

BIJLAGE D

RAPPORTAGE VAN DE KOLOMPROEVEN

INHOUD

| | | |
|---|---|----|
| 1 | Inleiding | 0 |
| 2 | Methode | 0 |
| | 2.1 Synthetisch grondwater | 0 |
| | 2.2 Kolomexperimenten | 0 |
| | 2.3 Berekeningen met behulp van MINTEQA2 | 0 |
| 3 | Resultaten en discussie | 0 |
| | 3.1 Berekeningen met behulp van MINTEQA2 | 0 |
| | 3.2 Synthetisch grondwater | 0 |
| | 3.3 Uitloging | 0 |
| | 3.4 Kolomproeven | 4 |
| | 3.4.1 Concentraties van kolom I-V | 4 |
| | 3.4.2 Doorbraakcurven | 7 |
| | 3.4.3 pH- en Ec-verloop in het effluent van kolom I-V | 10 |
| | 3.4.4 Concentraties van kolomproeven met lagere concentraties | 12 |
| | 3.5 Vergelijking van doorbraakcurven met verschillende influent-concentraties | 13 |
| 4 | Conclusies | 15 |
| 5 | Literatuur | 15 |

1 Inleiding

Op 18 februari is gestart met het doorstromen van 5 verschillende kolommen met synthetisch vervuild grondwater (in het vervolg aangeduid met: SGW-h). Dit experiment is gestopt na 61 dagen. De kolommen zijn gevuld met pyrolusiet, zeoliet, een combinatie van pyrolusiet en zeoliet, een combinatie van zeoliet en pyrolusiet en mix van pyrolusiet en zeoliet.

In tabel 1 is een overzicht gegeven van de gehanteerde concentraties van de metalen in het synthetisch bereide grondwater. De concentraties zijn gebaseerd op de hoogste concentraties gemeten op een locatie in het Rotterdamse havengebied.

Tabel 1. Concentratie van de metalen.

| metaal | concentratie (µg/l) SGW-h |
|--------|------------------------------|
| arseen | 14.000 |
| koper | 14.000 |
| nikkel | 390 |
| zink | 22.000 |

Ter vergelijking zijn tevens kolomproeven gedaan met een lagere influentconcentratie. Om praktische redenen was de grondwatersnelheid 2 keer zo hoog als de grondwatersnelheid van de kolomproeven met de hogere concentratie. De doorbraakcurven van beide kolomproeven zijn met elkaar vergeleken.

2 Methode

2.1 Synthetisch grondwater

Het synthetische grondwater (SGW-h) 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. Als laatste stap zijn de metalen toegevoegd, waarbij arseen is toegevoegd in de vorm van arsenaat (AsO_4^{3-}). De hoofdelementen in SGW-h zijn geanalyseerd door Groen Agro Control (zie tabel 4). De metalen zijn geanalyseerd door Analytico (zie tabel 5). De grondwatersnelheid van de kolommen is 19,86 m/j. Deze snelheid is bijna 3 keer zo hoog als de grondwatersnelheid op de locatie, vanwege de pompcapaciteit was een lagere snelheid niet haalbaar.

2.2 Kolomexperimenten

In tabel 2 is weergegeven uit welk materiaal de kolommen zijn opgebouwd, de hoeveelheid van het gebruikte materiaal, de poriewatersnelheid (grondwatersnelheid gedeeld door de porositeit), de porositeit, de pH van het effluent aan het begin van het experiment en na 61 dagen doorstromen van de kolommen en de Ec van het effluent aan het begin en na 61 dagen doorstromen van de kolommen.

Het effluent van de kolommen is elke 16 uur opgevangen en bewaard bij 10 °C. Vervolgens is het effluent geanalyseerd door Analytico op Ni, Zn, Cu en As.

Tabel 2. Algemene gegevens met betrekking tot de kolommen.

| | | kolom I | kolom II | kolom III | kolom IV | kolom V |
|---------------------------|-------------|------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| materiaal | | pyrolusiet | zeoliet | pyrolusiet/ zeoliet [#] | zeoliet/ pyrolusiet [#] | mix van pyrolusiet en zeoliet |
| massa (gr) | pyrolusiet | 558,3 | | 279,6 | 116,5 | 278,5 |
| | zeoliet | | 233,8 | 116,5 | 279,3 | 116,8 |
| poriewatersnelheid | | 36,78 | 30,55 | 36,78/30,55 ^{##} | 30,55/36,78 ^{##} | 33,10 |
| porositeit | | 0,54 | 0,65 | 0,54/0,65 ^{##} | 0,65/0,54 ^{##} | 0,60 |
| pH effluent | begin | 6,4 | 7,4 | 7,3 | 7,0 | 7,0 |
| | na 61 dagen | 5,9 | 6,2 | 6,3 | 6,1 | 6,1 |
| Ec (mS/cm) ^{###} | begin | 1,86 | 1,94 | 1,88 | 1,84 | 1,75 |
| effluent | na 61 dagen | 2,11 | 2,06 | 2,00 | 2,04 | 1,96 |

[#] In kolom III doorstroomt het effluent eerst het pyrolusiet en vervolgens het zeoliet, in kolom IV doorstroomt het effluent eerst het zeoliet en vervolgens het pyrolusiet.

^{##} Het eerste getal heeft betrekking tot het eerst doorstroomde materiaal en het tweede getal heeft betrekking op het tweede doorstroomde materiaal.

^{###} Het SGW heeft een Ec van 2,52 mS/cm.

Om te bepalen of de minerale materialen zeoliet en pyrolusiet de metalen As, Cu, Zn en Ni uitlogen zijn er uitloogtests gedaan. Tijdens deze test is een kolom, gevuld met zeoliet, en een kolom, gevuld met pyrolusiet, doorstroomt met synthetisch grondwater zonder toevoeging van de metalen. De uitloogtest duurde bijna een maand.

Om de invloed te bepalen van een lagere concentratie zijn 4 kolomproeven uitgevoerd met een lagere influentconcentratie. De oplossing met de lagere metaalconcentraties zal verder worden aangeduid met SGW-I. De samenstelling is in tabel 3 weergegeven. Er dient te worden opgemerkt dat in deze oplossing geen Cu-arsenaat gevormd kan worden. De grondwatersnelheid van de kolommen is 33 m/j. Deze snelheid is bijna 5 keer zo hoog als de grondwatersnelheid op de locatie. Vanwege praktische redenen was een lagere snelheid niet haalbaar.

Tabel 3. Gegevens van het synthetisch grondwater met daarin metalen opgelost (lage concentraties).

| metaal | SGW-I |
|-----------|-------|
| As (µg/l) | 2.700 |
| Cu (µg/l) | 2.600 |
| Ni (µg/l) | 300 |
| Zn (µg/l) | 2.700 |

2.3 Berekeningen met behulp van MINTEQA2

Met behulp van MINTEQA2 zijn evenwichtssituaties berekend, die ontstaan in het bereide SGW-h. MINTEQA2 is een computerprogramma dat de distributie tussen de opgeloste en vaste fases berekent.

Het evenwicht is voor 4 verschillende achtereenvolgende stappen berekend. Deze stappen komen overeen met de gevolgde procedure ter bereiding van het SGW-h:

- Stap 1: samenstelling: het leidingwater in evenwicht met CaSO_4 en CaCO_3 .
- Stap 2: samenstelling: het leidingwater in evenwicht met CaSO_4 en CaCO_3 , bij een pH van 5,8 (dit is de pH van de locatie).
- Stap 3: het SGW-h met de metalen opgelost, bij een pH van 5,8. De mineralen Ca-arsenaat, Cu-arsenaat en gips kunnen neerslaan.
- Stap 4: het SGW-h met de metalen opgelost, bij een hogere pH van 6,6. Deze pH wordt bereikt in de kolom gevuld met zeoliet. De mineralen Ca-arsenaat, Cu-arsenaat en gips kunnen neerslaan.

De output van de eerste stap is gebruikt als basis (input) voor de overige berekeningen.

3 Resultaten en discussie

3.1 Berekeningen met behulp van MINTEQA2

Met behulp van MINTEQA2 zijn verschillende evenwichtssituaties uitgerekend. De resultaten van deze berekening zijn weergegeven in tabel 4. Wanneer de metalen worden toegevoegd (stap 3), gaat Cu-arsenaat ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) neerslaan. Bij een hogere pH gaat percentueel meer Cu-arsenaat neerslaan.

Tabel 4. Belangrijkste resultaten van de berekeningen met behulp van MINTEQA2.

| | stap 1 | stap 2 | stap 3 | stap 4 |
|--------------------------|--------|--------|-------------------|-------------------|
| pH bij evenwicht | 7.760 | 5.803 | 5.800 | 6.600 |
| neerslag | geen | gips | gips, Cu-arsenaat | gips, Cu-arsenaat |
| % neergeslagen | | | | |
| Ca^{2+} | | 28,4 | 17,0 | 17,1 |
| SO_4^{2-} | | 28,9 | 12,2 | 12,3 |
| H_3AsO_4 | | | 32,4 | 67,6 |
| Cu^{2+} | | | 41,2 | 86,0 |

3.2 Synthetisch grondwater

In tabel 5 zijn de hoofdelementen gemeten in het SGW-h weergegeven.

Tabel 5. Hoofdelementen.

| | SGW-h |
|------------------------------|-------|
| Ca^{2+} (mmol/l) | 8,0 |
| K^+ (mmol/l) | 2,5 |
| Mg^{2+} (mmol/l) | 4,5 |
| Na^+ (mmol/l) | 1,8 |
| Si (mmol/l) | 0,11 |
| SO_4^{2-} (mmol/l) | 10,5 |
| HCO_3^- (mmol eq/l) | 0,2 |
| NO_3^- (mmol/l) | 2,0 |
| Cl ⁻ (mmol/l) | 5,9 |

Deze concentraties komen overeen met de toegevoegde hoeveelheid zouten (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project) en de berekende eindconcentraties gedaan met MINTEQA2.

In tabel 6 zijn de concentraties van de As, Cu, Ni en Zn in het leidingwater, de concentraties van de metalen in het SGW-h zonder toevoeging van de metalen en de concentraties van de metalen in het SGW-h met toevoeging van de metalen weergegeven. Het blijkt dat de concentratie As en Cu, in het SGW-h met toevoeging van de metalen, lager is dan aanvankelijk is toegevoegd (zie tabel 1). Dit komt overeen met de berekeningen gedaan door MINTEQA2. Volgens die berekeningen slaat Cu-arsenaat bij een pH van 5,8 neer.

Tabel 6. Gegevens van het synthetisch grondwater.

| metaal | leidingwater | SGW zonder toevoeging van metalen | SGW met toevoeging van metalen (C ₀) (SGW-h) |
|-----------|--------------|-----------------------------------|--|
| As (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | 4.100 |
| Cu (µg/l) | 140 | 110 | 3.200 |
| Ni (µg/l) | 43 | < d.l.* | 360 |
| Zn (µg/l) | 730 | 42 | 23.000 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

3.3 Uitloging

In tabel 7 zijn de resultaten van de uitloogtest weergegeven na 20 dagen doorstromen. Het effluent is geanalyseerd na 6 en 20 dagen. In deze periode vinden we voor de kolom gevuld met zeoliet een kleine verhoging in de koperconcentratie, na 6 dagen bevond de concentratie van koper zich onder de detectielimiet van 5,0 µg/l en na 20 dagen was de concentratie van koper net boven de detectielimiet 7,4 µg/l. Voor de kolom gevuld met pyrolusiet vinden we geen verandering in de concentratie in die periode. De concentratie van Zn is aan het begin en einde van het experiment 20 µg/l.

Tabel 7. Gegevens van de uitloogtest na 20 dagen doorstromen met SGW zonder toevoeging van metalen.

| metaal | zeoliet | | pyrolusiet | |
|-----------|------------|-------------|------------|-------------|
| | na 6 dagen | na 20 dagen | na 6 dagen | na 20 dagen |
| As (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Cu (µg/l) | < d.l.* | 7,4 | < d.l.* | < d.l.* |
| Ni (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Zn (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | 20 | 20 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

Aangezien het leidingwater een hogere concentratie Cu bevat dan wat is geanalyseerd tijdens de uitloogtest, kan niet worden geconcludeerd dat het materiaal Cu uitloogt. Er moet wel rekening worden gehouden met het feit dat een kleine hoeveelheid Cu los gebonden is aan het materiaal (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project). Het is niet bekend hoeveel zink er in pyrolusiet zit. De concentraties die gemeten zijn in het effluent kunnen afkomstig zijn uit het leidingwater of van het materiaal zelf.

3.4 Kolomproeven

3.4.1 Concentraties van kolom I-V

Concentraties van kolom I (pyrolusiet)

In tabel 8 zijn de resultaten van kolom I, gevuld met pyrolusiet, weergegeven. De tabel geeft een overzicht van de concentraties van het effluent na 8 - 10 (mengmonster over dag 8, 9 en 10), 11,

14, 20, 32 en 53 dagen. Tevens is de waarde C/C_0 berekend. Kolom I vertoont een verhoogde nikkel- en zinkconcentratie. Nikkel is na ongeveer 10 dagen voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt. Zink is na ongeveer 13 dagen voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt. Na 20 dagen lijkt de snelheid van de doorbraak voor nikkel en zink af te nemen. Na 53 dagen breekt zink volledig door.

Tabel 8. Resultaten van kolom I, gevuld met pyrolusiet.

| dag | As ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 | Cu ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 | Ni ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 | Zn ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 |
|-----------|------------------------|---------|------------------------|---------|------------------------|---------|------------------------|---------|
| 8 - 10*** | n.a.** | | n.a.** | | 85 | 0,24 | 1.400 | 0,06 |
| 11 | 5 | 0,00 | 27 | 0,01 | 210 | 0,58 | 6.900 | 0,30 |
| 14 | < d.l.* | 0,00 | 14 | 0,00 | 260 | 0,72 | 12.000 | 0,52 |
| 20 | n.a.** | | n.a.** | | 260 | 0,72 | 13.000 | 0,57 |
| 32 | n.a.** | | n.a.** | | 270 | 0,75 | 14.000 | 0,61 |
| 53 | < d.l.* | 0,00 | 30 | 0,01 | 330 | 0,92 | 23.000 | 1,00 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 $\mu\text{g/l}$, voor Cu 5,0 $\mu\text{g/l}$, voor Ni 5,0 $\mu\text{g/l}$ en voor Zn 10,0 $\mu\text{g/l}$

** n.a. niet geanalyseerd

*** 8 - 10 mengmonster over dag 8 tot en met 10

Concentraties van kolom II (zeoliet)

In tabel 9 zijn de resultaten van kolom II, gevuld met zeoliet, weergegeven. De tabel geeft een overzicht van de concentraties van het effluent na 8 - 10 (mengmonster over dag 8, 9 en 10), 11, 14, 21, 32 en 53 dagen. Tevens is de waarde C/C_0 berekend. Net zoals in kolom I beginnen nikkel en zink door te breken, nikkel is verder doorgebroken in kolom II dan in kolom I, zink is minder ver doorgebroken dan in kolom I. Nikkel is na 10 dagen voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt. Zink is na 24 dagen voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt. Arseen is na 53 dagen nog niet voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt. Volgens eerder onderzoek werd arseen het minst geadsorbeerd (zie bijlage C bij het eindrapport van dit NOBIS-project).

Tabel 9. Resultaten van kolom II, gevuld met zeoliet.

| dag | As ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 | Cu ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 | Ni ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 | Zn ($\mu\text{g/l}$) | C/C_0 |
|-----------|------------------------|---------|------------------------|---------|------------------------|---------|------------------------|---------|
| 8 - 10*** | n.a.** | | n.a.** | | 150 | 0,42 | 800 | 0,03 |
| 11 | 110 | 0,03 | 19 | 0,01 | 200 | 0,56 | 3 200 | 0,14 |
| 14 | 150 | 0,04 | 18 | 0,01 | 250 | 0,69 | 4 600 | 0,20 |
| 21 | 180 | 0,04 | n.a.** | | 290 | 0,81 | 9 800 | 0,43 |
| 32 | 370 | 0,09 | n.a.** | | 290 | 0,81 | 14 000 | 0,61 |
| 53 | 490 | 0,12 | 110 | 0,03 | 310 | 0,86 | 19 000 | 0,83 |

** n.a. niet geanalyseerd

*** 8 - 10 mengmonster over dag 8 tot en met 10

Concentraties van kolom III (pyrolusiet/zeoliet)

In tabel 10 zijn de resultaten van kolom III, gevuld met pyrolusiet/zeoliet, weergegeven. In de kolom stroomt het SGW-h eerst door pyrolusiet en vervolgens door zeoliet. De tabel geeft een overzicht van de concentraties van het effluent na 8 - 10 (mengmonster over dag 8, 9 en 10), 11, 14, 20, 32 en 53 dagen. Tevens is de waarde C/C_0 berekend. Wat opvalt is de Cu-concentratie na 11 dagen. Deze is hoger dan de concentratie na 14 dagen. Er mag verondersteld worden dat deze 'hoge' concentratie niet wordt veroorzaakt door het materiaal, waardoor het SGW-h als laatste stroomt. Deze concentratie wordt niet gemeten in de uitloogtest of in de kolom gevuld met zeoliet. De concentraties van nikkel en zink lopen gedurende de tijd op. Nikkel is na 11 dagen voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt. Zink is na 22 dagen voorbij het $C/C_0 = 0,5$ punt.

Tabel 10. Resultaten van kolom III, gevuld met pyrolusiet en zeoliet.

| dag | As (µg/l) | C/C ₀ | Cu (µg/l) | C/C ₀ | Ni (µg/l) | C/C ₀ | Zn (µg/l) | C/C ₀ |
|-----------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| 8 - 10*** | n.a.** | | < d.l.* | 0,00 | 140 | 0,39 | 1.500 | 0,07 |
| 11 | < d.l.* | 0,00 | 100 | 0,03 | 210 | 0,58 | 4.800 | 0,21 |
| 14 | < d.l.* | 0,00 | 10 | 0,00 | 260 | 0,72 | 8.200 | 0,36 |
| 20 | n.a.** | | < d.l.* | 0,00 | 270 | 0,75 | 11.000 | 0,48 |
| 32 | n.a.** | | n.a.** | | 280 | 0,78 | 14.000 | 0,61 |
| 53 | 6,5 | 0,00 | 13 | 0,00 | 300 | 0,83 | 18.000 | 0,78 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

** n.a. niet geanalyseerd

*** 8 - 10 mengmonster over dag 8 tot en met 10

Concentraties van kolom IV (zeoliet/pyrolusiet)

In tabel 11 zijn de resultaten van kolom IV, gevuld met zeoliet/pyrolusiet, weergegeven. Het SGW-h stroomt eerst door zeoliet en vervolgens door pyrolusiet. De tabel geeft een overzicht van de concentraties van het effluent na 8 - 10 (mengmonster over dag 8, 9 en 10), 11, 14, 23, 32 en 53 dagen. Tevens is de waarde C/C₀ berekend. In kolom IV vertoont het effluent een verhoging in de concentratie voor nikkel en zink. Deze verhoging is minder dan voor kolom III. Nikkel en zink vertonen in kolom IV een latere doorbraak dan in kolom III.

Tabel 11. Resultaten van kolom IV, gevuld met zeoliet en pyrolusiet.

| dag | As (µg/l) | C/C ₀ | Cu (µg/l) | C/C ₀ | Ni (µg/l) | C/C ₀ | Zn (µg/l) | C/C ₀ |
|-----------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| 8 - 10*** | n.a.** | | n.a.** | | 54 | 0,15 | 560 | 0,02 |
| 11 | < d.l.* | 0,00 | 11 | 0,00 | 110 | 0,31 | 1.900 | 0,08 |
| 14 | < d.l.* | 0,00 | 7,8 | 0,00 | 180 | 0,50 | 4.600 | 0,20 |
| 23 | n.a.** | | n.a.** | | 280 | 0,78 | 12.000 | 0,52 |
| 32 | n.a.** | | n.a.** | | 250 | 0,69 | 12.000 | 0,52 |
| 53 | < d.l.* | 0,00 | 27 | 0,01 | 300 | 0,83 | 16.000 | 0,70 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

** n.a. niet geanalyseerd

*** 8 - 10 mengmonster over dag 8 tot en met 10

Concentraties van kolom V (mix van zeoliet en pyrolusiet)

In tabel 12 zijn de resultaten van kolom V, gevuld met een mix van zeoliet en pyrolusiet, weergegeven. De tabel geeft een overzicht van de concentraties van het effluent na 12, 13, 21, 29 en 53 dagen. Tevens is de waarde C/C₀ berekend. In kolom V beginnen de elementen nikkel en zink door te breken. Beide metalen zijn voorbij het punt C/C₀ = 0,5. Nikkel was na 10 dagen voorbij dit punt en zink na 14 dagen. Het lijkt dat kolom V het best vergeleken kan worden met kolom III, gevuld met pyrolusiet en zeoliet.

Tabel 12. Resultaten van kolom V, gevuld met een mix van zeoliet en pyrolusiet.

| dag | As (µg/l) | C/C ₀ | Cu (µg/l) | C/C ₀ | Ni (µg/l) | C/C ₀ | Zn (µg/l) | C/C ₀ |
|-----|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| 12 | n.a.** | | n.a.** | | 190 | 0,53 | 4.500 | 0,20 |
| 13 | < d.l.* | 0,00 | 5,1 | 0,00 | 190 | 0,53 | 5.400 | 0,23 |
| 21 | 6,5 | 0,00 | 23 | 0,01 | 270 | 0,75 | 12.000 | 0,52 |
| 29 | n.a.** | | n.a.** | | 280 | 0,78 | 14.000 | 0,61 |
| 53 | 5,1 | 0,00 | 86 | 0,03 | 330 | 0,92 | 19.000 | 0,83 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

** n.a. niet geanalyseerd

3.4.2 Doorbraakcurven

In de figuren 1 tot en met 5 zijn de doorbraakcurven voor de kolommen I tot en met V weergegeven. Deze curven zijn gebaseerd op de resultaten van de analyses. Nikkel en zink breken in al de kolommen eerder door dan werd verwacht uit de schudproeven. Het verschil tussen de schud- en kolomproeven is dat in de schudproeven een evenwicht wordt bereikt. Dit evenwicht wordt mogelijk niet bereikt in de kolommen. Plassard et al. [2000] beschrijven verschillende oorzaken voor het verschil tussen batch- en kolomproeven. Het resultaat verkregen uit batchproeven is een resultaat gebaseerd op een thermodynamisch evenwicht. Dit evenwicht zegt niets over de kinetische reactie en een eventuele voorkeursstroming in de kolom. Het zou kunnen zijn dat de contacttijd in de kolom voor bepaalde metalen niet voldoende lang is om tot een volledige reactie te komen. Een andere factor die afwijkingen kan veroorzaken is een groot dispersiecoëfficiënt.

Kolom I, gevuld met pyrolusiet

Uit figuur 1 blijkt dat nikkel en zink eerder doorbreken dan werd verwacht. Een oorzaak kan zijn dat koper met nikkel en zink concurreren om de adsorptieplekken. Het is ondervonden dat de aanwezigheid van Cu de sorptie van Zn beïnvloedt, maar de aanwezigheid van Zn beïnvloedt niet de sorptie van Cu [Kurdi en Doner, 1983].

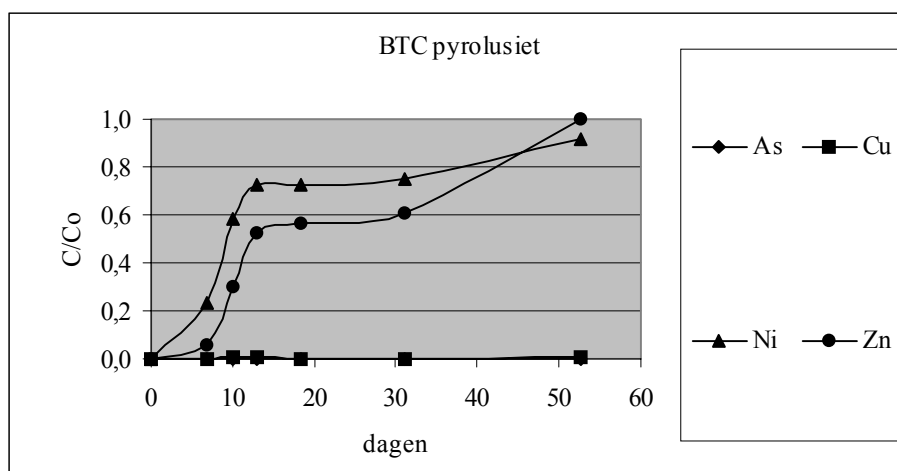


Fig. 1. Doorbraakcurven van koper, nikkel, arseen en zink voor kolom I, gevuld met pyrolusiet. Tevens is weergegeven de positie van de theoretische doorbraakcurven (BTC) voor nikkel en zink op $C/C_0 = 0,50$.

Kolom II, gevuld met zeoliet

Uit figuur 2, de doorbraakcurven (BTC) voor kolom II gevuld met zeoliet, blijkt dat nikkel en zink eerder doorbreken. Er werd verwacht dat arseen als eerste zal gaan doorbreken. Op dit moment breken nikkel en zink eerder door dan arseen. De eerdere doorbraak van nikkel en zink kan wor-

den beïnvloed door de aanwezigheid van Cu, zoals voor kolom I is beschreven. Tijdens het doorstromen van het materiaal zeoliet gaat de pH van de vloeibare fase omhoog. Met behulp van MINTEQA2 is berekend dat bij een hogere pH er meer Cu-arsenaat gaat neerslaan (zie tabel 4). Er is daardoor minder Cu en As aanwezig in het effluent. De doorbraak van arseen zal op een later tijdstip plaatsvinden.

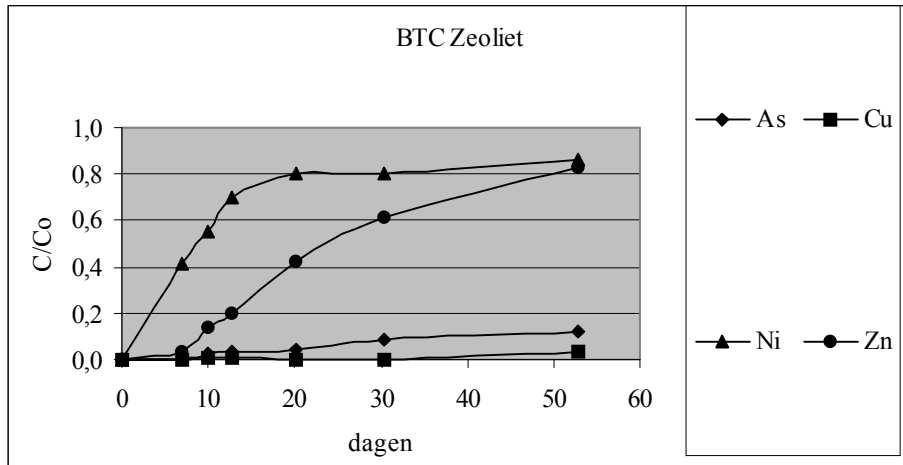


Fig. 2. Doorbraakcurven van koper, nikkel, arseen en zink voor kolom II, gevuld met zeoliet. Tevens is weergegeven de positie van de theoretische doorbraakcurven (BTC) voor nikkel, arseen en zink op $C/C_0 = 0,50$.

Kolom III, gevuld met pyrolusiet/zeoliet (het influent stroomt eerst door pyrolusiet en vervolgens door zeoliet)

In figuur 3, de doorbraakcurven voor kolom III gevuld met pyrolusiet/zeoliet, zijn de concentraties nikkel en zink verhoogd. Uit figuur 1 blijkt dat arseen en koper volledig worden geadsorbeerd door pyrolusiet. Wanneer er aangenomen wordt dat pyrolusiet in deze kolom al het koper en arseen adsorbeert, heeft het influent in de tweede laag van de kolom gevuld met pyrolusiet/zeoliet alleen de metalen nikkel en zink in zich. De pH van de oplossing is ongeveer 6,0. Zink en nikkel worden echter niet volledig geadsorbeerd.

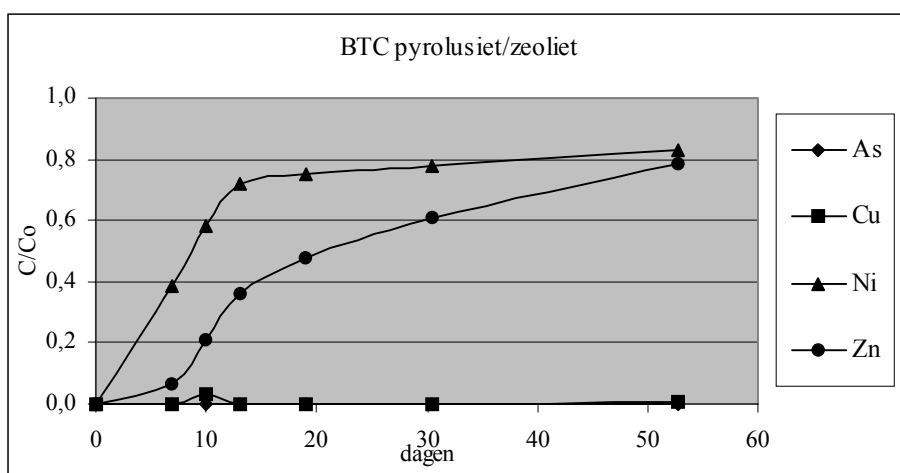


Fig. 3. Doorbraakcurven van koper, nikkel, arseen en zink voor kolom III, gevuld met pyrolusiet/zeoliet (het influent stroomt eerst door pyrolusiet en vervolgens door zeoliet).

Kolom IV, gevuld met zeoliet/pyrolusiet (het influent stroomt eerst door zeoliet en vervolgens door pyrolusiet)

In figuur 4, de doorbraakcurven voor kolom IV gevuld met zeoliet/pyrolusiet, is te zien dat de concentraties nikkel en zink in de loop van de tijd oplopen. Het lijkt dat zink beter adsorbeert in deze kolom dan in de kolom gevuld met pyrolusiet/zeoliet (zie fig. 3) en pyrolusiet (zie fig. 1). Een verklaring voor dit verschijnsel kan zijn dat wanneer het grondwater eerst door de laag met zeoliet stroomt de pH wordt verhoogd. Het influent, dat vervolgens de pyrolusietlaag bereikt, heeft een hogere pH dan het influent dat de kolom instroomt gevuld met alleen pyrolusiet (resp. 6,4 en 5,8). Door deze pH-verhoging zal de adsorptie aan pyrolusiet toenemen. De eerdere doorbraak van nikkel kan worden veroorzaakt door de al eerder beschreven concurrentie van Cu.

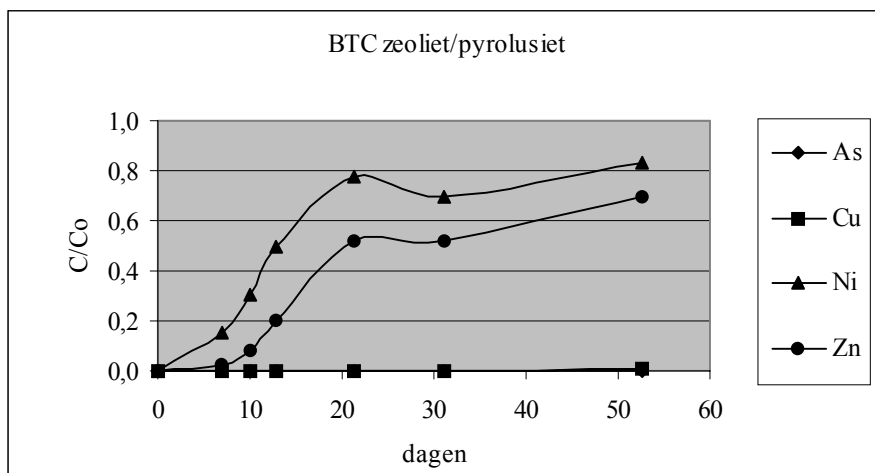


Fig. 4. Doorbraakcurven van koper, nikkel, arseen en zink voor kolom IV, gevuld met zeoliet/pyrolusiet (het influent stroomt eerst door zeoliet en vervolgens door pyrolusiet).

Kolom V, gevuld met een mix van zeoliet en pyrolusiet

In figuur 5 zijn de doorbraakcurven voor koper, nikkel, arseen en zink geplott. In kolom V breken nikkel en zink al door, zoals in de andere kolommen is gebeurd.

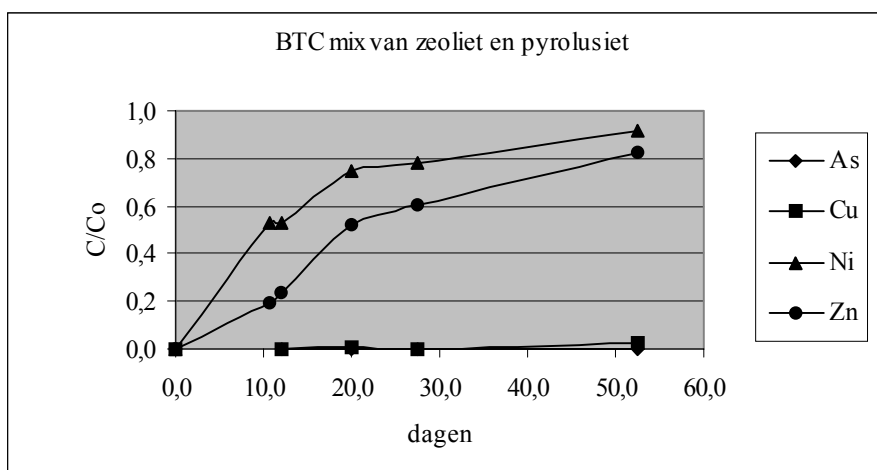


Fig. 5. Doorbraakcurven van koper, nikkel, arseen en zink voor kolom V, gevuld met een mix van zeoliet en pyrolusiet.

3.4.3 pH- en Ec-verloop in het effluent van kolom I-V

In figuur 6 tot en met 10 is het pH- en Ec-verloop in het effluent van de kolommen weergegeven. De pH van het SGW was 5,8 en de Ec van het SGW was 2,52 mS/cm. De pH van kolom I schommelt rond 5,7. De pH van kolom II schommelt rond 6,6. De pH van kolom III schommelt rond 6,5. De pH van kolom IV schommelt rond 6,3. De pH van kolom V schommelt rond 6,2. De Ec schommelt in alle kolommen tussen 1,85 en 2,00 mS/cm. De pH en Ec zijn stabiel in alle kolommen, wat betekent dat pyrolusiet en zeoliet een sterke buffercapaciteit hebben.

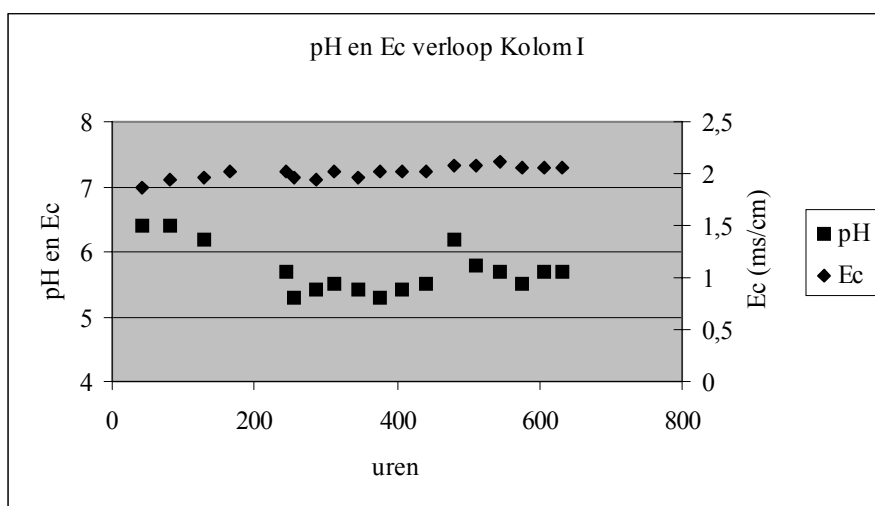


Fig. 6. pH- en Ec-verloop van kolom I, gevuld met pyrolusiet.

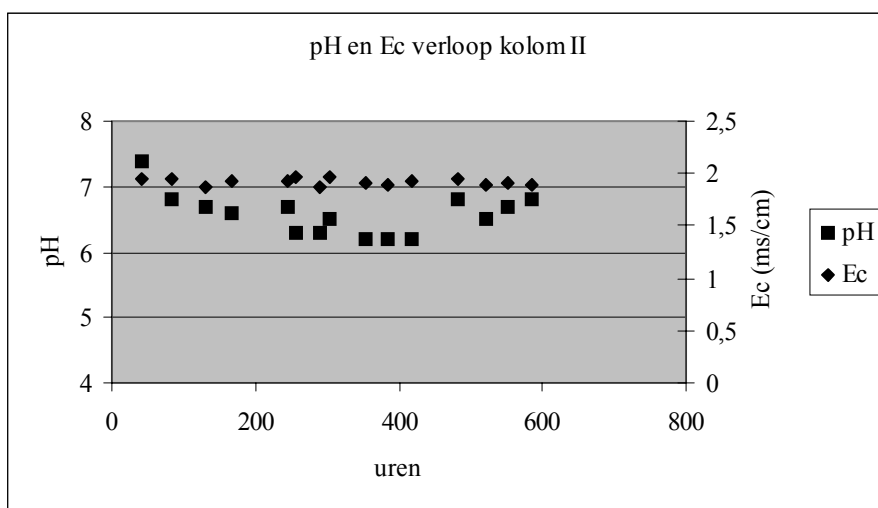


Fig. 7. pH- en Ec-verloop van kolom II, gevuld met zeoliet.

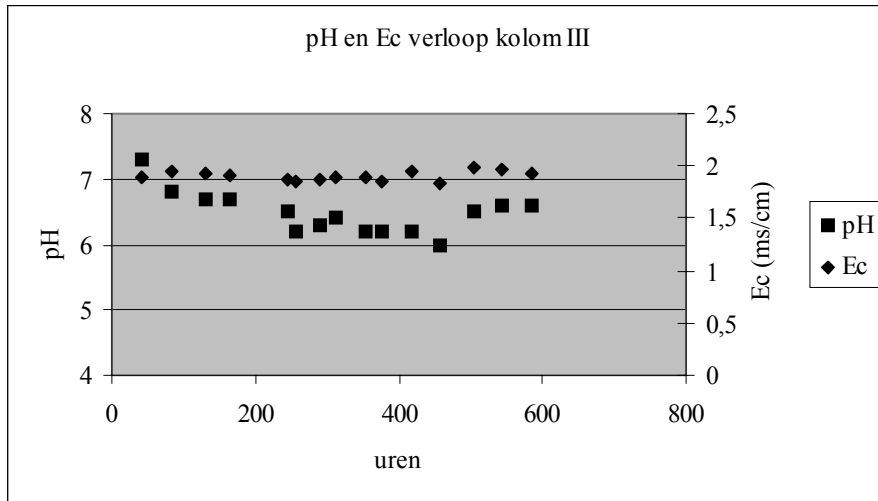


Fig. 8. pH- en Ec-verloop van kolom III, gevuld met pyrolusiet en zeoliet.

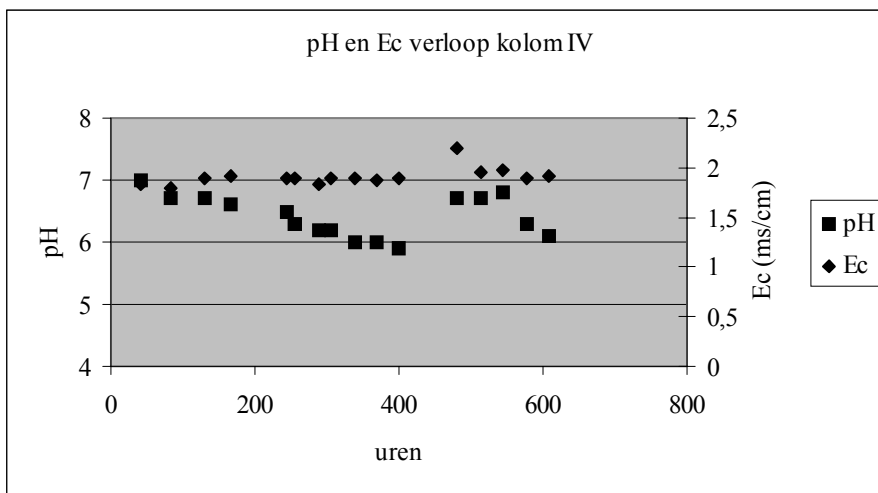


Fig. 8. pH- en Ec-verloop van kolom IV, gevuld met zeoliet en pyrolusiet.

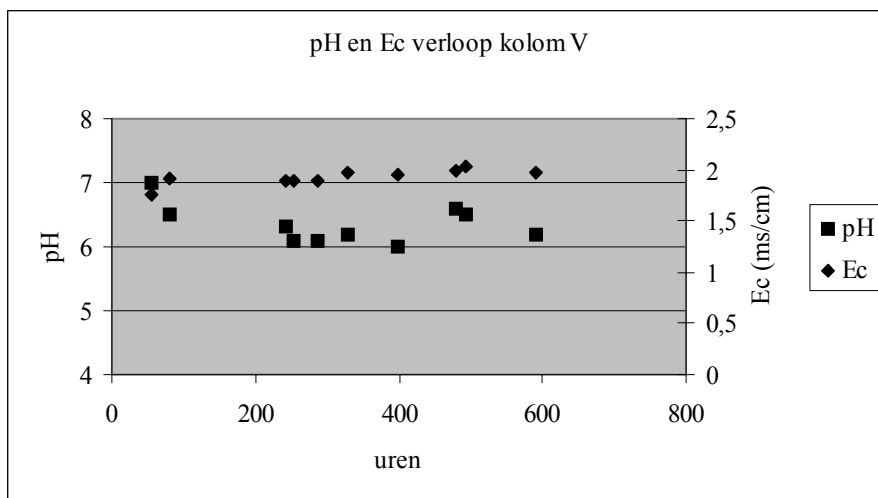


Fig. 10. pH- en Ec-verloop van kolom V, gevuld met een mix van pyrolusiet en zeoliet.

3.4.4 Concentraties van kolomproeven met lagere concentraties

Concentraties van kolom I (pyrolusiet)

Tabel 13 geeft de gemeten concentraties van kolom I (pyrolusiet) na 2, 9, 13 en 17 dagen. Ondanks de lagere concentraties in het synthetische grondwater dan tijdens de eerste kolomproeven, vertoont kolom I een verhoging van nikkel en zink. De concentraties van nikkel en zink bevinden zich op 47 % respectievelijk 20 % van de maximale concentraties (resp. 300 µg/l en 2.700 µg/l) van het synthetisch vervuilde grondwater. De volgorde van doorbraak, nikkel voor zink, komt wel overeen met de kolomproeven met de hogere influentconcentratie.

Tabel 13. Gegevens van kolom I (pyrolusiet), na 2, 9, 13 en 17 dagen.

| metaal | 2 dagen | 9 dagen | 13 dagen | 17 dagen |
|-----------|---------|---------|----------|----------|
| As (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Cu (µg/l) | < d.l.* | 6,8 | < d.l.* | < d.l.* |
| Ni (µg/l) | < d.l.* | 23 | 110 | 140 |
| Zn (µg/l) | 35 | 28 | 370 | 550 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

Concentraties van kolom II (zeoliet)

In tabel 14 zijn de resultaten van kolom II, gevuld met zeoliet, weergegeven. Uit tabel 14 valt te lezen dat arseen, nikkel en zink oplopen. Deze componenten schijnen te beginnen met doorbreken. Een volledige doorbraak vindt nog niet plaats. Koper heeft een effluentconcentratie die rond de detectielimiet ligt (5 µg/l). De verhoogde concentraties van nikkel en zink komen overeen in vergelijking met de resultaten van de kolom gevuld met pyrolusiet, waar nikkel en zink eerder doorbreken.

Tabel 14. Gegevens van kolom II (zeoliet), na 2, 9, 13 en 17 dagen.

| metaal | 2 dagen | 9 dagen | 13 dagen | 17 dagen |
|-----------|---------|---------|----------|----------|
| As (µg/l) | < d.l.* | 78 | 110 | 180 |
| Cu (µg/l) | 11 | 7,4 | 7,0 | 6,8 |
| Ni (µg/l) | 5,8 | 150 | 160 | 190 |
| Zn (µg/l) | 16 | 98 | 150 | 220 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

Concentraties van kolom III (pyrolusiet/zeoliet)

Kolom III, gevuld met pyrolusiet/zeoliet, vertoont ten opzichte van kolom IV een grotere verhoging van de metalen nikkel en zink (zie tabel 15). Nikkel bevindt zich boven $C/C_0 = 0,5$ na 13 dagen. Zink bevindt zich daar nog ruim onder na 17 dagen ($C/C_0 = 0,19$).

Tabel 15. Gegevens van kolom III (pyrolusiet/zeoliet), na 2, 9, 13 en 17 dagen.

| metaal | 2 dagen | 9 dagen | 13 dagen | 17 dagen |
|-----------|---------|---------|----------|----------|
| As (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Cu (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Ni (µg/l) | 7,0 | 130 | 150 | 180 |
| Zn (µg/l) | 13 | 150 | 330 | 520 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

Concentraties van kolom IV (zeoliet/pyrolusiet)

Kolom IV, gevuld met zeoliet/pyrolusiet, vertoont een verhoging in concentratie van de metalen nikkel en zink. Deze verhoging is marginaal, $C/C_0 = 0,23$ en $C/C_0 = 0,01$ na 17 dagen voor respectievelijk Ni en Zn (zie tabel 16).

Tabel 16. Gegevens van kolom IV (zeoliet/pyrolusiet), na 2, 9, 13 en 17 dagen.

| metaal | 2 dagen | 9 dagen | 13 dagen | 17 dagen |
|------------------------|---------|---------|----------|----------|
| As ($\mu\text{g/l}$) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Cu ($\mu\text{g/l}$) | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* | < d.l.* |
| Ni ($\mu\text{g/l}$) | < d.l.* | 37 | 48 | 70 |
| Zn ($\mu\text{g/l}$) | 15 | < d.l.* | 14 | 27 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 $\mu\text{g/l}$, voor Cu 5,0 $\mu\text{g/l}$, voor Ni 5,0 $\mu\text{g/l}$ en voor Zn 10,0 $\mu\text{g/l}$

3.5 Vergelijking van doorbraakcurven met verschillende influentconcentraties

De doorbraakcurven, waarbij hoge concentraties zijn gebruikt bij het influent, worden in figuur 11 tot en met 14 vergeleken met doorbraakcurven waarbij lagere influentconcentraties zijn gehanteerd. In tabel 17 is een overzicht gegeven van de gehanteerde concentraties en grondwatersnelheden.

Tabel 17. Gegevens van kolommen met lage en hoge influentconcentraties.

| | kolommen met lage influentconcentraties | kolommen met hoge influentconcentraties |
|----------------------------|---|---|
| arseen ($\mu\text{g/l}$) | 2.700 | 4.100 |
| koper ($\mu\text{g/l}$) | 2.600 | 3.200 |
| nikkel ($\mu\text{g/l}$) | 300 | 360 |
| zink ($\mu\text{g/l}$) | 2.700 | 23.000 |
| grondwatersnelheid (m/j) | 33,86 | 19,86 |

Om de doorbraakcurven met elkaar te kunnen vergelijken is C/C_0 hier uitgezet tegen porievolumen in plaats van dagen. Nikkel is in de kolommen met hoge influentconcentraties verder doorgebroken dan in de kolommen met lage influentconcentraties. Het verschil zou verklaard kunnen worden door het kleine verschil in influentconcentratie (300 t.o.v. 360 $\mu\text{g/l}$). De doorstroomsnelheid in de kolommen met hoge influentconcentraties ligt lager, waardoor de contacttijd tussen de metalen en het materiaal groter is. Hierdoor heeft nikkel in de kolommen met hoge influentconcentraties meer tijd om in evenwicht te komen. Een ander groot verschil tussen de twee proeven is de influentconcentratie van koper en zink. Deze is hoger in de kolomproeven met hoge influentconcentraties. Dit zou een aanwijzing kunnen zijn voor het optreden van competitie tussen koper, nikkel en zink. Uit figuur 11 tot en met 14 blijkt dat een verandering in doorstroomsnelheid niet heeft geleid tot een vertraagde doorbraak.

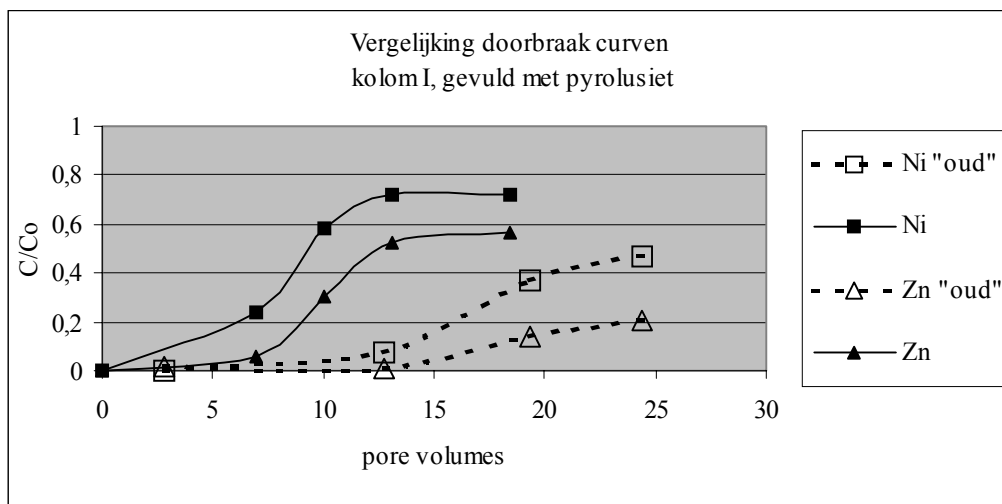


Fig. 11. Vergelijking BTC van kolom I, gevuld met pyrolusiet, voor de metalen Ni en Zn.

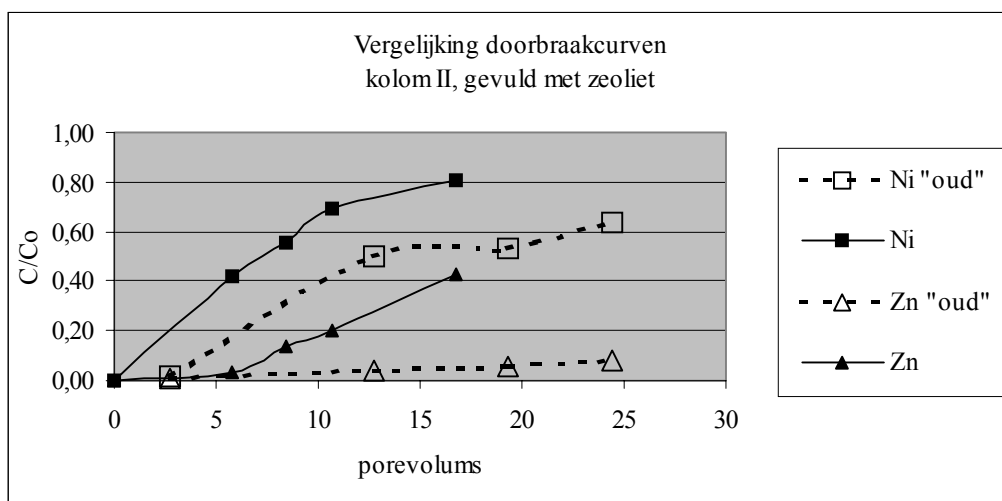


Fig. 12. Vergelijking BTC van kolom II, gevuld met zeoliet, voor de metalen Ni en Zn.

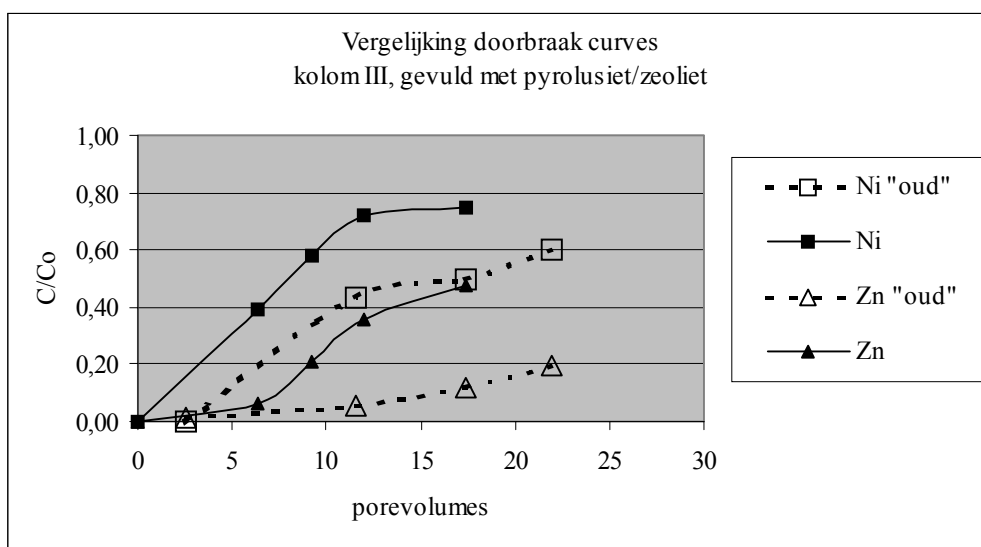


Fig. 13. Vergelijking BTC van kolom III, gevuld met pyrolusiet/zeoliet (het influent gaat eerst door pyrolusiet en vervolgens door zeoliet), voor Ni en Zn.

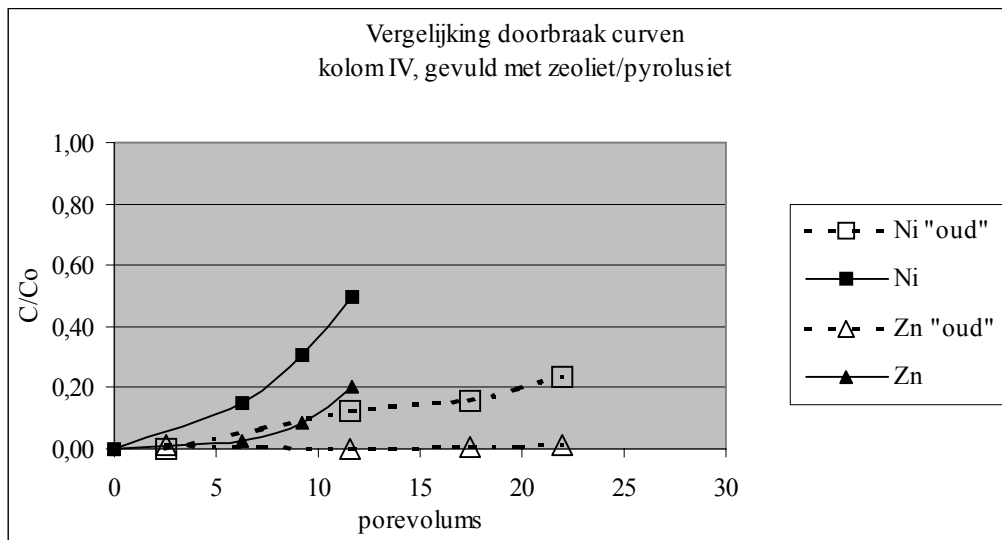


Fig. 14. Vergelijking BTC van kolom IV, gevuld met zeoliet/pyrolusiet (het influent gaat eerst door zeoliet en vervolgens door pyrolusiet), voor Ni en Zn.

4 Conclusies

- De voorgestelde mix van metalen (zie tabel 1) kan niet bestaan onder de gebruikte omstandigheden. Koper slaat samen met arseen neer en het percentage gevormde neerslag wordt hoger bij een hogere pH.
- In alle kolommen breken nikkel en zink eerder door dan werd verwacht. In kolom I, gevuld met pyrolusiet, is zink volledig doorgebroken na 53 dagen. De eerdere doorbraak van nikkel en zink wordt veroorzaakt door competitie om adsorptieplaatsen met koper.
- Het effect van competitie op de vastlegging van nikkel en zink is groter dan het effect van de doorstromingsnelheid.

5 Literatuur

Kurdi, F. en H.E. Doner, 1983.

Zinc and copper sorption and interaction in soils.

Soil Sci. Am. J. 47: 873-876.

Plassard, F., T.Winiarski en M. Petit-Ramel, 2000.

Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies.

Journal of Contaminant Hydrology 42: 99-111.