst wordt een geschikte kolomopstelling opgebouwd en via preliminaire proeven uitgetest. Vervolgens, wordt een screening van de metaalverwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen (biochar, METEX en TP207) binnen dit continu systeem uitgevoerd. Dit gebeurt in 4 fasen. In de eerste fase wordt het effect van de variatie van drie werkingsparameters op de metaalverwijderingsefficiëntie bepaald. De werkingsparameters die worden onderzocht zijn de beginconcentratie, het debiet en de hoeveelheid pakkingsmateriaal. Deze testen gebeuren door kolommen voorzien van METEX, te voeden met een zinkoplossing. In de tweede fase wordt de zinkverwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen met elkaar vergeleken. In de derde fase wordt de verwijderingsefficiëntie van de pakkingsmaterialen getest met een mix aan metaalionen. Het doel van deze test is om enerzijds het effect van de aanwezigheid van andere metalen op de zinkverwijdering te bepalen en anderzijds om de verwijderingsefficiëntie van de andere metalen in kaart te brengen. In de vierde fase wordt bepaald welk materiaal het meest efficiënt is voor de metaalverwijdering uit reëel industrieel afvalwater. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van afvalwater afkomstig van Casier Recycling dat lage hoeveelheden zware metalen, opgeloste organische stoffen en andere componenten bevat. Tot slot wordt er ook nog een beperkte economische analyse gemaakt op basis van de bekomen metaalverwijderingsresultaten uit het synthetisch afvalwater door de drie pakkingsmaterialen. Zo wordt er op basis van de berekende verwijderingsefficiëntie, aan de hand van de synthetische afvalwatertesten, de te verwijderen hoeveelheid metalen per euro berekend.

Op basis van de bekomen verwijderingsefficiënties en de economische analyse zal blijken of biochar een interessant alternatief is voor de bestaande commerciële producten voor de verwijdering van opgeloste metalen uit afvalwater op laboschaal.

2.1 Karakteristieken van de kolomopstelling

2.1.1 Kolomopstelling

De kolomopstelling bestaat uit een gekalibreerde peristaltische pomp (Watson Marlow 520S), die maximaal gekoppeld kan worden aan acht kolommen. Elke kolom heeft een hoogte van ± 20 cm en een binnendiameter van 1 cm. Een voorbeeld van een gebruikte kolom is weergegeven in Figuur 17. De kolom is voorzien met het ionuitwisselingshars TP207. De voedingsstroom die gedurende deze test werd gebruikt is de mix aan metaalionen. De blauwe kleur is afkomstig van de verwijderde metaalionen uit de oplossing. De pomp en de kolommen worden aan elkaar gekoppeld door middel van een flexibele tubing (Reichelt Chemietechniek) met een buitendiameter van 2,5 mm en een binnendiameter van 1,5 mm.



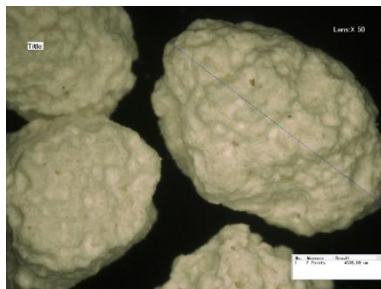
Figuur 17: Kolom gepakt met TP207 + mix aan metaalionen (200 mg/L).

2.1.2 Geteste pakkingsmateriaal

Gedurende dit onderzoek wordt de metaalverwijderingsefficiëntie van twee adsorbenten, namelijk METEX DLS (Desotec), biochar (UHasselt) en één ionuitwisselingshars TP207 (Lanxess) onderzocht.

2.1.2.1 METEX DLS

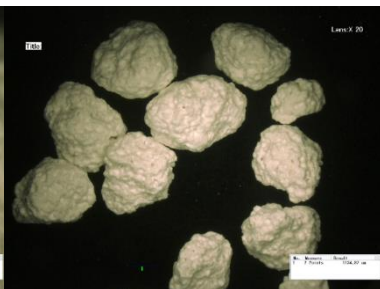
METEX is een mineraal, aangeraden door Desotec voor de adsorptie van zware metalen. De METEX-korrels hebben een grootte van 0,1 tot 0,5 mm. Alle METEX-korrels hebben een korrelachtige structuur en bevatten een onregelmatig oppervlak. De bulkdichtheid van de METEX-korrels bedraagt 400 kg/m^3 [34]. Het oppervlak en de structuur van de METEX-korrels worden weergegeven in Figuur 18, Figuur 19 en Figuur 20. Deze beelden zijn gemaakt aan de hand van een lichtmicroscop (Keyence, VHX 500F). De capaciteit van METEX werd gedurende een ander onderzoek door M. Seerden bepaald aan de hand van adsorptietesten in batch. De capaciteit bedraagt $40,21 \text{ mg/g}$. Deze testen werden uitgevoerd met 1 gram adsorbentia. Gedurende 2 uur werd 100 mL van een 200-mg/L-metaalmix behandeld. De schudtesten werden uitgevoerd aan 120 rpm [56].



Figuur 18: METEX-korrels met een doorsnede van $\pm 0,5 \text{ mm}$.



Figuur 19: Oppervlak van een METEX-korrel.



Figuur 20: Grootteverdeling van 0,1 – 0,5 mm van METEX-korrels.

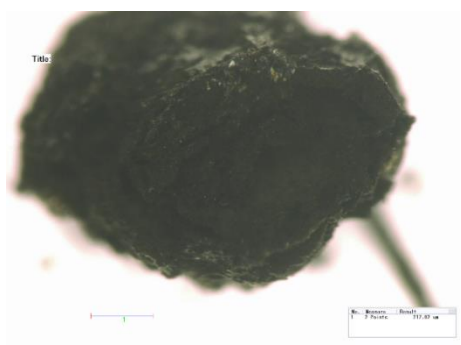
De medewerkers van Desotec hebben reeds testen uitgevoerd, om de metaalverwijderingsefficiëntie van METEX in kaart te brengen. De resultaten van een efficiëntiebepalingstest op laboschaal worden in Tabel 11 samengevat. Er werden geen testparameters en -condities voor deze test meegegeven. In het monster zijn ionen van cadmium, chroom, koper, lood, nikkel en zink aanwezig. De verwijdering van deze metalen door diverse kolompakkingen wordt ook gedurende deze thesis onderzocht. Er worden verwijderingspercentages tot 96 % behaald [57].

Tabel 11: Experiment met METEX op laboschaal door Desotec [57].

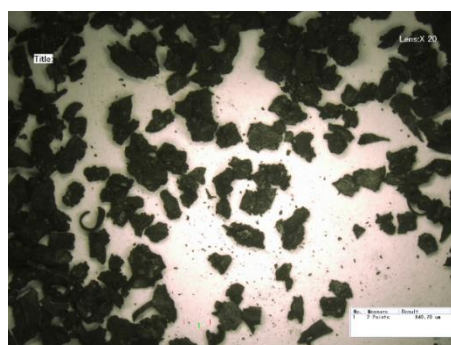
	concentratie v/h monster (mg/L)	concentratie na 10 volumes water (mg/L)
Cd²⁺	0,038	< 0,0020
Cr³⁺	0,062	0,02
Cu²⁺	0,059	< 0,010
Pb²⁺	0,05	< 0,0020
Ni²⁺	0,006	< 0,0010
Zn²⁺	0,254	< 0,025

2.1.2.2 Biochar

De gebruikte biochar is een niet geactiveerde biokool bekomen door de pyrolyse van varkensmestpellets en werd bekomen gedurende een onderzoek dat werd uitgevoerd te UHasselt. De biochar-korrels hebben een grootte van 0,5 tot 3 mm en hebben een onregelmatige vorm en oppervlak. De verschillende structuren en het oppervlak van de biochar wordt getoond in Figuur 21 en Figuur 22. Er werden geen waarden voor de bulkdichtheid en de dichtheid van de biocharkorrels meegegeven. Deze dichtheden werden zelf experimenteel bepaald. De bekomen waarde voor de bulkdichtheid bedraagt 260 kg/m³ en de partikeldichtheid bedraagt 920 kg/m³. Deze dichtheidsbepaling wordt beschreven in 2.1.3.3. Deze biochar is een niet-commercieel beschikbaar product en bevindt zich reeds nog in de experimentele fase. Ook onderzocht M. Seerden de capaciteit van deze biochar aan de hand van adsorptietesten in batch. De capaciteit bedraagt 37,65 mg/g [56].



Figuur 21: Oppervlak van een biocharkorrel.



Figuur 22: Verschil in grootte en vorm van diverse biocharkorrels.

2.1.2.3 TP207

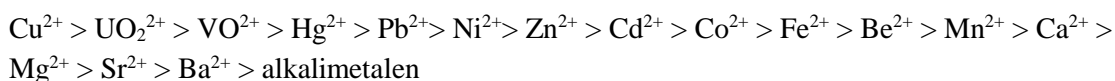
Tenslotte is TP207 een ionuitwisselingshars geleverd door Lanxess. Het ionuitwisselingshars bevat zwak zure chelaat iminodiacetaat-groepen (IDA). Het materiaal bestaat uit gladde, ronde bolletjes met een diameter van 0,5 mm. Figuur 23 toont een foto van een TP207-korrel. De

bulkdichtheid van de TP207-korrels bedraagt 1100 kg/m³ [49]. Tenslotte werd ook de capaciteit van TP207 door M. Seerden onderzocht. Deze bedraagt 71,90 mg/g [56].



Figuur 23: TP207-korrel.

Het hars bevat een welbepaalde selectiviteit voor een aantal zware metalen. Voor de volgende metalen daalt de selectiviteit van het TP207 als volgt:



Voor deze aanname wordt verondersteld dat de kationen geen complexen gaan vormen met de anionen in de oplossing [58]. De capaciteit van het TP207 wordt samengevat in Tabel 12. De tabel toont aan dat de werkingscapaciteit afhankelijk is van de type metaalion. Bovendien blijkt ook uit de figuur dat er minder toxische metaalionen uit de oplossing worden verwijderd, naarmate de zoutconcentratie in de oplossing stijgt.

Tabel 12: Werkingscapaciteit van TP207 [58].

Metal ions	Solution			
	A	B	C	D
Copper (Cu ²⁺)	55–60	40–45	35–40	25–30
Nickel (Ni ²⁺)	40–45	27–32	20–25	10–15
Zinc (Zn ²⁺)	40–45	25–30	23–28	12–17
Cadmium (Cd ²⁺)	70–75	40–45	40–45	12–17
Lead (Pb ²⁺)	130–140	120–130	105–115	85–90

Eigenschappen van de voedingsstroom:

- Voeding A: 1 g NaCl/L
- Voeding B: 1 g NaCl/L + 7,5 meq (Ca²⁺ + Mg²⁺)/L
- Voeding C: 20 g NaCl/L + 7,5 meq (Ca²⁺ + Mg²⁺)/L na NaOH precipitatie
- Voeding C: 20 g CaCl₂/L na Ca(OH)₂ precipitatie

Tenslotte valt het op dat er geen selectiviteit en capaciteit voor Cr³⁺ wordt meegegeven. De brochure meldt namelijk dat Cr³⁺ slechts goed uit de voedingsstroom wordt verwijderd bij temperaturen van 60-70 °C.

2.1.3 Preliminare testen

Enmaal de kolomopstelling is opgebouwd, worden enkele preliminare testen uitgevoerd om na te gaan onder welke omstandigheden drukopbouw gedurende de efficiëntiebepalingstesten

wordt vermeden. Drukopbouw kan drie problemen met zich meebrengen. Zo kunnen de koppelstukken en de tubing losschieten, de glazen kolom kan barsten en de kolompakking kan verschuiven als gevolg van de drukopbouw. Deze problemen willen vermeden worden, opdat er een kwalitatieve test kan worden uitgevoerd.

2.1.3.1 Maximale debietsbepaling

De drukopbouw in een kolom is afhankelijk van het aangelegde debiet. Het maximaal, aanvaardbare debiet dat kan worden aangelegd, wordt bepaald in twee stappen.

Eerst wordt bepaald tegen welke drukken de tubing en aansluitstukken bestendig zijn. Zodoende worden eerst lege kolommen gevuld met water via een downfill systeem. Deze testen duren een twintigtal minuten of ze worden afgerond als er zich problemen voordoen. Zodoende worden de lege kolommen gevoed met water en wordt er een debiet van 15,00 tot 1,00 ml/min ingesteld. Enkel vanaf debieten lager dan 5,00 ml/min blijken de aansluitstukken sterk genoeg te zijn om de drukopbouw aan te kunnen.

Daarna worden de kolommen voorzien van METEX, totdat deze een bedhoogte van 10 cm bevatten. Opnieuw worden de kolommen via downfill gevoed met water. Het debiet wordt nu gevarieerd van 5,00 tot 0,505 mL/min. Uit deze testen blijkt dat drukopbouw kan worden vermeden vanaf debieten lager dan 2,00 mL/min.

2.1.3.2 Vullen en voorspoelen van de kolom

Vooraleer de materialen getest kunnen worden, moet er een goede kolompakking gecreëerd worden. Zo'n kolompakking bevat een uniforme poriënverdeling. Grote ruimtes tussen het pakkingsmateriaal en een te hard aangedrukte pakking wenst men te vermijden. Voor alle testen en alle pakkingsmaterialen worden de gepakte kolommen op eenzelfde manier gecreëerd. Het doel is vermijden dat er preferentiële stroming ontstaat. Deze preferentiële stroming heeft een negatieve invloed op de verwijderingsefficiëntie. Er wordt in dit geval slechts contact gemaakt met een gedeelte van de kolompakking, waardoor er geen optimaal gebruik wordt gemaakt van de maximale capaciteit van de kolompakking, aangezien enkel de pakkingsdeeltjes rondom de gevormde kanalen in contact staan met het te behandelen afvalwater. Er wordt getracht elke keer eenzelfde pakkingsdichtheid per materiaalsoort te creëren. Dat wil zeggen dat er telkens eenzelfde opstapeling van de pakkingsdeeltjes wordt gevormd, waardoor telkens eenzelfde hoeveelheid vrije ruimte tussen de deze pakkingsdeeltjes ontstaat. Alvorens de kolom te vullen met pakkingsmateriaal, wordt de lege kolom onderaan voorzien van een prop hydrofiele wol met een dikte van 1 cm, om te voorkomen dat de pakking en fijn materiaal mee uitgespoeld worden. Vervolgens wordt de kolom met een vooraf afgewogen hoeveelheid pakking gevuld met behulp van een trechter. Door met een spatel tegen de kolom te tikken worden trillingen gecreëerd waardoor geen pakkingsmateriaal aan de bovenkant van de kolom aan de glazen wand blijft plakken. Het pakkingsmateriaal wordt overigens niet verder aangedrukt.

Vooraleer de kolom gevoed wordt met een bepaalde afvalwatersoort, wordt de kolompakking bevochtigd door ultra zuiver water een tiental minuten doorheen het circuit te pompen. Op deze manier worden de poriën reeds gevuld en wordt het fijne, stofachtig materiaal dat niet door de prop wol wordt weerhouden, weggespoeld.

2.1.3.3 Bepaling bedvolume, porievolume en bedporositeit

Vervolgens moet er ook rekening worden gehouden met de kolomkarakteristieken van de verschillende pakkingsmaterialen zoals de bedporositeit en het porievolume. Het porievolume is de ruimte tussen de pakking waardoor het afvalwater zich kan verplaatsen. De fractie aan het vrije volume binnen het gepakt bed is ook gekend als de bedporositeit. De bedporositeit en het porievolume kan bepaald worden door de bulkdensiteit experimenteel te bepalen. Hiervoor worden korte testen uitgevoerd, zoals hierbeneden wordt weergegeven. Indien de bulkdensiteit

en de partikeldichtheid van de pakkingsmaterialen gekend zijn, kan de bedporositeit berekend worden aan de hand van onderstaande formule:

Vergelijking 2: Bedporositeit [59].

$$\varepsilon = 1 - (\rho_b / \rho_s).$$

Hierbij is ε de bedporositeit, ρ_b de bulkdensiteit en ρ_s de partikeldichtheid.

Vergelijking 3: Poriënvolume.

$$V_p = V - V_s.$$

Hierbij is V_p het poriënvolume, V het totaal volume en V_s het volume van de pakkingskorrels.

De bulkdensiteit en partikeldensiteit worden bepaald aan de hand van de verschillende stappen afgebeeld in Figuur 24. Een maatcilinder wordt gevuld met een gekende hoeveelheid pakkingsmateriaal. Deze stap wordt weergegeven in Figuur 24 van stap A naar B. Er wordt een maatcilinder gekozen met een diameter van dezelfde grootteorde als de diameter van de gebruikte kolommen. De diameter van de maatcilinder bedraagt 17,15 mm en de inhoud 25 ml. Het bedvolume kan worden berekend als het volume van een cilinder ($\pi r^2 h$), met h de bedhoogte van de pakking, zoals weergegeven in Figuur 24B. De straal is gelijk aan de straal van de maatcilinder. Wanneer het bedvolume gekend is, kan bijgevolg ook de bulkdensiteit worden berekend aan de hand van onderstaande formule:

Vergelijking 4: Bulkdensiteit.

$$\rho_b = m/V_b.$$

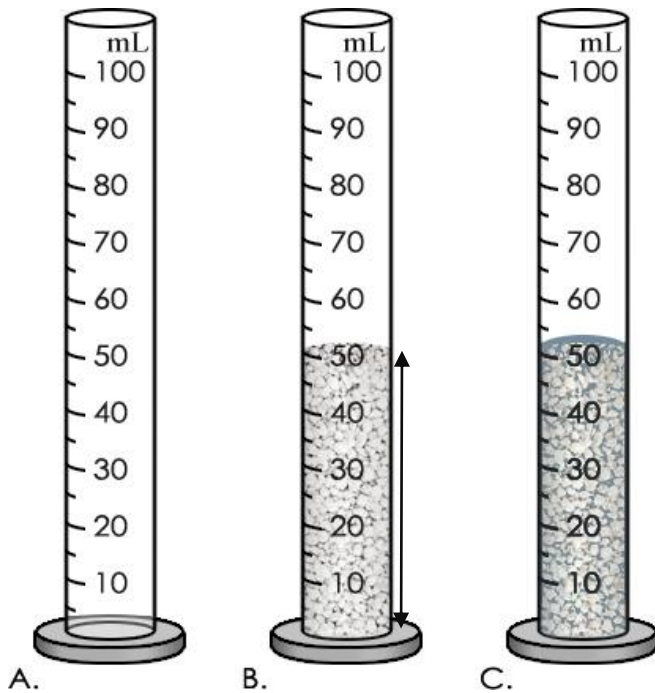
Hierbij is ρ_b de bulkdichtheid, m de massa van de pakking en V_b het bedvolume.

Om de bedporositeit te kunnen berekenen, moet echter ook de partikeldichtheid worden bepaald. Dit gebeurt door een gekende hoeveelheid vloeistof aan de maatcilinder toe te voegen, waarin het pakkingsmateriaal onoplosbaar is. Er wordt gebruik gemaakt van water. De maatcilinder wordt aangevuld, tot aan de maatstreep die de bedhoogte van de droge pakking aanduidt. Deze laatste stap wordt afgebeeld in Figuur 24C. Er wordt verondersteld dat alle lege ruimtes en poriën zich vullen met het toegevoegde water. De hoeveelheid aan water die wordt toegevoegd, komt overeen met het porievolume van de pakking. Het volume dat de toegevoegde hoeveelheid pakking inneemt, kan met de volgende formule bepaald worden:

Vergelijking 5: Partikelvolume.

$$V_s = V_b - V_w.$$

Hierbij is V_s het volume ingenomen door de pakkingskorrels, V_b het bulkvolume en V_w het volume van het toegevoegde water.



Figuur 24: Experiment om de bulk- en partikeldichtheid te bepalen.

Eenmaal V_s gekend is, kan de partikeldichtheid berekend worden aan de hand van onderstaande formule:

Vergelijking 6: Partikeldichtheid.

$$\rho_s = m/V_s.$$

Hierbij is ρ_s de partikeldichtheid, m de massa van het pakkingsmateriaal en V_s het volume ingenomen door de partikelkorrels.

De kolomparameters van de van de verschillende kolompakkingen worden in Tabel 13 weergegeven.

Tabel 13: Berekende karakteristieken van de pakking in de kolom voor de drie verschillende materialen.

materiaal	massa (g)	bedhoogte (cm)	BV (cm ³)	ρ_b (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)	ϵ	Porievolume (cm ³)
METEX	4,52 (±0,035)	4,1 (±0,1)	10,3 (±0,1)	0,48 (±0,007)	1,03 (±0,008)	0,57 (±0,003)	5,91 (±0,06)
Biochar	4,50 (±0,009)	7,0 (±0,15)	16,2 (±0,1)	0,28 (±0,005)	0,92 (±0,005)	0,70 (±0,002)	11,33 (±0,05)
TP207	4,55 (±0,046)	2,8 (±0,1)	6,55 (±0,1)	0,70 (±0,007)	1,09 (±0,009)	0,36 (±0,003)	2,37 (±0,06)

Hierbij is "BV" het bedvolume, ρ_b de bulkdensiteit, ρ_s de partikeldichtheid en ϵ de bedporositeit.

2.2 Synthetisch afvalwater testen met Zn²⁺

Vooraleer de verwijderingsefficiëntie van de verschillende pakkingsmaterialen wordt bepaald, wordt het effect van verschillende werkingsparameters zijnde de beginconcentratie, het debiet en de hoeveelheid pakking op de zuiveringsefficiëntie bepaald. Deze testen gebeuren met zinkoplossingen. De grafieken geven de zinkverwijdering in functie van de behandelde hoeveelheid water weer. Gedurende een proef wordt er ± 150 mL water behandeld. De testcondities waarbij zink het efficiëntst wordt verwijderd, worden gebruikt voor het uitvoeren

van de testen met de andere twee pakkingsmaterialen. Zodoende kan de zinkverwijderingsefficiëntie van de diverse pakkingsmaterialen worden vergeleken. Elke test wordt steeds in drievoud uitgevoerd.

2.2.1 Effect van de variatie van de werkingsparameters op de metaalverwijderingsefficiëntie

De ingestelde werkingsparameters voor het debiet en de hoeveelheid pakking zijn gebaseerd op reeds uitgevoerde onderzoeken vermeld in 1.2.4.2 en 1.2.5.2 [39] [41] [42] [53] [54] [55].

De parameters die worden gevarieerd zijn de beginconcentratie, het debiet en de bedhoogte. Tabel 14 geeft een samenvatting van deze testen en de hierbij horende instellingen van de parameters weer. De instellingen die zorgen voor de beste metaalverwijderingsefficiëntie worden zodoende geselecteerd als instellingen voor de volgende testen.

Tabel 14: Overzicht van de instellingen van de werkingsparameters voor de testen met het synthetisch afvalwater met Zn^{2+} .

Test	beginconcentratie (mg/L)	debiet (mL/min)	hoeveelheid pakkingsmateriaal (mg)
1	200	1	2,5
2	2	1	2,5
3	2	0,5	2,5
4	2	0,5	4,5

2.2.2 Vergelijking van de drie pakkingsmaterialen

De zinkverwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen worden met elkaar vergeleken door ze te testen met een zinkoplossing. De instellingen van de drie werkingsparameters, worden gekozen op basis van de resultaten uit 1.2.1.

Opdat de testresultaten op een zelfde manier met elkaar kunnen worden vergeleken, wordt het debiet omgerekend naar de behandelde hoeveelheid water door het tijdstip van de staalname met het aangelegde debiet te vermenigvuldigen. Op deze manier kan de metaalverwijdering voor alle pakkingsmaterialen worden uitgedrukt in functie van de cumulatieve behandelde hoeveelheid water. Zodoende werd gedurende een proef ± 150 mL water door een gepakte kolom behandeld.

Om de verwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen te vergelijken, wordt de totale hoeveelheid metalen die zich per gram op de kolompakking heeft afgezet met elkaar vergeleken. De totale hoeveelheid aan afgezette metalen wordt bepaald door de trapeziumregel op de bekomen doorbraakcurves toe te passen. Om de efficiëntie te berekenen wordt de hoeveelheid metalen gedeeld door het gewicht van het pakkingsmateriaal in de kolom.

Voor de experimenten werd gekozen om te werken met een 2 mg/L-zinkoplossing. Het debiet wordt ingesteld op 0,505 ml/min. De hoeveelheden METEX en TP207 die worden getest zijn 2,5 en 4,5 g. Voor biochar wordt enkel gewerkt met kolommen die worden voorzien van 2,5 g biochar. De verklaring hiervan ligt bij de lage bulkdensiteit van de biocharpakking waardoor 4,5 g het maximale kolomvolume overschrijdt. De verwijderingsefficiëntie van de verschillende pakkingshoeveelheden wordt per materiaalsoort vergeleken.

Het metaalzout dat gebruikt werd om de zinkoplossing te maken is zinknitraat hexahydraat $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (≥ 98 %, Vel nv. Leuven). Voor de bereiding van de 200-mg/L-zinkoplossing werd 0,9021 g van het zinknitraat hexahydraat opgelost in één liter ultrazuiver water. De effectieve concentratie van de oplossing werd bepaald aan de hand van het MP-AES. Deze concentratie bedraagt 189 mg/L. Door deze oplossing 100 maal te verdunnen, werd de 2-mg/L-

zinkoplossing gemaakt. De effectieve concentratie van de 2-mg/L-zinkoplossing bedraagt 1,90 mg/L. De pH van de oplossingen bedraagt $\pm 3,5$.

2.3 Synthetisch afvalwatertesten met een mix van metaalionen

Gedurende deze afvalwatertesten worden de vooraf geselecteerde instellingen van de werkingsparameters gebruikt. Zo wordt het debiet ingesteld op 0,5 mL/min. Daarnaast bedraagt de concentratie van de metaaloplossing waarmee de kolommen worden gevoed 200 mg/L. De kolommen worden voorzien van 4,5 g METEX, 2,5 g biochar of 4,5 g TP207. De verwijderingsefficiëntie van de drie pakingsmaterialen worden met elkaar vergeleken door deze te testen met een oplossing van een mix van 6 metaalionen, nl Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} en Pb^{2+} . Uit de testresultaten kan afgeleid worden wat het effect is van de aanwezigheid van meerdere metalen in het afvalwater op de zinkverwijderingsefficiëntie. Tevens zal ook duidelijk worden of het pakingsmateriaal voor alle metalen eenzelfde verwijderingsefficiëntie vertoont. De verwijderingsefficiëntie van de drie materialen wordt op dezelfde manier bepaald als de bij de testen met de zinkoplossing. Deze wordt reeds beschreven in 2.2.2.

Naast het vergelijken van de individuele pakkingen worden ook combinaties van pakkingen getest door verschillende kolommen achter elkaar te plaatsen. Er wordt nagegaan of de efficiëntie van de verwijdering hierdoor verbetert. Twee in serie geschakelde kolommen voorzien van biochar doen dienst als referentie. De bekomen metaalverwijderingsefficiëntie door de twee andere gecombineerde systemen (biochar – TP207 en METEX – TP207) worden zodoende vergeleken met de verwijderingsefficiëntie van deze referentieschakeling. In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de verschillende combinaties die getest werden. Aan de hand van de bekomen resultaten zal blijken of de metaalverwijderingsefficiëntie verbetert, indien adsorptie en ionuitwisseling wordt gecombineerd. Al deze testen worden in drievoud uitgevoerd.

Tabel 15: Overzicht van de geteste enkelvoudige en gecombineerde kolommen met de mix van metaalionen bevattende 4,5 g METEX, 2,5 g biochar of 4,5 g TP207.

Soort opstelling	kolom 1	kolom 2
enkele kolom	METEX	/
	biochar	/
	TP207	/
serieschakeling	biochar	biochar
	biochar	TP207
	METEX	TP207

De verschillende metaalzouten die gebruikt worden voor de bereiding van de metaaloplossing zijn loodnitraat [$Pb(NO_3)_2$] ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), cadmiumnitraat tetrahydraat [$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$] ($\geq 98\%$, Vel nv. Leuven), zinknitraat hexahydraat [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] ($\geq 98\%$ Vel nv. Leuven), koper(II)nitraat trihydraat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] ($\geq 98\%$, GPR rectapur, VWR), Nikkel(II)nitraat hexahydraat [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] ($\geq 98\%$, Vel nv. Leuven) en chroom(III)nitraat nonahydraat [$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] ($\geq 98\%$, Vel nv. Leuven).

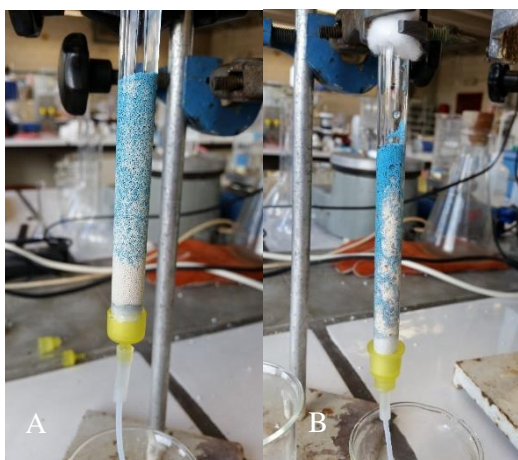
Voor de bereiding van vijf liter metaaloplossing werden onderstaande hoeveelheden afgewogen en opgelost in ultrazuiver water:

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 4,5333 g
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 1,6251 g
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 5,0373 g
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 3,8120 g
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 7,7371 g
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 2,7559 g

De effectieve concentratie in de metaalmixoplossing werden bepaald met de MP-AES. De resultaten worden in Tabel 16 weergegeven. De proeven werden in drievoud uitgevoerd. Gedurende de test met de 200-mg/L-oplossing, ontstond er in één van de drie TP207-kolommen een preferentiële stroming. Deze test werd bijgevolg opnieuw uitgevoerd. Een TP207-kolom zonder en met preferentiële stroming wordt in Figuur 25 afgebeeld.

Tabel 16: Concentratie aan metalen in het synthetisch afvalwater gemeten door de MP-AES.

element	c (mg/L)
Zn^{2+}	210,6
Cu^{2+}	221,5
Cr^{3+}	220,8
Cd^{2+}	215,7
Ni^{2+}	225,9
Pb^{2+}	217,1



Figuur 25: a) TP207-kolom zonder preferentiële stroming, b) TP207-kolom met preferentiële stroming.

2.4 Reëel afvalwatertesten

Tenslotte worden er testen uitgevoerd met reëel afvalwater afkomstig van het bedrijf Casier Recycling. Casier Recycling is gespecialiseerd in het sorteren en verwerken van ferroschroot, nonferroschroot en houtafval. Het afvalwater bevat zowel opgeloste organische stoffen als onoplosbare deeltjes en vaste deeltjes. Vooraleer de kolommen met het afvalwater worden gevoed, wordt het afvalwater eerst gefilterd (0,38 µm Whatman) opdat de vaste deeltjes verwijderd worden. De bekomen testresultaten worden vergeleken met de testresultaten van artificieel afvalwatertesten en de zinktesten. Hieruit zal blijken welk materiaal zorgt voor de grootste metaalverwijdering uit dit reëel afvalwater en of de andere aanwezige pollutanten een effect op de metaalverwijderingsefficiëntie hebben.

Het debiet wordt voor deze testen ingesteld op 0,505 mL/min. De hoeveelheden METEX en TP207 die worden getest, bedragen 4,5 gram. De hoeveelheid biochar die wordt getest, bedraagt 2,5 gram. De concentratie aan metaalionen in het afvalwater werd gemeten met het MP-AES. Het afvalwater bevat 0,635 mg/L Zn^{2+} en 0,20 mg/L Cr^{3+} . Daarnaast bevat het afvalwater nog kleine hoeveelheden Fe^{2+} en Cu^{2+} (>0,05 mg/L). Wederom wordt de verwijderingsefficiëntie op dezelfde manier bepaald. Deze efficiëntiebepaling wordt reeds beschreven in 2.2.2.

Naast het testen van elke pakkingsmateriaal apart worden ook testen uitgevoerd met kolommen in serie geschakeld om te trachten het systeem te verbeteren door verschillende kolommen achter elkaar te plaatsen. Tabel 17 geeft een overzicht van alle testen. Gelijkaardig aan het experiment met de metaalmix wordt er een serieschakeling gemaakt door een kolom gevuld met METEX en een kolom met TP207 te combineren. Ook wordt er een tweede serieschakeling gemaakt door een kolom gevuld met biochar en een kolom gevuld met TP207 te combineren.

Tabel 17: Overzicht van de enkelvoudige en gecombineerde kolommen bevattende 4,5 g METEX, 2,5 g biochar of 4,5 g TP207 voor de reëel afvalwatertesten.

Soort opstelling	kolom 1	kolom 2
enkele kolom	METEX	/
	biochar	/
	TP207	/
serieschakeling	METEX	TP207
	biochar	TP207

2.5 Staalname

De staalname gebeurt voor alle kolomexperimenten op twee manieren. Zo wordt op bepaalde tijdstippen het kolomeffluent opgevangen gedurende de testen met de zinkoplossing en met het reëel afvalwater. Zodoende wordt op welbepaalde tijdstippen 5 mL effluent opgevangen. De minimale hoeveelheid staal die de analysemethode vereist is 5 mL. De doorbraakcurves worden zodoende geschetst aan de hand van deze ogenblikkelijke staalopnames. De totaal opgenomen hoeveelheid metalen wordt vervolgens berekend door de trapeziumregel toe te passen.

Gedurende de testen met de mix aan metaalionen wordt al het effluent opgevangen. Opnieuw wordt er op bepaalde tijdstippen 5 mL effluent opgevangen. Wederom kan zo de doorbraakcurve worden geschetst. Daarnaast wordt nu ook al het overige effluent opgevangen in aparte flessen. Op die manier kan de totale geadsorbeerde hoeveelheid metaalionen door de kolompakking worden bepaald.

Aan alle stalen wordt 2 % vol. salpeterzuur (HNO₃ 69 % Analar Normapur VWR Chemicals) toegevoegd. Zodoende wordt voorkomen dat de opgeloste metalen terug neerslaan en bijgevolg vaste deeltjes in de plasmatoorts van het MP-AES terecht komen. Een proef duurt gemiddeld 300 minuten.

2.6 Analysemethode

De stalen worden geanalyseerd met behulp van een microgolflasma atomaire emissie spectrometer (MP-AES 4100, Agilent Technologie). Het principe is gebaseerd op het creëren van aangeslagen atomen bij zeer hoge temperaturen van 2000 tot 9000 K aan de hand van een plasma. Het plasmaopwekkingssysteem van de MP-AES is een industriële magnetron. Door gebruik te maken van een magnetisch veld voor het koppelen van microgolff energie in het plasma, produceert het MP-AES een robuust plasma.

Gedurende emissiespectrometrie komen alle elementen gelijktijdig in het plasma. Wanneer de elektronen van de aangeslagen atomen terugkeren naar de grondtoestand wordt een elektromagnetische straling met een karakteristieke golflengtes en intensiteit uitgezonden. Deze straling wordt via verschillende spiegels naar de charged coupled detector (CCD) gestuurd en er vervolgens waargenomen. De intensiteit van de uitgezonde straling is een maat voor de concentratie. Het uitgezonde spectrum door de atomen is karakteristiek voor ieder element. De emissiestraling en de achtergrondstraling wordt gelijktijdig gemeten. Op deze manier wordt een goede precisie en lage detectielimieten bekomen [60].

Opdat een kwantitatieve meting kan worden uitgevoerd, wordt er gewerkt met een ijklijn. De gebruikte ijklijn bestaat uit de volgende concentraties aan de te analyseren elementen: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00; 20,00 en 50,00 mg/L. De gebruikte producten zijn lood-, cadmium-, chroom-, koper-, nikkel- en zinkstandaarden (VWR Chemicals). De verschillende concentraties worden bekomen door een stockoplossing van 1000 mg/L te verdunnen. Net zoals bij de stalen van het effluent wordt aan elke oplossing van de standaardreeks 2 % vol. salpeterzuur (69 % Analar Normapur VWR Chemicals) toegevoegd.

De software van het toestel filtert de achtergrond weg via een blanc subtraction. De software bij het toestel voert zelf alle berekeningen uit en plot de ijklijn. Zoals reeds vermeld is er een minimum hoeveelheid van 5 ml staal nodig.

Voor het uitvoeren van een kwalitatieve meting, gebruikt het toestel een multi-componentenanalyse. In de databank van het toestel zijn de verschillende golflengtes waarbij verschillende elementen straling uitzenden gekend. Door deze golflengtes te selecteren zal het toestel enkel een sequentiële meting uitvoeren bij de geselecteerde golflengtes [47].

De detectielimieten van het gebruikte toestel werden experimenteel bepaald door een medewerker van Lab₄U gedurende een ander onderzoek en worden weergegeven in Tabel 18.

Tabel 18: Detectielimieten van de MP-AES.

	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
golflengte (nm)	368,346	228,802	481,053	327,395	352,454	368,346
detectielimiet(mg/L)	0,08	0,03	0,05	0,03	0,07	0,04

Tabel 4 geeft de normen voor het lozen van metaalhoudend afvalwater volgens het VLAREM II weer. Aan de hand van de detectielimieten weergegeven in Tabel 18, blijkt dat er enkel kan worden gecontroleerd of er voldoende chroom en zink wordt verwijderd, zodat de norm wordt behaald.

2.7 Economische analyse

Tenslotte wordt een beperkte economische analyse uitgevoerd. Hiervoor wordt per pakkingsmateriaal berekend hoeveel metalen er per euro verwijderd kunnen worden. Deze analyse wordt gemaakt op basis van de bekomen resultaten van de synthetisch afvalwater testen met de mix aan ionen. De bekomen metaalverwijderingsefficiëntie toont aan hoeveel metalen er per gram pakkingsmateriaal kunnen worden verwijderd. Aan de hand van de kostprijs van de pakkingsmaterialen, kan de hoeveelheid metalen die per euro worden verwijderd, berekend worden.

De commerciële verkoopprijs van METEX bedraagt 3,40 €/kg. Daarnaast is ook het ionuitwisselingshars commercieel beschikbaar. De aankoopprijs van dit hars bedraagt 7,27 €/kg. In tegenstelling tot de twee voorgaande pakkingsmaterialen is de biochar nog niet commercieel beschikbaar. De productieprijs van de biochar is echter wel bekend. Deze bedraagt 0,41 €/kg. Voor het uitvoeren van de economische analyse wordt er gerekend met een hypothetische verkoopprijs van de biochar. Deze verkoopprijs wordt gelijk gesteld aan 300 % van de productieprijs. De hypothetische verkoopprijs van de biochar is bijgevolg gelijk aan 1,23 €/kg.

3 Resultaten en discussie

3.1 Effect van de variatie van de werkingsparameters op de metaalverwijderingsefficiëntie

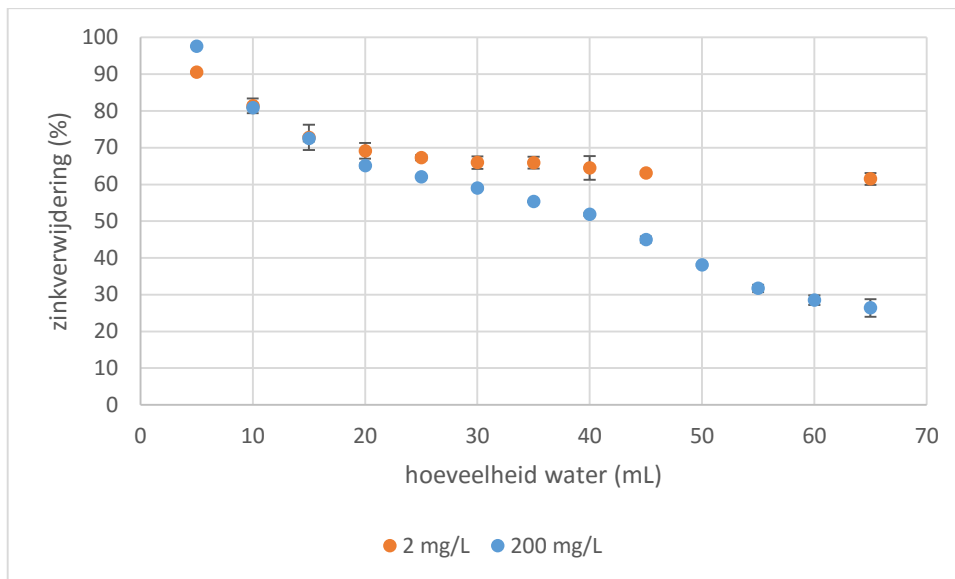
Hieronder worden de resultaten gegeven van de testen op de variatie van de instellingen van de werkingsparameters. Voor deze testen wordt enkel gewerkt met METEX als pakkingsmateriaal en een oplossing die enkel zinkionen bevat. Gedurende de eerste test wordt de beginconcentratie gevarieerd van 2 naar 200 mg/L. Vervolgens wordt tijdens de tweede test het debiet gevarieerd ingesteld op 0,5 en 1 mL/min. Tenslotte wordt tijdens de laatste test de hoeveelheid pakkingsmateriaal gevarieerd. Zo worden de kolommen voorzien van 2,5 en 4,5 g METEX.

De testcondities die de grootste zinkverwijderingsefficiëntie vertonen, worden daaropvolgend ook toegepast voor de screening van de pakkingsmaterialen in alle volgende testen. De resultaten worden in grafieken weergegeven. Deze grafieken tonen de procentuele zinkverwijdering in functie van de behandelde hoeveelheid water. Daarnaast wordt de verwijderingsefficiëntie van de kolom berekend aan de hand van de trapeziumregel.

3.1.1 Beginconcentratie

De eerste werkingsparameter die wordt onderzocht, is de beginconcentratie van de metaaloplossing waarmee de kolom gevoed wordt. De kolommen worden zodoende gevoed met een 2-mg/L-zinkoplossing en een 200-mg/L-zinkoplossing. De kolommen worden voorzien van 2,5 g METEX en er wordt een constant debiet van 1 ml/min aangelegd. De resultaten worden in Figuur 26 afgebeeld.

Uit de grafiek blijkt dat de verwijdering snel daalt bij een hoge beginconcentratie. Door de onmiddellijke afname van de zinkverwijdering worden er geen doorbraakcurves bepaald. Zodoende kan de maximale adsorptiecapaciteit niet worden bepaald. De zinkverwijdering uit de 200-mg/L-zinkoplossing daalt namelijk vanaf het begin van de proef, terwijl de zinkverwijdering uit een 2-mg/L-zinkoplossing na 20 ml stagneert bij 60 %. Doordat de vrije adsorptieplaatsen van de kolompakking sneller worden bezet, omdat er veel meer metalen uit de 200-mg/L-zinkoplossing kunnen worden verwijderd, zal bijgevolg ook de zinkverwijdering sneller afnemen. De kolom zal dus sneller verzadigd zijn. Er wordt voldoende zink verwijderd uit de eerste 10 mL van de 2-mg/L-zinkoplossing die wordt behandeld, zodat de drempelwaarde van 0,20 mg/L wordt behaald. De effluentconcentratie van de behandelde 200-mg/L-zinkoplossing is altijd hoger dan de toelaatbare 0,20 mg/L. Niettemin worden er wel meer zinkionen uit de 200-mg/L-zinkoplossing dan uit de 2-mg/L-zinkoplossing verwijderd. Er wordt 65 mL van de 200-mg/L-zinkoplossing en de 2-mg/L-oplossing behandeld. Zo wordt in totaal 6,93 mg zink uit de 200-mg/L-zinkoplossing verwijderd, terwijl slechts 0,79 mg zink uit de 2-mg/L-zinkoplossing wordt verwijderd. Dit komt overeen met een verwijdering van 53,3 % en 65,4 % zink uit de behandelde hoeveelheid van de zinkoplossingen. Deze resultaten komen overeen met respectievelijk 2,78 mg/g en 0,0316 mg/g. De maximale adsorptiecapaciteit van de pakking kan echter niet worden bepaald aangezien de proef werd stopgezet voordat 100 % verzadiging optreedt.



Figuur 26: Zinkverwijdering uit een 2- en 200-mg/L-zinkoplossing door 2,5 gram METEX bij een aangelegd debiet van 1,00 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 waarden. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

Het effect van de beginconcentratie op de verwijderingsefficiëntie van de pakking is reeds onderzocht door Medvidović et al. Zo kunnen er 360 bedvolumes van de loodoplossing worden behandeld in plaats van 147, indien de beginconcentratie wordt verlaagd van 520,5 tot 212,5 mg/L. Dit komt overeen met een toename van de te behandelen hoeveelheid afvalwater met een factor 2,44 indien de concentratie wordt verlaagd met een factor 2,44. Hieruit kan besloten worden de variatie van de beginconcentratie enkel een effect heeft op de tijd totdat de pakking 100 % verzadigd is. De reden hiervoor ligt bij het feit dat de capaciteit van de kolom hetzelfde blijft. Het zal echter langer duren vooraleer alle adsorptieplaatsen bezet zijn, indien de kolom wordt gevoed met een lager geconcentreerde oplossing, waardoor er ook meer afvalwater kan worden behandeld [41].

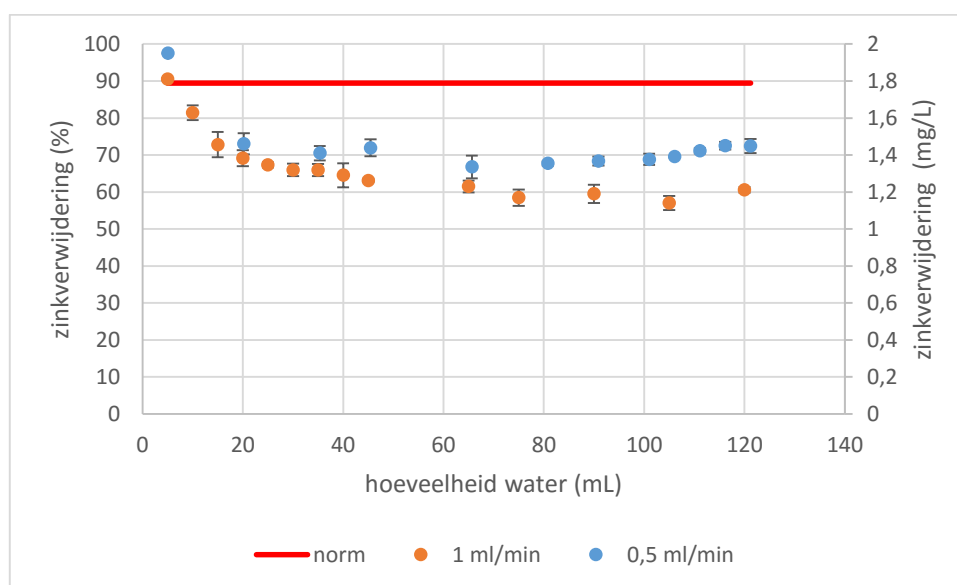
In tegenstelling tot de instellingen van Medvidović et al. bedraagt het concentratieverschil nu echter een factor 100. Er zal bijgevolg ook 100 keer meer van de 2-mg/L-zinkoplossing dan van de 200-mg/L-zinkoplossing behandeld kunnen worden.

Het effect van een variërend debiet en een variërende bedhoogte wordt verder onderzocht met de 2-mg/L-zinkoplossing.

3.1.2 Debiet

Vervolgens wordt het effect van een variërend debiet op de zinkverwijdering onderzocht door het debiet in te stellen op 0,5 mL/min en 1 mL/min. De kolommen worden allen voorzien van een pakkingshoeveelheid van 2,5 gram METEX en worden gevoed met een 2-mg/L-zinkoplossing. De resultaten van de testen worden in Figuur 27 afgebeeld. De norm voor het lozen van zinkhoudend afvalwater wordt aangeduid met de rode lijn. Uit de grafiek blijkt dat minder zinkionen worden verwijderd, indien er aan een hoger debiet wordt gewerkt. Opnieuw daalt de zinkverwijdering in het begin van de proef en stagneert deze vervolgens. Er wordt slechts voldoende zink uit de eerste 5 mL van de behandelde zinkoplossing verwijderd zodat de norm wordt behaald. Zo wordt er aanhoudend 70% zink verwijderd aan 0,5 mL/min, terwijl er aanhoudend 60% wordt verwijderd aan 1 mL/min. In beide gevallen werd in totaal 120 mL van de 2-mg/L-zinkoplossing door de kolom gestuurd. Zodoende wordt er in totaal 0,174 mg zink verwijderd aan 0,5 mL/min en 0,157 mg aan 1 mL/min. Dit komt overeen met respectievelijk 0,0697 mg/g en 0,0628 mg/g. De metaalverwijderingsefficiëntie neemt gevolgvijk toe met 9,10 % indien wordt gewerkt aan een lager debiet. Een lager debiet gaat namelijk gepaard met een

grotere contacttijd van het afvalwater met de kolompakking. De kans dat een Zn^{2+} -ion wordt geadsorbeerd is bijgevolg groter. De ionen kunnen dieper binnen de poriën van het adsorbens dringen en er kunnen zodoende ook meerdere vrije adsorptieplaatsen worden benut. Deze conclusie komt overeen met de andere onderzoeken reeds vermeld in 1.2.4.2.2. Zo bemerkten ook Atar et al. een verhoging van cadmiumverwijdering met 38 % en een verhoging van de zinkverwijdering met 27 %, indien het debiet werd verlaagd van 1 naar 0,5 mL/min. Gedurende deze test verhoogt de capaciteit met 28 %. De door hen gebruikte oplossing bevatte echter 150 mg/L Cd^{2+} en 100 mg/L Zn^{2+} [39]. De efficiëntietoename gedurende dit onderzoek is beperkter ten opzichte van de bekomen toename door Atar et al. Dit kan te wijten zijn aan kortere duur van deze test. De test werd afgerond vooraleer de pakking volledig verzadigd was. Er worden 14,5 bedvolumes behandeld aan 0,5 en 12 mL/min, terwijl er door Atar et al. 250 bedvolumes afvalwater werden behandeld aan 1 mL/min en 302 aan 0,5 mL/min. Ook anderen constateerden een verhoging van de capaciteit indien het debiet werd verlaagd (Tabel 6) [39] [41] [43]. Uit de Tabel 6 kan ook worden afgeleid dat Atar et al. en Medvidović et al. constateerden dat de metaalverwijderingsefficiëntie toeneemt indien er wordt gewerkt aan een lager debiet.



Figuur 27: Zinkverwijdering uit een 2-mg/L-zinkoplossing door 2,5 gram METEX aan 0,5 en 1 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

3.1.3 Bedhoogte

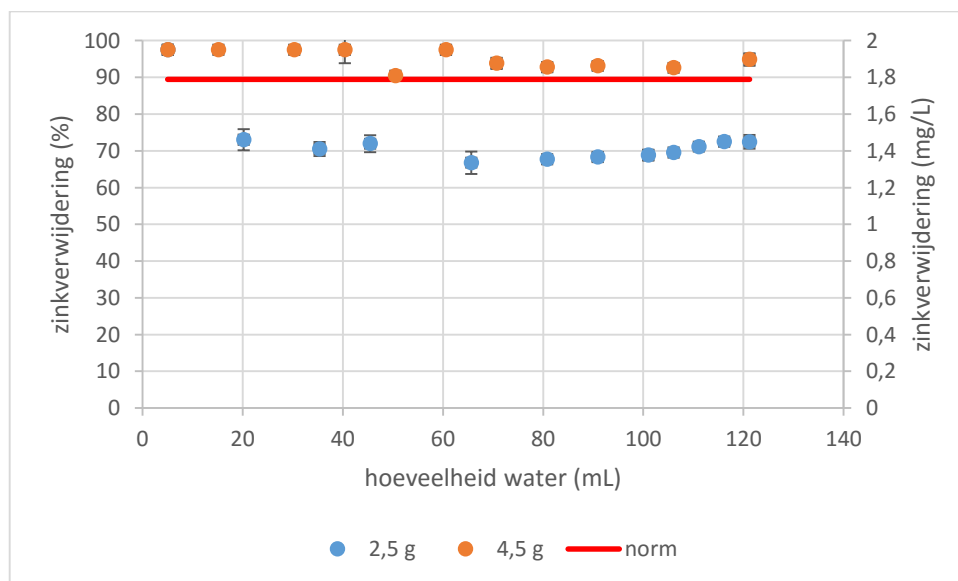
Tenslotte wordt het effect van de hoeveelheid pakking op de zinkverwijdering bestudeerd door doorstroomkolommen te vullen met 2,5 ($\pm 8,25 \text{ cm}^3$) of 4,5 ($\pm 14,5 \text{ cm}^3$) gram METEX. De kolommen hebben een bedhoogte van respectievelijk 10,8 en 18,5 cm. De verschillende kolommen worden gevoed met de 2-mg/L-zinkoplossing aan 0,5 ml/min. De testresultaten worden in Figuur 28 weergegeven. De norm wordt aangeduid met de rode lijn.

Restconcentraties die niet door de MP-AES worden gemeten worden weergegeven als 97,5 % verwijdering, aangezien de detectielimiet van zink gelijk is aan 0,05 mg/L.

Uit de grafiek wordt duidelijk dat een grotere hoeveelheid pakking zorgt voor een betere zinkverwijdering. Er wordt 120 mL van de 2-mg/L-zinkoplossing doorheen een kolom gestuurd. Zo zorgt de bedhoogte van 18,5 cm gedurende de hele proef voor een voldoende grote zinkverwijdering zodat de norm van 0,20 mg/L wordt behaald. De zinkverwijdering door een bedhoogte van 18,5 cm ligt aanhoudend boven de 90 %, terwijl bij een bedhoogte van 10,8 cm de zinkverwijdering aanvankelijk afneemt, waarna deze gedurende het verdere verloop van de

proef benaderend 70 % blijft. In totaal wordt 0,174 mg zink door de bedhoogte van 10,8 cm verwijderd, terwijl 0,202 mg zink door de bedhoogte van 18,5 cm wordt verwijderd. Dit komt overeen met respectievelijk 0,0697 mg/g en 0,0449 mg/g. Hieruit blijkt dat de efficiëntie daalt met 35,6 %, al zorgt een grotere bedhoogte wel voor een grotere zinkverwijdering. Een vergroting van de bedhoogte zorgt bijgevolg voor een grotere zinkverwijdering aangezien er meer vrije adsorptieplaatsen aanwezig zijn en de contactoppervlakte vergroot. Zodoende stijgt ook de contacttijd van de oplossing met de pakking. Een toename van de bedhoogte veroorzaakt in dit geval ook een efficiëntiedaling, want er worden namelijk minder metalen per hoeveelheid pakkingsmateriaal verwijderd door de grotere hoeveelheid kolompakking.

Ook andere onderzoeken komen tot de conclusie dat een vergroting van de bedhoogte gepaard gaat met een grotere metaalverwijdering. Deze onderzoeken zijn reeds vermeld in 1.2.4.2.3. Daarnaast wordt zowel een toename als een daling van de metaaladsorptiecapaciteit waargenomen, indien de bedhoogte wordt vergroot. Gedurende dit onderzoek wordt er echter een daling van de verwijderingsefficiëntie waargenomen. Dit kan wederom te wijten zijn aan de kortere duur van de test. De proef wordt gestopt vooraleer de pakking volledig verzadigd is. Daarnaast wordt er door beide pakkingshoeveelheden eenzelfde volume afvalwater behandeld, terwijl de grotere pakkingshoeveelheid in staat is om een groter volume te behandelen en zodoende meer metalen te verwijderen. Bijgevolg zal de verwijderde hoeveelheid metalen per gram pakkingsmateriaal ook toenemen en bestaat de mogelijkheid dat de efficiëntie wel toeneemt. Alsook kan een efficiëntiestijging of –daling te wijten zijn aan het percentage van de maximale capaciteit die wordt benut. Zo zal de efficiëntie dalen indien de pakkingshoeveelheid wordt verdubbeld, terwijl er slechts een fractie van de maximale capaciteit wordt benut. Zo wordt er 120 mL zinkoplossing behandeld. Gong et al. namen een toename van de loodverwijdering met 144 % weer, indien de bedhoogte werd vergroot van 10 tot 15 cm [43]. De capaciteit nam vervolgens toe met 60,3 %. Gedurende hun onderzoek werd er 400 tot 960 mL van een loodoplossing behandeld. Ook uit het onderzoek van Mondal blijkt dat de metaalverwijdering toeneemt indien de bedhoogte wordt vergroot. Daarnaast vond een toename van de capaciteit met 34,3 % plaats indien de bedhoogte werd vergroot van 30 naar 40 cm. Wanneer een kolom echter werd voorzien van een bedhoogte van 50 cm, werd er een capaciteitsdaling van 9,9 % waargenomen [44].

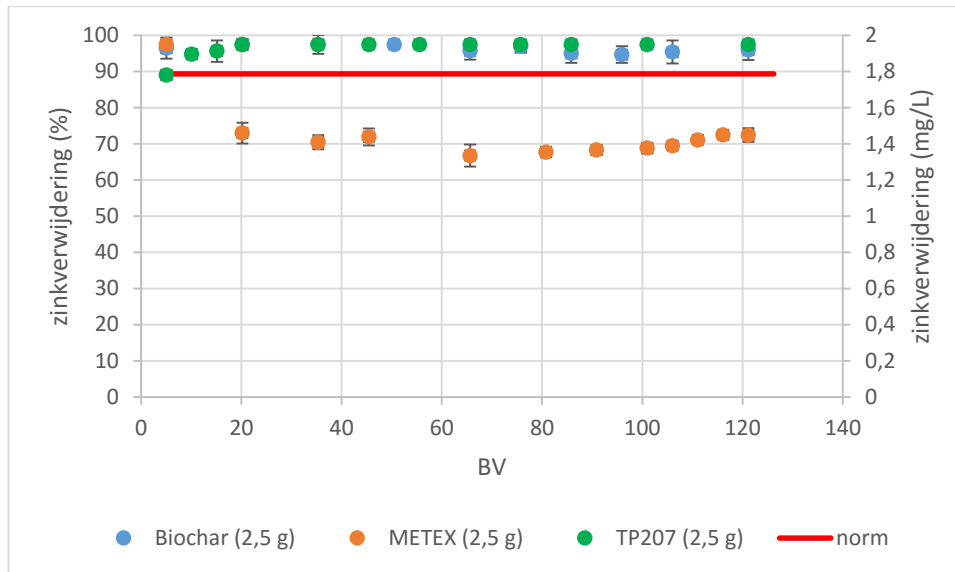


Figuur 28: Zinkverwijdering uit een 2-mg/L-zinkoplossing door 2,5 en 4,5 g METEX aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

3.2 Vergelijking van zinkverwijdering door diverse pakkingsmaterialen

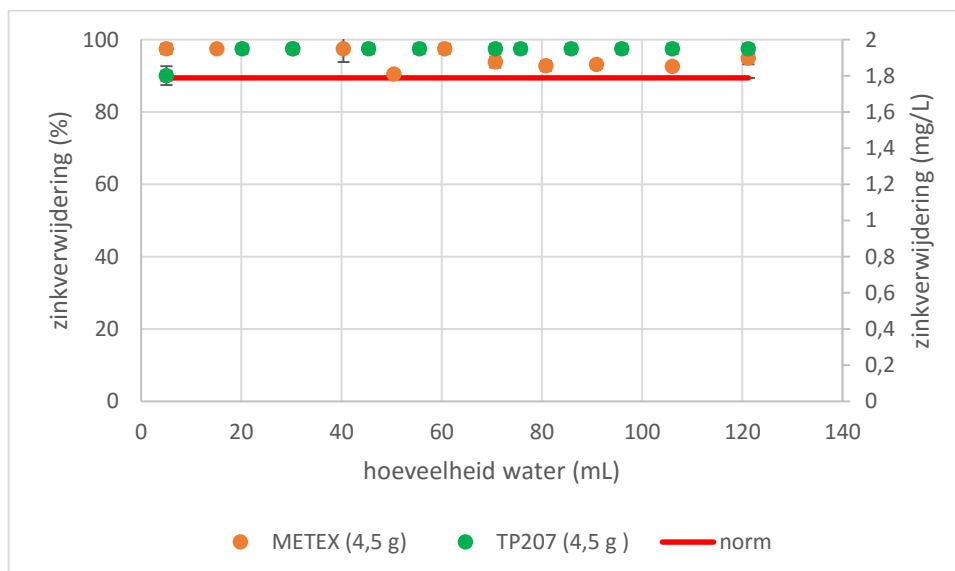
In 3.1 werd het effect van de variatie van de werkingsparameters onderzocht op enkel METEX als pakkingsmateriaal. Daaropvolgend wordt nu de zinkverwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen METEX, biochar en TP207 bepaald en met elkaar vergeleken. Zodoende kan nagegaan worden of biochar een goede zinkverwijderingsefficiëntie vertoont in vergelijking met de twee commerciële producten. De testen worden uitgevoerd met een 2-mg/L-zinkoplossing aan een constant debiet van 0,5 mL/min. Desondanks dat de voorgaande zinktesten aantonen dat 4,5 gram METEX zorgt voor een betere zinkverwijdering dan 2,5 gram METEX, worden de kolommen in eerste instantie voorzien van 2,5 gram pakkingsmateriaal. De reden hiervoor ligt bij de lage bulkdichtheid van de biochar. De gebruikte kolommen zijn te klein om te vullen met 4,5 gram biochar. Daarna wordt ook de zinkverwijderingsefficiëntie door 4,5 gram METEX en TP207 onderzocht en vergeleken. De totale verwijderde hoeveelheden zink gedurende de verschillende proeven worden in Tabel 19 samengevat. Tijdens iedere proef wordt er 120 mL van de 2-mg/L zinkoplossing behandeld. Deze 120 mL bevat 0,24 mg zink.

Figuur 29 geeft de zinkverwijdering door 2,5 gram METEX, biochar en TP207 weer. Zoals reeds vermeld, daalt de zinkverwijdering door METEX in het begin van de proef, waarna deze gedurende het verdere verloop van de proef benaderend 70 % blijft. In totaal wordt 0,157 mg zink door METEX verwijderd uit 120 mL van de 2-mg/L-zinkoplossing die doorheen de kolom stroomt. Dit komt overeen met respectievelijk 0,0697 mg/g. Biochar zorgt vervolgens voor een betere zinkverwijdering. De grafiek toont aan dat de waarden voor de zinkverwijdering door biochar schommelen tussen 90 en 97,5 % verwijdering. Zodoende wordt er 0,211 mg zink door de biocharpakking verwijderd. Dit komt overeen met 0,0844 mg/g. Tenslotte blijkt uit Tabel 19 en Figuur 29 dat het ionuitwisselingshars TP207 voor de meeste zinkverwijdering zorgt. Er wordt 0,2224 mg door het ionuitwisselingshars verwijderd. Dit komt overeen met 0,0889 mg/g. De zinkverwijdering door TP207 neemt nog aanvankelijk toe totdat een zinkverwijdering van 97,5 % wordt bekomen. Het is echter wel mogelijk dat er nog zink in het kolomeffluent aanwezig is, maar dat het niet meer door de MP-AES wordt waargenomen. Het detectielimiet van zink bedraagt 0,05 mg/L. Deze restconcentraties worden bijgevolg door 97,5 % weergegeven. De totaal verwijderde hoeveelheden is in Tabel 19 weergegeven. Uit deze resultaten kan geconcludeerd worden dat de niet commerciële biochar een goede zinkverwijderingsefficiëntie vertoont in vergelijking met de commerciële producten. De biochar zorgt zelfs voor 17,5 % meer zinkverwijdering dan het granulaat METEX. Het ionuitwisselingshars vertoont echter de grootste zinkverwijderingsefficiëntie. Zo verwijderd het hars 5,2 % meer zink dan biochar.



Figuur 29: Zinkverwijdering uit een 2mg/L-zinkoplossing door 2,5 g METEX, biochar en TP207 aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

Zoals reeds blijkt uit 3.1.3 verwijderd een grotere pakkingshoeveelheid meer zinkionen. Bijgevolg wordt er vervolgens een tweede test uitgevoerd, waarvan de kolommen worden voorzien van 4,5 gram METEX en TP207. De resultaten van deze testen worden in Figuur 30 weergegeven. In beide gevallen wordt er meer dan 90% zink verwijderd zodat de norm, aangeduid met de rode lijn, wordt behaald. Opnieuw zorgt het TP207-hars voor de grootste zinkverwijdering. Er wordt 0,229 mg door het hars verwijderd, terwijl er 0,202 mg zink door METEX wordt verwijderd. Ook nu stijgt de zinkverwijdering door TP207 nog gedurende het begin van de proef tot er opnieuw 97,5 % verwijdering optreedt. Wederom is het mogelijk dat het effluent restconcentraties bevat lager dan 0,05 mg/L, die door het MP-AES niet worden gedetecteerd.



Figuur 30: Zinkverwijdering uit een 2mg/L-zinkoplossing door 5 g METEX en TP207 aan 0,5 ml/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 waarden. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

Een belangrijk aspect is dat 2,5 gram biochar zorgt voor een gelijkaardige zinkverwijdering als 4,5 gram METEX. Dit is een gevolg van de lage bulkdensiteit van de biochar. Zo nemen 2,5

gram biochar en 4,5 gram METEX nagenoeg eenzelfde volume in. Zodoende bevatten beide soorten kolommen een gelijkende bedhoogte, waardoor de zinkoplossing ook een zelfde contacttijd met de twee pakkingen heeft. Enkel 2,5 gram METEX zorgt voor een zinkverwijdering beneden de 90 %. METEX zorgt voor een minder goede zinkverwijdering ten opzichte van waarden meegegeven door de leverancier. Tabel 11 toont aan dat er effluentconcentraties kunnen worden behaald lager dan 0,025 mg/L nadat er 10 bedvolumes worden behandeld [57]. Gedurende deze proef bedraagt de effluentconcentratie echter 0,16 mg/L, nadat er 10 bedvolumes (± 82 mL) wordt behandeld. Dit kan te wijten zijn aan het feit dat de contacttijd van de oplossing met de pakking kleiner is dan de aangeraden contacttijd. De contacttijd van een kolom voorzien van 2,5 gram METEX is ± 4 minuten, terwijl een contacttijd van 20 – 30 minuten wordt aangeraden.

Tabel 19: Verwijderingsefficiëntie uit een 2-mg/L-zinkoplossing door diverse hoeveelheden METEX, biochar en TP207 aan 0,5 mL/min.

m (g)	METEX			biochar			TP207		
	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g
2,5	0,17	0,069	1,1E-3	0,21	0,084	1,3E-3	0,22	0,089	1,4E-3
4,5	0,20	0,045	6,9E-4	--	--	--	0,23	0,051	7,81E-4

3.3 Synthetisch afvalwatertesten met een mix van metaalionen

Naast de zinkverwijderingsefficiëntie wordt ook de verwijderingsefficiënties voor andere metaalionen van de drie pakkingsmaterialen onderzocht. Het aangelegde debiet gedurende de volgende testen wordt ingesteld op 0,5 mL/min. Daarnaast worden de kolommen voorzien van 4,5 gram TP207 of METEX of 2,5 gram biochar. De testen worden uitgevoerd met een 200-mg/L-metaaloplossing. De exacte concentratie van elk element wordt reeds in Tabel 16 weergegeven. Tabel 20 geeft een samenvatting van de detectielimieten en de norm van alle metalen in de 200-mg/L-metaaloplossing weer. Uit de tabel blijkt dat enkel de detectielimieten van zink, koper en chroom voldoende laag zijn, zodat er kan worden bepaald of de norm kan worden behaald. De norm van cadmium, nikkel en lood liggen beneden het detectielimiet. Bijgevolg kan niet worden achterhaald of de metaalverwijdering voldoende groot is, zodat de norm wordt gehaald.

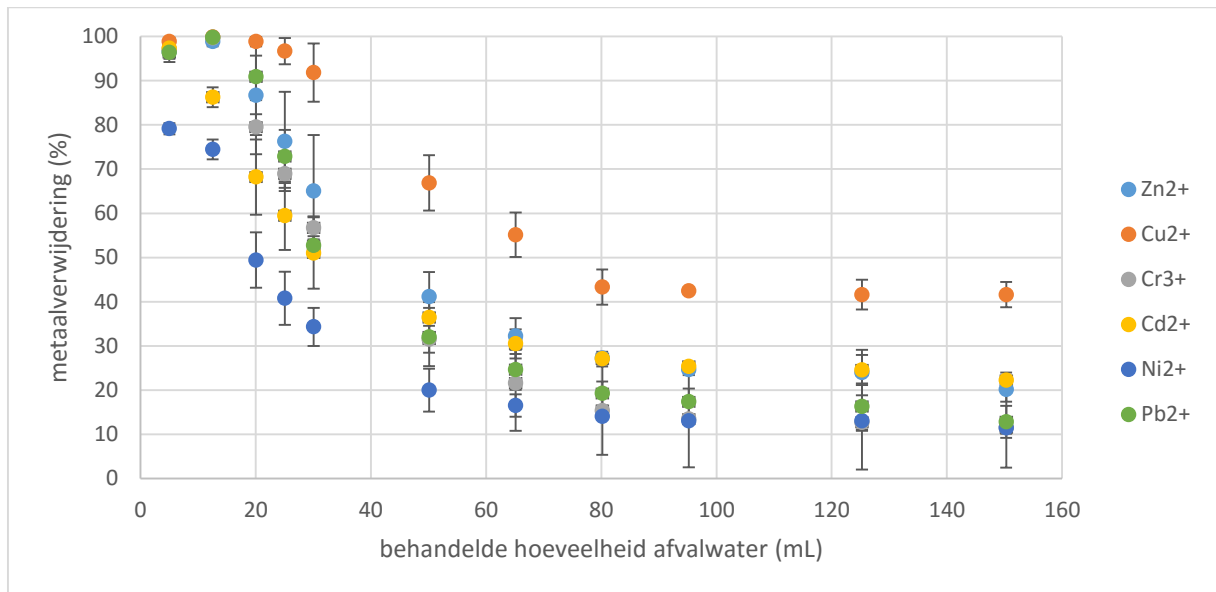
Tabel 20: Samenvatting van de detectielimieten en de norm van de diverse metalen in de 200-mg/L-metaaloplossing.

	Zn	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb
golflengte (nm)	481,053	327,395	368,346	228,802	352,454	368,346
detectielimiet(mg/L)	0,05	0,03	0,04	0,03	0,07	0,08
norm (mg/L)	0,2	0,05	0,05	0,0008	0,03	0,05

3.3.1 METEX

De metaalverwijderingsresultaten door METEX worden in Figuur 31 weergegeven. Uit de figuur blijkt dat metaalverwijdering van elk metaal eenzelfde trend vertoont. Aan het begin van de proef worden alle metalen minstens 80 % verwijderd, waarna deze vervolgens dalen. Na 80 mL van de metaalmix te hebben behandeld stagneert de metaalverwijdering. De koperverwijdering door METEX is het grootst. Zo wordt er 67 % van alle koperionen uit de metaalmix verwijderd. De zinkverwijdering vertoont dezelfde trend als de koperverwijdering, maar er wordt een kleinere hoeveelheid zinkionen verwijderd. Zo wordt 44 % van alle zinkionen uit de koperoplossing verwijderd. De trend is gelijkaardig aan de testen met de 2-mg/l-zinkoplossing waar ook de zinkverwijdering door 2,5 gram METEX initieel daalde, waarna

deze stagneerde bij 70 %. Terwijl de test met 4,5 gram METEX geen daling vertoonde in het begin van de proef een continue verwijdering van meer dan 90% werd behaald. Nikkel wordt het minst goed verwijderd. De totale metaalverwijdering door METEX wordt in Tabel 21 samengevat.

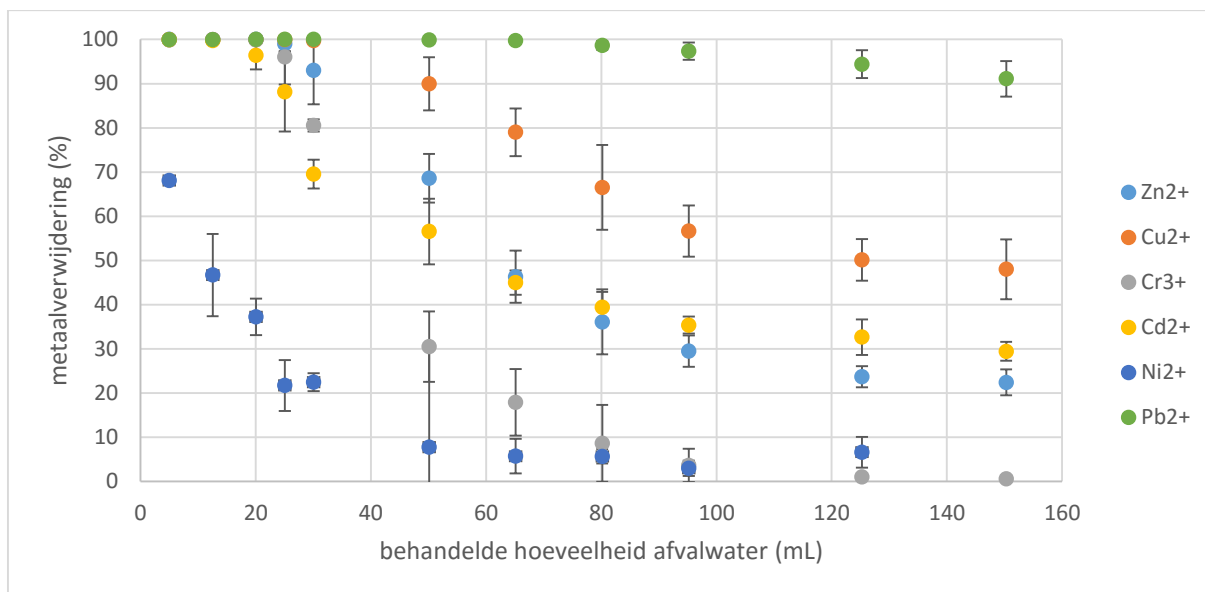


Figuur 31: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door 4,5 gram METEX aan 0,5 ml/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

3.3.2 Biochar

Tenslotte wordt de metaalverwijdering door biochar bepaald. De resultaten van deze test worden in Figuur 32 weergegeven. Er is duidelijk zichtbaar dat lood het best wordt verwijderd. Zo wordt er 94 % van alle loodionen verwijderd, uit de 150 mL metaaloplossing die werd behandeld. Daarnaast wordt 48 % van alle zinkionen verwijderd. De andere metalen vertonen een gelijkaardige, dalende trend. De totale metaalverwijdering door de biochar wordt in Tabel 21 samengevat.

Er treedt bijgevolg competitie op gedurende de metaaladsorptie door biochar. Het verschil in voorkeur tussen de metalen die geadsorbeerd worden, is mogelijk te wijten aan drie factoren. Naarmate de opgeloste metalen een betere mobiliteit vertonen, zullen ze beter geadsorbeerd worden. Des te groter de ionstraal en het gewicht van een metaal zijn, vertonen ze een betere mobiliteit. Daarnaast is de mobiliteit van een metaal groter, naarmate het een sterker Lewiszuur is. Dit verklaart waarom lood beter geadsorbeerd wordt dan chroom en nikkel. Lood is namelijk groter, zwaarder en een sterker Lewiszuur. Naast adsorptie wordt er verondersteld dat de metaalverwijdering door biochar ook optreedt door ionuitwisseling. Zo worden de metaalionen uitgewisseld tegen tegenionen afkomstig van de functionele groepen die aanwezig zijn aan het oppervlak van de biochar. De biochar vertoont vervolgens ook een welbepaalde selectiviteit voor de aanwezige metaalionen in het afvalwater [61].



Figuur 32: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door biochar aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

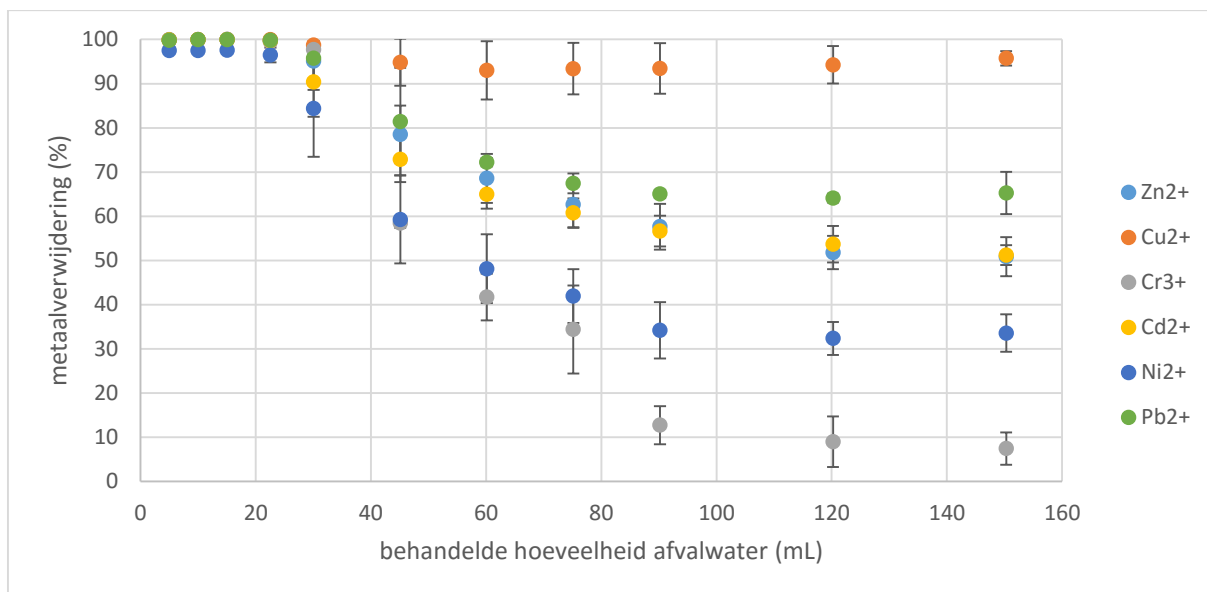
3.3.3 TP207

Volgend op de bepaling van de metaalverwijderingsefficiëntie van METEX, wordt ook de metaalverwijderingsefficiëntie van TP207 onderzocht. De resultaten TP207 worden in Figuur 33 weergegeven.

De grafiek toont aan dat tot 30 mL, de verwijdering van alle metalen boven de 95% ligt.

Vervolgens nemen de metaalverwijderingspercentages af. Koper wordt het best verwijderd. Dit stemt overeen met de selectiviteit van het hars dat door de leverancier wordt meegegeven. Enkel de koperverwijdering behaalt vervolgens nog verwijderingspercentages boven de 90%. In totaal wordt er 96% van alle koperionen uit de 150 mL behandelde oplossing verwijderd. De totale zinkverwijdering bedraagt 66%. Het metaal dat dan het minst wordt verwijderd is chroom (15,72mg), gevolgd door nikkel (19,47 mg). De totale metaalverwijdering door TP207 wordt in Tabel 21 samengevat.

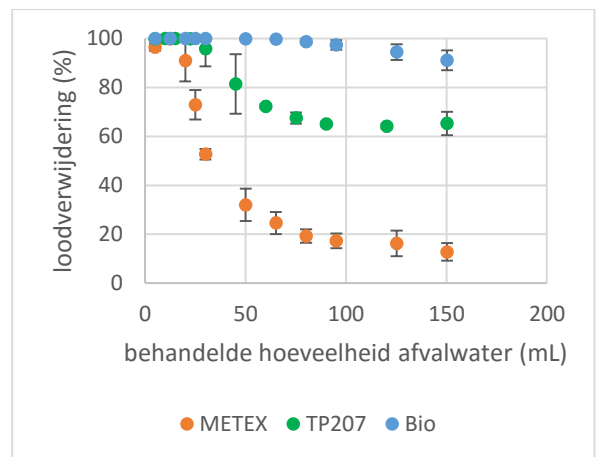
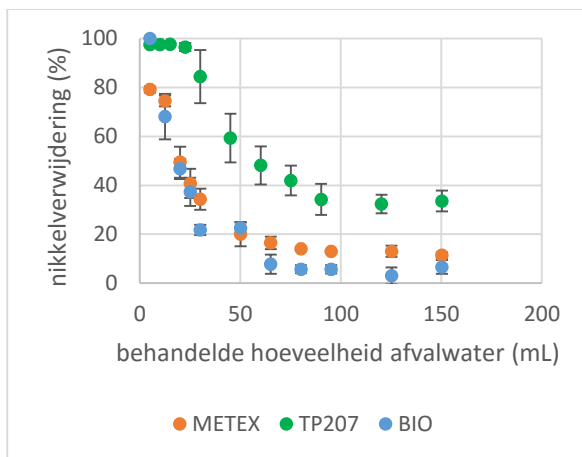
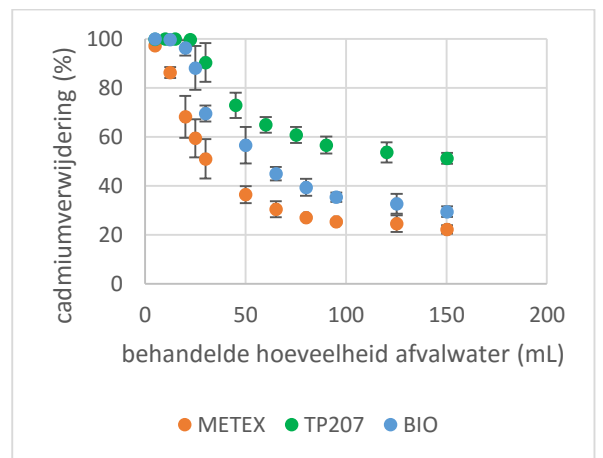
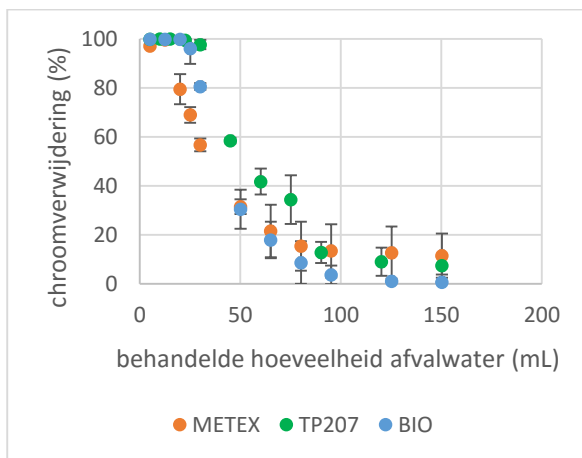
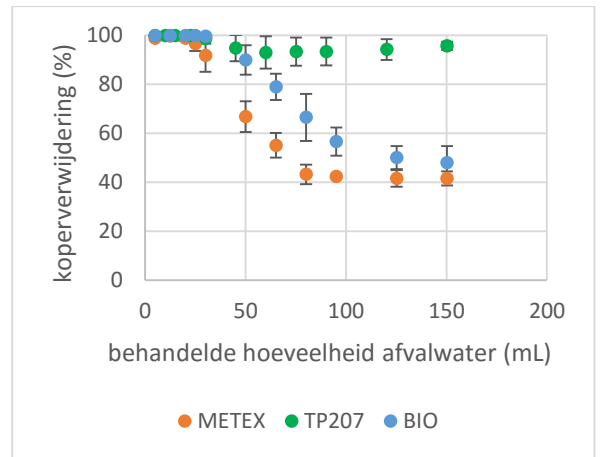
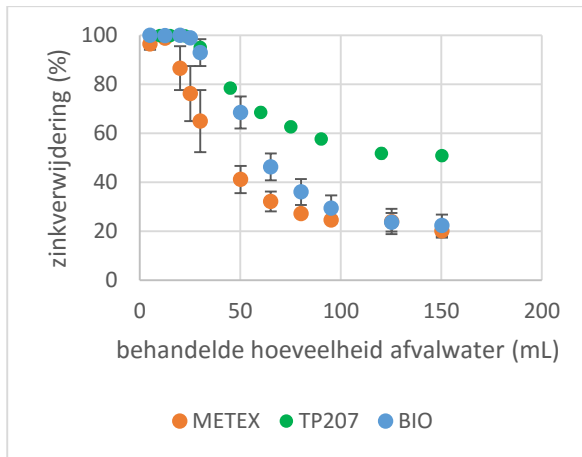
De selectiviteit van hars is het grootste voor Cu²⁺. Vervolgens neemt de selectiviteit af volgens Pb²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺. Dit komt voor lood, zink en cadmium overeen met de resultaten weergegeven in Figuur 33. Volgens de selectiviteit zou de nikkelverwijdering echter groter moeten zijn, al is het grootteverschil in selectiviteit niet gekend. De werkingscapaciteit van het hars meegegeven door de leverancier, getoond in Tabel 12, is echter ook het kleinst voor nikkel en zink. Daarnaast worden er geen gegevens voor de chroomverwijdering meegegeven. Chroom zal enkel volledig kunnen worden verwijderd bij temperaturen van 60 - 70 °C. Aangezien er nu gewerkt wordt bij kamertemperatuur kan dit de verklaring zijn voor de sterke daling van de chroomverwijdering [62].



Figuur 33: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door 4,5 gram TP207 aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 waarden. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

3.3.4 Vergelijking van de materialen

Om de drie pakkingsmaterialen te vergelijken wordt per metaal de verwijderingsefficiëntie geïllustreerd in Figuur 34. De totaal opgenomen hoeveelheid (mg) aan metalen per pakkingsmateriaal wordt in Tabel 21 weergegeven. Tevens wordt de opgenomen hoeveelheid aan metalen (zowel in g als mol) ook weergegeven per hoeveelheid pakkingsmateriaal.



Figuur 34: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door 4,5 gram METEX, 2,5 gram biochar en 4,5 gram TP207 aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 waarden. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

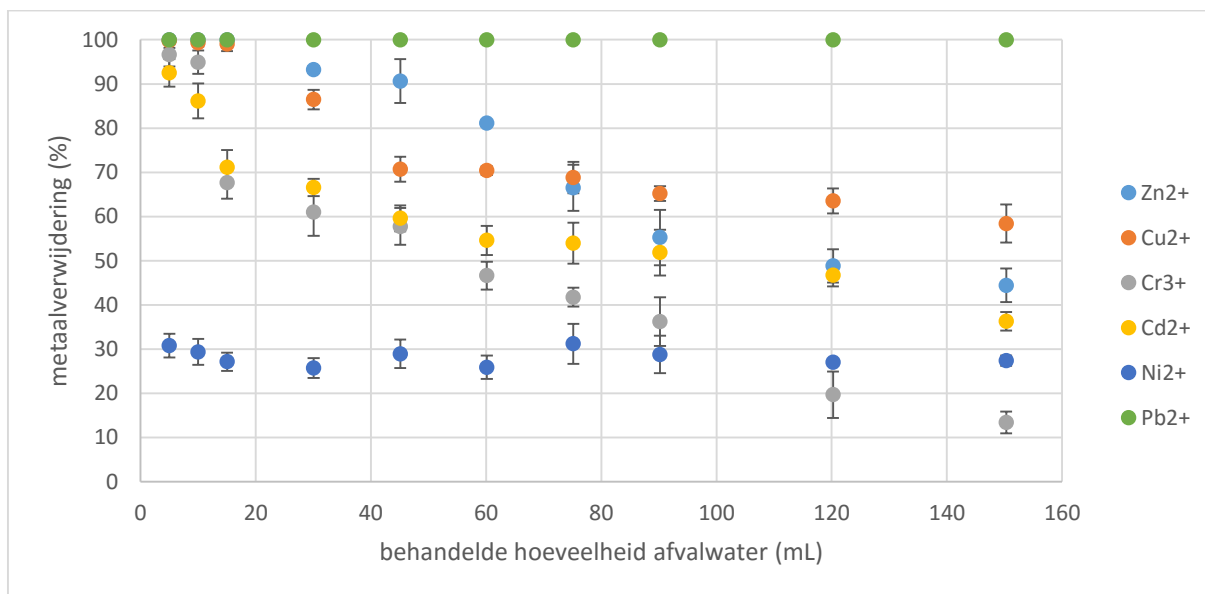
Tabel 21: verwijdering van 4,5 gram METEX, 2,5 gram biochar en 4,5 TP207 uit 150 mL metaaloplossing bevattende ± 198 mg metalen. Hierbij is q_{MAXBATCH} de maximale adsorptiecapaciteit, bepaald aan de hand van adsorptietesten in batch [56]. Indien de norm van deze metalen gedurende de proeven wordt behaald worden deze metalen aangeduid met "ok". Indien de norm wordt behaald, maar de effluentconcentratie vervolgens weer toe neemt zodat de norm opnieuw wordt overschreden, worden deze metalen aangeduid met het "ok*".

pakking	METEX			BIOCHAR			TP207		
	#	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g
Zn ²⁺	13,3	2,9	4,5E-2	15,9 ^{ok*}	6,3	9,6E-2	22,0 ^{ok*}	4,9	7,5E-2
Cu ²⁺	20,1	4,4	7,0E-2	23,5	9,2	14,6E-2	31,9	7,1	11,1E-2
Cr ³⁺	8,7	1,9	3,7E-2	9,6	3,8	7,3E-2	15,7	3,5	6,7E-2
Cd ²⁺	12,9	2,8	2,6E-2	16,5	6,5	5,8E-2	28,8	6,4	5,7E-2
Ni ²⁺	8,8	2,0	3,4E-2	6,4	2,5	4,3E-2	19,5	4,3	7,3E-2
Pb ²⁺	11,0	2,4	1,2E-2	31,8	12,5	6,0E-2	24,5	5,4	2,6E-2
TOTAAL	74,8 ($\pm 4,2$)	16,4 ($\pm 0,9$)	22,4E-2 ($\pm 2E-2$)	103,7 ($\pm 9,2$)	40,8 ($\pm 3,7$)	47,3E-2 ($\pm 3E-3$)	142,4 ($\pm 6,0$)	31,6 ($\pm 1,3$)	40,9E-2 ($\pm 3E-2$)
q_{MAXBATCH}	--	40,2	--	--	37,6	--	--	71,9	--

In eerste instantie kan er worden waargenomen dat de norm moeilijk haalbaar is indien de kolommen worden beladen met een hoog geconcentreerde oplossing. Enkel de zinkverwijdering door biochar en TP207 aan het begin van de proef is voldoende groot zodat de norm wordt behaald. Zo bevat de eerste 20 mL effluent minder dan 0,2 mg/L zink. De chroom- en koperverwijdering door de drie pakkingsmaterialen is onvoldoende groot en de norm wordt vervolgens niet behaald. Tabel 20 geeft reeds aan dat de norm van lood, nikkel en cadmium beneden het detectielimiet ligt. Er kan dus niet worden gecontroleerd of deze metaalverwijdering voldoende groot is zodat de norm wordt behaald.

Uit Figuur 34 en Tabel 21 wordt over het algemeen duidelijk dat het ionuitwisselingshars TP207 meer metalen uit het afvalwater verwijdert dan de twee adsorptiematerialen. Van de twee adsorptiematerialen zorgt biochar voor de grootste metaalverwijdering. Daarnaast zorgt biochar voor de grootste loodverwijdering ten opzichte van METEX en TP207. Nikkel en chroom worden in het algemeen het minst goed verwijderd door de drie pakkingsmaterialen. In totaal verwijderd METEX 74,8 mg metalen. Omgerekend komt dit overeen met 16,4 mg/g of 0,22 mmol/g METEX. Zodoende wordt er slechts 41,2 % van de maximale adsorptiecapaciteit van METEX benut. Biochar verwijderd meer metalen dan METEX. Er worden 103,7 mg metalen verwijderd door biochar, wat overeenstemt met 40,8 ($\pm 3,7$) mg/g of $47,3 \cdot 10^{-2}$ mmol/g. Hieruit blijkt dat maximale capaciteit praktisch volledig wordt benut. Deze capaciteit werd bepaald gedurende een ander onderzoek in batch testen. TP207 zorgt voor de grootste metaalverwijdering. Er worden 142,4 mg metalen door TP207 verwijderd. Dit stemt overeen met de metaalverwijdering van 31,6 mg of 0,41 mmol per gram ionuitwisselingshars. Zodoende wordt er 43,9% van de maximale adsorptiecapaciteit benut. TP207 vertoont de grootste metaalverwijdering, maar de verwijderingsefficiëntie daarentegen is lager dan die van biochar. Deze hoge efficiëntie van biochar is het gevolg van de lage bulkdensiteit van de biochar (260 mg/cm³). Zodoende bevat een kleinere hoeveelheid toch een groot genoeg oppervlak waar de metalen geadsorbeerd kunnen worden. Zo zorgt 2,5 gram biochar voor een grotere metaalverwijdering dan 4,5 gram METEX. De bulkdensiteit van METEX daarentegen bedraagt 400 mg/cm³ en die van TP207 1100 mg/cm³. De metaalverwijderingsefficiëntie van biochar is 22,8 % hoger dan die van TP207 en 59,5 % hoger dan die van METEX. Uit deze resultaten kan worden geconcludeerd dat de biochar goede metaalverwijderingseigenschappen vertoont en de metalen zelfs het efficiëntst uit het water verwijderd.

Vervolgens wordt ook eenzelfde hoeveelheid biochar als het TP207-hars en METEX getest, zodat de verwijderingsefficiëntie beter kan worden vergeleken. Vanwege de lage bulkdensiteit van biochar kan dit enkel door gebruik te maken van twee kolommen voorzien van biochar. De bekomen metaalverwijdering door de biocharserieschakeling (BB) wordt in Figuur 35 weergegeven. In Tabel 22 wordt de geadsorbeerde hoeveelheid aan metalen (mg) en de efficiëntie uitgedrukt in de hoeveelheid per gram pakkingsmateriaal weergegeven voor zowel de enkelvoudige biochar kolom als serieschakeling van twee biocharkolommen.



Figuur 35: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door een serieschakeling van twee biocharkolommen aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 waarden. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

Opnieuw is de zinkverwijdering aan het begin van de proef voldoende groot, zodat de norm wordt behaald. De effluentconcentratie van de eerste 20 mL van de 200-mg/L-metaaloplossing die wordt behandeld, bevat waarden beneden 0,20 mg/L. Wederom is de koper- en chroomverwijdering door biochar onvoldoende groot en wordt de norm niet behaald.

De enkele biocharkolom (Figuur 32) en de serieschakeling van 2 biocharkolommen (BB, Figuur 35) vertonen gelijke metaalverwijderingstrends wat aantoont dat de metaalverwijderingsselectiviteit hetzelfde is. Zo is de loodverwijdering opnieuw het beste. Er worden effluentconcentraties bekomen beneden de detectielimiet (0,08 mg/L) van de MP-AES. De loodverwijdering door BB wordt bijgevolg weergegeven als 99,96 %. Wederom worden nikkel, gevolgd door chroom, het minst goed verwijderd. Daarnaast blijkt uit Figuur 35 en Tabel 22 dat globaal 24,5 % meer metalen worden verwijderd door de twee kolommen in serieschakeling dan een enkelvoudige biochar kolom. Dit bevestigt de eerdere conclusie uit 3.1.3 dat een grotere hoeveelheid pakkingsmateriaal zorgt voor meer metaalverwijdering. De verwijderingsefficiëntie is daarentegen wel afgenomen. Ondanks dat de metaalverwijdering is toegenomen, is deze stijging niet voldoende groot zodat er meer metalen per hoeveelheid pakkingsmateriaal wordt verwijderd. Zo is de hoeveelheid pakkingsmateriaal met 80 % toegenomen, terwijl de metaalverwijdering slechts 24,5 % is toegenomen. Een biochar kolom adsorbeert 103,7 mg metalen, terwijl de serieschakeling 129,0 mg metalen adsorbeert. Dit komt overeen met respectievelijk 40,8 mg/g en 25,2 mg/g. Wanneer men deze waarde vergelijkt met de verwijderingsefficiëntie van de andere pakkingen, dan ziet men dat voor een zelfde hoeveelheid pakking biochar 72,4 % meer metalen dan METEX en 9,5 % minder dan TP207 adsorbeert. Zodus kan worden besloten dat onder deze condities de biochar efficiënter is dan METEX, maar minder efficiënt is dan TP207.

Tabel 22: Metaalverwijderingscapaciteit van een enkelvoudige biochar kolom en van een biocharserieschakeling (BB). Indien de norm van deze metalen gedurende de proeven wordt behaald worden deze metalen aangeduid met "ok". Indien de norm wordt behaald, maar de effluentconcentratie vervolgens weer toe neemt zodat de norm opnieuw wordt overschreden, worden deze metalen aangeduid met het "ok*".

pakking	BIOCHAR (2,5g)			BB (4,5g)		
	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g
Zn ²⁺	15,9 ^{ok*}	6,3	9,6E-2	26,0 ^{ok*}	5,1	7,8E-2
Cu ²⁺	23,5	9,2	14,6E-2	24,1	4,7	7,4E-2
Cr ³⁺	9,6	3,8	7,3E-2	16,0	3,1	6,0E-2
Cd ²⁺	16,5	6,5	5,8E-2	19,9	3,9	3,5E-2
Ni ²⁺	6,4	2,5	4,3E-2	10,4	2,0	3,5E-2
Pb ²⁺	31,8	12,5	6,0E-2	32,6	6,4	3,1E-2
TOTAAL	103,7 (± 9,2)	40,8 (± 3,7)	47,3E-2 (± 3E-3)	129,0 (± 7,8)	25,2 (± 1,5)	31,3E-2 (± 2E-3)

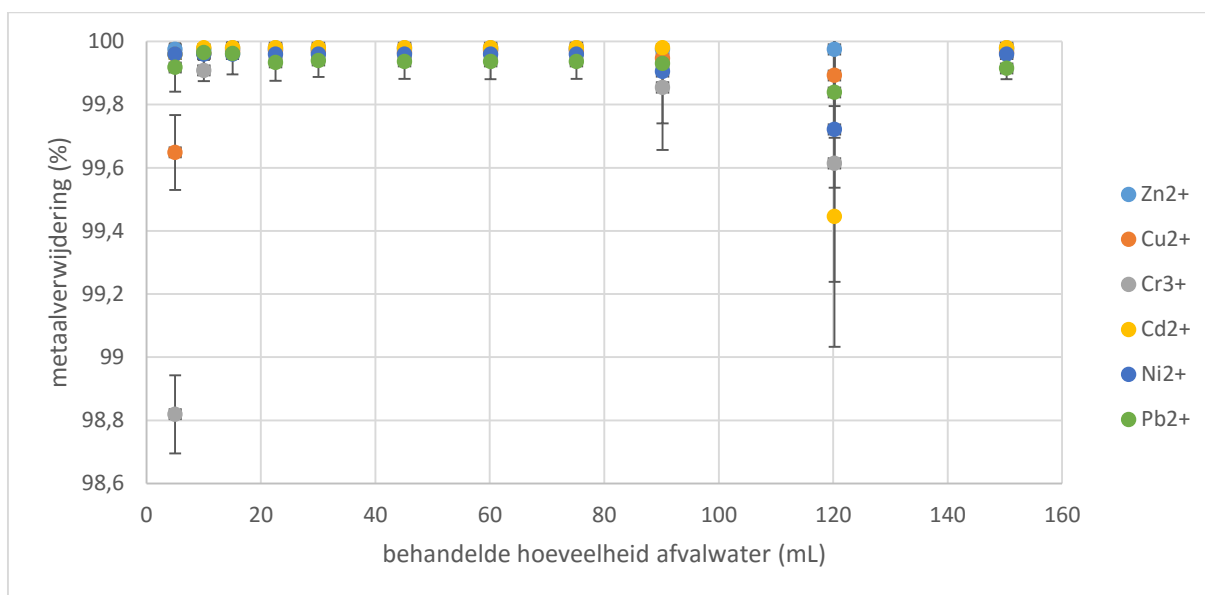
3.3.5 Combinatie van kolommen

Nu de verwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen in het continu doorstroomsysteem gekend is, wordt onderzocht of het systeem kan verbeterd worden door de materialen te combineren. Zodoende wordt de metaalverwijdering door twee serieschakelingen onderzocht. In beide gevallen wordt een TP207-kolom voorafgegaan door een kolom gepakt met adsorbens. Op die manier kan de levensduur van het systeem worden verlengd. Er wordt voor het hars gekozen als tweede kolom, omdat dit de grootste capaciteit bevat en de grootste metaalverwijderingsefficiëntie vertoont. Door de adsorbentia als voorfilter te gebruiken, treedt de verzadiging van het duurdere, maar efficiënte hars minder snel op. Uit de resultaten zal blijken of het systeem zodoende geoptimaliseerd kan worden en of er een betere en efficiëntere metaalverwijdering wordt bekomen door adsorptie en ionuitwisseling te combineren. Voor de serieschakelingen worden de kolommen voorzien van 4,5 gram METEX, 4,5 gram TP207 of 2,5 gram biochar. De kolommen worden gevoed met de 200-mg/L-metaalmix. Het debiet wordt opnieuw ingesteld op 0,5 mL/min.

De resultaten van de combinatie van een METEX-kolom met een TP207-kolom (MTP) worden in Figuur 36 weergegeven. Uit de grafiek kan worden geconcludeerd dat er nog zeer weinig metaalionen in het effluent worden teruggevonden. Zo wordt er meer dan 98,6 % van alle metaalionen verwijderd. Door de lage concentraties aan metaalionen in het effluent werd ervoor gekozen om de schaal van de y-as te verkleinen van 0 -100 %, naar 98,6 – 100 %. Enkel de norm voor zink en chroom zijn groter dan het detectielimiet van deze metalen. De norm voor het lozen van zink bedraagt 0,2 mg/L en het detectielimiet van zink bedraagt 0,05 mg/L. Uit de grafiek blijkt dat er voldoende zink wordt verwijderd zodat de norm wordt behaald. Daarnaast bevat het effluent restconcentraties zink die lager zijn dan de detectielimiet. De maximale zinkverwijdering wordt bijgevolg weergegeven als 99,975 % verwijdering.

Voor chroom, die door de afzonderlijke pakkingsmaterialen het minst goed werd verwijderd, neemt de verwijdering aanvankelijk toe totdat 20 mL water is behandeld. Vervolgens wordt ook voldoende chroom verwijderd zodat de norm (0,05 mg/L) wordt behaald. Van zodra 90 mL water is behandeld neemt de chroomverwijdering weer af en wordt de norm opnieuw overschreden. Ook nu bevat het effluent restconcentraties beneden de detectielimiet (0,04 mg/L). De maximale chroomverwijdering wordt in dit geval weergegeven als 99,98 % verwijdering. Naast chroom wordt ook nikkel, die door de afzonderlijke pakkingsmaterialen het minst goed werd verwijderd, voor meer dan 98 % verwijderd. De koperverwijdering behaald waarden boven de 99,6 % verwijdering, maar de totale chroomverwijdering is net onvoldoende groot zodat de norm (0,05 mg/L) wordt behaald. Zoals Tabel 20 reeds aantoonde liggen de

normen van de andere metalen beneden het detectielimiet. Bijgevolg kan er niet worden nagegaan of de metaalverwijdering voldoende groot is, zodat ook deze normen worden behaald. De totaal verwijderde hoeveelheid metalen door de verschillende combinaties van pakkingsmateriaal worden in Tabel 23 samengevat.

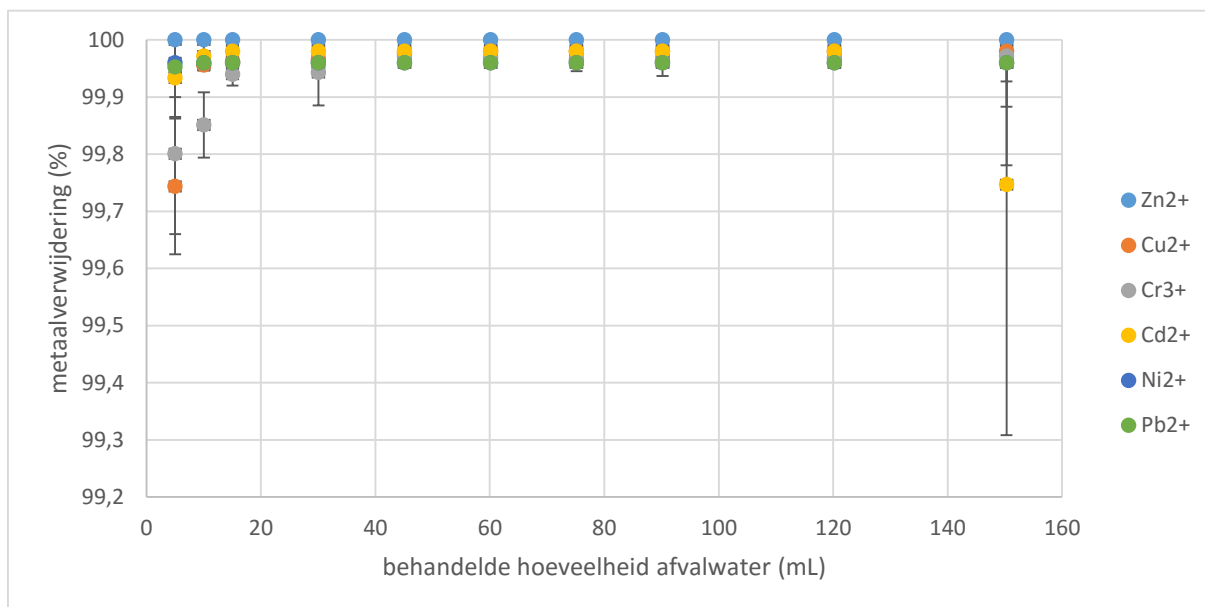


Figuur 36: Metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing door de combinatie van een METEX- met een TP207-kolom aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

De resultaten van de biochar-TP207-serieschakeling (BTP) worden in Figuur 37 weergegeven. Ook nu kan worden geconcludeerd dat er nog zeer weinig metaalionen in het effluent worden teruggevonden. Er wordt meer dan 99,3 % van alle metaalionen verwijderd. Door de lage concentraties aan metaalionen in het effluent werd ervoor gekozen om de schaal van de y-as te verkleinen van 0 – 100 % naar 99,2 – 100 %.

Net zoals de MTP-schakeling zorgt de BTP-schakeling voor een voldoende grote zinkverwijdering zodat de norm (0,20 mg/L) wordt behaald. Wederom kan het effluent restconcentraties aan zink bevatten beneden de detectielimiet (0,05 mg/L). Deze restconcentraties worden bijgevolg weergegeven als 99,98 % metaalverwijdering. De chromverwijdering neemt initieel nog toe totdat er 45 mL water werd behandeld en stagneert vervolgens bij 99,96 %. Zodoende wordt er voldoende chroom verwijderd zodat de norm (0,05 mg/L) wordt behaald. Ook de koperverwijdering door de serieschakeling neemt in het begin van de proef nog toe totdat er 30 mL afvalwater is behandeld. Vervolgens treedt er aanhoudend meer dan 99,9 % cadmium-, nikkel- en loodverwijdering op.

De verwijderde hoeveelheid metalen (mg) door de biochar-TP207, METEX-TP207-serieschakeling en de dubbele biochar serieschakeling wordt samengevat in Tabel 23.



Figuur 37: Metaalverwijdering uit een 200mg/L-oplossing door de combinatie van een biochar- en TP207-kolom aan 0,5 mL/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

Door de metaalverwijdering van de MTP-schakeling (Figuur 36) en de BTP-schakeling (Figuur 37) te vergelijken met de BB-schakeling (Figuur 35), is duidelijk dat de serieschakelingen van een adsorbens met het ionuitwisselingshars zorgen voor een verbeterde metaalverwijdering en dat het mogelijk is dat de norm wordt gehaald. De dubbele biochar kolommen (BB) zorgen voor de verwijdering van 129,0 mg metalen, wat overeenstemt met de verwijdering van 25,3 mg of 0,31 mmol metalen per gram pakkingsmateriaal. De resultaten uit Tabel 23 tonen aan dat de serieschakelingen met TP207 tot meer dan 67 mg metalen extra verwijderen dan de BB-serieschakeling. In totaal wordt er 150 mL water behandeld dat \pm 200 mg metalen bevat. Zo zorgt de METEX-TP207-serieschakeling voor de verwijdering van 196,73 mg metalen. Dit komt overeen met 21,90 mg/g of 0,31 mmol/g. De BTP-serieschakeling zorgt voor een gelijkaardige verwijdering van 198,88 mg, waardoor de lagere hoeveelheid biochar (2,5 g), is de verwijderingsefficiëntie (28,31 mg/g of 0,38 mmol/g) significant hoger dan die van MTP. De verwijderingsefficiëntie van de BTP-schakeling is bovendien ook groter dan die van de afzonderlijke METEX-kolom (16,56 mg/g), maar niet hoger dan de enkelvoudige biochar-kolom (40,83 mg/g) en de TP207-kolom (31,56 mg/g).

Aangezien in beide serieschakelingen de tweede kolom is voorzien van TP207, kan men besluiten dat het beter is om biochar dan METEX als voorkolom te gebruiken. Daarnaast kan besloten worden dat de serieschakeling duidelijk zorgt voor een grotere metaalverwijdering dan door de kolompakkingen afzonderlijk waardoor het mogelijk is de norm te behalen.

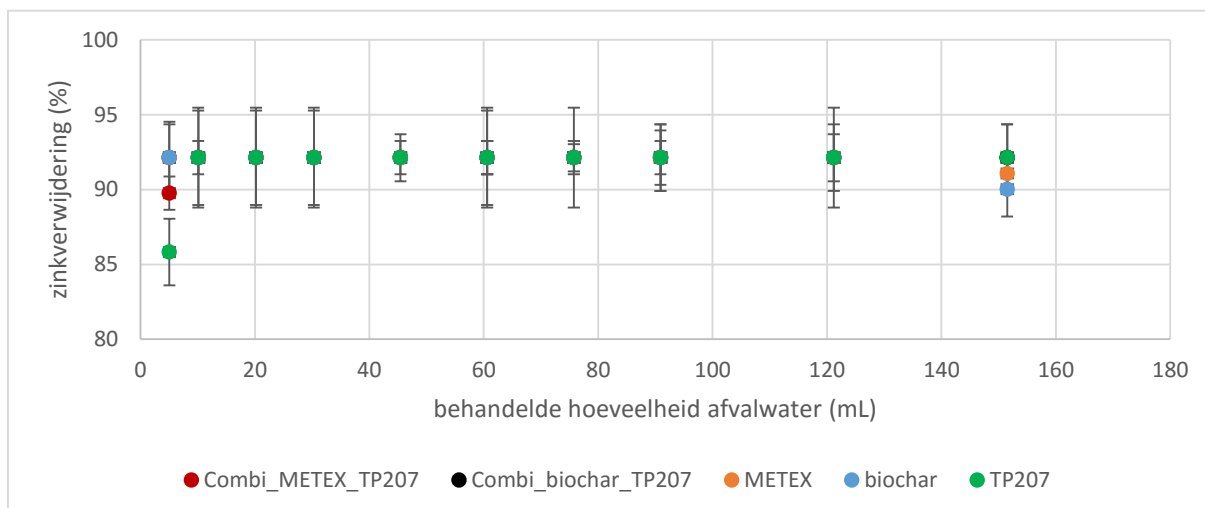
Tabel 23: Metaalverwijderingscapaciteit van de serieschakelingen van twee biocharkolommen (BB), van een METEX- en een TP207-kolom (MTP) en van een biochar- en een TP207-kolom (BTP). Indien de norm van deze metalen gedurende de proeven wordt behaald worden deze metalen aangeduid met "ok".

pakking	BB			MTP			BTP		
	#	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g
Zn ²⁺	26,0 ^{ok*}	5,1	7,8E-2	31,6 ^{ok}	3,5	5,4E-2	33,7 ^{ok}	4,8	7,3E-2
Cu ²⁺	24,1	4,7	7,4E-2	33,2	3,7	5,8E-2	33,3	4,7	7,4E-2
Cr ³⁺	16,0	3,1	6,0E-2	33,1 ^{ok*}	3,7	7,1E-2	33,1 ^{ok*}	4,7	9,1E-2
Cd ²⁺	19,9	3,9	3,5E-2	32,4	3,6	3,2E-2	32,4	4,6	4,1E-2
Ni ²⁺	10,4	2,0	3,5E-2	33,9	3,8	6,4E-2	33,9	4,8	8,1E-2
Pb ²⁺	32,6	6,4	3,1E-2	32,6	3,6	1,7E-2	32,6	4,6	2,2E-2
TOTAAL	129,0 (± 7,8)	25,2 (± 1,5)	31,3E-2 (± 2E-3)	196,8 (± 0,8)	21,9 (± 0,1)	29,6E-2 (± 2E-3)	199,0 (± 0,6)	28,2 (± 0,1)	38,2E-2 (± 2E-3)

3.4 Reëel afvalwater

Tenslotte werden de drie pakkingsmaterialen getest met reëel afvalwater. Gedurende deze testen wordt het debiet opnieuw ingesteld op 0,5 mL/min. De kolommen worden net zoals bij de voorgaande testen voorzien van 4,5 gram METEX, 4,5 gram TP207 of 2,5 gram biochar. Het gebruikte afvalwater is afkomstig van Casier Recycling. Met dit afvalwater worden de drie pakkingsmaterialen afzonderlijk getest, alsook de combinaties: METEX-TP207- en biochar-TP207-serieschakelingen. Het afvalwater bevat 0,64 mg/L zink en 0,20 mg/L chroom. Naast deze twee metalen zijn er nog sporen van lood en ijzer in het afvalwater aanwezig. De verwijderingsefficiëntie van de pakkingsmaterialen wordt berekend aan de hand van de bekomen grafieken door de trapeziumregel toe te passen. De berekende metaalverwijdering en efficiënties worden in Tabel 24 en Tabel 25 samengevat.

De resultaten van de vijf verschillende kolomproeven voor de zinkverwijdering uit het afvalwater worden in Figuur 38 weergegeven. Enkel voor de kolommen TP207 en MTP neemt de zinkverwijdering initieel toe. Vervolgens worden door alle pakkingsmaterialen en combinaties effluentconcentraties bekomen gelijk aan of lager dan de detectielimiet van 0,05 mg/L of 92,13 % verwijdering. Bij alle kolommen worden er voldoende zinkionen verwijderd opdat de norm van 0,20 mg/L wordt behaald. Dit komt overeen met een benodigde zinkverwijdering van 62,5 %.



Figuur 38: Zinkverwijdering uit reëel afvalwater door METEX, biochar, TP207 en serieschakelingen van een METEX- met een TP207-kolom (MTP) en van een biochar- met een TP207-kolom (BTP) aan 0,5 ml/min, de norm is gelegen bij 68,5% verwijdering. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 kolommen.

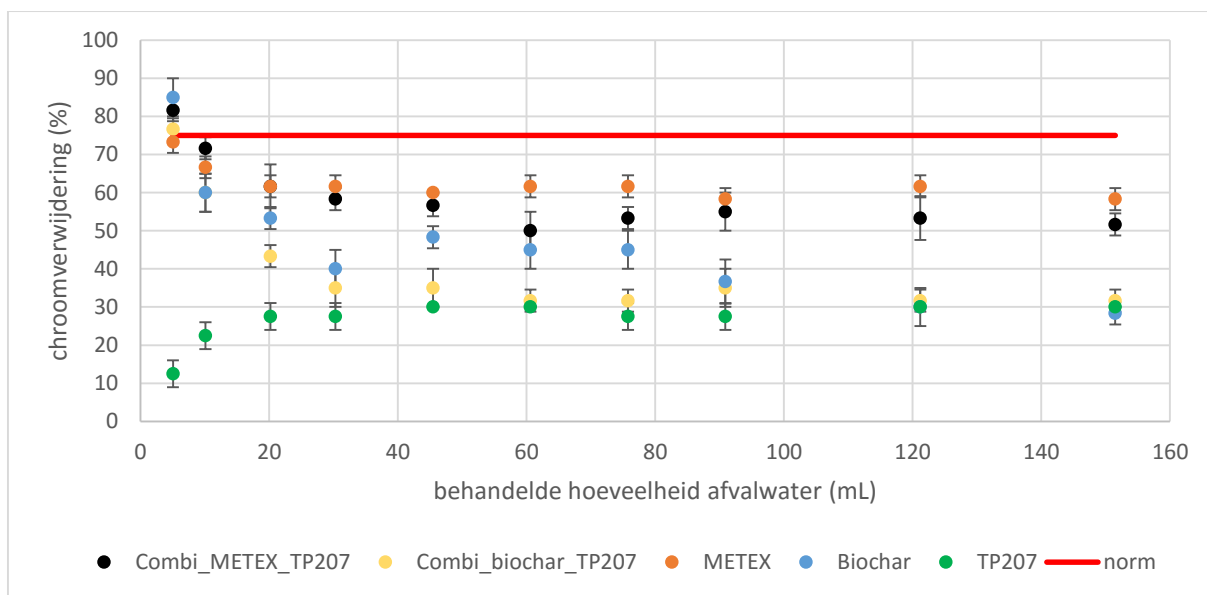
Naast zink is er ook chroom aanwezig in het afvalwater. De concentratie aan chroom is echter drie keer lager dan zink en bedraagt 0,20 mg/L. De verwijdering van chroom door de verschillende kolommen wordt in Figuur 39 weergegeven. Er moet 75 % chroom worden verwijderd om de norm van 0,05 mg/L te behalen. Deze norm wordt aangeduid met de rode lijn. Geen enkele kolom kan voldoende chroom verwijderen opdat de norm wordt behaald. Opvallend is dat METEX zorgt voor de meeste chroomverwijdering. Deze waarneming is tegenstrijdig met de verwachtingen op basis van de synthetische afvalwatertesten met de 200-mg/L-metaaloplossing. Er werd toen geconcludeerd uit de testen met synthetisch afvalwater met 200-mg/L-metaalmix dat 4,5 gram biochar en TP207 tweemaal zoveel chroom verwijderen dan 4,5 gram METEX.

Uit Figuur 39 is echter de chroomverwijdering door het ionuitwisselingshars TP207 uit reëel afvalwater lager dan de chroomverwijdering door de twee adsorbentia. Zo verwijdert het hars slechts 0,0082 mg chroom of 1,82 µg/g, terwijl Biochar 0,011 mg en METEX 0,013 mg verwijderen. Het verschil is echter klein, aangezien het gaat om lage concentraties. Daarnaast is de verwijderingsefficiëntie van biochar het grootst omwille van de lagere hoeveelheid materiaal dat gebruikt werd. Zo is de efficiëntie van chroomverwijdering voor biochar 4,33 µg/g en voor METEX 2,81 µg/g. Per gram verwijdert biochar 35,2 % meer chroomionen dan METEX en 58,0 % meer dan TP207. Uit de bevindingen van de synthetische afvalwatertesten met de mix aan metaalionen is reeds gebleken dat de drie materialen chroom en nikkel het minst goed verwijderen, terwijl de pakkingsmaterialen wel een goede selectiviteit voor zink vertonen. Ook nu wordt zink het efficiëntst verwijderd.

Een oorzaak voor de lagere metaalverwijdering door TP207 kan te wijten zijn aan de eventuele aanwezigheid van opgeloste organische stoffen. De matrix kan namelijk makkelijk worden vervuild door deze opgeloste organische stoffen. Daarnaast bevat het afvalwater ook niet zo'n optimale pH. De pH-waarde van het afvalwater bedraagt 7,5. Mogelijk is ook dit een oorzaak voor de verminderde metaalverwijdering. Het effect van de pH op de metaalverwijdering dient nog verder te worden onderzocht. Ze kunnen aan de hand van twee mechanismes tot het hars worden aangetrokken. Het eerste mechanisme is ionuitwisseling. Het ionuitwisselingsmechanisme omvat de uitwisseling van een tegenion afkomstig vanuit de harsfase en elektrostatische interactiekrachten tussen geladen functionele groepen van de organische pollutanten. Het tweede mechanisme is fysische adsorptie, waarbij Van der Waalskrachten tussen niet-geladen functionele groepen en het ionuitwisselingshars een

belangrijke rol spelen [3]. De lagere chroomverwijdering kan zodoende worden veroorzaakt door de ionuitwisseling tussen tegenionen van het hars en de geladen functionele groepen van de opgeloste organische stoffen. Daarnaast kunnen de functionele groepen van opgeloste organische stoffen tot het ionuitwisselingshars worden aangetrokken aan de hand van Vanderwaalskrachten.

Uit Figuur 39 blijkt dat in dit geval de combinatiekolommen niet zorgen voor een verhoging van de metaalverwijdering uit reëel afvalwater. Deze vaststelling is tegenstrijdig met de verwachtingen aan de hand van de testen met de mix aan metaalionen. Gedurende deze testen zorgen de combinatiekolommen echter wel voor een verbeterde werking van het systeem en is het mogelijk dat de norm wordt behaald.



Figuur 39: Chroomverwijdering uit reëel afvalwater door METEX, biochar, TP207 en door serieschakelingen van een METEX- met een TP207-kolom (MTP) en van een biochar- met een TP207-kolom (BTP) aan 0,5 ml/min. Elk punt weergegeven in de grafiek is een gemiddelde van 3 waarden. De standaardafwijking is niet altijd zichtbaar op de grafiek.

Tabel 24: Efficiëntie van METEX, biochar en TP207 voor de verwijdering van Zn^{2+} en Cr^{3+} uit reëel afvalwater. Indien de norm van deze metalen gedurende de proeven wordt behaald worden deze metalen aangeduid met "ok".

pakking	METEX			Biochar			TP207		
	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g
#									
Zn^{2+}	8,7E-02 ^{ok}	1,9E-02	2,9E-04	8,7E-02 ^{ok}	3,5E-02	1,3E-03	8,7E-02 ^{ok}	1,9E-02	2,9E-04
Cr^{3+}	1,3E-02	2,8E-03	5,4E-05	1,1E-02	4,3E-03	8,3E-05	8,2E-03	1,8E-03	3,0E-05
TOT.	1,00E-01	2,2E-02	3,4E-04	9,8E-02	3,9E-02	14,2E-04	9,5E-02	2,1E-02	3,3E-04

Tabel 25: capaciteit van een METEX-TP207-serieschakeling (MTP) en een biochar-TP207-serieschakeling (BTP) voor de verwijdering van Zn^{2+} en Cr^{3+} uit reëel afvalwater

	MTP			BTP		
	mg	mg/g	mmol/g	mg	mg/g	mmol/g
Zn^{2+}	8,77E-02 ^{ok}	9,75E-03	1,49E-04	8,78E-02 ^{ok}	1,25E-02	1,92E-04
Cr^{3+}	1,29E-02	1,43E-03	2,76E-05	1,10E-02	1,23E-03	2,36E-05
TOT.	1,01E-01	1,12E-02	1,77E-04	0,99E-01	1,38E-02	2,16E-04

Aan de hand van deze resultaten kan wederom geconcludeerd worden dat biochar een goed alternatief is voor de commerciële materialen voor de verwijderingen van toxische metalen uit afvalwater. Zo zorgt de biochar namelijk voor een vergelijkbare metaalverwijdering uit het reëel afvalwater als de twee commerciële materialen, die worden aangeraden voor de verwijdering van deze toxische metalen. Voor de verwijdering van metalen uit de hoog geconcentreerde metaalmix is reeds gebleken dat het systeem kan worden verbeterd door de materialen te combineren. In tegenstelling tot de synthetische afvalwatertesten zorgen de combinatiekolommen niet voor een significant hogere metaalverwijdering uit reëel afvalwater.

3.5 Economische analyse

Naast de vereiste dat biochar een goede metaalverwijderingsefficiëntie vertoont, moet het materiaal overigens ook economisch voordelig zijn, opdat het kan concurreren met de commerciële alternatieven voor de verwijdering van toxische metalen uit afvalwater. Tabel 26 toont per pakkingsmateriaal de hoeveelheid metalen die voor de prijs van één euro kunnen worden verwijderd. Deze waarden zijn berekend aan de hand van de bekomen verwijderingsefficiëntie, weergegeven in Tabel 21 en Tabel 22, uit de synthetische afvalwatertesten met een mix aan metaalionen. De tabel bevat de waarden van zowel de enkele biochar-kolommen als die van de serieschakeling van twee biocharkolommen (BB). Aangezien deze serieschakeling voorzien is van een zelfde hoeveelheid biochar (4,5 g) als de enkele kolommen zijn voorzien van METEX en TP207, wordt de economische analyse gemaakt op gewichtsbasis. Bijgevolg wordt er gebruik gemaakt van de resultaten van de BB-schakeling. Daarnaast moet men rekening houden met het feit dat de kostenanalyse gemaakt is met de productieprijs van de biochar, aangezien geen verkoopprijs bekend is, wordt de verkoopprijs gelijk gesteld 300 % van de productieprijs. Uit voorgaande testen met synthetisch en reëel afvalwater bleek reeds dat biochar een goede metaalverwijderingsefficiëntie vertoont, die vergelijkbaar is met de verwijderingsefficiëntie van de commerciële producten. Uit de economische analyse blijkt ook dat biochar zelfs zorgt voor de grootste metaalverwijdering voor de kostprijs van één euro. Biochar verwijderd namelijk 0,77 mol per euro, terwijl METEX 0,065 mol per euro verwijderd en TP207 0,055 mol. Hieruit kan worden geconcludeerd dat er ook aan het economisch aspect wordt voldaan. In het algemeen kan worden besloten dat biochar inderdaad als alternatief kan gebruikt worden.

Tabel 26: Economische analyse voor de individuele pakkingsmaterialen; biochar, METEX en TP207.

pakking	biochar		BB		METEX		TP207		
	#	g/€	mol/€	g/€	mol/€	g/€	mol/€	g/€	mol/€
Zn ²⁺		15,27	0,23	12,47	0,19	0,87	0,013	0,67	0,010
Cu ²⁺		22,57	0,36	11,53	0,18	1,31	0,020	0,97	0,015
Cr ³⁺		9,27	0,18	7,65	0,15	0,56	0,011	0,48	0,009
Cd ²⁺		15,83	0,14	9,56	0,085	0,84	0,0075	0,88	0,0078
Ni ²⁺		6,11	0,10	4,99	0,085	0,58	0,0098	0,59	0,010
Pb ²⁺		30,53	0,15	15,61	0,075	0,71	0,0034	0,75	0,0036
TOTAAL		99,59	1,16	61,80	0,77	4,87	0,065	4,34	0,055

Daarnaast wordt ook nog een economische analyse gemaakt van de twee serieschakelingen, die hun praktisch nut hebben bewezen aangezien ze zorgen voor een grotere metaalverwijdering ten opzichte van de individuele kolommen. De economische analyse van de METEX-TP207- (MTP) en de biochar-TP207-serieschakeling (BTP) wordt in Tabel 27 weergegeven. Uit de synthetische afvalwatertesten met de 200-mg/L-metaalmix bleek reeds dat de BTP-schakeling de grootste efficiëntie bevat. Vervolgens toont Tabel 27 daarenboven aan dat deze

serieschakeling zorgt voor de grootste metaalverwijdering voor de prijs van één euro. De BTP-schakeling zorgt namelijk voor 170 % meer metaalverwijdering dan de MTP-schakeling. Ook deze kostenberekening is gemaakt op basis van de hypothetische verkoopprijs van biochar.

Tabel 27: Economische analyse van een serieschakeling van METEX en TP207 (MTP) en van biochar en TP207 (BTP).

pakking	MTP		BTP	
	g/€	mol/€	g/€	mol/€
Zn ²⁺	0,66	0,010	1,87	0,029
Cu ²⁺	0,69	0,011	1,85	0,029
Cr ³⁺	0,69	0,013	1,84	0,035
Cd ²⁺	0,68	0,0060	1,80	0,016
Ni ²⁺	0,71	0,012	1,89	0,032
Pb ²⁺	0,68	0,0033	1,81	0,0087
TOTAAL	4,10	0,055	11,08	0,15

Conclusie

De hoofdoelstelling van dit onderzoek is het vergelijken en bepalen van de verwijderingsefficiëntie van drie verschillende producten, gebaseerd op adsorptie en ionuitwisseling, voor de verwijdering van restconcentraties toxische metaalionen uit industrieel afvalwater in een continu flowsysteem. Hiervoor werd de werking van de niet-commerciële, niet-geactiveerde biochar vergeleken met een commercieel adsorbens (METEX) en ionuitwisselingshars (TP207). Gedurende alle testen werd telkens eenzelfde volume behandeld afvalwater bepaald. Gedurende deze testen trad er nooit volledige verzadiging van de kolompakkingen op. Bijgevolg was het echter niet mogelijk om de totale adsorptiecapaciteit te bepalen en deze te vergelijken met de literatuur. Bijgevolg werd de vergelijking gemaakt op basis van de metaalverwijderingsefficiëntie. Aan de hand van de bekomen resultaten voor de metaalverwijdering en de beperkte economische analyse kan in het algemeen worden besloten dat biochar een interessant alternatief is voor de commerciële pakkingsmaterialen. Deze conclusie wordt ondersteund aan de hand van onderstaande bevindingen uit de experimentele resultaten en economische analyse.

Eerst werd het effect van de variatie van de werkingsparameters op de metaalverwijdering onderzocht. Deze testen werden uitgevoerd met kolommen voorzien van METEX en een zinkoplossing en er werd gevarieerd in beginconcentratie, debiet en bedhoogte. De resultaten tonen aan dat een daling van de beginconcentratie zorgt voor de verlenging van de levensduur van de kolompakking. Zodoende kan er een groter volume worden behandeld, maar aangezien de efficiëntie van de kolompakking ongewijzigd blijft, zal er eenzelfde hoeveelheid zinkionen worden verwijderd per behandeld volume. Daarnaast blijkt uit de resultaten dat de zinkverwijderingsefficiëntie toeneemt indien er wordt gewerkt aan een lager debiet. Zodoende werd er in totaal meer zink verwijderd uit een vast volume synthetisch afvalwater, indien het debiet werd gehalveerd. Een grotere bedhoogte zorgt voor een grotere zinkverwijdering, maar een daling in de verwijderingsefficiëntie. De zinkverwijdering nam voldoende toe zodat de norm werd behaald. Uit de literatuurstudie blijkt dat er zowel een daling als een stijging van de verwijderingsefficiëntie kan optreden indien de bedhoogte wordt vergroot. De metaalverwijdering per gram pakkingsmateriaal kan dalen of stijgen. Mogelijk is dit afhankelijk van de maximale capaciteit van het pakkingsmateriaal die wordt benut.

Vervolgens werd de verwijderingsefficiëntie van de drie pakkingsmaterialen bestudeerd en vergeleken. Dit gebeurde in drie fases. Eerst werd de zinkverwijdering uit een 2-mg/L-zinkoplossing onderzocht. Vervolgens werd de metaalverwijdering uit een 200-mg/L-metaaloplossing bestudeerd. Als laatste werd de metaalverwijdering uit reëel afvalwater geanalyseerd. Uit de resultaten blijkt dat biochar efficiënter is dan METEX en een gelijke verwijderingsefficiëntie vertoont als TP207. Er wordt 17,5 % meer zink per gram biochar verwijderd in vergelijking met METEX. De drie pakkingsmaterialen zorgen voor een voldoende grote zinkverwijdering opdat de norm (0,20 mg/L) wordt behaald. Na de synthetische afvalwatertesten met een zinkoplossing worden testen met een mix aan metaalionen uitgevoerd. De verwijdering van Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} en Pb^{2+} wordt bestudeerd. Vanwege de lage bulkdensiteit van biochar, wordt er gewerkt met een serieschakeling van twee biochar kolommen, zodat de metaalverwijdering door gelijke pakkingshoeveelheden (4,5 gram) kan worden vergeleken. Over het algemeen zorgt biochar voor een grotere en efficiëntere metaalverwijdering dan METEX en werd de grootste en efficiëntste metaalverwijdering bereikt door het ionuitwisselingshars TP207. De efficiëntie was echter niet hetzelfde voor elk metaal. Zo zorgt biochar voor de hoogste loodverwijdering. Het ionuitwisselingshars zorgt voor de hoogste koperverwijdering. Van de zes metaalionen in de oplossing wordt koper door METEX het meest verwijderd. Nikkel en chroom worden in het algemeen door de drie materialen het

minst goed verwijderd. De drie materialen beschikken elk over een welbepaalde selectiviteit en vertonen alle drie een goede affiniteit voor zink. Zodoende is de zink- en chroomverwijdering door biochar en TP207 voldoende groot, gedurende de eerste 20 mL dat werd behandeld, zodat de norm wordt behaald. In vergelijking met de metaalverwijdering uit de zinkoplossing, worden nu gelijkaardige verwijderingstrends van zink bekomen. De andere metalen hebben bijgevolg weinig invloed op de selectiviteit van de pakkingsmaterialen voor zink. Er werd onderzocht of het systeem kan worden verbeterd door de materialen te combineren. Er worden twee serieschakelingen opgebouwd. In beide gevallen wordt de tweede kolom voorzien van het TP207-hars. De TP207 wordt voorafgegaan door een biochar-kolom (BTP) of een METEX-kolom (MTP). In beide gevallen worden er nog zeer weinig metaalionen in het effluent teruggevonden. Het MTP-systeem verwijdert meer dan 98,6 % van alle metalen en het BTP-systeem meer dan 99,2 % van alle metalen. Zodoende wordt er ook voldoende Zn^{2+} en Cr^{3+} verwijderd zodat de norm van 0,20 en 0,05 mg/L wordt behaald. De combinatie van het goedkope adsorbens en het efficiënte ionuitwisselingshars is bijgevolg een interessante toepassing binnen systemen waar de norm moeilijk wordt behaald. De normen van de andere metalen liggen net zoals de effluentconcentraties beneden de detectielimiet. Er kan bijgevolg niet worden geconcludeerd of de norm werd behaald. De verwijdering door de BTP-schakeling is het grootst en het meest efficiënt. Dit is een gevolg van de lage bulkdensiteit van biochar. De bulkdensiteit van biochar bedraagt 260 kg/m³, terwijl die van METEX 400 kg/m³ bedraagt en die van TP207 1100 kg/m³. Een kolom gepakt met biochar zorgt niet alleen voor een grotere metaalverwijdering dan een kolom gepakt met METEX, maar wordt slechts ook voorzien van half zoveel pakkingsmateriaal waardoor de efficiëntie relatief hoog is. Hieruit volgt ook dat de lagere dichtheid van biochar geen nadeel is. In de laatste fase wordt de metaalverwijdering uit reëel afvalwater bestudeerd. Het afvalwater bevat restconcentraties zink en chroom lager dan 1 mg/L. De metaalverwijdering uit het reëel afvalwater door zowel de individuele kolommen als door de serieschakelingen is nagenoeg even groot. Voor de verwijdering van restconcentraties vertonen de combinatiekolommen geen significant, hogere metaalverwijdering dan de enkelvoudige kolommen. TP207 levert slechts een beperkte bijdrage binnen deze uitbreiding. De zinkverwijdering is voldoende groot zodat de norm wordt behaald, maar de chroomverwijdering niet. Een verbetering van het systeem zodat een voldoende grote chroomverwijdering wordt bekomen, moet bijgevolg verder worden bestudeerd.

Daarnaast werd ook een economische analyse gemaakt. Op basis van de totale metaalverwijdering uit de mix met metaalionen, werd berekend hoeveel metalen er door de pakkingsmaterialen kan worden verwijderd voor de prijs van één euro. Zodoende kunnen er tot 13 maal meer metalen voor één euro door biochar worden verwijderd dan door METEX en TP207. De metaalverwijdering voor één euro door METEX en TP207 is van dezelfde grootteorde.

Op basis van deze conclusies blijkt biochar een interessant alternatief te zijn voor de commerciële pakkingsmaterialen. Het is dus zeker zinvol om de metaalverwijdering door biochar nog verder te onderzoeken. Interessante voortzettingen worden grondig besproken in het volgende hoofdstuk.

Future work

De resultaten uit het onderzoek hebben reeds het potentiaal van biochar als adsorbens aangetoond. Vooraleer biochar kan gecommmercialiseerd worden is er echter nog verder onderzoek nodig.

Zo kan de werkzaamheid van biochar verder worden onderzocht en het flowsysteem verder worden geoptimaliseerd. Concrete voorbeelden hiervan zijn het inbouwen van een online meetsysteem en uitbreiden van het systeem naar een volledig continu systeem met meerdere kolommen. Zodoende kan binnen dit systeem metaalverwijdering en regeneratie simultaan plaatsvinden. Daarnaast kan de capaciteit van biochar binnen een continu systeem in kaart worden gebracht. Ook kan men lange termijn experimenten gaan uitvoeren. Uit de testen is gebleken dat de combinatie van biochar en ionuitwisseling een interessante uitbreiding van het systeem vormt. Zodoende kan worden onderzocht in welke mate de levensduur van het efficiënte, maar dure hars, kan worden verlengd indien het wordt voorafgegaan door een kolom voorzien van biochar. Vervolgens kan alsook worden bepaald of deze combinatie goedkoper is dan dat men enkel gebruik maakt van het ionuittwisselingshars. Daarnaast kan worden bestudeerd of de norm zodoende makkelijker kan worden gehaald. Tevens kan men nagaan of activatie van biochar de adsorptie efficiëntie verder kan verhogen, door de verwijderingsefficiëntie van de geactiveerde biokool met de niet-geactiveerde biochar te vergelijken. Ook kan men trachten de biokool te regenereren en de nieuwe verwijderingsefficiëntie bestuderen na regeneratie. Door de verwijderingsefficiëntie van de geregenereerde biochar te vergelijken met de oorspronkelijke biochar zal blijken of de regeneratie van biochar een financieel interessante stap is. Daarnaast is het zeker interessant om de recuperatie van de geadsorbeerde metalen of de metalen opgelost in de regeneratievloeistof te onderzoeken.

Gedurende dit onderzoek werd enkel gebruik gemaakt van biochar bekomen door de pyrolyse van varkensmest. Daarnaast kan men de metaalverwijderingsefficiëntie van diverse soorten biochar, bekomen door de pyrolyse van verschillende koolstof houdende materialen, analyseren en vergelijken. Zo is biomassa die niet wordt gerecycleerd of hergebruikt een interessante bron voor de productie van biochar. Voorbeelden van biomassabronnen zijn houtafval, gewasresten, mest, etc. Bovendien werd gedurende dit onderzoek gebruik gemaakt van biochar met een niet-uniforme partikelvorm en -grootte. Ook kan men het effect van diverse uniforme partikelvormen en -groottes op de metaalverwijdering bestuderen.

Vervolgens kan de metaalverwijdering door biochar op grotere schaal worden bestudeerd. Dit kan eerst door gebruik te maken van grotere kolommen, gevolgd door testen op pilotschaal. Aan de hand van verder onderzoek naar de prestaties van biochar kan met het commercialiseren. Bijgevolg moet er alsook een uitgebreide economische analyse worden gemaakt. Zodoende moet men alle factoren zoals productie, vormgeving, regeneratie, activatie, etc. tot deze analyse betrekken. Aan de hand van deze analyse moet er een aanvaardbare verkoopprijs van de biochar worden vastgelegd voor zowel de koper als de verkoper.

Gedurende dit onderzoek werd alleen de verwijderingsefficiëntie van zware metalen onderzocht. Afvalwater bevat echter niet alleen zware metalen maar vaak ook organische pollutanten. Bijgevolg kan de verwijdering van organische pollutanten door biochar nog worden onderzocht. Naast de zuivering van afvalwaterstromen wordt actieve kool ook gebruikt voor de zuivering van procesgassen. Bijgevolg kan worden onderzocht of biochar ook een interessant alternatief is voor actieve kool binnen dit kader.

Binnen dit onderzoek is gebleken dat chroom en nikkel moeilijk worden verwijderd door de 3 gebruikte materialen. Vervolgens kan voor de chroom- en nikkelverwijdering de systemen verder worden geoptimaliseerd, zodat de verwijdering verbeterd kan worden.

Bibliografie

- [1] S. Srivastava en P. Groyal, „Metal decontamination: techniques used so far,” in *Novel Biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater*, India, Springer, 2010, pp. 21-29.
- [2] M. Barakat, „New trends in removing heavy metals from industrial wastewater,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 2011, nr. 4, pp. 361-377, 2010.
- [3] I. Michael-Kordatou, C. Michael, X. Duan, X. He, D. Dionysiou, M. Mills en D. Fatta-Kassinos, „Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications,” *Water Research*, vol. 2015, nr. 77, pp. 213-248, 2014.
- [4] V. Kumar, A. Abbas en J. Aster, „environmental and nutritional diseases,” in *Robins Basic Pathology*, Philadelphia, Elsevier Saunders, 2013, pp. 269-309.
- [5] G. Bánfalvi, „Heavy Metals, Trace Elements and Their Cellular Effects,” in *Cellular effects of Heavy Metals*, Hongarije, Springer, 2011, pp. 1-3.
- [6] „Lenntech,” Lenntech, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/processen/zwaar/zware-metalen/zware-metalen.htm>. [Geopend september 2015].
- [7] „Zorg en Gezondheid,” Agentschap zorg en gezondheid, 2011. [Online]. Available: [http://www.zorg-en-gezondheid.be/zware_metalen.aspx#Hoe kom je in contact met zware metalen?](http://www.zorg-en-gezondheid.be/zware_metalen.aspx#Hoe%20kom%20je%20in%20contact%20met%20zware%20metalen?). [Geopend mei 2015].
- [8] B. Euler, University of Rhode Island, 2006. [Online]. Available: <http://bilbo.chm.uri.edu/CHM112/tables/KspTable.htm>. [Geopend november 2015].
- [9] „Lenntech,” Lenntech: wtaer treatment solutions, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/zn.htm>. [Geopend mei 2015].
- [10] „Lenntech,” Lenntech Water Treatment Solutions, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/cu.htm>. [Geopend mei 2015].
- [11] „Lenntech,” Lenntech Water Treatment Solutions, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/cr.htm>. [Geopend mei 2015].
- [12] „Lenntech,” Lenntech Water Treatment Solutions, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/ni.htm#Gezondheidseffecten%20van%20Nikkel>. [Geopend mei 2015].
- [13] „Lenntech,” Lenntech Water Treatment Solutions, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/cd.htm>. [Geopend mei 2015].
- [14] „Lenntech,” Lenntech Water Treatment Solutions, 2015. [Online]. Available: <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/pb.htm>. [Geopend mei 2015].

- [15] P. A. Wani, M. S. Khan en A. Zaidi, „Toxic Effects of Heavy Metals on Germination and Physiological Processes of Plants,” in *Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation*, Nigeria, Springer, 2012, pp. 45-66.
- [16] „European Commission joint research centre,” Europese commissie, 10 september 2015. [Online]. Available: <https://eurl-ecvam.jrc.ec.europa.eu/validation-regulatory-acceptance/systemic-toxicity/acute-toxicity>. [Geopend september 2015].
- [17] P. R. Hunt, N. Olejnik en R. L. Sprando, „Toxicity ranking of heavy metals with screening method using adult *Caenorhabditis elegans* and propidium iodide replicates toxicity ranking in rat,” *Food and Chemical Toxicology*, vol. 2012, nr. 50, pp. 3280-3290, 2012.
- [18] M. J. Salgueiro, M. B. Zubillaga, A. E. Lysionek, M. I. Sarabia, R. A. Caro, T. De Paoli en A. Hager, „Bioavailability, Biodistribution, and Toxicity of BioZn-AAS: A New Zinc Source. Comparative Studies in Rats,” *BASIC NUTRITIONAL INVESTIGATION*, vol. 2000, nr. 16, p. 762-766, 2000.
- [19] E. I. Goldenthal, „A Compilation of LD50 Values for Newborn and Adult Animals.,” *Toxicology and applied Pharmacology*, vol. 1971, nr. 18, pp. 185-207, 1970.
- [20] F. Diaz-Barriga, E. Llamas, J. de Jesùs Mejia, L. Carrizales, M. E. Santoyo, L. Vega-Vega en L. Yànez, „Arsenic-cadmium interaction in rats,” *Toxicology*, vol. 1990, nr. 64, pp. 191-203, 1990.
- [21] S. Patierno, „agency for toxic substances and disease registry,” 2008. [Online]. Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7-c3.pdf>. [Geopend september 2015].
- [22] „2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories,” USA; Washington DC, 2012.
- [23] „departement leefmilieu, natuur en energie,” [Online]. Available: <http://www.lne.be/themas/vergunningen/regelgeving/recent/bvr-bijlage1-sectoralelozingsvoorwaarden.pdf>. [Geopend november 2015].
- [24] „Emis Vito,” Emis Vito, 2012. [Online]. Available: <http://ibbt.emis.vito.be/content/de-fysico-chemische-voorzuivering-van-afvalwater-optimaliseren-ifv-de-gezuiverde>. [Geopend mei 2015].
- [25] F. Fu en Q. Wang, „removal of heavy metal ions from wastewater: a review,” *journal of environmental management*, vol. 2011, nr. 92, pp. 407-418, 2010.
- [26] A. Nielsen, T. Hvited-Jacobson en J. Vollertsen, „Effects of pH and iron concentrations on sulfide precipitation in wastewater collection systems,” *Water Environment Research*, vol. 2008, nr. 80, pp. 380-384, 2007.
- [27] „Emis Vito,” Emis Vito, 2010. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/chemische-precipitatie>. [Geopend mei 2015].
- [28] S. A. G. S. J. A. P. A. BROWN, „METAL REMOVAL FROM WASTEWATER USING PEAT,” *Wat. Res.*, vol. 2000, nr. 34, pp. 3907-3916, 1999.

- [29] „Emis Vito,” 2015. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/coagulatien-flocculatie>. [Geopend mei 2015].
- [30] „Emis Vito,” Emis Vito, 2015. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/microfiltratie>. [Geopend april 2015].
- [31] N. Kotrappanavar, A. Hussain, M. Abashar, I. S. Al-Mutaz, T. M. Aminabhavi en M. N. Nadagouda, „Prediction of physical properties of nanofiltration membranes for neutral and charged solutions,” *Desalination*, vol. 2011, nr. 280, p. 174–182, 2011.
- [32] W. C. Corder en S. P. Hanson, „Other Separation Processes,” in *The Engineering Handbook, second edition*, USA, CRC Press, 2005, pp. 65.3-65-4.
- [33] „Emis Vito,” Emis Vito, februari 2010. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/elektrodialyse>. [Geopend 2015].
- [34] „desotec,” Desotec, 2015. [Online]. Available: <http://www.desotec.com/nl/actieve-kool/wat-is-adsorptie/>. [Geopend mei 2015].
- [35] K. Foo en B. Hameed, „insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *chemical engineering journal*, vol. 2010, nr. 156, pp. 2-10, 2009.
- [36] „Destotec activated carbon, adsorption on the move,” Desotec, 2015. [Online]. Available: <http://www.desotec.com/nl/andere-filtratiemedi/metex/>. [Geopend oktober 2015].
- [37] „Emis Vito,” Vlaams Gewest, 2015. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/actief-kool-adsorptie>. [Geopend oktober 2015].
- [38] P. Trens, R. Durand, B. Coq, C. Coutanceau, R. Se´verine en C. Lamy, „Poisoning of Pt/C catalysts by CO and its consequences over the kinetics of hydrogen chemisorption,” *Environmenta*, vol. 2009, nr. 92, p. 280–284, 2009.
- [39] N. Atar, A. Olgun en S. Wang, „Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 2012, nr. 192, pp. 1-7, 2012.
- [40] Q. Y. P. T. Z. M. B. G. J. L. X. X. Wenhong Li, „Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge,” *chemical engineering journal*, vol. 2011, nr. 178, pp. 197-203, 2010.
- [41] N. V. Medvidovic, J. Peric en M. Trgo, „Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite–clinoptilolite,” *Separation and Purification Technology*, vol. 2006, nr. 49, p. 237–244, 2005.
- [42] Y.-G. Chen, W.-M. Ye, X.-M. Yang, F.-Y. Deng en Y. He, „Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China,” *environmental earth sciences*, vol. 2011, nr. 64, p. 329–336, 2011.
- [43] J.-L. Gong, Y.-L. Zhang, Y. Jiang en G.-M. Zeng, „Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column,” *Applied Surface Science*, vol. 2015, nr. 330, pp. 148-157, 2014.

- [44] M. Mondal, „Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column,” *Journal of Environmental Management*, vol. 2009, nr. 90, p. 3266–3271, 2009.
- [45] M. Rajeswari, P. Agrawal, S. Pavithra, G. Sandhya en G. Pavithra, „Continuous Biosorption of Cadmium by *Moringa oleifera* in a Packed Column,” *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, nr. 18, pp. 321-325, 2012.
- [46] D. W. Rita en B. Leen, „ionuitwisselaars,” in *analytische scheidingstechnieken en accreditatie*, Diepenbeek, 2012, pp. 2-16.
- [47] R. De Waele, „Atoom Emissie Spectroscopie,” in *Analytische Chemie 2*, Diepenbeek, Katholieke Hogeschool Limburg, 2013, pp. 1-12.
- [48] „Dowex,” 2006. [Online]. Available: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlite_irc/amberlite_irc748/tds/amberlite_irc748.pdf. [Geopend November 2015].
- [49] LANXESS, „PRODUCT INFORMATION LEWATIT MoNoPlus TP207 XL,” 2011.
- [50] R. De Waele, „Organische ionuitwisselaars,” in *analytische scheidingstechnieken en accreditatie*, Diepenbeek, 2012, pp. 2-3.
- [51] „Emis Vito,” Emis Vito, 2010. [Online]. Available: <http://emis.vito.be/techniekfiche/ionenuitwisseling>. [Geopend mei 2015].
- [52] I.-H. Lee, Y.-C. Kuan en J.-M. Chern, „Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 2008, nr. 152, pp. 241-249, 2007.
- [53] S. Neumann, Auteur, *Operating Procedure of TP207 in "End-of-Pipe" applications*. [Performance]. LEWATIT.
- [54] C. L. Lin, J.-K. Ji en R.-S. Juang, „Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes,” *Desalination*, vol. 2008, nr. 225, p. 249–259, 2007.
- [55] Ö. Can, D. Balköse en S. Ülkü, „Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff,” *Desalination*, vol. 2010, nr. 259, pp. 17-21, 2012.
- [56] M. Seerden, „Vergelijkende studie van adsorptie, precipitatie en ionenuitwisseling voor de verwijdering van metaalionen uit waswater,” UCLL, Diepenbeek, 2015.
- [57] *Traitement des eaux pollués des métaux lourds et arsenic*. [Performance]. Desotec.
- [58] S. Naumann, „Properties and application of Lewatit TP 207,” Lanxess, Leverkusen, 2015.
- [59] A. Pushnov, „Calculation of average bed porosity,” *Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 1, nr. 42, pp. 14-17, 2006.
- [60] Agilent, „www.agilent.com,” Agilent, [Online]. Available: <http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/>

5990-8572EN_4100_MPAES_Brochure.pdf..

[Geopend april 2015].

- [61] J.-H. Park, Y. S. Ok, S.-H. Kim, J.-S. Cho, J.-S. Heo, R. D. Delaune en D.-C. Seo,
„Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions,”
Chemosphere, vol. 2016, nr. 142, pp. 77-83, 2015.
- [62] S. Naumann, „porperties and application of Lewatit TP 207,” Lanxess, Leverkusen.
- [63] „World Health Organization,” 2015. [Online].
Available: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/.
[Geopend mei 2015].
- [64] S. Shivaji, „Adsorption,” in *The Engineering Handbook*, USA, CRC Press LLC, 2005, pp. 61-1.
- [65] H. LEE, Y.-C. Kuan en J.-M. Chern,
„Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach,”
Journal of Hazardous Materials, vol. 2008, nr. 152, p. 241–249, 2007.
- [66] M. Mozammel, S. Sadrnezhad, E. Badami en E. Ahmadi,
„Breakthrough curves for adsorption and elution of rhenium in a column ion exchange system,”
Hydrometallurgy, vol. 2007, nr. 85, pp. 17-23, 2006.

Auteursrechtelijke overeenkomst

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

Onderzoek naar de efficiëntie van een metaalverwijderingssysteem voor afvalwater door middel van adsorptie en ionuitwisseling

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

Jaar: **2016**

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

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

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

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

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

Voor akkoord,

Vanspauwen, Yannick

Datum: **22/01/2016**