



# PAK IN EFFLUENT



ISBN 978.94.6479.032.0



# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Herman Evenblij

## BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Patricia Clevering-Loeffen - SWECO  
Ellen van Voorthuizen - RHDHV  
Arnoud de Wilt - RHDHV  
Ruud Schemen - Waterschap de Dommel  
Dirk Koot - Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier  
Anna Koenis - Hoogheemraadschap van Rijnland  
Ad de Man - WBL  
Wout Pannekoek - WBL  
Bart Verberkt - Waterschap Aa en Maas  
Roger Vingerhoeds - Waterschap Brabantse Delta  
John Koop - Waterschap Hunze en Aa's  
Miriam Verdurmen - Waterschap Vallei en Veluwe  
Gerard Rijs - RWS-WVL  
Mirabella Mulder - Mirabella Mulder Waste Water Management  
Cora Uijterlinde - STOWA

VORMGEVING Buro Vormvast

STOWA STOWA 2023-32

ISBN 978.94.6479.032.0

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

# TEN GELEIDE

## **EENVOUDIGE METHODE OM DE UITSPOELING VAN POEDERKOOL IN EFFLUENT VAST TE STELLEN**

**Uitspoeling van poederkool dat wordt toegevoegd om microverontreinigingen te verwijderen is ongewenst. Een goede indicatie van de mate waarin poederkool uitspoelt, kan worden verkregen met een eenvoudige door de mate waarin filterpapier van kleur verandert.**

In het Innovatieprogramma Microverontreinigingen (IPMV) van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat worden diverse technologieën onderzocht voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Een aantal van deze technologieën maakt gebruik van poederkool. Bij toepassing van poederkool in de waterzuivering eindigt deze hoofdzakelijk in het spuislib van de rwzi. In sommige situaties echter wordt niet alle poederkool ingevangen in het slib, waardoor het resterende deel uitspoelt met het effluent. Dit is om allerlei redenen onwenselijk, onder andere omdat de kool als gevolg van adsorptie beladen is geraakt met microverontreinigingen die nu juist niet in het oppervlaktewater thuis horen. Voor een brede toepassing van poederkool in Nederland is het daarom van belang om zicht te krijgen en te houden op de omvang van deze fractie.

Voorliggend rapport gaat in op de beschikbare literatuur op dit onderwerp, en focust op manieren om deze (kleine) fractie poederkool in rwzi effluent te kwantificeren. Op basis van ervaringen in Zwitserland en Duitsland en ervaringen in pilots in Nederland wordt geconcludeerd dat een visuele bepaling van de mate waarin filterpapier van kleur (zwarte) verandert, een goede indicatie geeft van de hoeveelheid poederkool in een monster effluent. Kern van de methode is dat het filterpapier vergeleken wordt met een eerder gemaakte ijkreeks met bekende hoeveelheden poederkool.

Met de resultaten van dit onderzoek kan in de lopende en toekomstige demonstratie en fullscale projecten waarin poederkool wordt toegepast, de omvang van de uitgespoelde actiefkoolfractie indicatief worden gekwantificeerd. Zodoende wordt gemonitord of er aanleiding is om de methode verder te ontwikkelen, of dat toch verder gezocht moet worden naar nauwkeurigere methoden.

Joost Buntsma  
Directeur STOWA

# DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

*Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.*

# PAK IN EFFLUENT

## INHOUD

	TEN GELEIDE	
	DE STOWA IN HET KORT	
	INHOUD	
<b>1</b>	<b>INTRODUCTIE</b>	<b>1</b>
	1.1 Achtergrond en vraagstelling	1
	1.2 Scope van het onderzoek	1
	1.3 Leeswijzer	2
<b>2</b>	<b>POEDERKOOL</b>	<b>3</b>
	2.1 Introductie	3
	2.2 Productie van actiefkool	3
	2.3 Karakterisering van poederkool	3
	2.3.1 Deeltjesgrootte	4
	2.3.2 Dichtheid	4
	2.3.3 Inwendig oppervlak	4
	2.3.4 Porige grootte	4
	2.3.5 Adsorptie	4
	2.4 Koolbelading, adsorptie en desorptie	5
	2.5 Effect van Poederkool op aquatisch milieu	5
<b>3</b>	<b>POEDERKOOL AANTONEN IN WATER</b>	<b>7</b>
	3.1 Ervaringen in Zwitserland en Duitsland	7
	3.2 Potentiële methoden voor analyse van PAK in effluent	8
	3.2.1 Thermogravimetrie	9
	3.2.2 Deeltjesdichtheidsmeting	10
	3.2.3 Schwarzgradbestimmung	11
	3.2.4 Troebelheid van effluent	12
	3.3 Ongeschikte methoden voor analyse van PAK in effluent	12
	3.4 Vergelijking van potentieel geschikte methodes voor analyse van PAK in effluent	13
	3.4.1 Monstervoorbewerking	13
	3.4.2 Noodzaak van referentie	13
	3.4.3 Interpretatie van resultaten	13

<b>4</b>	<b>UITWERKING VAN DE SCHWARZGRADBESTIMUNG</b>	<b>15</b>
4.1	Effluent zonder poederkool	15
4.2	Keuze van filterpapier	15
4.3	Filtreerbaarheid van effluent met en zonder poederkool	16
4.4	De minimaal aantoonbare hoeveelheid poederkool	16
4.5	Het maken van een ijkreeks	17
4.5.1	Matrix met effluent en PAK volumes	17
4.6	Achtergrondkleur van rwzi effluent	19
4.7	Schwarzgradbestimmung in de praktijk	19
<b>5</b>	<b>TOEPASSING VAN DE SCHWARZGRADBESTIMUNG</b>	<b>20</b>
5.1	Pak in Nereda Simpelveld	20
5.2	Toepassing van de Schwarzgradbestimmung op RWZI Hapert	24
5.3	Ijkreeks	24
5.4	Metingen	24
<b>6</b>	<b>CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN</b>	<b>27</b>
6.1	Conclusies	27
6.2	Aanbevelingen	27
6.2.1	Schwarzgradbestimmung	27
6.2.2	Thermogravimetrie	28
<b>7</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>29</b>
BIJLAGE 1	MEETPROTOCOL PAK BEPALING IN RWZI EFFLUENT	30
BIJLAGE 2	ACHTERGROND VOOR FOTOGRAFEREN VAN IJKREEKS	32
BIJLAGE 3	BESCHRIJVING METHODE THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE	33

# 1

## INTRODUCTIE

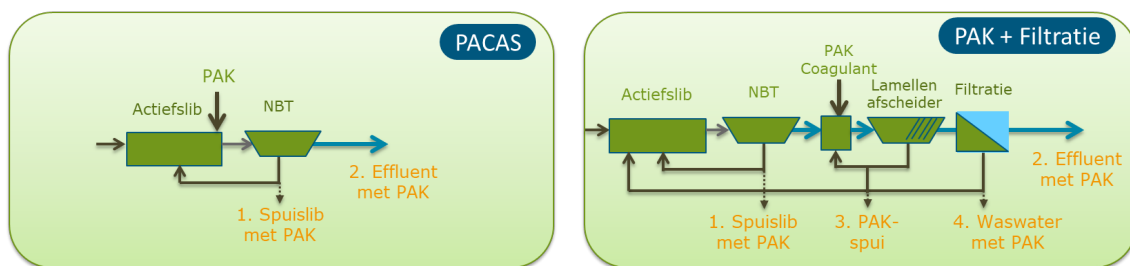
### 1.1 ACHTERGROND EN VRAAGSTELLING

In 2016/2017 heeft STOWA in het project Schone Maaswaterketen op de rwzi Papendrecht de PACAS-technologie onderzocht. De voornaamste conclusies uit dit onderzoek waren dat deze technologie tegen relatief weinig kosten een aanzienlijke reductie bereikt van de uitstoot van medicijnresten via rwzi effluent.

Daarnaast is een aantal vragen geformuleerd die nader onderzoek verdienen. Eén van deze vragen betreft de mate waarin het gedoseerde poederkool wordt ingevangen in het actiefslib en hoe groot de fractie van poederkool is die eventueel het effluent bereikt. In het genoemde onderzoek lukte het niet om deze fractie met voldoende nauwkeurigheid te kwantificeren. De centrale vraag in dit rapport is hoe de hoeveelheid PAK in het effluent kan worden gekwantificeerd. In de komende jaren zal namelijk op een aantal rwzi's in Nederland de PACAS-technologie worden geïmplementeerd, en ook in het IPMV (Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater) wordt een aantal onderzoeken gedaan waarbij gemeten wordt aan PAK in effluent. Het belangrijkste doel van deze studie is daarom het opstellen van een meetprotocol voor het bepalen van de hoeveelheid PAK in effluent.

In Figuur 1 is geïllustreerd bij welke configuraties poederkool in effluent terecht kan komen. Dit rapport gaat in op de fractie die in beide figuren is aangeduid met het nummer 2. Effluent met PAK.

**FIGUUR 1 TOELICHTING VAN DE POEDERKOOFFRACTIES DIE IN DIT ONDERZOEK CENTRAAL STAAN. DE FOCUS IN DIT RAPPORT IS OP DE FRACTIE AANGEDUID MET NUMMER 2. EFFLUENT MET PAK**



### 1.2 SCOPE VAN HET ONDERZOEK

Het vraagstuk van poederkool in effluent heeft veel facetten, die elk hun eigen onderzoeksvragen kennen. Ten eerste is er de fysische achtergrond. Wat zijn de fysische en chemische eigenschappen van poederkool, en hoe verhouden deze zich tot de omstandigheden in een waterzuivering?

Wat is er bekend over deeltjesgrootteverdeling in rwzi effluent, en wat is er in de loop van de vele reeds afgeronde onderzoeken al bekend geworden over het fenomeen PAK-uitspoeling?

Voor een juiste afweging van maatregelen is het van belang om inzicht te hebben in de mogelijke effecten van poederkool in het milieu. Hierbij kan onderscheid gemaakt worden tussen de puur fysische effecten van de aanwezigheid van kool, maar anderzijds ook de



situatie waarin deze kool beladen is met microverontreinigingen. Wat gebeurt er in het milieu met deze geadsorbeerde verbindingen?

Met de antwoorden op voorgaande vragen kan bepaald worden of er maatregelen genomen kunnen worden om de uitspoeling van poederkool te minimaliseren of te voorkomen. Zijn er op dit punt verschillen waargenomen tussen de verschillende technologische varianten? Bij deze beschouwing wordt ook meegenomen of het uitspoelgedrag van poederkool te beïnvloeden is door de kooleigenschappen te manipuleren.

#### **PAK, MICROGRANULAAT EN GAK**

In dit rapport wordt met name gesproken over de uitspoeling van poederkool (PAK). Bij de toepassing van granulair actiefkool (GAK) is dit niet aan de orde, met name als er sprake is van vastbedfiltratie. Bij de toepassing van microgranulaat in een fluidised bed kan theoretisch door schurende werking van het granulaat een fijne fractie ontstaan die eveneens met het effluent uitspoelt. Microgranulaat en de mogelijke vorming van een fijne fractie is in dit rapport niet uitgebreid onderzocht. Wel is effluent onderzocht van één pilot waarin microgranulaat is toegepast, waarbij is aangenomen dat de eventueel uitgespoelde fractie lijkt op poederkool.

### **1.3 LEESWIJZER**

In hoofdstuk 2 worden de achtergronden beschreven van productie en gebruik van poederkool. Hier wordt ook stilgestaan bij de fysische eigenschappen van actiefkool en hoe deze te karakteriseren is. Hoofdstuk 3 beschrijft welke mogelijkheden er zijn om de aanwezigheid van poederkool in water aan te tonen. Dit hoofdstuk eindigt met een vergelijking van 3 potentiële geschikte methoden, waarna een keuze wordt gemaakt om de Schwarzgradbestimmung verder uit te werken, dit gebeurt in hoofdstuk 4. Hoofdstuk 5 presenteert de resultaten van toepassing van deze methoden op het effluent van de rwzi's Simpelveld en Hapert. Het rapport eindigt met in hoofdstuk 6 de eindconclusie en aanbevelingen voor toepassing in de praktijk en eventueel vervolgonderzoek.

# 2

## POEDERKOOL

### 2.1 INTRODUCTIE

Actiefkool is (verkoold) koolstofrijk materiaal wat een bewerkingsstap heeft ondergaan. Via een chemische of thermische bewerkingsstap wordt het verkoolde materiaal geactiveerd waardoor er een groot aantal zeer fijne poriën in de kool ontstaan. De kool heeft hierdoor een groot specifiek oppervlak waaraan stoffen kunnen adsorberen, met specifieke oppervlaktes van 500 tot 1.000 m<sup>2</sup>/gram. (Stowa, 2020-19, Platz, 2015). Al sinds de oudheid is de medicinale werking van houtskool bekend bij de Egyptenaren, de Grieken en in India (Çeçen et al, 2011). Er waren toepassingen bij vergiftiging en darmproblemen. Verder waren er al toepassingen voor de bereiding van drinkwater. Uit de 15<sup>e</sup> eeuw is bekend dat zeelui hun drinkwatervaten boven open vuur behandelden en dat door het aangebrachte roet het drinkwater duidelijk langer houdbaar was. In de 18<sup>e</sup> en 19<sup>e</sup> eeuw werd veel onderzoek gedaan naar het beïnvloeden van het adsorptiegedrag van kool, waarbij uiteindelijk allerlei activeringsprocessen ontstonden. Begin 20<sup>e</sup> eeuw werd op grotere schaal poederkool geproduceerd, bijvoorbeeld door de firma Norit die kool maakte waarmee suiker ontkleurd werd. Chemische activering van kool werd veelal gedaan met zinkchloride, terwijl dit in de loop der tijd werd vervangen door fosforzuur. Vandaag de dag wordt actiefkool voor vele toepassingen ingezet, voor de reiniging van gassen en vloeistoffen.

### 2.2 PRODUCTIE VAN ACTIEFKOOL

Materialen die gebruikt worden voor de productie van actiefkool zijn zeer divers: amandel-, kokosnoot-, walnootschillen, maar ook materialen als hout, botten, turf, bruinkool en steenkool. Het produceren van poederkool gaat in een viertal stappen:

1. Carbonisatie. Hierbij wordt een deel van het organisch materiaal bij hoge temperatuur (max circa 700 graden Celsius) verwijderd. Bij steenkool heeft de carbonisatie al plaatsgevonden in de ondergrond. Het carboniseren kan ook chemisch plaatsvinden door toevoegen van chemicaliën. Bij chemische carbonisatie vindt ook al voor een groot gedeelte activatie plaats, waardoor de volgende stap soms overgeslagen kan worden.
2. Activatie. Dit gebeurt door blootstelling aan stoom of andere gassen en hoge temperatuur, waardoor een poreuze structuur ontstaat.
3. Eventueel kan na het activeren de kool nog verder gemodificeerd worden, bijvoorbeeld door impregneren met chemicaliën om de adsorptie-eigenschappen te verbeteren.
4. Behandeling om de gewenste deeltjesgrootteverdeling te verkrijgen, zoals bijvoorbeeld malen, breken, zeven of persen tot pellets.

### 2.3 KARAKTERISERING VAN POEDERKOOL

Poederkool wordt op verschillende manieren gekarakteriseerd, op basis van de fysische eigenschappen. De mate waarin de kool bruikbaar is in een specifiek proces is doorgaans te beschrijven in een combinatie van meerdere fysieke grootheden.

### 2.3.1 DEELTJESGROOTTE

De deeltjesgrootteverdeling geeft aan of de kool geïnclassificeerd kan worden als poederkool. Hiervoor zijn meerdere indelingen in omloop, zo hanteert het DIN de volgende definitie voor poederkool: minimaal 95% van de massa moet een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 150 µm (DIN EN 12903). In Europees verband zijn iets andere definities gehanteerd, bijvoorbeeld dat minimaal 90% moet bestaan uit deeltjes kleiner dan 500 µm.

### 2.3.2 DICHTHEID

Door het carbonisatie- en activatieproces heeft het poederkool een deel van zijn massa verloren, en heeft daardoor een lage dichtheid, van 360 tot 740 kg/m<sup>3</sup>. Daarnaast moet rekening gehouden worden met de zogenaamde 'loosely packed' dichtheid, die optreedt tijdens het vullen van silo's, deze kan (veel) lager zijn, bijvoorbeeld 200 kg/m<sup>3</sup>.

### 2.3.3 INWENDIG OPPERVLAK

Het oppervlak is van belang omdat dit evenredig is met het aantal beschikbare adsorptieplekken. De meest bekende methode om het inwendig oppervlak te meten is de stikstofadsorptiemethode, waarmee tevens het toegankelijk porievolume bepaald kan worden.

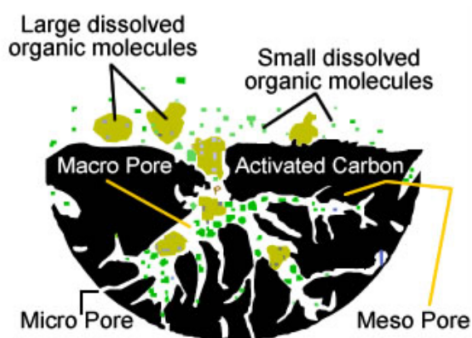
### 2.3.4 PORIEGROOTTE

De poriegrootte en poriegrootteverdeling bepalen in belangrijke mate de effectiviteit van de kool. De poriegrootte moet afgestemd zijn op de grootte van de te adsorberen verbindingen. Een internationaal overeengekomen indeling in poriegrootte is als volgt:

- Microporiën: < 2 nm
- Mesoporiën tussen 2 en 50 nm
- Macroporiën > 50 nm.

Het meten van poriegrootteverdeling kan op veel manieren en er is geen eenduidigheid welke methode het beste werkt. Leveranciers hebben vaak hun eigen methodiek, waardoor de producten van één leverancier met elkaar vergeleken kunnen worden, maar vergelijken tussen verschillende leveranciers is niet altijd zonder meer mogelijk.

FIGUUR 2 VERSCHILLENDE PORIEGROOTTE IN RELATIE TOT ADSORPTIEGEDRAG (BRON: SUSHRUT CHEMICALS (LINK))



### 2.3.5 ADSORPTIE

Er bestaat een veelheid aan testen om de adsorptieprestatie van actiefkool te meten, voor toepassingen in waterbehandeling wordt vaak het jodiumgetal gebruikt. Dit is een maat voor de massa jodium die adsorbeert aan 1 gram actiefkool. Deze kan gebruikt worden om de kool te karakteriseren, maar er zijn geen relaties gerapporteerd van adsorptiegedrag van bijvoorbeeld microverontreinigingen en het jodiumgetal.

Voor toepassing in de vergaande zuivering van afvalwater is het gebruikelijk om op labschaal een aantal schudproeven uit te voeren, met verschillende typen actiefkool. Dit gebeurt doorgaans met de matrix effluent, zodat het adsorptiegedrag van de te verwijderen stoffen bestudeerd kan worden in aanwezigheid van alle andere (mogelijk concurrerende) componenten in afvalwater. Zodoende kan de werkzaamheid per kool bij verschillende doseringen worden vastgesteld, om een keuze te maken voor toepassing in de praktijk.

#### 2.4 KOOLBELADING, ADSORPTIE EN DESORPTIE

Bij toepassing van poederkool zal (een deel van) de beschikbare adsorptieplekken bezet raken met de verwijderde componenten, de kool raakt beladen en kan uiteindelijk de zogenaamde verzadiging bereiken. Bij verzadiging vindt er geen verdere adsorptie meer plaats. De mate van koolbelading hangt af van vele factoren, onder andere:

- De watermatrix  
Het gaat hier om de watermatrix waarin de te verwijderen stoffen zich bevinden. Aangezien adsorptie een evenwichtsproces is, kan er concurrentie zijn bij aanwezigheid van meerdere stoffen. Elke stof heeft een specifieke affiniteit voor de actiefkool. Eenvoudig gezegd geldt dat de stoffen met de hoogste affiniteit het eerste en het sterkst adsorberen. Als er daarna nog adsorptieplekken over zijn, kunnen ook stoffen met een lagere affiniteit adsorberen.
- De porieverdeling in de kool  
De verhouding tussen micro-, meso- en macroporiën bepaalt hoe het adsorptieproces zich voltrekt in een gegeven matrix. Daarbij is het vaak zo dat macroporiën onderdeel zijn van grotere poriën, zie Figuur 2. Als de macroporiën ‘bezet’ raken met grote moleculen, kunnen de onderliggende mesoporiën niet meer bereikt worden door kleinere moleculen. Per toepassing moet bepaald worden welke porieverdeling meest passend is voor de matrixeffecten en het gewenste rendement voor de te verwijderen stoffen.
- Verdringing  
Als adsorptieplekken bezet zijn door stoffen met een lage affiniteit, kunnen deze verdrongen worden door stoffen met een hogere affiniteit. De eerste stof desorbeert, en wordt vervangen door een andere stof. Komt de gedesorbeerde stof elders in de watermatrix in contact met actiefkool die (nog) niet in contact is geweest met sterker adsorberende stoffen, dan kan de eerste stof opnieuw adsorberen: resorptie. Dit is typisch een proces wat plaatsvindt in granulaire vastbed actiefkoolfilters. Daarnaast kan dit proces bij poederkooltoepassing in actiefslib mogelijk ook een rol van betekenis spelen als de samenstelling van de waterfase in de tijd varieert.

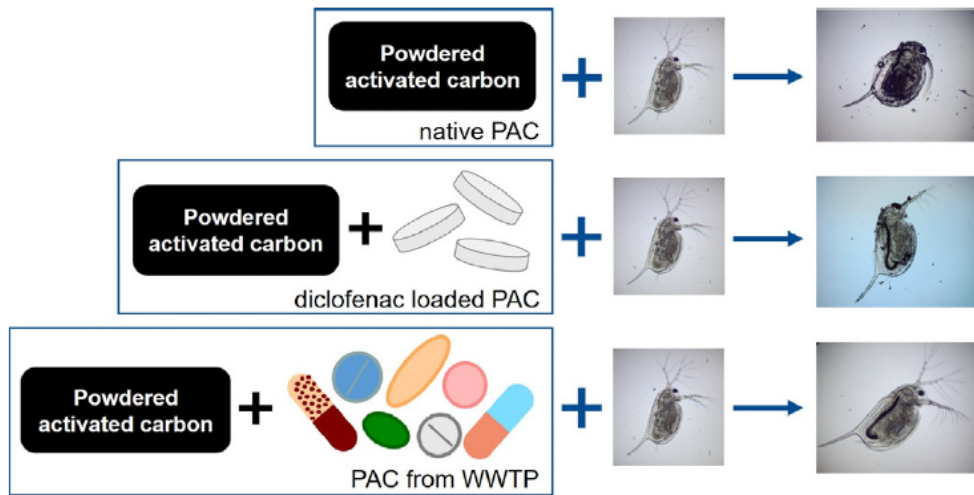
#### 2.5 EFFECT VAN POEDERKOOLOP AQUATISCH MILIEU

In het PACAS onderzoek (STOWA 2018-02) zijn resultaten van Duits onderzoek beschreven naar de effecten van een poederkooldosering op het ontvangende oppervlaktewater (Thellmann en Triebkorn, 2015). Aanname hierbij was dat tenminste een deel van de beladen poederkool met het effluent in het oppervlaktewater terecht komt. In dit onderzoek werd geconstateerd dat de effecten van de poederkooldosering positief waren, wat enerzijds betekent dat het verlagen van de gehalten microverontreinigingen een verlaging van de ecotoxiciteit gaf. Anderzijds, betekent dit dat de aanwezigheid van beladen poederkool geen nadelige effecten had.

Een dergelijk onderzoek is in iets meer detail nogmaals uitgevoerd door Woermann en Sures (2020). In dit onderzoek is onderzocht wat het effect op watervlooiën is van onbeladen poederkool, poederkool die beladen is met diclofenac, en beladen poederkool uit rwzi Dülmen, zie ook Figuur 2.

De blootstelling aan onbeladen kool had negatieve effecten op de watervlooien, waarschijnlijk doordat deze vastplakt aan de organen, waardoor voedselopname gereduceerd werd. De blootstelling aan beladen PAK uit de rwzi had geen negatieve effecten. De kool werd weliswaar opgenomen door de watervlooien, maar hoopte niet op. De onderzoekers verklaren het uitblijven van negatieve effecten door het gegeven dat alle adsorptieplekken al bezet zijn geraakt in de rwzi. De eindconclusie is dat er voor watervlooien geen chronische effecten zijn van blootstelling aan beladen poederkool uit een rwzi.

FIGUUR 3 'GRAPHICAL ABSTRACT' VAN HET ARTIKEL VAN WOERMANN EN SURES (2020)



# 3

## POEDERKOOL AANTONEN IN WATER

### 3.1 ERVARINGEN IN ZWITSERLAND EN DUITSLAND

In het Duitse taalgebied is de afgelopen decennia veel ervaring opgedaan met de toepassing van poederkool op rioolwaterzuiveringen, zie daarvoor bijvoorbeeld de websites van het expertisecentrum in Baden-Württemberg.( koms-bw.de) Voorafgaand aan de toepassing en ook parallel aan de praktijktoepassing is en wordt veel onderzoek gedaan door het EAWAG en o.a. de universiteiten in Basel, Zürich en Aachen. Vanuit deze onderzoeken is een aantal methodes geïdentificeerd waarmee mogelijk poederkool in water gekwantificeerd kan worden, zie kader. Voor een uitgebreidere beschrijving zie de volgende paragrafen.

Eenvandepotentieelgeschiktemethodenis de zogenaamde Schwarzgradbestimmung (zie ook paragraaf 3.3.). Deze methode wordt momenteel verder onderzocht op de Technische Hochschule in Basel. Verder is met deze methode praktijkervaring opgedaan op de rwzi Mühlhausen in samenwerking met de universiteit van Stuttgart en het genoemde expertisecentrum Baden-Württemberg. Om die reden zijn interviews gehouden met vertegenwoordigers van beide instituten, met de heer prof. Dr. Michael Thomann en mevrouw Dr. Marie Launay. Met hen is besproken wat volgens hen de meest geschikte methoden zijn om te meten aan poederkool in rwzi effluent.

#### Schwarzgradbestimmung

de mate van verkleuring van filterpapiertjes

#### Troebeling

de mate van lichtverstrooiing in water

#### Deeltjestelling

deeltjesgrootte, -vorm en -aantal

#### Thermogravimetrie

massaverlies bij verhitting

#### Deeltjesdichtheid

dichtheidsmeting van alle bestanddelen van de zwevende stof

#### POTENTIËLE METHODEN VOOR KWANTIFICERING VAN POEDERKOOL IN WATER

#### UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES AND ARTS NORTHWESTERN SWITZERLAND

Professor Thomann geeft aan dat thermogravimetrie en de Schwarzgradbestimmung wat hem betreft beide goede papieren hebben. De basis van deze methoden zijn door medewerkers van hem beschreven in de literatuur die ook verwerkt is in dit rapport. Naar hij aangaf wordt er gewerkt aan verbeteringen van beide methoden, waardoor de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid toeneemt. Het was echter niet mogelijk om de nieuwste inzichten hierover te delen, aangezien deze nog niet gepubliceerd zijn. De publicatiedatum is tijdens het schrijven van dit rapport een aantal malen naar achteren geschoven, waardoor deze niet informatie nog niet benut kon worden. De nu voorziene publicatiedatum is september 2022.

### KOMPETENZENTRUM SPURENSTOFFE BADEN-WÜRTTEMBERG (KOMS BW)

We hebben gesproken met mevrouw Dr. Launay van het KomS BW. Er is door hen een uitgebreide vergelijking gemaakt van een viertal methoden om PAK in effluent te meten:

- Thermogravimetrie
- Troebelheidsmeting
- De Schwarzgradbestimmung
- Deeltjestelling

De ervaringen zijn beschreven in het rapport van Krucker et al (2020), wat ook verder in dit rapport is gebruikt. Kort samengevat komt het erop neer dat deeltjestellingen niet tot bruikbare resultaten leidden, om redenen zoals verder toegelicht in paragraaf 3.2. Troebelheidsmetingen in het effluent waren weliswaar een bruikbare indicatie voor problemen met coagulatie en flocculatie, maar hiermee kon de poederkool in het effluent niet worden gekwantificeerd. De Schwarzgradbestimmung en thermogravimetrie waren beide geschikt om de hoeveelheid actiefkool in effluent te kwantificeren. Zij konden op die manier aantonen dat maximaal 2% van de gedoseerde poederkool met het effluent werd geloosd.

Mevrouw Launay merkt op dat het onderwerp uitspoeling van poederkool in Duitsland nauwelijks een thema is, omdat vrijwel alle installaties een nageschakelde zandfiltratie hebben, waarmee zoals gezegd, aantoonbaar minimaal 98% van de kool kan worden tegengehouden. Andere uitvoeringsvormen (o.a. met doekfiltratie) worden momenteel ook onderzocht, de resultaten daarvan worden in de tweede helft van 2022 verwacht.

### 3.2 POTENTIËLE METHODEN VOOR ANALYSE VAN PAK IN EFFLUENT

De volgende methodes zijn in de literatuur gevonden als kansrijk voor de bepaling van PAK in effluent:

1. Thermogravimetrie (Thermogravimetrische Analyse, TGA)
2. Deeltjesdichtheidsbepaling
3. Schwarzgradbestimmung
4. Troebelheidsmeting

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van deze methodes, met een aantal karakteristieken per methode. In de volgende paragrafen wordt de methodes nader besproken.

**TABEL 1 EEN EERSTE VERGELIJKING VAN DE VIER POTENTIEEL GESCHIKTE METHODES VOOR ANALYSE VAN PAK IN EFFLUENT**

Methode	TGA	Deeltjesdichtheidsbepaling	Schwarzgradbestimmung	Troebelheidsmeting
Benodigde massa voor analyse (mg)	25	500	n.v.t.	n.v.t. (online sensor)
Benodigd volume effluent voor analyse (L)	> 3	> 50	< 0,5	n.v.t.
Benodigde ijk-metingen of ijklijn	Apart te meten: PAK Zwevend stof zonder PAK	Apart te meten: PAK Zwevend stof zonder PAK	Ijklijn van effluent zonder PAK + bekende hoeveelheden PAK	Baseert zich op trendanalyse; eventueel kan een ijklijn doorgemeten worden om alarmwaarden af te leiden.
Nauwkeurigheid van bepaling van actiefkool in zwevendstof of water	~5%	n.b.	+/- 100%	n.v.t.
Detectiegrens in water (mg PAK/l)		n.b.	0,05	n.b.

### 3.2.1 THERMOGRAVIMETRIE

De thermogravimetrische bepaling (TGA, ThermoGravimetric Analysis) grijpt terug op de methode beschreven door Vu et al, uit 2012. Deze gaat uit van het massaverlies bij een temperatuurtraject van 20 tot 1600 graden Celsius. Bij elke temperatuur oxideert een specifieke fractie van de koolstof. Daarbij kan gevarieerd worden met de aanwezigheid van (de toegevoerde hoeveelheid) zuurstof en stikstof. Zie ook onderstaande tabel met de indeling van reagerende stoffen per onderdeel van het temperatuurtraject.

**TABEL 2 INDELING VAN TEMPERATUURSAFHANKELIJK MASSAVERLIES PER STOFGROEP (VU ET AL, 2012)**

Temperatuurtraject met specifiek massaverlies	Typische reactie van de stoffen / groepen van stoffen van drogestof en het PAK
23-110 °C	Desorptie (verdamping) van capillair gebonden water
110 ~ 365 °C	Verbranding van thermisch gemakkelijk afbreekbare organische stoffen. In actiefslib bestaat deze groep stoffen voornamelijk uit bacteriën.
~ 365 - 550 °C	Verbranding van moeilijk thermisch afbreekbare organische stoffen (actieve kool in poedervorm en NOM). Het hoofdbestanddeel van deze groep bestaat uit bacteriën en humusstoffen (NOM) in actiefslib en uit grafietachtig koolstof voor PAK.
550 – 1 587 °C	Omzetting van anorganische stoffen (minerale stoffen, oxiden, silicaten, carbonaten, zouten en andere)
1 587	Restmassa / as van anorganische materiaalcomponenten van de monsters (oxiden, zouten, silicaten, zware metalen, fosfaten, sulfaten, chloriden en andere)

Deze methode is geschikt om in een matrix van organische stof onderscheid te maken tussen actiefkool en andere koolstofbronnen. Deze methode is bijvoorbeeld met succes toegepast om het aandeel actiefkool in actiefslib vast te stellen.

Voor deze bepaling is echter een hoeveelheid drogestof nodig, ingedroogd bij 105 graden, die afhankelijke van het type apparaat tot 25 mg kan bedragen (Platz, 2015). De ervaring heeft geleerd dat het verzamelen van zoveel drogestof uit effluent via filtratie niet eenvoudig haalbaar is<sup>1</sup>. In Zwitsers onderzoek (Krahnstöver and Wintgens, 2017) is gewerkt met een glasfilter van 1 cm<sup>2</sup>, waarmee grotere volumes zijn gefiltreerd, tot een massa van 5-10 mg was verzameld. Hiermee konden ook TGA metingen worden uitgevoerd.

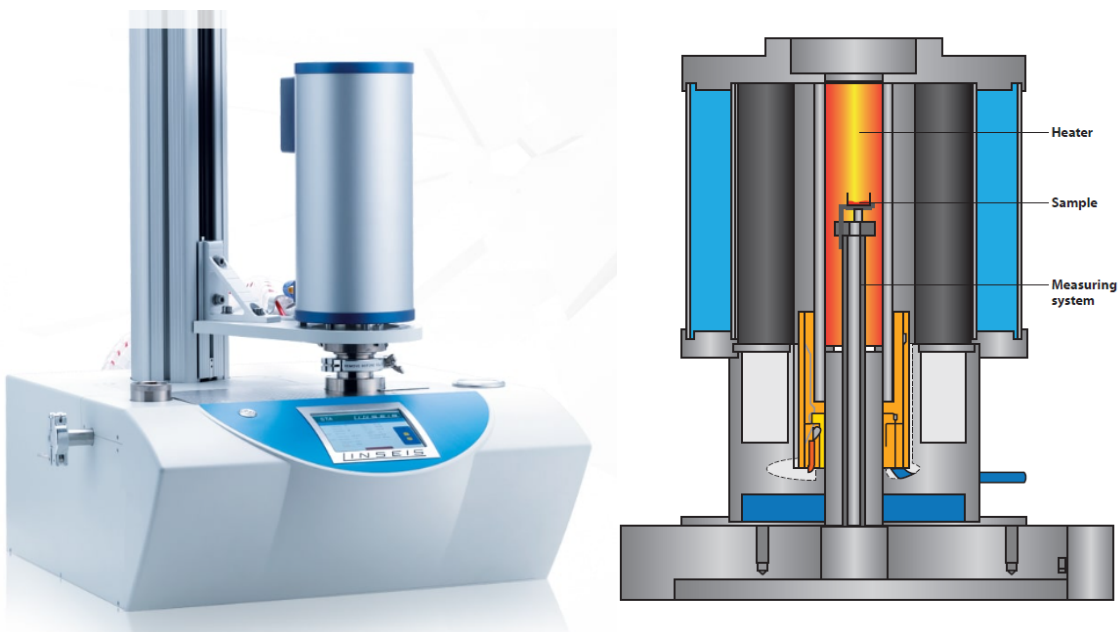
#### GRADIËNT-BEPALING

Een variant van de TGA-bepaling is de zogenaamde gradiënt-bepaling. Hierbij wordt het sample onder specifieke condities verhit, waarbij de vrijgekomen koolstof wordt geanalyseerd, als functie van de temperatuur. Qua techniek is deze vergelijkbaar met de TGA, en vergt het een vergelijkbare monstervoorbehandeling.

<sup>1</sup> Typisch zwevendstofgehalte in rwzi effluent is 8 mg/l. Voor het verzamelen van 25 milligram moet dus ruim drie liter effluent gefiltreerd worden. Dit is praktisch haast ondoenlijk omdat filterpapier al verstopt raakt bij filtratie van minder dan 100 ml.



**FIGUUR 5** VOORBEELD VAN EEN TGA-APPARAAT VAN DE FIRMA LINSEIS; RECHTS EEN OPGENGWERKTE TEKENING TER ILLUSTRATIE VAN HET MEETPRINCIPE



### 3.2.2 DEELTJESDICHTHEIDSMETING

Deze methode maakt gebruik van het gegeven dat organische stof in afvalwater (actiefslib en actiefslibresten) een dichtheid heeft die duidelijk lager is dan die van actiefkool. Van beide wordt een aparte dichtheidsmeting gedaan. Het meetprincipe maakt gebruik van de wet van Archimedes, waarbij geen vloeistof maar gassen worden gebruikt. Door zeer nauwkeurig te meten aan het volume helium dat in het materiaal een plek vindt, kan het porievolume worden bepaald. Met deze resultaten kan uit een willekeurig mengsel van actiefslib en PAK de verhouding berekend worden op basis van de dichtheidsmeting. Op zich is ook deze methode goed bruikbaar en zeer nauwkeurig, echter is voor deze meting minimaal 500 mg drogestof nodig, wat een toepassing op effluent van rwzi's praktisch onbruikbaar maakt, zie voetnoot op vorige pagina.

**FIGUUR 6** VOORBEELD VAN EEN DICHTHEIDSMETER VAN DE FIRMA MICROTRAC



### 3.2.3 SCHWARZGRADBESTIMMUNG

Bij deze methode wordt gebruik gemaakt van de kleurverandering van filterpapier bij filtreren van water met daarin PAK. Hoe meer PAK in het water zit, hoe zwarter het filterpapier. Deze methode begint met het opstellen van een ijkreeks, waarin bekende hoeveelheden poederkool worden opgelost in water, en vervolgens gefiltreerd. De zo gemaakt filterpapiertjes worden gefotografeerd, of bewaard, zodat deze later vergeleken kunnen worden met filterpapiertjes die gemaakt zijn bij de filtratie van een matrix met een onbekende hoeveelheid poederkool.

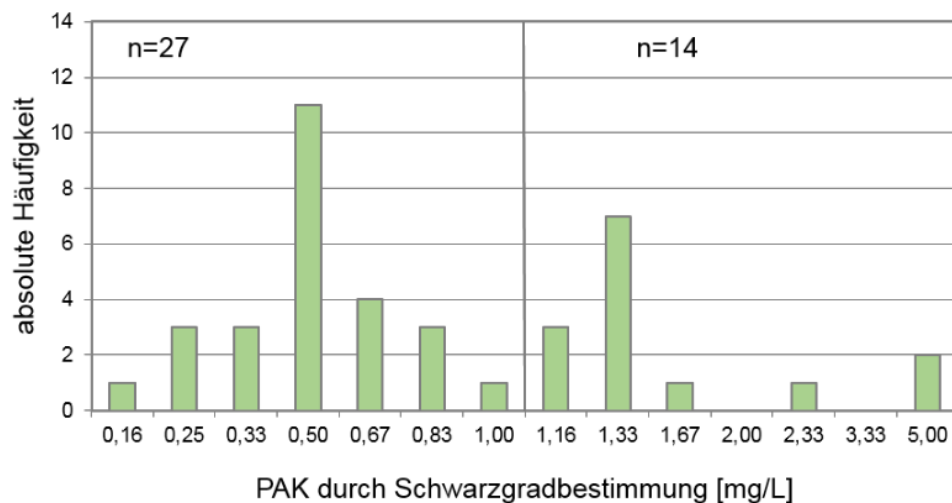
Uit eerdere onderzoeken blijkt dat hiermee PAK gehalten vanaf 0,05 mg/l te bepalen zijn (Metzger, 2011). Verder bleek in dat onderzoek dat vanaf een massa van 3 mg op het filter de verkleuring van het filter niet meer toeneemt.

Een potentieel nadeel van deze methode is dat de overige zwevende stof die bij deze methode ook op het filter eindigt, van zichzelf ook een zekere kleur heeft, die interfereert met de kleuring van de PAK.

Op de rwzi Mühlhausen is onderzocht hoe deze methode uitwerkt in de praktijk (Krucker et al, 2020). In dit onderzoek is een vergelijking gemaakt tussen een nageschakelde dosering van PAK in een contacttank, gevolgd door bezinking, en een dosering direct voor een zandfiltratie. Vanwege de toepassing van ijzer voor de coagulatie kon via de Schwarzgradbestimmung onderscheid gemaakt worden tussen een grijs- kleuring en geelkleuring. De eerste duidde op aanwezigheid van PAK, de tweede op een overdosering van ijzer.

In dit onderzoek werd aangetoond dat bij toenemende dosering van 10, 15 en 20 mg PAK/l, de aantallen bemonsteringen toenamen waarbij PAK in effluent werd aangetoond, en dat ook de hoeveelheid PAK toenam. In Figuur 5 is een voorbeeld gegeven van een dergelijke meetcampagne. Met de ijkreeks die hier gemaakt is kon vanaf een gehalte van 0,16 mg PAK/l worden aangetoond. Van de in totaal 131 maal dat er een Schwarzgradbestimmung is gedaan werd er 26 maal een gehalte lager dan 1 mg PAK/l aangetoond en 14 maal groter dan 1 mg PAK/l. De toegepaste dosering bedroeg hier 20 mg/l, zodat een gehalte van 1 mg PAK/l in het effluent overeenkomt met 5% uitspoeling. Van de overige 90 filters werd er geen grijs- kleuring vastgesteld.

FIGUUR 7 VOORBEELD VAN RESULTATEN VAN SCHWARZGRADBESTIMMUNG BIJ ONDERZOEK OP RWZI MÜHLHAUSEN; RESULTAAT VAN METINGEN IN 24-UUR MENGMONSTERS, BIJ EEN DOSERING VAN 2 MG FE/L EN 20 MG PAK/L (CARBOPAL AP)



### 3.2.4 TROEBELHEID VAN EFFLUENT

Door het volgen van de trend in troebelheid kan een indicatie verkregen worden van de aanwezigheid van PAK in effluent, met name als er incidenten zijn waarbij ineens het gehalte PAK in het effluent toeneemt. De troebelheid kan ook gebruikt worden als indicatie voor het einde van de looptijd van het beschouwde filter.

In Duitsland is hiermee ervaring opgedaan (Krucker et al, 2020). Het gaat in dit geval om een nageschakelde PAK dosering, waarbij met toevoeging van vlokmiddel het PAK wordt uitgevlokt. Met de troebelheidsmeting in het effluent kon bewaakt worden dat het vlokkingproces en de bezinking goed verlopen. Hier kon weliswaar worden vastgesteld dat er meer deeltjes in het effluent zaten, maar hiermee kon niet eenduidig worden vastgesteld of het hierbij om PAK of 'gewone' zwevendstof ging. Daarvoor werden aanvullend Schwarzgradbestimmungen gedaan. De troebelheidsmeting fungeerde hierbij als een *early warning* systeem.

### 3.3 ONGESCHIKTE METHODEN VOOR ANALYSE VAN PAK IN EFFLUENT

Bij de toepassing van poederkool in waterzuivering is het van belang om te weten in hoeverre het gedoseerde poederkool in het proces wordt achtergehouden en welk deel eventueel in het effluent terecht komt.

Het is om een aantal redenen moeilijk om actiefkool in behandeld rioolwater aan te tonen (Platz, 2015) de volgende gangbare analysemethoden vallen daarom af:

- Een **drogestofbepaling** met bijvoorbeeld filtratie biedt geen mogelijkheid om te onderscheiden tussen actiefkool en ander gesuspendeerd materiaal. Alleen als het aandeel ander gesuspendeerd materiaal bekend is, kan het actiefkool onderscheiden worden.
- **Gloeirestbepaling**  
Actiefkool oxideert vanwege het hoge aandeel organische koolstofverbindingen bij ongeveer dezelfde temperaturen als andere zwevend stof van organische oorsprong in afvalwater. Een bepaling via een reguliere gloeirestbepaling is daarom niet mogelijk. Een meer geavanceerde gloeirestbepaling, door middel van thermogravimetrische analyse, biedt wel soelaas. Deze wordt in de volgende paragraaf beschreven.
- **Lichtmicroscopie**  
Een optische bepaling door middel van een microscoop blijkt niet mogelijk, omdat de actiefkooldeeltjes zeer klein zijn, en zich ook kunnen ophouden in de matrix van andere stoffen. Daar komt bij dat een kwantificering moeilijk is langs optische weg.
- **Deeltjestelling**  
De deeltjesgrootteverdeling van rwzi effluent en poederkool overlappen voor een belangrijk deel waardoor een methode gebaseerd op deeltjestelling afvalt.
- **Bezinking**  
De verschillen in dichtheid tussen actiefkool en overige gesuspendeerd materiaal kunnen niet benut worden omdat kooldeeltjes ingebouwd worden/kunnen zijn in organisch materiaal. Een goede kwantificering is daarmee niet mogelijk.
- **Bepaling van DOC (opgelost organische koolstof) en TOC (totaal organisch koolstof)**  
Ook hiermee kan geen onderscheid gemaakt worden tussen koolstof uit de PAK en koolstof van andere herkomst.
- **Koolstofdatering.** Door Platz (2015) is met de koolstofdateringsmethode nagegaan wat de herkomst is van verschillende soorten actiefkool. Dit blijkt inderdaad te doen, vastgesteld kon worden uit welke regio de kool afkomstig was en of deze van fossiele oorsprong was. Deze methode is niet toegepast voor poederkool in effluent, waarschijnlijk ook omdat het hierbij om te kleine hoeveelheden gaat.

### 3.4 VERGELIJKING VAN POTENTIEEL GESCHIKTE METHODES VOOR ANALYSE VAN PAK IN EFFLUENT

Voor toepassing in de Nederlandse praktijk van waterzuivering is een aantal criteria opgesteld waaraan de meetmethode voor PAK in effluent moet voldoen:

- Aantoonbaarheid van PAK vanaf 0,5 mg/l. Hiermee kan bij een dosering van 10 mg/l een verlies van groter dan 5% van de gedoseerde kool worden vastgesteld.
- Bij voorkeur wordt voor de analyse gebruik gemaakt van apparatuur en methodieken die in de waterschapspraktijk bekend zijn.

Behalve op basis van deze criteria zijn de methodes ook vergeleken op de volgende kenmerken:

- Benodigd samplevolume
- Benodigde samplevoorbewerking
- Investeringskosten en operationele inspanning.
- Interpretatie van resultaten
- Tijd tussen monsternamen en analyseresultaat

#### 3.4.1 MONSTERVEROORBEREIDING

Omdat bij deze analyses moet worden uitgegaan van de aanwezigheid van zeer weinig PAK, vanaf minder dan 1 mg/l, moet voor vrijwel alle methodes een concentratiestap uitgevoerd worden voordat de analyse uitgevoerd kan worden. Zo kan voldoende massa verzameld worden. De twee meest gebruikte methodes hiervoor zijn filtratie en centrifugeren, eventueel gecombineerd met indampen. Hoewel centrifugeren een relatief eenvoudige technologie is, is deze niet op een gemiddelde rwzi beschikbaar. Filtratie apparatuur daarentegen is op alle rwzi's voorhanden. Een filtratiestap is daarom als zodanig niet problematisch, maar de praktijk leert dat filteren van grotere volumes al snel heel tijdrovend wordt.

#### 3.4.2 NOODZAAK VAN REFERENTIE

Bij een aantal methodes is een referentie nodig. Voor bijvoorbeeld TGA moet een zekere hoeveelheid van de gedoseerde poederkool beschikbaar zijn en ook de 'normale organische stof' in effluent, om los te kunnen analyseren. Bij de Schwarzgradbestimmung moet een effluent beschikbaar zijn, dat uit een actiefslibstraat komt waar nog geen PAK is gedoseerd. Hiermee wordt de ijkreeks gemaakt als referentie. Dit betekent voor systemen waar alle straten worden voorzien van poederkooldosering, dat deze referentie gemaakt moet worden voordat begonnen wordt met kooldosering. Dit kan tot problemen leiden als in een later stadium een nieuwe referentie of ijkreeks nodig is, omdat misschien de achtergrondkleuring verandert in de loop der tijd. Als een rwzi de volledige effluentstroom behandelt met PAK kan er geen ijklijn meer gemaakt worden.

In dat geval zou de PAK dosering tijdelijk uitgeschakeld kunnen worden om effluent te verzamelen voor het maken van een nieuwe ijkreeks.

#### 3.4.3 INTERPRETATIE VAN RESULTATEN

De interpretatie van de resultaten van TGA vereist specialistische kennis en ervaring, maar is objectief. De interpretatie van de Schwarzgradbestimmung is subjectief. Dit kan op verschillende manieren verbeterd worden, zie ook de volgende hoofdstukken. Een interessante stap hierbij is wellicht om het uitlezen van de filters te digitaliseren, zodat met beeldherkenningssoftware de 'Schwarzgrad' kan worden gekwantificeerd. Hier zijn pogingen toe gedaan, maar deze hebben nog niet geleid tot een sluitend protocol.

TABEL 3 VERGELIJKING VAN DRIE POTENTIEEL GESCHIKTE METHODEN VOOR KWANTIFICERING VAN PAK IN EFFLUENT

	TGA (en Gradiënt-methode)	Deeltjesdichtheids-meting	Schwarzgrad-bestimmung
Aantoonbaarheid van PAK vanaf 0,5 mg/l	Ja	Ja	Ja
Dicht bij waterschapspraktijk	Nee	Nee	Ja
Sample volume	600 ml tot 10 liter	10-tallen liters	250 ml
Samplevoorbewerking	Filtreren of centrifugeren	Centrifugeren	Filtreren
Investering	~ €50.000	~€15.000	€500
Tijdsduur analyse	4 - 6 uur	45 minuten	-
Arbeidsduur	45 minuten	45 minuten	10 minuten
Interpretatie van resultaten	Vergt specialistische kennis	Vergt specialistische kennis	Visueel met ijkreeks
Nauwkeurigheid			+/- 100% bij 0,1 mg/l
Noodzaak van referentie	Kool, organische stof	Kool, organische stof	Onbehandeld effluent, kool

Het lijkt op basis van bovenstaande goed mogelijk om de Schwarzgradbestimmung te gebruiken als indicatieve meting. Als meer gedetailleerde informatie nodig is over de samenstelling van het effluent, kan door een laboratorium een aanvullende analyse met bijvoorbeeld TGA worden uitgevoerd. Dit vergt dan een meer bewerkelijke monstervoorbewerking en grotere monstervolumes.

Op basis van bovenstaande vergelijking is de Schwarzgradbestimmung gekozen om verder te testen in de Nederlandse situatie, met als mogelijk alternatief de TGA.

# 4

## UITWERKING VAN DE SCHWARZGRADBESTIMMUNG

Op het Technology Research Centre van RHDHV in Amersfoort is een aantal testen gedaan met verschillende soorten apparatuur, filters en werkwijzen. In het volgende wordt kort weergegeven welke aandachtspunten daarbij naar voren kwamen en hoe hiermee om te gaan.

Voor het goed functioneren van een meetmethode die gebaseerd is op verkleurende filterpapiertjes, zijn de volgende punten van belang:

- De achtergrondkleur van effluent zonder poederkool
- De deeltjesgrootte van poederkool en de daarvoor vereiste afscheidingsdiameter van het gebruikte filterpapier
- De filtreerbaarheid van effluent zonder poederkool
- De minimale hoeveelheid actiefkool die kan worden 'aangetoond'

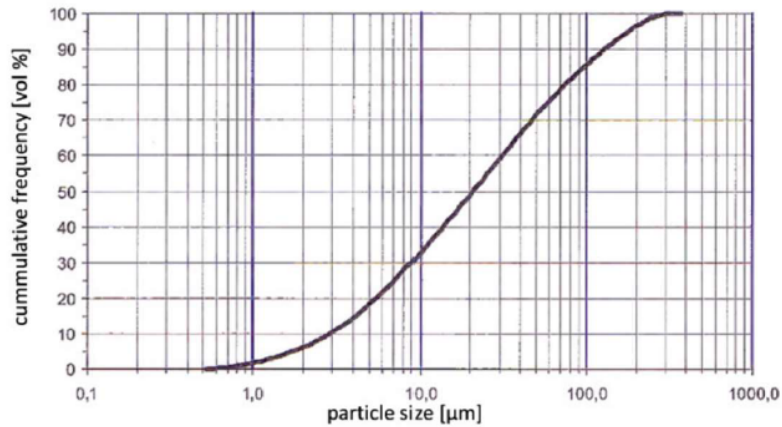
### 4.1 EFFLUENT ZONDER POEDERKOOL

De kleur van een filterpapier na filtratie is afhankelijk van hoeveel effluent er is gefiltreerd, hoe meer effluent hoe donkerder het filterpapier. Een goede ijkreeks bestaat dus uit filterpapiertjes met verschillende hoeveelheden poederkool én verschillende hoeveelheden effluent. Naar verwachting varieert deze verkleuring van locatie tot locatie. Daarom moet voor elke locatie een ijkreeks gemaakt worden.

### 4.2 KEUZE VAN FILTERPAPIER

Poederkool heeft een zekere deeltjesgrootteverdeling. Naar verwachting is de fractie die in het effluent terecht komt aan de onderkant van deze verdeling, de kleinere deeltjes. Om die reden wordt gebruik gemaakt van filters met een poriegrootte van 0,2  $\mu\text{m}$ , in andere onderzoeken wordt vaak gebruikt gemaakt van een poriegrootte van 0,45  $\mu\text{m}$ , dat is in principe ook geschikt.

FIGUUR 8 VOORBEELD VAN EEN DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN POEDERKOOI (NORIT SAE SUPER)



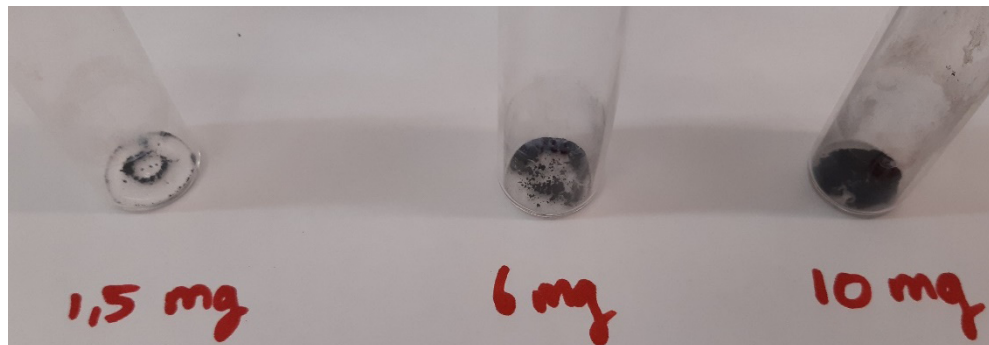
#### 4.3 FILTREERBAARHEID VAN EFFLUENT MET EN ZONDER POEDERKOOI

In de praktijk blijkt dat effluentfiltratie over 0,2 µm tot een volume van 100 ml redelijk gemakkelijk verloopt. De toevoeging van poederkool leidt tot snellere verstopping van het filter. In verkennende labexperimenten bleek dat na het filtreren van 0,1 mg poederkool het filter vrijwel dicht zat.

#### 4.4 DE MINIMAAL AANTONBARE HOEVEELHEID POEDERKOOI

Op dit moment is er nog geen referentiekader waarmee bepaald kan worden hoeveel poederkool de rwzi via effluent mag verlaten. Verder is nog onbekend om hoeveel poederkool het in de praktijk nu werkelijk gaat, in de praktijk in Duitse projecten (met nageschakelde poederkooldosering gevolgd door zandfiltratie) worden waarden gevonden van 0 tot 5 mg/l. Vooralsnog wordt uitgegaan van de in vorige paragraaf genoemde grenswaarden van maximaal te filtreren hoeveelheden effluent en poederkool. Verder gaan wij ervan uit dat bij voorkeur een verlies van 5% PAK, bij een dosering van 5 mg/l meetbaar zou moeten zijn, dat komt overeen met 0,25 mg/l. Om de hierboven genoemde 0,01 mg poederkool op een filterpapier te krijgen zou van een oplossing met 0,25 mg/l 40 milliliter gefiltreerd moeten worden.

FIGUUR 9 DRIE REAGEERBUISJES MET DAARIN OPLOPENDE HOEVEELHEDEN POEDERKOOI IN HET RECHTERBUISJE IS TE ZIEN DAT EEN DEEL VAN DE POEDERKOOI HECHT AAN HET GLAS



## 4.5 HET MAKEN VAN EEN IJKREEKS

Poederkool is een poeder met een laag soortelijk gewicht, dat moeilijk in water te suspenderen is. De poederkool moet eerst bevochtigd worden, anders blijft deze drijven. Voordat de kool afgewogen wordt, moet deze echter eerst gedroogd worden in een droogoven. Zo wordt voorkomen dat de kool waarmee de ijkreeks gemaakt wordt, al water bevat. Door de brede deeltjesgrootteverdeling is er een eveneens brede verdeling in bezinkbaarheid van de deeltjes. Een stilstaande suspensie van poederkool zakt al snel uit: grotere deeltjes zakken naar de bodem, en kleine deeltjes zweven nog. Eén van de onderzoeksvragen in het genoemde onderzoek PAK in Effluent betreft de vraag of de fractie die in effluent terecht komt een doorsnede is van de hele deeltjesgrootteverdeling van de PAK, of dat het gaat om een fractie met bijvoorbeeld alleen de kleine deeltjes. Uiteraard maakt dit een groot verschil voor de manier waarop ijkreeksen gemaakt zouden moeten worden. Omdat op dit moment echter nog onbekend is wat het antwoord op deze vraag is, gaan we bij het maken van de ijkreeks uit van een representatief monster van de PAK die gedoseerd wordt.

### 4.5.1 MATRIX MET EFFLUENT EN PAK VOLUMES

Om recht te doen aan de wisselwerking tussen hoeveelheid effluent en de hoeveelheid PAK in de kleuring van de filterpapiertjes is het voorstel om als ijkreeks een matrix van filterpapiertjes te maken.

Als startpunt hanteren we een oplossing met een PAK-concentratie van 0,25 mg/l.

De kool moet eerst overnacht worden gedroogd in een droogoven (105 °C). Actiefkool heeft direct na activatie een vochtgehalte van 0 g/gram. Bij blootstelling aan buitenlucht (met een zeker vochtgehalte) zal vocht uit de lucht door de kool worden opgenomen, dit kan tot een verhoging van de dichtheid van 25% leiden. Van de droge kool wegen we 0,5 mg van de in de doseerinstallatie toegepaste poederkool af, en deze suspenderen we in 2 liter van onbehandeld effluent.

Deze suspensie plaatsen we op een magneetroerder zodat uitzakking wordt voorkomen. Vanuit deze suspensie nemen we 25 ml en filtreren over een filter van 0,2 µm.

Nadat al het water gefiltreerd is wordt dit direct gefotografeerd op een locatie en met de belichting die kan worden herhaald wanneer daadwerkelijke samples worden geanalyseerd. Het is van belang dat het filter nog vochtig is wanneer deze gefotografeerd wordt, na droging bestaat de kans dat actiefkool verwaait.

Vervolgens kan opnieuw 25 ml worden gefiltreerd door hetzelfde filter en opnieuw gefotografeerd. Deze procedure wordt in totaal driemaal herhaald, tot 100 ml is gefiltreerd.

Vervolgens wordt de procedure herhaald met een nieuw filterpapier met suspensies van 0,5 en 1 mg/l. Zodoende ontstaat een matrix met 12 foto's, die elk een unieke combinatie van effluent en PAK bevatten, zie tabel 1 en 2.



TABEL 4 VOORBEELD VAN IJKREEKS MET FILTERPAPIERTJES

Filterpapier 1	Filterpapier 2	Filterpapier 3
<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 1)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,25 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 25 ml Massa PAK op filter : 0,006 mg</p>	<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 5)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,50 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 25 ml Massa PAK op filter : 0,01 mg</p>	<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 9)</p>  <p>Concentratie PAK : 1,00 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 25 ml Massa PAK op filter : 0,03 mg</p>
<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 2)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,25 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 50 ml Massa PAK op filter : 0,013 mg</p>	<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 6)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,50 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 50 ml Massa PAK op filter : 0,03 mg</p>	<p>Volume effluent gefiltreerd : 25 Massa PAK op filter : 0,03</p> <p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 10)</p>  <p>Concentratie PAK : 1,00 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 50 ml Massa PAK op filter : 0,05 mg</p>
<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 3)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,25 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 75 ml Massa PAK op filter : 0,019 mg</p>	<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 7)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,50 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 75 ml Massa PAK op filter : 0,04 mg</p>	<p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 11)</p>  <p>Concentratie PAK : 1,00 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 75 ml Massa PAK op filter : 0,08 mg</p>
<p>Massa PAK op filter : 0,025</p> <p>Datum : 5-5-2021 Reel : SMP Laborant : Dery Frijs Matrix : Nereida 2 (Foto 4)</p>  <p>Concentratie PAK : 0,25 mg/l Volume effluent gefiltreerd : 100 ml Massa PAK op filter : 0,025 mg</p>		

TABEL 5 HOEEVELHEID PAK (MG) DIE OP HET FILTERPAPIER ACHTERBLIJFT

Gefiltreerd volume (ml)	Filterpapier 1	Filterpapier 2	Filterpapier 3
	Concentratie PAK: 0,25 mg/l	Concentratie PAK: 0,50 mg/l	Concentratie PAK: 1,00 mg/l
25 ml	0,006 mg (foto 1)	0,01 mg (foto 5)	0,03 mg (foto 9)
50 ml	0,013 mg (foto 2)	0,03 mg (foto 6)	0,05 mg (foto 10)
75 ml	0,019 mg (foto 3)	0,04 mg (foto 7)	0,08 mg (foto 11)
100 ml	0,025 mg (foto 4)	Niet bepaald	Niet bepaald

#### 4.6 ACHTERGRONDKLEUR VAN RWZI EFFLUENT

RWZI effluent bevat normaliter een aantal stoffen die bij filtratie leiden tot een verkleuring van het filter. Deze verkleuring kan interfereren met de verkleuring als gevolg van de aanwezigheid van poederkool. Het is niet altijd even gemakkelijk om het onderscheid tussen deze twee verkleuringen goed waar te nemen. Ten dele wordt deze interferentie al meegenomen doordat een ijkreeks gemaakt wordt, waar impliciet deze verkleuring al wordt meegenomen.

Echter, de 'achtergrondkleur' kan in de loop der tijd veranderen, bijvoorbeeld door seizoensinvloeden of een slechter presterende rwzi, (tijdelijke) aanwezigheid van specifieke verkleurende stoffen. Hierdoor wordt de ijkreeks onbruikbaar en zou opnieuw gemaakt moeten worden.

Om die reden is indicatief onderzocht of

- de achtergrondkleuring van rwzi Amersfoort kon worden verwijderd met waterstofperoxide
- de kleuring van poederkool verandert door toevoeging van waterstofperoxide.

De eerste ervaringen laten zien dat door toevoeging van 25 ml oplossing van 30% waterstofperoxide de kleuring van 1 liter effluent (visueel) kon worden verwijderd. Voor zover visueel kon worden vastgesteld veranderde de poederkool hierdoor niet van kleur.

Op deze manier zou voor een rwzi een ijkreeks gemaakt kunnen worden waar de achtergrondkleuring uit is verwijderd. Hierbij dient bedacht te worden dat het te filteren volume gecorrigeerd moet worden voor de hoeveelheid toegevoegd  $H_2O_2$ .

#### 4.7 SCHWARZGRADBESTIMMUNG IN DE PRAKTIJK

Bij een installatie waar poederkooldoering wordt toegepast kan de Schwarzgradbestimmung als volgt worden ingezet:

- vóór de opstart van de poederkooldosering wordt een ijklijn opgesteld met de poederkool die toegepast gaat worden. De ijkreeks wordt digitaal vastgelegd in een fotoreeks.
- na inbedrijfname wordt de Schwarzgradbestimmung eenmaal per slibleeftijd gemeten. Zo kan de effluentkwaliteit gevolgd worden.

Bij veranderingen van doseerverhouding en actiefslibconcentratie in de actiefslibtank wordt aangeraden om frequenter te meten. Afhankelijk van de bevindingen kan na een jaar bedrijfsvoering beoordeeld worden of de frequentie veranderd moet worden.

Bij overstap op een ander type kool dient uiteraard een nieuwe ijklijn gemaakt te worden.

##### PROCEDURE VOOR SCHWARZGRADBESTIMMUNG

Van het te analyseren effluent wordt een representatief verzameld van circa 250 ml (waarbij eventueel bezinksel is opgewoeld!). Deze wordt op een bekeerglas met roerder geplaatst.

Van dit sample wordt achtereenvolgens vier maal 25 ml gefiltreerd, door hetzelfde filterpapier.

Na elk 25 ml wordt een foto gemaakt van het filterpapier, zodat vier foto's resulteren met residu van 25, 50, 75 en 100 ml effluent. Deze foto's worden vergeleken met de corresponderende foto's uit de ijkreeks en zo afgelezen.

# 5

## TOEPASSING VAN DE SCHWARZGRADBESTIMMUNG


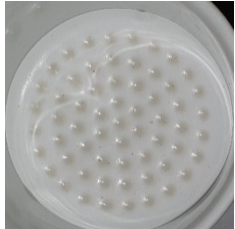
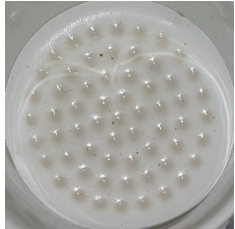




### 5.1 PAK IN NEREDA SIMPELVELD


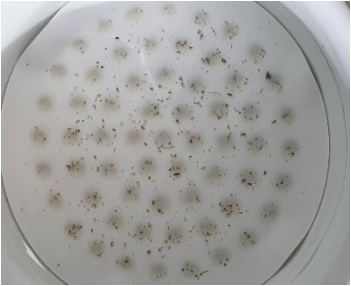







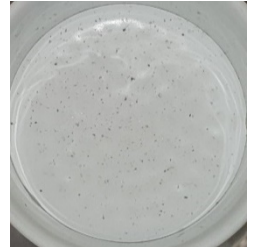


De methode zoals beschreven in het voorgaande hoofdstuk is toegepast bij het onderzoek Poederkool in Nereda® op rwzi Simpelveld. Ongeveer eens per twee weken werd een bepaling gedaan. In de maanden januari 2022 tot en met maart 2022 zijn ter vergelijking ook bepalingen gedaan op het effluent van de Referentiestraat. In onderstaande tabel zijn de resultaten van de eerste twee filterpapiertjes (25 ml en 50 ml) gepresenteerd.


















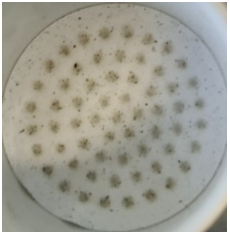


De volgende zaken vallen op:

- Voor de interpretatie is het van belang om met name te kijken naar de kleuring van de 'stippen' waar het water door het filterpapier loopt. Als er grotere deeltjes in het effluent zijn (bijv. 28-9), dan blijven deze beeldbepalend op het filter liggen, terwijl het vrijwel zeker is dat dit geen kool is.
- Voor interpretatie is het raadzaam om foto's te maken en die op een groot beeldscherm te vergelijken met de ijkreeks. Zo kan beter onderscheid gemaakt worden tussen de kleuring door PAK en effluent. Door de foto's in te zoomen kan de grijskleuring veel beter beoordeeld worden.
- Het lukt niet altijd om de belichting gelijk te hebben aan de belichting tijdens het maken van de ijkreeks.
- Een ijkreeks zonder PAK helpt om de kleuring te kunnen interpreteren. Dit wordt duidelijk in de periode januari 2022 tot maart 2022; hier is telkens goed zichtbaar dat de kleuring van effluent zonder PAK duidelijk anders is dan de kleuring van effluent met PAK.
- Het blijkt in de praktijk mogelijk om met de gemaakte ijkreeks het gehalte PAK in andere samples in te schatten.

TABEL 6 RESULTATEN VAN SCHWARZGRADBESTIMUNG BIJ DE PROEF POEDERKOOI IN NEREDA® SIMPELVELD

Datum	PAK dosering in PAK straat (mg/l)	Foto van effluent uit Referentiestraat 25 ml	Foto van effluent uit PAK straat 25 ml	Aflezingsmet ijkreeks (mg/l)	Foto van effluent uit referentiestraat 50 ml	Foto van effluent uit PAK straat 50 ml
7-5-21	5			<0,25		
10-5-21	5			<0,25		
26-5-21	5			<0,5		
8-6-21	5			<0,25		

Datum	PAK dosering in PAK straat (mg/l)	Foto van effluent uit Referentiestraat 25 ml	Foto van effluent uit PAK straat 25 ml	Aflezingsmet ijkreeks (mg/l)	Foto van effluent uit referentiestraat 50 ml	Foto van effluent uit PAK straat 50 ml
28-9-21	10			<0,5		
10-11-21	15			<1,0		
19-1-22	15			<0,25		
31-1-22	20			<0,25		

Datum	PAK dosering in PAK straat (mg/l)	Foto van effluent uit Referentiestraat 25 ml	Foto van effluent uit PAK straat 25 ml	Aflezingsmet ijkreeks (mg/l)	Foto van effluent uit referentiestraat 50 ml	Foto van effluent uit PAK straat 50 ml
10-2-22	20			<1,0		
1-3-22	20			<0,25		
11-3-22	20			<1,0		
31-3-22	20			<0,5		
13-4-22	20			<0,5		

## 5.2 TOEPASSING VAN DE SCHWARZGRADBESTIMUNG OP RWZI HAPERT

Op de RWZI Hapert is onderzoek gedaan naar de toepassing van upflow GAK-filtratie en fluidized bed GAK filtratie. Het gaat hierbij om een nageschakelde techniek, die met twee pilots is getest. De ene pilot is getest met CycleCarb401, de andere met een kool CycleCarb 305, beide van Chemviron.

De toegepaste GAK heeft een korrelgrootte van circa 0,5 mm. De verwachting is dat de korrels in het filterbed verkleinen door schurende werking van fluidisatie. Van de GAK als zodanig hoeft geen ijkreeks gemaakt te worden, omdat de deeltjes van 0,5 mm gewoon worden tegengehouden door het filter. De deeltjes waarvan verwacht wordt dat ze uitspoelen zullen veel kleiner zijn dan 0,5 mm. Daarom is als referentie een ijkreeks gemaakt van effluent van de rwzi Hapert, met de poederkool van Chemviron Pulsorb WP235.

De filterpapiertjes van beide effluënten zijn vervolgens vergeleken met deze ijkreeks, en geven dus als eenheid mg PAK-equivalenten per liter.

Ter referentie zijn ook de filterpapiertjes getoond zonder toegevoegd poederkool.

## 5.3 IJKREEKS

Bij de ijkreeks voor RWZI Hapert is de kleuring van het effluent veel minder dan bij de rwzi Simpelveld.

Verder is de kleuring als gevolg van PAK moeilijker te zien.

















Ook hier blijkt dat een eenvoudige opstelling met smartphone camera op zich bruikbare foto's oplevert, maar soms kan de belichting anders zijn.

## 5.4 METINGEN

De metingen van beide koolsoorten zijn geïnterpreteerd en volgens de ijkreeks bevat het effluent dat behandeld is met CycleCarb401 minder dan 0,25 mg PAK-equivalenten per liter. Het effluent dat behandeld is met CycleCarb305 heeft volgens de ijkreeks een gehalte van minder dan 0,5 mg PAK-equivalenten per liter.












TABEL 7

IJKREEKS VOOR EFFLUENT VAN RWZI HAPERT

	0 mg/l	0,25 mg PAK/l	0,5 mg PAK/l	1 mg PAK/l
25 ml				
50 ml				
75 ml				
100 ml				



TABEL 8 RESULTATEN VAN SCHWARZGRADBESTIMUNG VOOR EFFLUENT VAN DE PROEVEN MET MICROGRANULAAT OP RWZI HAPERT

	0 mg/l	CycleCarb401	CycleCarb305
25 ml			
50 ml			
75 ml			
100 ml			
		<0,25 mg/l	<0,5 mg/l

# 6

## CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

### 6.1 CONCLUSIES

**Conclusie 1. De Schwarzgradbestimmung is een bruikbare methode om een indicatie te krijgen van de hoeveelheid PAK in effluent.**

Het kwantificeren van PAK in effluent is een uitdaging waar geen eenvoudige oplossingen voor beschikbaar zijn. Exacte meetmethodes zijn wel beschikbaar maar vergen specialistische kennis en apparatuur en grote monstervolumes. Daarnaast is er de indicatieve meetmethode van de Schwarzgradbestimmung, die relatief eenvoudig uit te voeren is. Belangrijk aandachtspunt bij deze methode is de noodzaak van een goede ijklijn. Dit is om twee redenen een aandachtspunt:

1. Voor het maken van de ijklijn is effluent nodig, waar geen PAK aan is toegevoegd. Deze moet dus gemaakt worden voordat PAK toegevoegd wordt.
2. De ijklijn is o.a. nodig om te kunnen corrigeren voor de achtergrondkleuring vanuit het effluent. Het is te verwachten dat de achtergrondkleuring in de loop van de seizoenen voor een rwzi verandert. Als de ijklijn opnieuw gemaakt moet worden, door veranderende achtergrondkleuring, moet er ook een effluentstroom zonder PAK beschikbaar zijn. Als rwzi's de volledige aanvoer behandelen met PAK kan er geen ijklijn meer gemaakt worden.

Met inachtneming van de bovenstaande aandachtspunten is toepassing van de Schwarzgradbestimmung een zinvolle methode om indicatie te krijgen van de hoeveelheid PAK in effluent. In de huidige fase van het IPMV waar op veel rwzi's een deel van het effluent wordt behandeld, is dit een goede optie.

**Conclusie 2. Met thermogravimetrische analyse kan de hoeveelheid actiefkool in effluent worden gekwantificeerd.**

Als met de Schwarzgradbestimmung indicatie verkregen is dat er uitspoeling van actiefkool plaatsvindt, kan met de thermogravimetrische methode meer informatie verkregen worden. Hiervoor moet (veel) meer moeite gedaan worden qua monstervoorbereiding, maar ook de feitelijke analyse vraagt specialistische kennis. De noodzaak van een ijklijn van de matrix zonder poederkool is bij TGA minder dwingend, als tenminste een hoeveelheid van de kool apart geanalyseerd kan worden.

### 6.2 AANBEVELINGEN

#### 6.2.1 SCHWARZGRADBESTIMMUNG ACHTERGRONDKLEURING VERWIJDEREN

De mate van benodigde ontkleuring zou gestandaardiseerd en vastgelegd moeten worden, zodat ook praktijksamples in dezelfde mate ontkleurd kunnen worden, voordat ze met de Schwarzgradbestimmung worden gemeten.

Hierbij zou bij voorkeur gebruik kunnen worden gemaakt van sterker geconcentreerd H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zodat het volume wat toegevoegd wordt, kleiner is, en er minder verdunning optreedt.

**DIGITALISEREN VAN INTERPRETATIE**

Als de database van filterpapiertjes toeneemt kan onderzocht worden of de uitlezing gedigitaliseerd kan worden met beeldherkenningssoftware.

**PRAKTIJKERVARING OP DEMO-INSTALLATIES**

Met de uitvoering van het IPMV zal een aantal rwzi's in Nederland voorzien worden van poederkooldosering.

**6.2.2 THERMOGRAVIMETRIE**

De thermogravimetrische analyse biedt een aantal voordelen ten opzichte van de indicatieve Schwarzgradbestimmung. Er kleeft echter ook een aantal nadelen aan. Om deze nadelen te verkleinen of wellicht te kunnen elimineren, wordt aanbevolen om meer ervaring op te doen met deze vorm van analyse. De nadruk zou hierbij moeten liggen op:

- verkleinen van sample volume;
- vereenvoudigen van monsterbewerking;
- standaardiseren/automatiseren van interpretatie van de resultaten;
- overbodig maken van een referentiemeting met achtergrond zwevendstof.

Momenteel wordt door de Universiteit in Basel een publicatie over TGA voorbereid die waarschijnlijk in het najaar van 2022 wordt gepubliceerd. Deze publicatie zal ingaan op de verdere optimalisering van deze methode.

## 7

## REFERENTIES

- Çeçen, Ferhan, A., Özgür. 2011. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- Krahnstöver, T., J. Plattner, T. Wintgens (2016) Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). Water Research 101 p. 510-518.
- Krahnstöver, T. en T. Wintgens (2017) Aktivkohle-Nachweis im Abwasser - Quantitativer und selektiver Nachweis niedriger PAK-Konzentrationen mittels Thermogravimetrie
- Krucker, B., S. Zawadski, L. Acosta, M. Launay; Direktdosierung von Pulveraktivkohle vor einen Filter auf dem Hauptklärwerk Mühlhausen; Universität Stuttgart Institut, 2020
- MALMS, S.; KRAHNSTÖVER, T.; MONTAG, D.; WINTGENS, T.; BENSTÖM, F.; FISCHER, J.; SEGADLO, S.; SCHUMACHER, S., PINNEKAMP, J.; LINNEMANN, V. (2018): Bewertung von Verfahren zum Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf – BePAK. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Metzger, S; A. Rössler, H. Kapp (2011). Optimierung der Pulveraktivkohleabtrennung durch Filtration als Grundlage zur Anlagendimensionierung.
- Platz, 2015; Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung, Dissertation Universität Stuttgart.
- STOWA (2020-19) Haalbaarheidsstudie Duurzame Alternatieven Poederactiefkool voor PACAS; STOWA (2020-19)
- Theilmann, P, R. Tribskorn (2015) Weiterführende Abwasserbehandlung und ihr Beitrag zur Verbesserung des Ökosystems: Langzeit- und Kurzzeit-Effekte einer Pulveraktivkohlestufe in abwasserbeeinträchtigten Oberflächengewässern, Symposium Mikroschadstoffe; Düsseldorf, 11/11/2015
- Vu, T.T., Vogel, A., Füglein, E., Platz, S., Menzel, U., 2012. Nachweis von Pulver- aktivkohle in Abwässern mit Hilfe der Thermogravimetrie. Korresp. Abwasser, Abfall 59, 208-218.
- Woermann, M. en B. Sures. (2020) Ecotoxicological effects of micropollutant-loaded powdered activated carbon emitted from wastewater treatment plants on *Daphnia magna*. Science of the total Environment, vol. 746

## BIJLAGE 1

# MEETPROTOCOL PAK BEPALING IN RWZI EFFLUENT

## OPSTELLEN IJKREEKS

### *Benodigdheden*

1. Filterpapier 0,2 um, diameter 47 mm, 3 stuks;  
Materiaal is nog niet gespecificeerd. Zorg dat ijkreeks en monsters met zelfde materiaal worden bepaald.
2. Balans, nauwkeurigheid 0,0001 g
3. Büchnertrechter voor 47 mm filters, met vacuümpomp
4. 3 Bekerglazen: eenmaal 2 liter, tweemaal 1 liter
5. 5 liter effluent van de rwzi waar de test plaatsvindt
6. 5 gram van de (gedroogde) poederkool die in de proef wordt toegepast
7. Magneetroerder
8. Opstelling om filterpapiertje te fotograferen terwijl deze nog in de Büchnertrechter zit
9. Genummerde achtergronden met daarop hoeveelheid effluent en hoeveelheid PAK (12 stuks), zie bijlage.

### *Protocol voor ijkreeks*

1. Weeg 0,5 mg gedroogde poederkool af in bekersglas 1
2. Los dit op in en verdun verder met effluent tot 2 liter, zorg dat alle poederkool in suspensie komt.
3. Weeg 0,5 mg gedroogde poederkool af in bekersglas 2
4. Los dit op in effluent en verdun verder met effluent tot 1 liter.
5. Weeg 1 milligram gedroogde poederkool af in bekersglas 3
6. Los dit op in effluent en verdun verder met effluent tot 1 liter.
7. Breng filterpapier in het filterpatroon
8. Plaats bekersglas 1 op de magneetroerder en zet de roerder aan.
9. Als de suspensie homogeen is, meet 25 ml af en filtreer dit.
10. Fotografeer het filter als alle water er vanaf is.
11. Meet weer 25 ml af en filtreer dit door hetzelfde filter
12. Fotografeer het filter als alle water er vanaf is.
13. Herhaal de handelingen 11 en 12 tot 100 ml is gefiltreerd.
14. Begin met een nieuw filterpapiertje en doorloop het protocol met de oplossing in bekersglas 2
15. Begin met het derde filterpapier voor de oplossing in bekersglas 3.

In totaal worden dus drie filterpapiertjes gebruikt, die elk viermaal gefotografeerd worden.

## PROTOCOL VOOR PAK BEPALING IN EFFLUENT

### Benodigdheden:

1. 1 liter debietproportioneel verzameld effluent.
2. Filterpapier 0,2 um, diameter 47 mm, circa 5 stuks; Dit moeten dezelfde type filters zijn als gebruikt voor het maken van de ijkreeks!
3. Büchnertrechter voor 47 mm filters en vacuümpomp
4. Bekerglas van 1 liter
5. 1 liter effluent van de rwzi waar de test plaatsvindt
6. Magneetroerder
7. Opstelling om filterpapiertje in Büchnertrechter te fotograferen

Neem een verzamelmonster van de straat waar PAK gedoseerd wordt. Houdt er bij het bemonsteren rekening mee dat poederkool bezinkt en zich in de slijmlaag op de bodem van het monstervat kan bevinden. Bij het roeren van het monster moet dus ook de bodem opgewoeld worden, dit kan bijvoorbeeld met een borstel. Zorg dat dit telkens op dezelfde manier gebeurt, en dat na lediging van de monstervaten een eventuele slijmlaag met daarin actiefkool wordt verwijderd.

### Protocol

1. Plaats een bekerglas met daarin 1 liter van het te onderzoeken effluent op de magneetroerder en zet de roerder aan.
2. Als het effluent goed geroerd is, meet 25 ml af en filtreer dit.
3. Maak een foto als alle water van het filter af is
4. Herhaal deze procedure met telkens 25 ml effluent, tot 100 ml, of tot de filtratie niet meer gaat.

### Uitlezing

Vergelijk de zojuist gefotografeerde filterpapiertjes met de gefotografeerde papiertjes van de ijkreeks en lees af hoeveel poederkool in het sample zat. Dit aflezen gebeurt op een pc, door de gemaakte foto's met elkaar te vergelijken.

**BÜCHNERTRECHTER**



**FILTERPAPIER 47 MM**



## BIJLAGE 2

# ACHTERGROND VOOR FOTOGRAFEREN VAN IJKREEKS

<b>Datum</b>	:	
<b>Rwzi</b>	:	
<b>Laborant</b>	:	
<b>Matrix</b>	:	
Concentratie PAK	:	mg/l
Volume effluent gefiltreerd	:	ml
Massa PAK op filter	:	mg

## Achtergrond voor bepaling van PAK in effluent

<b>Datum</b>	:	
<b>RWZI</b>	:	
<b>Laborant</b>	:	
Dosering van PAK:		mg/l
Volume effluent gefiltreerd:		ml

## BIJLAGE 3

## BESCHRIJVING METHODE

## THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE

Thermogravimetrie is gebaseerd op massaverandering bij oplopende temperatuur. Elk type organisch materiaal heeft een eigen kenmerkend massa-verloop bij elk temperatuurtraject. Voor een meting wordt een onbekende massa van organische materiaal in de oven (thermobalans) ingebracht. Vervolgens wordt de temperatuur stapsgewijs, of continu verhoogd, naar keuze in een atmosfeer met zuurstof of stikstof. De toevoer van zuurstof kan bijvoorbeeld ingesteld worden.

Doelstelling hierbij is dat de reacties van de verschillende componenten in het te onderzoeken sample zo ver mogelijk uit elkaar liggen.

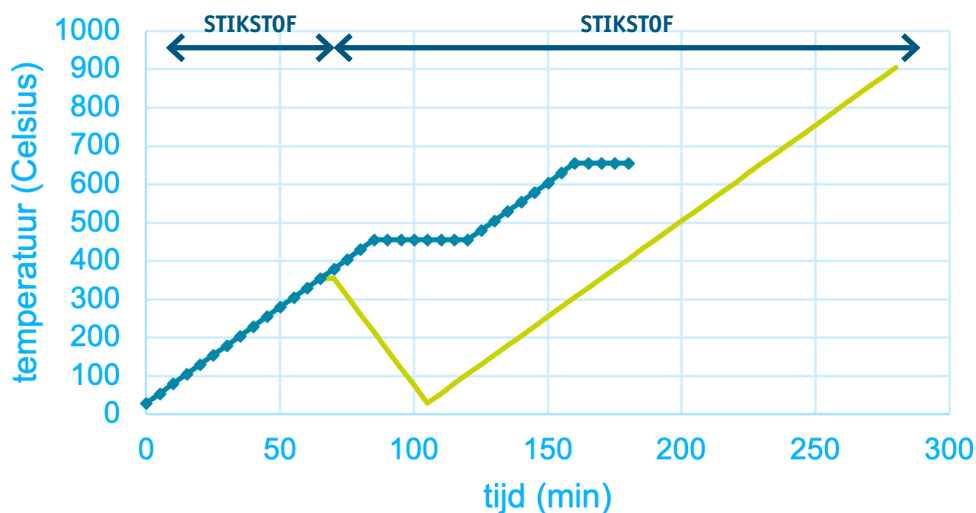
De thermobalans registreert gedurende het hele temperatuurtraject de massa van het sample. Zo ontstaan twee grafieken: het masseverloop als functie van de verstreken tijd, en als functie van de temperatuur.

Per combinatie van materialen moet bepaald worden bij wat voor temperatuurtraject de verschillende bestanddelen het duidelijkst zichtbaar worden.

Als de curves van de afzonderlijke bestanddelen bekend zijn, kan met een slim gekozen temperatuur traject eenvoudig bepaald worden wat de samenstelling van een willekeurig gemengd sample is.

Figuur 8 toont een aantal temperatuurtrajecten bij verschillende atmosferen. De temperatuurgradient is in het eerste traject telkens 5 graden per minuut, en dit traject vindt plaats onder stikstof, zodat nog geen oxidatie optreedt, maar alleen ontleding. In het tweede traject wordt de atmosfeer vervangen door zuurstof, ook weer met een bepaalde massa per tijdseenheid. Bij de groene lijn wordt eerst weer afgekoeld, bij de blauwe lijn wordt het sample van 450 graden Celsius aan zuurstof blootgesteld terwijl de temperatuur eerst constant gehouden wordt en daarna weer oploopt.

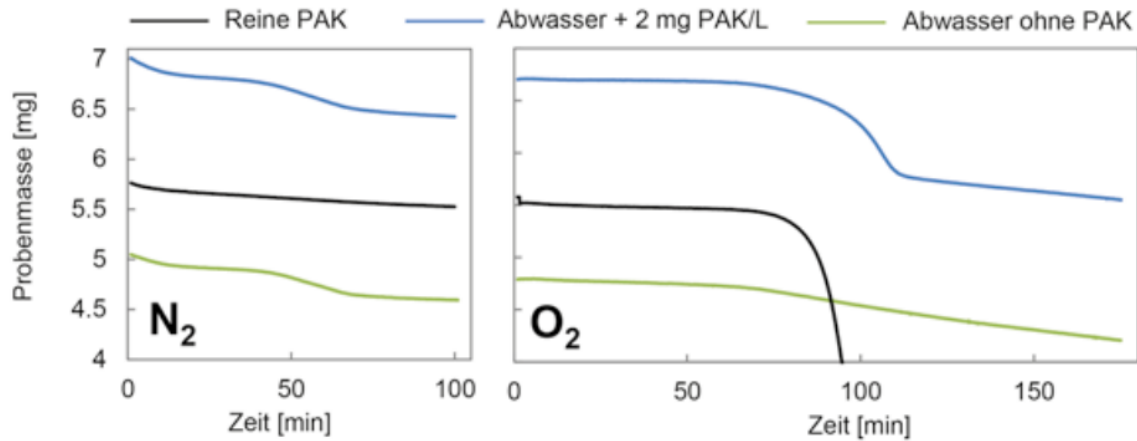
FIGUUR 10 VOORBEELD VAN VERSCHILLENDE TEMPERAATURTRAJECTEN EN ATMOSFEREN VOOR EEN TGA ANALYSE





In onderstaande figuur is een voorbeeld getoond van een resultaat van een TGA-meting: een grafiek met daarin de procentuele massa-afname als functie van de tijd, overgenomen uit Krahnstöver and Wintgens, 2017. In deze figuur is te zien hoe bij een temperatuurtraject zoals de groene lijn uit Figuur 8 de massa verandert van samples PAK en afvalwater met en zonder PAK. 'Afvalwater' staat hier voor het opgeconcentreerde zwevendstof uit een effluentsample.

FIGUUR 11 MASSAVERLIES VAN VERSCHILLENDE MONSTERS (PAK, AFVALWATER MET PAK, EN AFVALWATER) (KRAHNSTÖVER AND WINTGENS, 2017)



In deze figuur is te zien dat afvalwater zonder PAK onder stikstof een verlaging te zien geeft als gevolg van gedeeltelijke pyrolyse van de organische stof, terwijl onder stikstof de actiefkool intact blijft. De eerste afname wordt veroorzaakt door verdamping van het gebonden water. Door de grafieken te integreren kan de massa berekend worden die per temperatuurtraject is ontleed of geoxideerd.