

## BIJLAGE I

### **ADSORPTIE VAN EEN MIX VAN METALEN OP PYROLUSIET**

## INHOUD

1	Inleiding	1
2	Materialen	1
2.1	Pyrolusiet	1
2.2	Synthetisch grondwater	1
3	Methode	1
3.1	Schudproeven	1
3.2	Freundlich adsorptievergelijking	1
3.3	Computersimulaties	2
3.4	Analytische methode	2
4	Resultaten	2
4.1	Resultaten van schudproeven	2
4.2	Q-C <sub>t</sub> -grafieken	3
4.3	Vergelijking van data van schudproeven (batch) met data van kolomproeven	4
4.4	Freundlich isothermen	6
4.5	VERA-doorbraakcurven	7
5	Discussie	7
5.1	Adsorptie-isothermen	7
5.2	Vergelijking van schudproeven met enkele metalen	8
5.3	Vergelijking van kolomproeven	8
6	Conclusie	8
7	Literatuur	8
Bijlage 1	Chemische en fysische karakterisering van pyrolusiet	10

## 1 Inleiding

Schudproeven zijn uitgevoerd om de adsorptiecapaciteit te onderzoeken van pyrolusiet met betrekking tot het adsorberen van een mix van metalen (koper, arseen, nikkel en zink). In een eerder onderzoek is aangetoond dat pyrolusiet in staat is om arseen, koper, zink en nikkel te adsorberen (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project). Wanneer er echter een mix van metalen langs het materiaal wordt vervoerd, wordt er minder nikkel en zink geadsorbeerd (zie bijlage D en H bij het eindrapport van dit NOBIS-project).

## 2 Materialen

### 2.1 Pyrolusiet

Pyrolusiet is de meest stabiele vorm van  $\text{MnO}_2$ . De structuur is een driedimensionaal netwerk, waarbij alle tetrahedral hoeken worden gedeeld. Deze structuur bevat veel tunnels. Deze tunnels zijn echter te smal om andere moleculen op te kunnen nemen [Oscarson et al., 1983; Post, 1999]. De chemische en fysische eigenschappen van pyrolusiet zijn vermeld in bijlage 1.

### 2.2 Synthetisch grondwater

Het synthetische grondwater (SGW) is bereid zoals is beschreven in bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project. De pH van het bereide grondwater is door middel van stapsgewijze toevoeging van HCl op 5,8 gebracht. Nadat het water is afgegoten, zijn de metalen toegevoegd, waarbij arseen is toegevoegd in de vorm van arsenaat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Het water is na 48 uur afgegoten om het gevormde neerslag van Cu-arsenaat te verwijderen. De metalen nikkel, zink, arseen en koper zijn geanalyseerd door Analytico (Barneveld) (zie 4.1: tabel 1).

## 3 Methode

### 3.1 Schudproeven

De schudproeven zijn uitgevoerd met het materiaal pyrolusiet met de volgende vloeistof/vaste stof (L/S) ratio: 5, 10, 50, 100 en 250. De schudproeven zijn uitgevoerd in polyethyleen potten bij een temperatuur van 10 °C en met een contacttijd van 24 uur. Na het schudden zijn de potten een uur verticaal neergezet, zodat de fijne deeltjes konden bezinken. Tenslotte is de pH gemeten, het water gefiltreerd (0,22  $\mu\text{m}$ ) en geanalyseerd op nikkel, koper, zink en arseen door Analytico (Barneveld). De geadsorbeerde hoeveelheid kan worden berekend met vergelijking (1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

waarin:

- Q is de geadsorbeerde hoeveelheid (mg/kg);
- $C_0$  is de beginconcentratie van het te adsorberen ion (ppm);
- $C_t$  is de evenwichtconcentratie in de oplossing (ppm);
- V is de hoeveelheid toegevoegd grondwater (L);
- M is de hoeveelheid toegevoegde massa materiaal (kg).

### 3.2 Freundlich adsorptievergelijking

Adsorptie-evenwicht tussen een component en de vloeibare fase kan worden beschreven door middel van verschillende isothermen, onder andere de Freundlich isotherm (vergelijking (2)):

$$Q = K_F C_t^n \quad (2)$$

waarin:

- Q is de geadsorbeerde hoeveelheid (mg/kg);
- $K_F$  is de empirische constante;
- $C_t$  is de evenwichtconcentratie in de oplossing (ppm);
- n is de empirische constante.

De empirische constanten kunnen worden berekend wanneer vergelijking (1) wordt omgeschreven in vergelijking (2). Wanneer  $\log C_t$  wordt geplot tegen  $\log Q$ , ontstaat er een rechte lijn.  $\log K_F$  en n zijn respectievelijk de y afsnijding en de helling van de rechte lijn:

$$\log Q = \log K_F + n \log C_{t,max} \quad (3)$$

### 3.3 Computersimulaties

De doorbraakcurven zijn theoretisch benaderd door het computerprogramma VERA. VERA beschrijft, met gebruikmaking van CHEA (chemisch evenwicht en adsorptieprogramma), waterstroming en transport van componenten en van interactie van meervoudige chemische componenten [Taaij, 1999]. De gesimuleerde doorbraakcurven zijn gebaseerd op adsorptie beschreven door het Freundlich adsorptiemodel. De berekeningen zijn gedaan voor een wand van 1 meter dikte en een grondwatersnelheid van 8 m/j.

### 3.4 Analytische methode

De metalen zijn geanalyseerd door Analytico (Barneveld) met behulp van een ICP-AES. De pH is gemeten in het laboratorium van GeoDelft (Delft) met een Eijkelkamp pH 18.36 meter.

## 4 Resultaten

### 4.1 Resultaten van schudproeven

In tabel 1 zijn de concentraties van de metalen in het SGW weergegeven. In tabel 2 zijn de resultaten van de schudproeven weergegeven. In de derde kolom wordt de pH vermeld na 24 uur schudden. De evenwichtconcentratie voor zink bij een L/S-ratio hoger dan 50 is 19 ppm. Omdat deze concentratie vlak bij de beginconcentratie van 20 ppm ligt, wordt aangenomen dat de geadsorbeerde hoeveelheid 0 is.

Tabel 1. Samenstelling van het synthetisch grondwater (SGW).

	$C_0$ (ppm)
As	9,50
Cu	8,50
Ni	0,32
Zn	20,00

Tabel 2. Resultaten van de schudproeven.

code	L/S	pH	As		Cu		Ni		Zn	
			$C_t$ (ppm)	Q (mg/kg)	$C_t$ (ppm)	Q (mg/kg)	$C_t$ (ppm)	Q (mg/kg)	$C_t$ (ppm)	Q (mg/kg)
P.5.24	5	5,82	0,15	46,49	0,96	37,49	0,23	0,45	12,00	39,77
P.10.24	10	5,41	1,10	83,73	3,10	53,83	0,29	0,30	16,00	39,87
P.50.24	50	5,50	6,50	150,15	6,70	90,09	0,31	0,50	19,00	0,00
P.100.24	100	5,68	7,80	170,03	7,40	110,02	0,32	0,00	19,00	0,00
P.250.24	250	5,82	8,80	177,42	8,00	126,73	0,32	0,00	19,00	0,00

## 4.2 Q-C<sub>t</sub>-grafieken

In figuur 1 tot en met 4 is Q uitgezet tegen C<sub>t</sub>. Tevens zijn in figuur 1 tot en met 4 aangegeven de data die zijn verkregen uit de eerdere schudproeven (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project); de data aangegeven met  $\blacklozenge$  zijn de data verkregen uit het experiment waarbij geschud wordt met een mix van metalen, de data aangegeven met  $\blacksquare$  zijn de data uit het experiment waaraan geen andere metalen zijn toegevoegd. Pyrolusiet adsorbeert minder koper en arseen in vergelijking met de eerdere schudproeven, alhoewel koper en arseen meer worden geadsorbeerd dan nikkel en zink. Nikkel wordt niet geadsorbeerd wanneer het zich in een mix bevindt. Zink wordt, wanneer er voldoende adsorptieplaatsen zijn, geadsorbeerd.

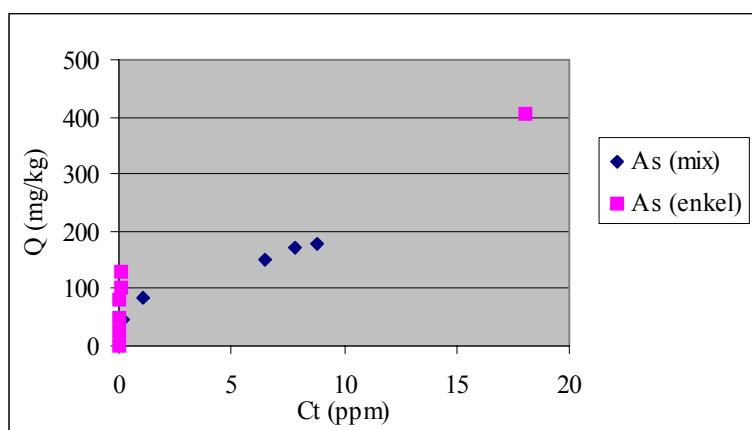


Fig. 1. Vergelijking Q-C<sub>t</sub> tussen adsorptie van As door pyrolusiet;  $\blacklozenge$  As in oplossing met Cu, Zn en Ni;  $\blacksquare$  As in oplossing zonder toevoeging van andere metalen.

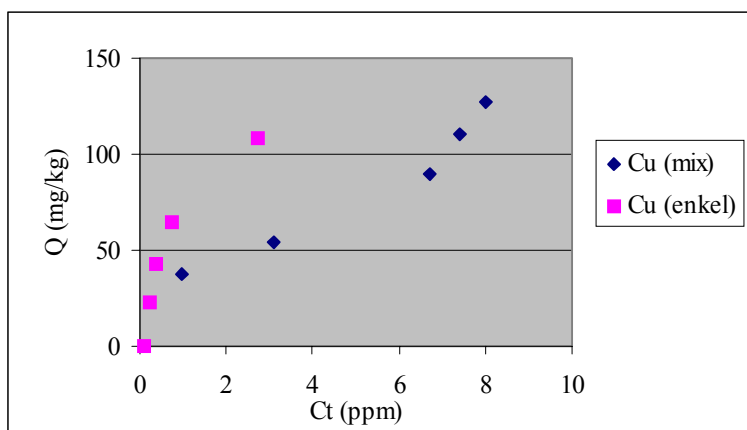


Fig. 2. Vergelijking Q-C<sub>t</sub> tussen adsorptie van Cu door pyrolusiet;  $\blacklozenge$  Cu in oplossing met As, Zn en Ni;  $\blacksquare$  Cu in oplossing zonder toevoeging van andere metalen.

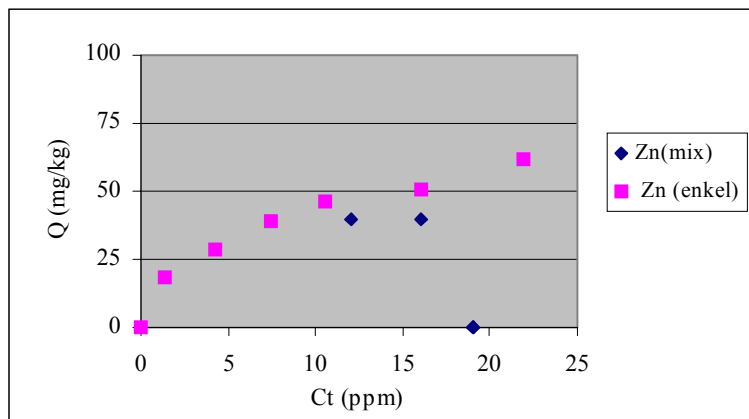


Fig. 3. Vergelijking  $Q-C_t$  tussen adsorptie van Zn door pyrolusiet;  $\blacklozenge$  Zn in oplossing met As, Cu en Ni;  $\blacksquare$  Zn in oplossing zonder toevoeging van andere metalen.

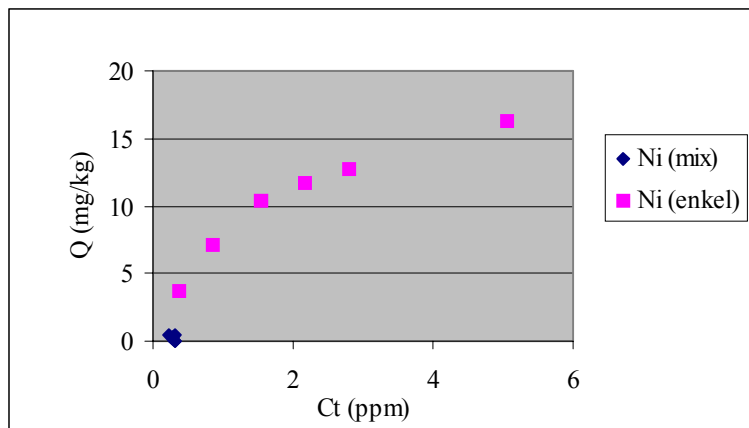


Fig. 4. Vergelijking  $Q-C_t$  tussen adsorptie van Ni door pyrolusiet;  $\blacklozenge$  Ni in oplossing met As, Cu en Zn;  $\blacksquare$  Ni in oplossing zonder toevoeging van andere metalen.

#### 4.3 Vergelijking van data van schudproeven (batch) met data van kolomproeven

In figuur 5 tot en met 8 worden de data verkregen uit de schudproeven vergeleken met de data verkregen uit de kolomproeven. De jaren die vermeld zijn op de x-as, zijn berekend voor een situatie voor een wand van 1 meter dik en een grondwatersnelheid van 8 m/y. De data die betrekking hebben op Ni en Zn komen overeen, de data die betrekking hebben op As en Cu komen niet overeen.

In de recente schudproeven wordt er minder Cu en As geadsorbeerd dan tijdens de kolomproeven.

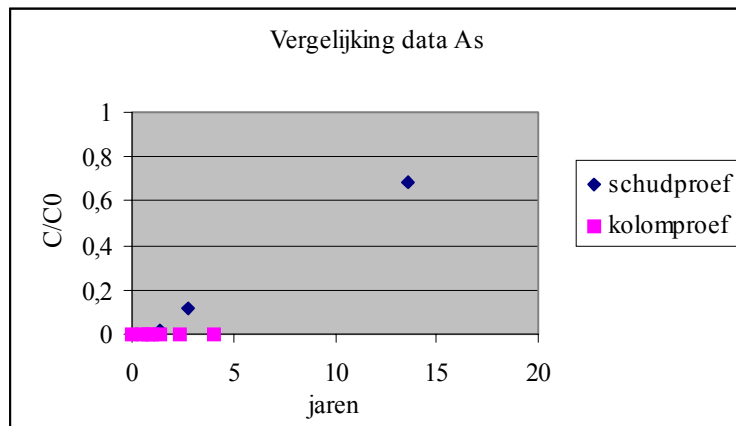


Fig. 5. Vergelijking van de resultaten van schud- (batch) en kolomproeven, As.

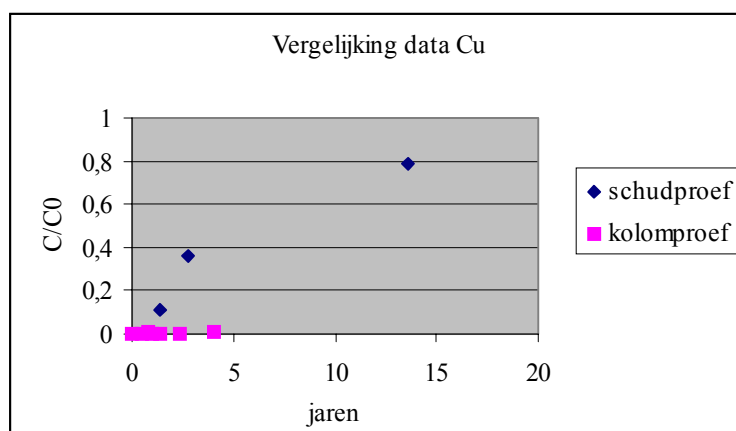


Fig. 6. Vergelijking van de resultaten van schud- (batch) en kolomproeven, Cu.

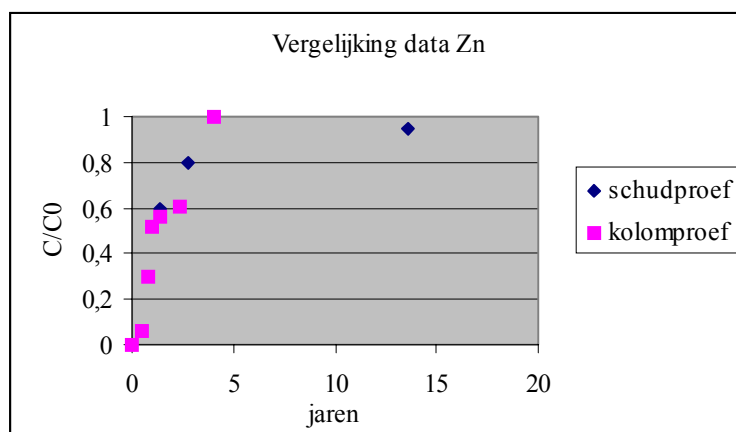


Fig. 7. Vergelijking van de resultaten schud- (batch) en kolomproeven, Zn.

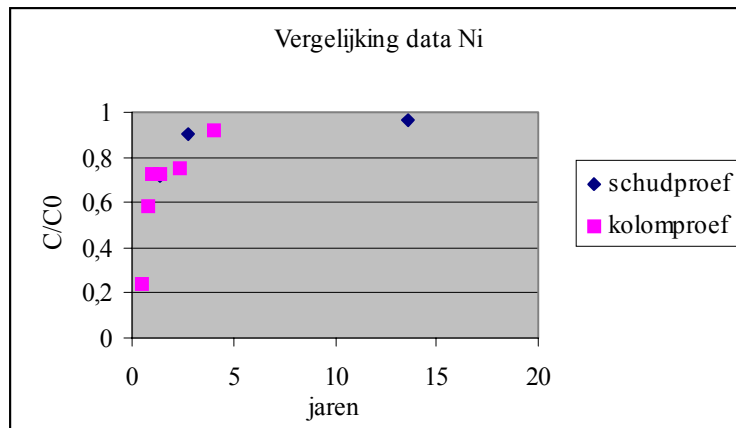


Fig. 8. Vergelijking van de resultaten van schud- (batch) en kolomproeven, Ni.

#### 4.4 Freundlich isothermen

Log  $C_t$  versus log  $Q$  is geplot voor Cu en As. Beide grafieken hebben rechte lijnen (zie fig. 9 en 10). Tevens is in de grafieken de lineaire vergelijking van de grafieken weergegeven. Het is aangenomen dat beide situaties in evenwicht zijn. De Freundlich parameters zijn berekend met vergelijking (3) en zijn weergegeven in tabel 3.

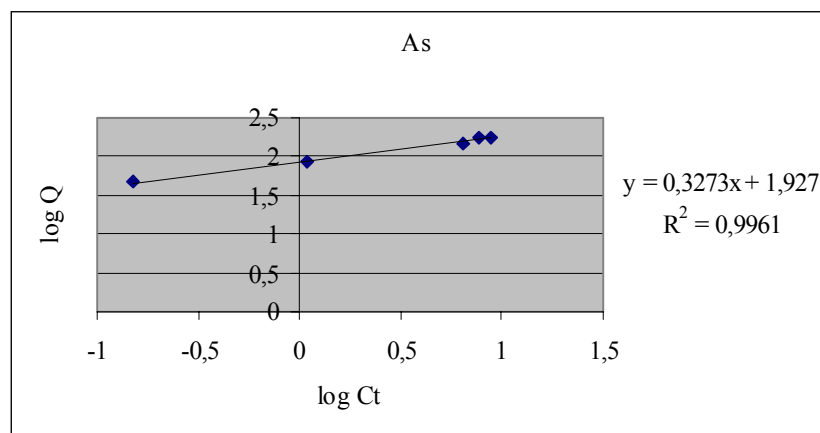


Fig. 9. Log  $C_t$  versus log  $Q$  voor adsorptie van As.

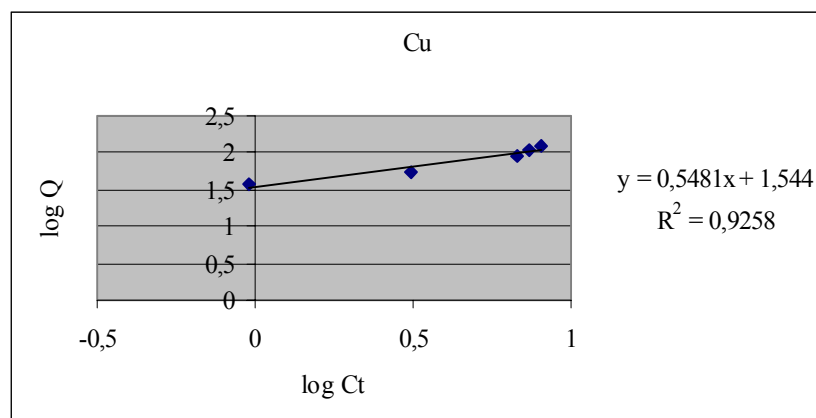


Fig. 10. Log  $C_t$  versus log  $Q$  voor adsorptie van Cu.



Tabel 3. Freundlich parameters.

	$K_F$	$n$	$R^2$
Cu	34,99	0,5481	0,93
As	84,53	0,3273	0,99

#### 4.5 VERA-doorbraakcurven

De theoretische doorbraakcurven, die zijn berekend met behulp van VERA, zijn weergegeven in figuur 11 en 12. De doorbraakcurve van figuur 11 is de doorbraak van arseen, de curve van figuur 12 is de doorbraak van koper. De berekende jaren zijn voor een situatie voor een wand van 1 meter dik en een grondwatersnelheid van 8 m/j.

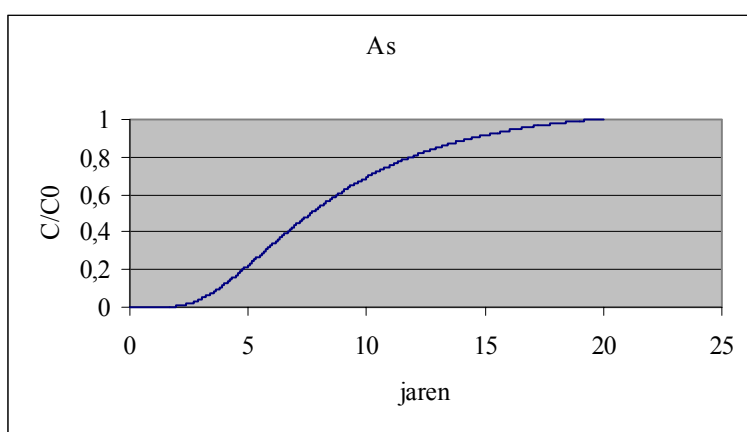


Fig. 11. Theoretische doorbraakcurve van As.

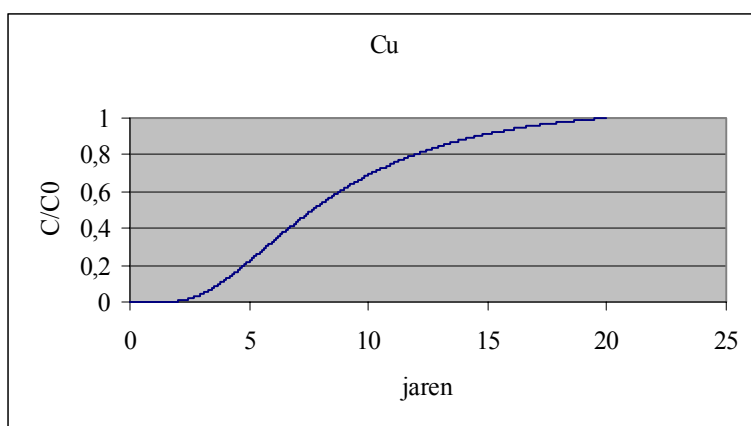


Fig. 12. Theoretische doorbraakcurve van Cu.

## 5 Discussie

### 5.1 Adsorptie-isothermen

Uit figuur 1 tot en met 4 blijkt dat vooral As en Cu worden geadsorbeerd. Zn wordt alleen geadsorbeerd wanneer er voldoende adsorptieplaatsen zijn. Ni wordt helemaal niet geadsorbeerd of neergeslagen. De volgorde van adsorptie is:  $As > Cu > Zn > Ni$ .

Adsorptie aan pyrolusiet is pH-afhankelijk. De influent pH is lager dan de pH-waarde die een situatie aangeeft waar 50 % positieve en 50 % negatieve adsorptieplaatsen zijn. Hierdoor is er

een meerderheid van positieve plaatsen en wordt arseen, toegevoegd als  $\text{AsO}_4^{3-}$ , geadsorbeerd. Arsenaat vormt inner-sphere complexen [Sposito, 1989]. Deze complexen hebben een negatief effect op de totale oppervlaktelading. Wanneer de totale oppervlaktelading negatief wordt, worden de kationen geadsorbeerd. Volgens de Irving-Williams reeks heeft koper de sterkste affiniteit om geadsorbeerd te worden.

Door de onderlinge interactie van Cu en As breken ze eerder door dan was berekend voor een situatie waar ze afzonderlijk in oplossing waren. De 50 % doorbraak van As wordt bereikt na 7,65 jaar, de 50 % doorbraak van Cu wordt bereikt na 7,67 jaar.

## **5.2 Vergelijking van schudproeven met enkele metalen**

In een voorafgaand onderzoek is adsorptie van As, Ni, Zn en Cu op pyrolusiet bestudeerd. Hierbij waren de metalen niet onderhevig aan concurrentie van elkaar. Uit dit onderzoek werd geconcludeerd dat alle metalen aan pyrolusiet adsorberen. Pyrolusiet vertoonde bij dit onderzoek een grotere affiniteit voor arseen dan voor koper, zink en nikkel (met afnemende affiniteit) (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project).

Uit figuur 1 tot en met 4 blijkt dat alle metalen minder worden geadsorbeerd in vergelijking met een situatie waarin ze niet onderhevig zijn aan concurrentie. De kationen (Cu, Ni en Zn) concurreren om adsorptieplaatsen. Zoals reeds hierboven is beschreven, heeft Cu de sterkste affiniteit om te adsorberen. De mindere adsorptie van Cu en As kan niet verklaard worden met competitie. Er is geen informatie bekend over kation- en anioncompetitie. Het vormen van neerslag van Cu-arsenaat kan ook niet, omdat de oplossing in evenwicht is en de pH na het schudden gelijk blijft of daalt, waardoor er niet meer neerslag kan worden gevormd. Er wordt aangenomen dat Cu en As complexen vormen die in de oplossing blijven. Er is geen informatie bekend over het vormen van Cu- en As-complexen

## **5.3 Vergelijking van kolomproeven**

De vergelijking van de kolomproeven met de recente schudproeven komen voor Zn en Ni overeen (zie fig. 7 en 8). As en Cu breken eerder door in vergelijking met de kolomproeven. De voorgestelde Cu-arsenaatcomplexen zijn niet aanwezig tijdens de kolomproeven. Waarschijnlijk heeft de reactie kinetica invloed op het systeem.

## **6 Conclusie**

- Nikkel en zink worden niet of nauwelijks geadsorbeerd aan het materiaal pyrolusiet. Dit wordt veroorzaakt door competitie met koper.
- Koper en arseen worden geadsorbeerd aan pyrolusiet. Beide metalen worden minder geadsorbeerd wanneer ze zich in een mix van metalen bevinden. Dit wordt verklaard door de aanwezigheid van Cu-arsenaatcomplexen. Hierover is echter geen informatie beschikbaar. De complexen hebben schijnbaar een langzame reactie kinetica, wat hun afwezigheid in de kolommen enigszins verklaart.

## **7 Literatuur**

Oscarson, D.W., P.M. Hunag, W.K. Liaw en U.T. Hammer, 1983.  
Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides.  
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 644-648.

Post, J.E., 1999.

Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance.  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96: 3447-3454.

Sposito, G., 1989.  
The chemistry of soils.  
Oxford University Press

Taat, J., 1999.  
VERA input descriptions.  
GeoDelft, SE 50456/2.

## Bijlage 1 Chemische en fysische karakterisering van pyrolusiet

De informatie in tabel 1.1 tot 1.3 zijn geleverd door de leverancier (Minerals de la Mediterranee S.A., Ankerpoort n.v.); uitzonderingen zijn aangegeven.

Tabel 1.1. Chemische analyse.

component	%	methode
MnO <sub>2</sub>	74	ISO 312
MnO	3	XRF
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	XRF
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	XRF
SiO <sub>2</sub>	5	XRF
Na <sub>2</sub> O	0,2	XRF
K <sub>2</sub> O	1	XRF
MgO	0,5	XRF
CaO	1	XRF

Tabel 1.2. pH en kationuitwisseling.

eigenschappen		units	methode
pH	8		5 % in H <sub>2</sub> O
pH *	6,3		L/S = 10
pHpzc **	6,4		
uitwisseling van Ca	0,4	cmol/kg	
uitwisseling van Mg	0,0	cmol/kg	
uitwisseling van Na	0,0	cmol/kg	
uitwisseling van K	0,0	cmol/kg	
CEC	3,6	cmol/kg	
base verzadiging	11	%	

\* data uit bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project

\*\* data van [Post, 1999]

Tabel 1.3. Fysische eigenschappen.

eigenschap		units	methode
dichtheid	4,24	g/cm <sup>3</sup>	
tapped app. dichtheid	1,7	g/cm <sup>3</sup>	105 °C/24 h
specifiek oppervlak	32	m <sup>2</sup> /g	
hardheid Mohr's schaal	5		