

BIJLAGE H

**SAMENVATTING VAN HET ONDERZOEK VAN H.J. KERS EN M.G. KEIZER,
WAGENINGEN UNIVERSITEIT**

INHOUD

1	Inleiding	1
2	Materiaal en methoden	2
	2.1 Adsorptie	2
	2.2 Competitie	2
	2.3 Precipitatie	2
	2.4 Modelleren van de adsorptie en competitie	3
	2.4.1 Adsorptie aan zeoliet	3
	2.4.2 Adsorptie aan pyrolusiet	3
	2.4.3 Competitie tussen zeoliet en pyrolusiet	3
	2.5 Kolomproeven	3
	2.6 Modelleren van het transport	4
3	Resultaten en discussie	4
	3.1 Adsorptie	4
	3.2 Competitie	4
	3.3 Precipitatie	5
	3.4 Modelleren van de adsorptie en competitie	6
	3.4.1 Adsorptie aan zeoliet	6
	3.4.2 Adsorptie aan pyrolusiet	6
	3.4.3 Competitie tussen zeoliet en pyrolusiet	7
	3.5 Transport	7
	3.5.1 Zeoliet	7
	3.5.2 Pyrolusiet	8
	3.5.3 Vergelijking tussen zeoliet en pyrolusiet	8
	3.5.4 Doorbraakcurven van chloride	9
	3.6 Modelleren van het transport	9
	3.6.1 Doorbraakcurven van chloride	9
	3.6.2 Zeoliet	9
	3.6.3 Pyrolusiet	10
4	Conclusies en aanbevelingen	10

De actieve barrière als saneringsmaatregel voor de verwijdering van koper, nikkel, zink en arseen uit verontreinigd grondwater

H.J. Kers en M.G. Keizer; Wageningen Universiteit

1 Inleiding

Eind 1998 is het project 'de Actieve Barrière' van start gegaan. Het project richt zich op de verwijdering van mobiele niet-biologisch afbreekbare verontreiniging met zware metalen uit het grondwater met de zogenaamde 'actieve barrière'. In augustus 1999 is de eerste reeks schudproeven afgerond en is er besloten om met de materialen zeoliet en pyrolusiet door te gaan. Het is echter nog niet duidelijk of er met afzonderlijke of combinaties van materialen gewerkt moet worden en hoe mogelijke combinaties eruit moeten zien. Daarnaast is er onvoldoende kennis over de effecten van de pH op de eigenschappen van het adsorptiemateriaal en de adsorptie, over de invloed van de samenstelling van het grondwater met betrekking tot de macro-elementen op de adsorptie en tenslotte over multicomponente effecten als competitie die gevolgen kunnen hebben voor de adsorptie en het transport. In het kader van een afstudeervak is er aan Wageningen Universiteit extra onderzoek aan de materialen gedaan. GeoDelft leverde de barrièrematerialen en gegevens. Het doel van dit onderzoek is om de kennis omtrent de materialen, adsorptie en transport te vergroten en een model op te stellen waarmee de adsorptie en het transport beschreven kunnen worden.

De onderzoeksvraag luidt:

Zijn pyrolusiet en zeoliet al dan niet in combinatie vanuit fysisch-chemisch oogpunt geschikt als barrièrematerialen voor de sanering van het grondwater op de onderzochte locatie?

Het onderzoek richt zich op de zware metalen koper, nikkel en zink en op arseen. Om een antwoord te vinden op de onderzoeksvraag is enerzijds gebruik gemaakt van gegevens van GeoDelft en is anderzijds een viertal deelvragen voor dit onderzoek geformuleerd:

- Wat is de invloed van de pH-waarde van het systeem op de vastlegging (adsorptie en/of precipitatie) van arseen en de zware metalen koper, nikkel en zink aan het materiaal pyrolusiet en zeoliet?
- Treden er competitie-effecten op?
- Hoe gedragen de barrièrematerialen zich onder transportcondities?
- Is een modelmatige beschrijving van de adsorptie en het transport mogelijk en kan hieraan een voorspellende waarde worden ontleend?

Aan de hand van de onderzoeksvragen zijn verscheidene experimenten en modelberekeningen uitgevoerd.

Zeoliet is een aluminiumsilicaat, een soort van kleimineraal, en de adsorptie van de kationen Cu, Ni en Zn aan het oppervlak verloopt door middel van ionenomschikking. Boven pH-waarden van 4 is de bijdrage van de protonen op de ionenomschikking te verwaarlozen, zodat adsorptie van metalen dan niet afhangt van de pH. Adsorptie van arseen vindt waarschijnlijk plaats aan pH-afhankelijk positief geladen bindingsplaatsen van zeoliet en kan niet met ionenomschikking beschreven worden. De adsorptie van arseen zou wellicht met een variabel ladingsmodel beschreven kunnen worden. De adsorptie van arseen is echter gering ten opzichte van de adsorptie aan pyrolusiet. Het fysisch-chemische model is ionenomschikking voor de adsorptie van kationen aan zeoliet. Pyrolusiet is een β -mangaanoxide en heeft een pH-afhankelijke oppervlaktelading. Adsorptie van de metalen aan pyrolusiet vertoont daardoor een pH-afhankelijkheid. Een variabel ladingsmodel beschrijft de adsorptie van de kationen en arseen aan pyrolusiet.

In hoofdstuk 2 worden de materiaal en methoden besproken. Vervolgens komen in hoofdstuk 3 de resultaten en discussie aan bod en in hoofdstuk 4 worden de conclusies en aanbevelingen gedaan. Voor de verdere theoretische achtergrond en details over de experimenten en modellering wordt verwezen naar het afstudeerverslag.

2 **Materiaal en methoden**

In dit onderzoek is niet met het synthetische grondwater gewerkt. Door met een eenvoudige achtergrondoplossing te werken als calciumchloride, zijn processen als bijvoorbeeld adsorptie en precipitatie beter te volgen, te beschrijven en te verklaren. Er is voor calcium gekozen aangezien dat als natuurlijk macrokation in de hoogste concentratie voorkomt op de onderzochte locatie. De ionsterkte van de oplossingen is, indien relevant, gelijk gehouden aan die van het synthetisch grondwater, namelijk 0,085 M. Dit is gelijk aan een 0,0289 M CaCl_2 -oplossing. Het wordt vermeld indien is afgeweken van deze achtergrondoplossing. Voor arseen is het anionarsenaat gebruikt. De concentraties arseen, koper, nikkel en zink zijn respectievelijk 14, 10, 5 en 10 mg/l. Er is gebruik gemaakt van batchexperimenten om de adsorptie, competitie en precipitatie te bepalen. Alle experimenten zijn uitgevoerd met een L/S-verhouding van 5, hebben 24 uur staan schudden en zijn gecentrifugeerd. Kolomproeven zijn uitgevoerd om het transport door het materiaal te bekijken. Alle monsters zijn met de ICP-AES of ICP-MS geanalyseerd. Modellering is met het rekenmodel Ecosat uitgevoerd.

2.1 **Adsorptie**

Het onderzoek heeft gebruik gemaakt van de adsorptiegegevens voor zeoliet en pyrolusiet van GeoDelft, voortaan aangeduid met de 'adsorptiegegevens' (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project: "Permeable Active Barrier: Batch experiments", CO 378410/53, juli 2000). De pH-invloed op de adsorptie van de metalen aan zeoliet is niet onderzocht. De pH-afhankelijke adsorptie van As, Ca, Cu, Ni en Zn aan pyrolusiet is zichtbaar gemaakt met zogenaamde adsorptionedges. Het percentage geadsorbeerd element is hierin uitgezet tegen de pH. Pyrolusiet en 0,1 M NaNO_3 -oplossing met de afzonderlijke elementen zijn bij elkaar gebracht, waarbij door het toevoegen van zuur ofwel loog de pH gevarieerd werd. Het verschil in concentratie is toegeschreven aan verwijdering door adsorptie. Omdat As zeer sterkt adsorbeert, is voor As bij een L/S-verhouding van 10 gewerkt. Voor het element calcium is een 5 mM oplossing gebruikt.

2.2 **Competitie**

Zowel monocomponente als multicomponente batchexperimenten zijn met zeoliet en pyrolusiet uitgevoerd om te kijken of er competitie-effecten optreden tussen de verschillende metalen. Materiaal en oplossing met de afzonderlijke metalen of een mix zijn bij elkaar gebracht en geschud. De concentraties van de metalen in de mix zijn gelijk gehouden aan de concentraties in de oplossingen met de afzonderlijke elementen. De waarden voor concentratie en adsorptie zijn vergeleken. GeoDelft heeft het experiment met de mix bij verschillende L/S-verhoudingen (5, 10, 50, 100 en 250) uitgevoerd voor pyrolusiet.

2.3 **Precipitatie**

De pH heeft invloed op de precipitatie. Het verloop van de precipitatie als functie van de pH is met behulp van oplosbaarheidsconstanten modelmatig beschreven. In een batchexperiment is bekeken of de precipitatie in het geval van een mix van metalen in werkelijkheid overeenkomt met het model. Hiervoor is een hoeveelheid oplossing met de mix van metalen op pH 6,7 gebracht. Een pH-waarde die is gemeten in het effluent van een kolomproef met zeoliet. Daarnaast is een batchexperiment uitgevoerd voor een koperoplossing, waarbij de pH op 6,76 en 7,3 is gebracht.

2.4 Modellingering van de adsorptie en competitie

2.4.1 *Adsorptie aan zeoliet*

De (afzonderlijke) adsorptie van Cu, Ni en Zn aan zeoliet is met behulp van het ionenomswisselmodel volgens Gaines-Thomas beschreven. Omwisseling van natrium, kalium en magnesium is ook onderzocht. De belangrijkste parameters voor het model zijn: de CEC, de initiële basebezetting en de omwisselconstanten. De eerste twee zijn met een bariumchloride-extractie bepaald. Voor het bepalen van de omwisselconstanten zijn zeoliet en de oplossing met de afzonderlijke metalen geschud. Zeoliet is in Ca-vorm gebracht, zodat de metalen tegen het calciumion uitwisselen. De constanten zijn met de Gaines-Thomas-vergelijking berekend. De gemodelleerde adsorptie aan zeoliet is aan de 'adsorptiegegevens' getoetst.

2.4.2 *Adsorptie aan pyrolusiet*

De adsorptie van As, Cu, Ni en Zn aan pyrolusiet is met het variabele ladingsmodel Langmuir Basic-Stern beschreven, waarbij gebruik is gemaakt van het CD-MUSIC model. De belangrijkste parameters voor het model zijn: specifiek oppervlak, capaciteit, protoneringsconstante (pzc), aantal bindingsplaatsen, ladingsverdeling en de bindingsconstanten voor de verschillende in het systeem aanwezige elementen. De eerste drie parameters, de bindingsconstanten en ladingsverdeling voor Na en NO₃ zijn uit de titratiecurve van pyrolusiet gehaald. De titratiecurve is verkregen door een protontitratie op pyrolusiet uit te voeren. Dit geeft de ladingsdichtheid van pyrolusiet als functie van de pH. De bindingsconstanten en de ladingsverdeling van de metalen zijn uit de adsorptiegegevens gefit.

De adsorptie van Ca, Cu, Ni en Zn is beschreven met één binding (oppervlaktespecies) van het vrije elementaire ion aan het oppervlak. Adsorptie van arsenaat aan pyrolusiet is, gelijk aan de adsorptie aan goethiet, beschreven met drie oppervlaktespecies, namelijk het monodentaat, het bidentaat en het geprotoneerd bidentaat. Verder zijn literatuurgegevens gebruikt en een aantal aannamen en vereenvoudigingen gedaan. De gemodelleerde adsorptie aan pyrolusiet is aan de 'adsorptiegegevens' getoetst.

2.4.3 *Competitie tussen zeoliet en pyrolusiet*

Competitie is bekeken door bij verschillende L/S-verhoudingen (5, 10, 50, 125 en 250) de adsorptie van de elementen in de mix te vergelijken met de adsorptie van de elementen wanneer deze afzonderlijk in de oplossing voorkomen. Voor pyrolusiet geldt dat voor de mix zowel met als zonder As is gemodelleerd.

2.5 Kolomproeven

Voor bestudering van het stoftransport zijn drie kolomproeven uitgevoerd. Eén kolom werd met zeoliet gevuld en twee met pyrolusiet. De hoogte was 5 cm en de korrelgrootte bedroeg 2,4 - 2,8 mm. De kolommaterialen zijn in Ca-vorm gebracht. De kolommen zijn van bovenaf gepercoleerd met de mix van metalen. De oplossing is aangezuurd tot pH-waarde 5 om neerslagvorming in de voorraadoplossing tegen te gaan. Het percolaat is door een fractieverzamelaar opgevangen en na de pH-meting zijn de monsters geanalyseerd. Vervolgens zijn de doorbraakcurven voor As, Cu, Ni en Zn opgesteld. De percolatiesnelheden (poriewatersnelheden) bedroegen 40 m/j ('zeoliet' en 'pyrolusiet I') en 60 m/j ('pyrolusiet II'); een factor 2 tot 3 keer zo hoog als de grondwatersnelheid. Tenslotte zijn de doorbraakcurven van chloride bepaald voor de drie kolommen. Aan het verloop van de doorbraakcurve van chloride is de dispersie bepaald. Het porievolume is bepaald met het volume water bij verzadiging van de kolom.

2.6 Modelling van het transport

Voor de modellering van het transport zijn de uitkomsten van de batchexperimenten en de bijbehorende modellering gecombineerd met de gegevens afkomstig van de kolomproeven. Voor zeoliet is geen adsorptie van arseen gemodelleerd. De pH-waarde is gelijkgesteld aan de gemeten pH in het percolaat. Aangezien de pH van het percolaat voor pyrolusiet niet constant is met de tijd, zijn er meerdere modelberekeningen voor verschillende pH-waarden uitgevoerd.

3 Resultaten en discussie

3.1 Adsorptie

Voor pyrolusiet zijn de adsorptionedges van Ca, Cu, Ni en Zn en As in figuur 1 en 2 weergegeven. De punten geven de metingen aan. De gemodelleerde lijnen worden in 3.4 besproken. Figuur 1 geeft weer dat de adsorptie van de kationen Ca, Cu, Ni en Zn toeneemt met stijgende pH. Koper adsorbeert reeds bij lage pH, daarna Zn en Ni en tenslotte Ca. De overgang van vrijwel geen adsorptie tot vrijwel volledige adsorptie vindt plaats in een vrij nauw pH-traject. Hoe lager de overgangspH, hoe hoger de affiniteit van het metaal voor pyrolusiet. Aangezien dit geldt voor gelijke concentraties metaal is de volgorde van affiniteit van met name Ni en Zn niet direct uit de grafiek af te lezen. De adsorptie van het anion As (arsenaat) neemt af met stijgende pH (zie fig. 2).

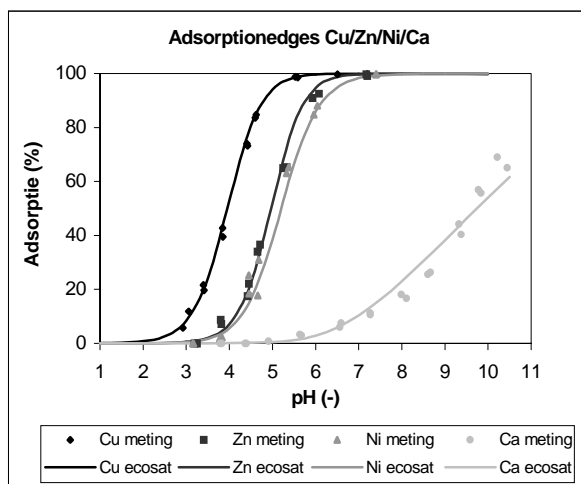


Fig. 1. Gemeten en gemodelleerde adsorptionedges van Ca, Cu, Ni en Zn.

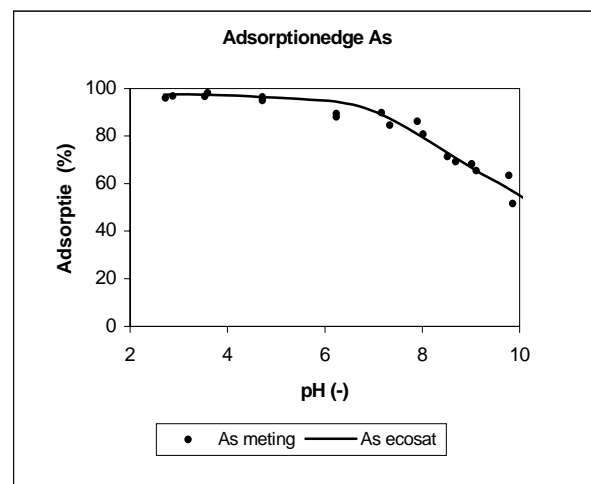


Fig. 2. Gemeten en gemodelleerde adsorptionedge van As.

3.2 Competitie

De resultaten van de monocomponente en multicomponente batchexperimenten met zeoliet laten zich moeilijk vergelijken doordat:

1. de hoge pH voor neerslagvorming in de mixoplossing zorgt;
2. de pH-waarden enigszins verschillen;
3. de beginconcentraties enigszins verschillen.

Er kan voor Cu en Zn niet eenduidig geconcludeerd worden dat er competitie optreedt tussen de verschillende metalen. De adsorptie van Ni lijkt wel beïnvloed te worden door competitie met de andere metalen. De schudproeven zijn uitgevoerd bij een lage L/S-verhouding (relatief veel bindingsplaatsen). Competitie-effecten worden belangrijker wanneer schudproeven worden uitgevoerd bij hogere L/S-verhoudingen. Door Steenbruggen is aangetoond dat verschillende zeoliet-

typen Cu, Zn en Ni goed adsorberen, maar dat in een mix de mate van adsorptie in dezelfde volgorde afneemt.

Voor het vergelijken van de resultaten van pyrolusiet geldt min of meer hetzelfde als voor zeoliet. De pH ligt wel lager, maar zorgt nog steeds voor precipitatie. De pH-verschillen hebben nu niet alleen invloed op de precipitatie, maar ook op de adsorptie. Er kan voor As en Cu niet eenduidig geconcludeerd worden dat er competitie optreedt. Zink vertoont wel een lagere adsorptie als gevolg van competitie, evenals Ni. Uit de batchexperimenten van GeoDelft blijkt dat in een mix voornamelijk arseen en koper worden geadsorbeerd. Beide elementen worden echter wel minder goed geadsorbeerd wanneer ze zich in een mix van metalen bevinden. Koper is dus ook aan competitie onderhevig. Het feit dat ook arseen minder goed adsorbeert in een mix van elementen, duidt op een competitie-effect tussen anionen en kationen. Hier is nog weinig over bekend. Zink wordt alleen geadsorbeerd wanneer er voldoende bindingsplaatsen zijn en nikkel wordt nauwelijks geadsorbeerd.

3.3 Precipitatie

Precipitatie is zowel voor de afzonderlijke elementen als een mix van metalen gemodelleerd. Voor de afzonderlijke elementen geldt voor het pH-traject 3 - 10 dat As en Ni volledig oplosbaar zijn. Cu vertoont vanaf pH 5,95 neerslagvorming (koper(hydr-)oxiden) en Zn vanaf pH 7,8 (zink(hydr-)oxiden). Het batchexperiment met alleen koper toont aan dat precipitatie van koper, vermoedelijk koper(hydr-)oxiden, bij hoge pH optreedt. De uitkomsten komen redelijk overeen met de modelmatige beschrijving. In figuur 3 is de berekende oplosbaarheid van As, Cu, Ni en Zn in een mix uitgezet tegen de pH.

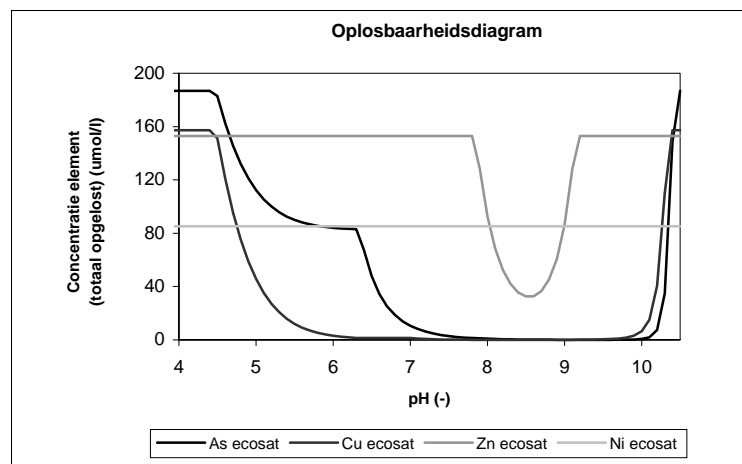


Fig. 3. Oplosbaarheidsdiagram van As, Cu, Ni en Zn in een mixoplossing.

Voor de oplosbaarheid van Ni en Zn verandert er niets. In de mix ontstaat vanaf pH 4,45 koperarsenaat ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2\text{s}$) en vanaf pH 6,35 ook calciumarsenaat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\text{s}$). Tussen pH 6,2 en 10,1 is de oplosbaarheid van koper lager dan $2 \mu\text{mol/l}$. Vanaf pH 7 wordt de oplosbaarheid van As door het calciumarsenaat bepaald en van Cu door de vorming van koper(hydr-)oxiden. Uit het batchexperiment met de mix aan metalen blijkt bij pH 6,7 inderdaad, overeenkomstig het oplosbaarheidsdiagram, precipitatie van koperarsenaat op te treden. Precipitatie van As is minder dan het oplosbaarheidsdiagram voorspelt, terwijl er ook zink en nikkel neerslaat.

Mogelijke verklaringen voor de verschillen zijn:

1. er wordt minder calciumarsenaat in werkelijkheid gevormd en er is mogelijk wel sprake van precipitatie van zink- en/of nikkelarsenaat;
2. de vorming van koper- en zink(hydr-)oxiden neemt een deel van de neerslag voor zijn rekening;
3. er vindt co-precipitatie van zink en nikkel plaats.

3.4 Modelleren van de adsorptie en competitie

3.4.1 Adsorptie aan zeoliet

De verwijdering van metalen uit de oplossing door zeoliet wordt geheel toegeschreven aan adsorptie via ionenomschikking. De berekende omschikkingconstanten zijn: $K_{Cu} = 336,3$, $K_{Zn} = 43,1$ en $K_{Ni} = 9,9$. De pH van de oplossing ligt rond de 7,3. Precipitatie draagt echter naast adsorptie bij aan de verwijdering van het Cu uit de oplossing. De bijdrage van elk afzonderlijk proces is moeilijk te kwantificeren. Ook voor natrium, kalium en magnesium zijn de omschikkingconstanten bepaald: $K_{Na} = 0,61$, $K_{K} = 2,17$ en $K_{Mg} = 0,55$. Met de omschikkingconstanten is vervolgens getracht de 'adsorptiegegevens' te beschrijven. Door precipitatie zijn 'hoge' eindconcentraties voor Cu echter niet te bereiken en kan de adsorptie-isotherm niet worden beschreven. De adsorptie van Zn wordt al beter met het omschikkingmodel beschreven. De vorm van de gemodelleerde isotherm komt overeen met de 'adsorptiegegevens', alleen de mate van adsorptie is een factor 1,5 à 2 hoger. De adsorptie van nikkel wordt het best beschreven met het omschikkingmodel. Oorzaken voor verschillen tussen het model en de 'adsorptiegegevens' zijn waarschijnlijk te vinden in:

1. het bepalen van de CEC en initiële basebezetting;
2. de (experimentele) methode om de omschikkingconstanten te bepalen;
3. het gebruik van een complexe achtergrondoplossing met verschillende kat- en anionen (de invloed van de anionen is onbekend en niet meegenomen in het model);
4. de nauwkeurigheid van metingen en getallen;
5. verschillen in onderzoeksmethoden en uitvoering tussen dit onderzoek en het onderzoek van GeoDelft.

3.4.2 Adsorptie aan pyrolusiet

De titratiecurve en de bijbehorende modellering voor pyrolusiet zijn hier niet weergegeven. De belangrijkste uitkomsten zijn: $\log K_H(pzc) = 6,11$, capaciteit = 1 F/m^2 , specifiek oppervlak = $2,6 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. De adsorptiegegevens voor Ca, Cu, Ni en Zn en As zijn als lijnen uitgezet in figuur 1 en 2. De lijnen beschrijven de adsorptie goed. Voor Ca is de lijn gefit voor het in de praktijk belangrijke pH-traject 3 - 7, waardoor de lijn bij hogere pH gaat afwijken van de gemeten adsorptie. De bindingsconstanten zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Bindingsconstanten van As, Ca, Cu, Ni en Zn in het variabele ladingsmodel Langmuir Basic-Stern.

	As monodentaat	As bidentaat	As H-bidentaat	Ca	Cu	Ni	Zn
log K	14,48	20,3	26,6	1,2	3,94	2,76	2,78

Opvallend is dat de waarden van de bindingsconstanten voor nikkel en zink weinig van elkaar verschillen. Met behulp van het model is getracht de 'adsorptiegegevens' te beschrijven. De adsorptie van arseen ligt in het lage concentratietraject (0 - 1 $\mu\text{mol/l}$) een factor 2 à 3 lager, maar een factor 10 hoger dan het laatste punt van de adsorptie-isotherm. Dit laatste punt is echter met een andere L/S-verhouding verkregen. Voor de zware metalen geldt dat modellering allemaal vrij rechte adsorptielijnen oplevert.

De adsorptie speelt zich af in het eerste stuk van de adsorptie-isotherm. Dit duidt erop dat er te veel bindingsplaatsen voor adsorptie worden aangeboden en maar een klein deel wordt gebruikt voor de vastlegging van de metalen. De adsorptie van Cu wordt aardig beschreven; de lijn gaat als een rechte lijn door de punten heen. De adsorptie van zowel Zn als Ni ligt veel te hoog en het verschil varieert tussen een factor 2 en 10. Over het geheel gezien beschrijft het model de 'adsorptiegegevens' matig. Oorzaken voor verschillen tussen het model en de 'adsorptiegegevens' zijn waarschijnlijk te vinden in:

1. het verkrijgen van de bindingsconstanten uit de adsorptionedges en de 'vertaling' naar adsorptie-isothermen;
2. de vele aannamen en vereenvoudigingen die aan het model ten grondslag liggen;
3. de handmatige uitvoering van de protontitratie;
4. het gebruik van een complexe achtergrondoplossing met verschillende kat- en anionen (de invloed van verschillende anionen is onbekend en niet meegenomen in het model);
5. de nauwkeurigheid van metingen en getallen;
6. verschillen in onderzoeksmethoden en uitvoering tussen dit onderzoek en het onderzoek van GeoDelft.

3.4.3 Competitie tussen zeoliet en pyrolusiet

Modellering voor zeoliet laat zien dat de adsorptie van Cu in een mix bij toenemende L/S-verhouding afneemt ten opzichte van de adsorptie in de oplossing met Cu maar zonder de andere metalen. Ook Zn en Ni vertonen afnemende adsorptie ten gevolge van competitie, waarbij de afname voor Ni het grootst is. Voor pyrolusiet geldt dat de adsorptie van Cu in een mix zonder As bij toenemende L/S-verhouding zeer licht afneemt ten opzichte van de adsorptie in de oplossing met alleen Cu. Voor Zn en Ni is een sterkere afname in adsorptie (0 - 20 %) te zien bij toenemende L/S-verhouding. Toevoeging van het anion As aan de mix laat voor alle elementen echter een verhoging in adsorptie zien bij toenemende L/S-verhouding. Dit komt niet overeen met de resultaten van de batchexperimenten voor competitie. Ook in het beschrijven van de competitie is het model gebrekkig.

3.5 Transport

3.5.1 Zeoliet

De doorbraakcurven voor de elementen in de kolom 'zeoliet' zijn weergegeven in figuur 4.

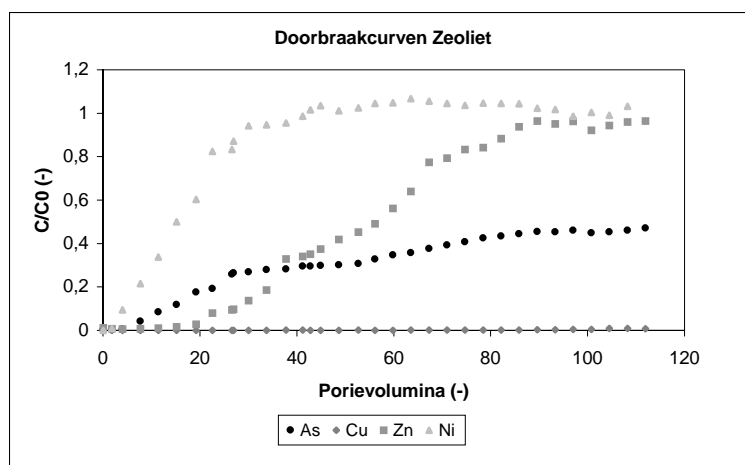


Fig. 4. Doorbraakcurven voor As, Cu, Ni en Zn in de kolom 'zeoliet'.

In de zeolietkolom bereikt de concentratie Ni in het effluent bij 15 doorstroomde porievolumina (pv = 15) $C/C_0 = 0,5$. Zn bereikt deze waarde pas bij pv = 57. Arseen breekt later door dan Ni en de doorbraakcurve stijgt na pv = 30 licht door. Cu breekt nog helemaal niet door. De doorbraakcurven van Ni en Zn zijn niet scherp maar zeer diffuus. Dit komt vermoedelijk door een hoge dispersie in de kolom en door niet-evenwicht (stagnant water). De doorbraakcurve van Ni stijgt na doorbraak licht boven $C/C_0 = 1$ uit. Dit kan duiden op een competitie-effect. Tijdens de doorbraak van Zn verdringen Zn-ionen Ni-ionen van het oppervlak, waardoor de concentratie Ni gedurende de doorbraak van Zn boven $C/C_0 = 1$ uit komt. De 'adsorptiegegevens' laten zien dat As het minst van de metalen door zeoliet wordt geadsorbeerd. Toch begint As later dan Ni door te breken. Deze vertraging wordt toegeschreven aan precipitatie van koperarsenaat. De groenblauwe kleuring van zeoliet bovenin de kolom bevestigt het ontstaan van het neerslag. De pH van de zeolietkolom ligt namelijk rond 6,81, waarbij uit het oplosbaarheidsdiagram is af te lezen dat ongeveer al het koper neerslaat als koperarsenaat.

3.5.2 Pyrolusiet

In figuur 5 zijn de doorbraakcurven voor de kolom 'pyrolusiet I' weergegeven.

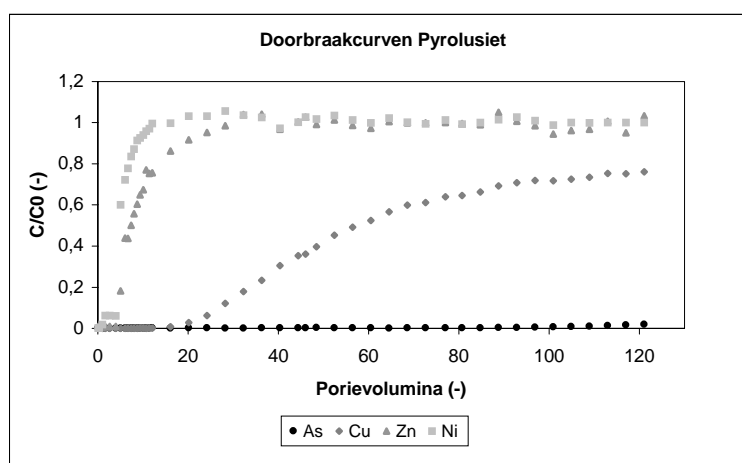


Fig. 5. Doorbraakcurven voor As, Cu, Ni en Zn in de kolom 'pyrolusiet I'.

Uit figuur 5 blijkt dat Ni en Zn al snel doorbreken voor pyrolusiet. Ni bereikt de waarde $C/C_0 = 0,5$ bij ongeveer pv = 5 en Zn bij pv = 7,4. Cu breekt pas een stuk later door en bereikt $C/C_0 = 0,5$ bij pv = 57. De doorbraakcurve van Cu is zeer diffuus en gaat langzaam naar een maximum van circa $C/C_0 = 0,8$. Arseen lijkt pas bij pv = 120 een lichte stijging te vertonen. De pH ligt in het begin rond de 5,5 en neemt af tot ongeveer 4,5. Bij pH 4,5 levert de evenwichtsconcentratie van Cu met Cu-arsenaat een $C/C_0 = 0,85$. Dit komt aardig overeen met de figuur. Voor As geldt een doorbraak tot $C/C_0 = 0,9$, maar daar valt nog weinig over te zeggen. De kolom 'pyrolusiet II' geeft voor Cu, Ni en Zn ongeveer hetzelfde resultaat. De doorbraak geschiedt iets eerder, maar niet echt benoemenswaardig. Dit wordt toegeschreven aan een hogere dispersie. De doorbraak is door de hogere percolatiesnelheid al tot pv = 185 gevordert. As is bij pv = 185 doorgebroken tot $C/C_0 = 0,3$. Arseen wordt dus zeer sterk geadsorbeerd in de pyrolusietkolom. Voor het pH-verloop geldt ongeveer hetzelfde als voor 'pyrolusiet I'.

3.5.3 Vergelijking tussen zeoliet en pyrolusiet

Arseen spoelt in de zeolietkolom veel eerder uit dan in de pyrolusietkolom. De metalen nikkel en zink spoelen in de pyrolusietkolom eerder uit (factor 3 tot 8) dan in de zeolietkolom. Koper blijft in de zeolietkolom geheel achter vanwege precipitatie, terwijl het koper in de pyrolusietkolom na verloop van tijd toch uitspoelt. De pH verschilt echter circa 2 pH-eenheden. Wanneer de pH in de

kolom met pyrolusiet 1 of 2 pH-eenheden hoger zou liggen, zouden Cu, Ni en Zn aanzienlijk later uitspoelen.

3.5.4 Doorbraakcurven van chloride

In figuur 6 zijn de doorbraakcurven van chloride voor de verschillende kolommen weergegeven. De gemodelleerde lijnen worden besproken in 3.6.

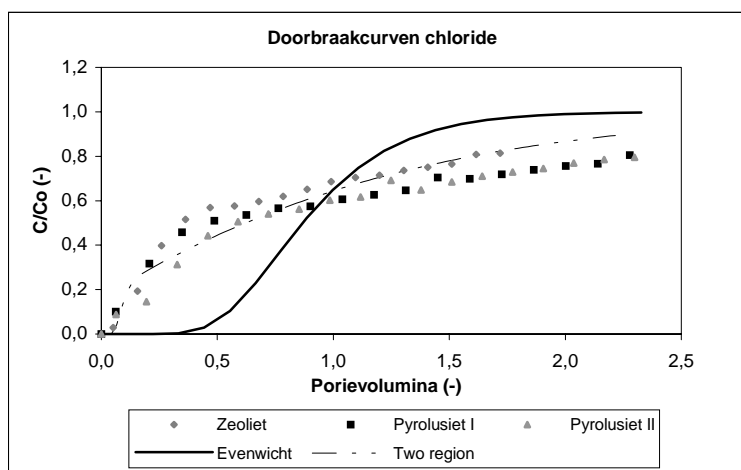


Fig. 6. Gemeten en gemodelleerde doorbraakcurven van chloride voor 'zeoliet', 'pyrolusiet I' en 'pyrolusiet II'.

Normaliter leidt dispersie voor afvlakking van de doorbraakcurve rond $C/C_0 = 0,5$. Het aantal porievolumina waarbij $C/C_0 = 0,5$ is dan gelijk aan één. Uit figuur 6 blijkt dat chloor voor alle kolommen echter al snel doorbreekt en vervolgens langzaam naar $C/C_0 = 1$ kruipt. Deze vorm van doorbraak lijkt te duiden op niet-evenwicht door aanwezigheid van stagnerend water in de kolom. Er wordt aangenomen dat de dispersiviteit gelijk is aan de gemiddelde korrelgrootte van 2,4 mm.

3.6 Modelling van het transport

3.6.1 Doorbraakcurven van chloride

Modelling van de doorbraakcurve van chloride is voor 'pyrolusiet I' uitgevoerd en de resultaten zijn als lijnen in figuur 6 uitgezet. Wanneer de doorbraak wordt gemodelleerd volgens volledig evenwicht beschrijft de lijn de meetpunten slecht. Het two-region kinetiek model benadert de doorbraak redelijk. Met name de versnelde doorbraak aan het begin wordt goed beschreven. Het two-region model deelt het poriewater op in een mobiel en in een immobiel deel. Transport vindt plaats via het mobiele water. Massaoverdracht tussen het mobiele en het immobiele water gebeurt met een bepaalde snelheid.

3.6.2 Zeoliet

Zoals verwacht breekt As direct door en slaat Cu vrijwel volledig neer. Ni bereikt $C/C_0 = 0,5$ bij $p_v = 235$ en Zn bij $p_v = 629$. Ni stijgt door competitie met Zn eerst door tot $C/C_0 = 1,6$ en daalt vervolgens tot $C/C_0 = 1$ wanneer Zn volledig is doorgebroken. In de kolom breken Ni en Zn eerder door dan op basis van het model verwacht wordt.

Redenen voor vervroegde doorbraak zijn:

1. het omwisselmodel beschrijft de adsorptie van de metalen nog niet voldoende goed;
2. het resultaat uit batchexperimenten is gebaseerd op een thermodynamisch evenwicht, maar dit evenwicht zegt niets over de reactiekinetiek in de kolom;
3. slechts een klein deel van het poriewater is mobiel (zie 3.6.1).

3.6.3 Pyrolusiet

Voor pyrolusiet zijn modelberekeningen uitgevoerd bij verschillende pH-waarden. Voor elk metaal is een pH-waarde genomen die min of meer overeenkomt met de waarde ten tijde van de doorbraak in de kolom. De uitkomsten zijn weergegeven in tabel 2, evenals de kolomresultaten.

Tabel 2. Aantal porievolumina waarvoor geldt $C/C_0 = 0,5$.

	As	Cu	Ni	Zn
kolom (pH variabel)	185 *	57	5	7,4
model (pH 5,25)	-	-	29	29
model (pH 4,69)	-	110	-	-
model (pH 4,56)	901	-	-	-

* voor As geldt $C/C_0 = 0,3$, afkomstig uit de kolom 'pyrolusiet II'

Voor As wordt geschat dat $C/C_0 = 0,5$ bij $pv = 250$. De doorbraakcurve van As gaat naar $C/C_0 = \pm 0,8$, hetgeen overeenkomt met het kolomexperiment. Ni en Zn geven ongeveer dezelfde doorbraakcurve. Ook nu breken de metalen in de kolom eerder door dan voorspeld wordt met het model. Het verschil in doorbraak tussen het model en het experiment wordt kleiner, naarmate de 'adsorptiegegevens' beter beschreven worden met het variabele ladingsmodel. Cu geeft daarom 'slechts' een factor 2 verschil in de pv-waarde voor doorbraak. Redenen voor vervroegde doorbraak zijn hetzelfde als voor zeoliet (waarbij het omwisselmodel vervangen dient te worden door het variabele ladingsmodel Langmuir Basic-Stern). Daarbij komt voor pyrolusiet dat de keuze van de pH-waarde een belangrijke plaats inneemt.

Voor zowel zeoliet als pyrolusiet geldt dat inpassing van het two-region kinetiek model binnen het omwisselmodel respectievelijk het variabele ladingsmodel, de modellering van het transport van As, Cu, Ni en Zn kan verbeteren.

4 Conclusies en aanbevelingen

Een vertaalslag van de resultaten naar de levensduur en dikte van de actieve barrière lijkt voorsnog moeilijk. Redenen hiervoor zijn onder meer:

1. de matige modelmatige benadering;
2. in de experimenten is met één combinatie van metalen gewerkt, terwijl in de werkelijkheid combinaties in zowel kwalitatief als kwantitatief opzicht zullen afwijken;
3. de invloed van op de locatie aanwezige anionen is onbekend;
4. er is nog weinig bekend over de pH-waarde die zich (in de loop der tijd) in het barrièremateriaal zal ontwikkelen.

Een eenduidig antwoord op de onderzoeksvraag is niet te geven, maar uit de resultaten is wel een aantal conclusies te trekken:

- De materialen zeoliet en pyrolusiet kunnen tezamen een reductie in concentratie van de zware metalen koper, nikkel en zink en arseen in verontreinigd grondwater bewerkstelligen.
- Voor de verwijdering van koper, nikkel en zink is zeoliet het meest geschikte barrièremateriaal.
- Voor de verwijdering van arseen is pyrolusiet het meest geschikte barrièremateriaal.

- Een pH-verhoging van pyrolusiet kan tot een aanzienlijk toename in adsorptie van koper, nikkel en zink leiden. Dit kan gerealiseerd worden door bijvoorbeeld kalk aan het materiaal toe te voegen.
- Precipitatie kan een bijdrage leveren aan de verwijdering van de metalen uit verontreinigd grondwater. Verhoging van de pH leidt tot meer precipitatie.
- De voorspellende waarde van de opgestelde modellen om adsorptie en stoftransport te beschrijven, is vooralsnog matig. Met name het meenemen van de effecten van pH en competitie in de modellering verdient extra aandacht.
- Gebruik van het two-region kinetiek model kan de modellering van het stoftransport sterk verbeteren.

Hieronder volgt een aantal aanbevelingen:

- Er is meer onderzoek nodig om de adsorptie van de metalen beter te kunnen beschrijven en de voorspellende waarde van de modellen te vergroten.
- De invloed van verschillende anionen op de adsorptie van de metalen zal onderzocht moeten worden.
- Modelberekeningen met het two-region kinetiek model kunnen tot verbetering leiden van de modellering van het stoftransport.

De adsorptie van Cu aan zeoliet is met zowel de uit de batchexperimenten gevonden bindingsconstante als met de waarde gelijk aan de bindingsconstante voor Zn gemodelleerd, aangezien de eerstgenoemde discutabel is (zie 3.4 en 3.4.1). Deze twee waarden voor de bindingsconstante vormen als het ware de extremen voor de adsorptie van Cu aan zeoliet.