

# Proper zwembadwater dankzij aangepaste chloorconcentraties: adsorptie van 'gebonden' chloor

Aernoudt Jessica, Pauwels Yentl, Smits Nick

Promotor: prof. dr. ir. Joris Thybaut

Laboratorium voor Chemische Technologie, Universiteit Gent

[Jessica.Aernoudt@UGent.be](mailto:Jessica.Aernoudt@UGent.be), [Yentl.Pauwels@UGent.be](mailto:Yentl.Pauwels@UGent.be), [Nick.Smits@UGent.be](mailto:Nick.Smits@UGent.be)

## ABSTRACT

Chloor is een veelgebruikt desinfectiemiddel in de behandeling van zwembadwater. Als onderdeel van het desinfectieproces kunnen echter schadelijke bijproducten gevormd worden zoals chloroform en chlooramines. Een techniek om deze producten te verwijderen is adsorptie op hydro-antraciet en/of actief kool. Dit werk omvat een vergelijkende studie voor de evaluatie van de performantie van drie soorten actief kool en één soort hydro-antraciet. Via statische adsorptietesten werden adsorptie-isothermen opgemeten. Zogenaamde 'doorbraakcurven', die onder continue omstandigheden opgemeten werden, bevestigden Centaur als het meest performante adsorbens. Een dynamische simulatie liet toe effecten van parameters zoals de beginconcentratie op het uiteindelijke adsorptiegedrag te voorspellen.

## Keywords

Doorbraakcurven, adsorptie, adsorbens, actief kool, hydro-antraciet, GAC, RSSCT.

## INLEIDING

Het zuiveren van zwembadwater is essentieel voor een goede werking van zwembaden. De voornaamste vervuilende componenten die teruggevonden worden in het water van publieke zwembaden zijn afkomstig van haar, lotion, huid, zweet, speeksel en urine. Vlarem II, nl. het Besluit van de Vlaamse Regering van 1 juni 1995 dat de algemene regelgeving inzake milieuhygiëne beschrijft, behandelt tevens de wetgeving omtrent waterbehandelingssystemen [1].

De Vlarem-wetgeving legt specifieke normen op inzake waterkwaliteit en verplicht de uitbaters van zwembaden om chloor te gebruiken als desinfectiemiddel. De toevoeging van chloor zorgt voor het doden van microben en zet vervuilende componenten om via oxidatie. Enkele van deze oxidatieproducten hebben echter ongewenste effecten en dienen verwijderd te worden. De verwijdering van deze laatste is typisch echter makkelijker dan van de oorspronkelijke, vervuilende componenten. Vlarem legt voor deze oxidatieproducten limieten op, die in 2013 werden verstrengd.

Eén van de methoden om de concentratie van de oxidatieproducten onder controle te houden, is gebaseerd op adsorptie op adsorbentia zoals actief kool en/of hydro-antraciet. In dit werk, werd de performantie van deze adsorbentia geanalyseerd zowel via statische als dynamische experimenten, nl. via adsorptie-

isothermen en doorbraakcurves. Numerieke simulaties gaven een kwantitatief inzicht in het experimenteel waargenomen adsorptiegedrag

## THEORETISCHE ACHTERGROND

### Chloor

Chloor is het meest gebruikte desinfectiemiddel in zwembaden. Chloor wordt meestal onder de vorm van natriumhypochloriet ( $\text{NaOCl}$ ) of calciumhypochloriet ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) toegevoegd. Deze vormen ontbinden typisch in hypochloriet-ionen ( $\text{ClO}^-$ ), hypochlorigzuur ( $\text{HOCl}$ ),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  en/of  $\text{Ca}^{2+}$  [2].

Bij zwembadwatersamenstelling wordt een onderscheid gemaakt tussen vrije en gebonden chloor.  $\text{HOCl}$  en  $\text{ClO}^-$  worden als vrije chloor beschouwd.  $\text{HOCl}$  wordt in dit verband het vrij actief chloor genoemd, aangezien  $\text{ClO}^-$  geen desinfecterende werking heeft. Desinfectie wordt aanzien als de reactie tussen  $\text{HOCl}$  en stikstofhoudende componenten zoals ammoniak, nitriet, aminozuren,... Een modelstudie is doorgaans beperkt tot de reactie tussen  $\text{HOCl}$  en ammoniak waarbij mono-, di- en trichloormine gevormd worden. Deze laatste drie componenten worden onder de term 'gebonden chloor' gegroepeerd. Vooral trichloormine is zeer vluchtig en schadelijk voor de gezondheid. Daarnaast kunnen er ook tal van andere desinfectiebijproducten (DBP's) gevormd worden met een potentieel schadelijke invloed op de mens, zoals trihalomethanen en haloazijnzuren.

Het verwijderen van de DBP's kan o.a. gebeuren door middel van adsorptie op actief kool of hydro-antraciet. Andere methoden maken gebruik van UV-licht, ozon, waterstofperoxiden of een combinatie hiervan [3].

### Zwembadvervuiling

De gemiddelde vervuiling van zwembadwater komt overeen met 50 ml urine en 200 ml zweet per  $\text{m}^3$  - 1000 l - zwembadwater [4]. De chemische samenstelling van deze vervuiling bestaat voornamelijk uit ureum en anorganische zouten.

In dit project werden de verontreinigingen in het zwembadwater benaderd door gebruik te maken van een zogenaamde BFA (Body Fluid Analog). Deze samenstelling wordt beschreven in de literatuur door Judd et al. [4]. De absolute en relatieve concentraties aan koolstof en stikstof in de BFA samenstelling zijn gelijkaardig aan die in een mengsel van zweet en urine met verhouding 4:1.

## Adsorbentia

Adsorptie is de hechting van atomen, ionen of moleculen van een gas, vloeistof of opgeloste vaste stof aan een oppervlak. Dit proces creëert een film van het adsorbaat aan het oppervlak van het adsorbens. Verschillende, alternatieve adsorbentia zijn onderzocht in het kader van dit werk a.d.h.v. het opmeten van adsorptie-isothermen.

### Hydro-antraciet

Het voornaamste bestanddeel van hydro-antraciet is koolstof. Bij de productie wordt als grondstof antraciet of bruinkool gebruikt [5]. Hydro-antraciet bezit een geringe adsorptiecapaciteit en is niet specifiek ontwikkeld voor adsorptie van DBP's. In combinatie met fijn zand in een dubbelbedfilter zorgt hydro-antraciet voor de fysische filtratie en adsorptie. Om na te gaan of hydro-antraciet al dan niet een valabele mogelijkheid is om de desinfectiebijproducten voldoende te verwijderen werd dit soort adsorbens ook onderzocht. Voor dit project werd het Aquazit type N (Euroquarz) gebruikt.

### Actief kool

Actief kool is typisch gebruikt adsorbens en heeft een chemische structuur die grote gelijkenissen vertoont met zuiver grafiet. De hoge adsorptiecapaciteit van actief kool is een eigenschap die tijdens het productieproces ontstaat. Het productieproces zorgt ervoor dat de vlakke grafietlagen voortdurend onderbroken worden waardoor er een amorfe structuur ontstaat. Algemeen bestaat de structuur uit ongeveer 40% adsorptieporiën, 25% transportporiën en 35% effectief koolstofskelet. Op plaatsen waar de grafietlagen dicht tegen elkaar liggen (microporiën) is adsorptie mogelijk.

In bepaalde speciale gevallen kan actief kool ook behandeld worden om een katalytische activiteit te vertonen. Dit wordt gedaan door extra defecten te creëren in de grafietstructuur. Deze treden dan op als actief centrum voor de afbraak van chlooramines. Met name Centaur (Chemviron Carbon) is hiervoor speciaal ontwikkeld [6]. De andere soorten actief kool in dit project zijn Silcarbon K835 (Desotec) en Organosorb 9-CO (Desotec), die geen verhoogde katalytische activiteit bezitten.

## PROCEDURES

Om de performantie van de adsorbentia te testen, werden twee soorten experimenten uitgevoerd. Een eerste type betrof het opmeten van adsorptie-isothermen die een indicatie geven over de exacte capaciteit van een adsorbens onder statische omstandigheden. Echter zijn de werkingsomstandigheden bij het zuiveren van een zwembad niet statisch. Hiervoor werden ook doorbraakcurven opgemeten, die een maat geven voor de performantie onder dynamische omstandigheden.

### Adsorptie-isothermen

Adsorptie-isothermen worden typisch opgesteld om verschillende adsorbentia te vergelijken onder statische omstandigheden. Hierbij wordt de hoeveelheid

geadsorbeerde moleculen per eenheid van adsorbens uitgezet als functie van de resterende evenwichtsconcentratie van het adsorbaat in de oplossing bij evenwicht en bij eenzelfde temperatuur. Er bestaan verschillende adsorptie-isothermen in de literatuur. In dit project werden twee specifieke modellen gehanteerd.

De Langmuir isotherm gaat uit van homogene adsorptie en is een meer fundamenteel correct model (zie vergelijking (1)):

$$q_e = \frac{q_m b C_{ev}}{1 + b C_{ev}} \quad (1)$$

In tegenstelling tot de Langmuir isotherm, is het Freundlich model een zuiver empirisch model. Een Freundlich model wordt vaak gebruikt voor de adsorptie van complexe mengsels met organische componenten die adsorberen op actief kool. Een Freundlich isotherm wordt weergegeven door onderstaande vergelijking:

$$q_e = K_F C_{ev}^{1/n} \quad (2)$$

Voor het opmeten van de isothermen werd steeds 1 liter van een waterige oplossing gemaakt met concentratie BFA en NaOCl gelijk aan respectievelijk 50 ml/l en 32 ml/l. Dit is een zeer geconcentreerde oplossing. Dit was nodig om in het bereik van de meettoestel te werken. Deze oplossing werd eerst enkele uren de tijd gegeven om te reageren. Hierdoor heeft deze oplossing een hoge concentratie aan gebonden chloor, zodat vooral gebonden chloor in plaats van vrije chloor kon adsorberen. De gevormde chlooramines zijn de adsorbaatmoleculen die moeten geadsorbeerd worden.

Elk adsorbens werd fijngemalen tot een poeder met een maximale diameter van 125 µm om diffusie-effecten te vermijden. Voor elk adsorbens werden acht stalen gemaakt van 50 ml-oplossing met een constante concentratie gebonden chloor en een variërende concentratie adsorbens. De stalen werden gedurende minimum 12 uur in een oven geplaatst. Deze oven is uitgerust met een bewegende plaat met instelbare schudfrequentie zodanig dat een goede menging tussen adsorbens en adsorbaat kan verkregen worden. De metingen werden uitgevoerd bij een temperatuur van 25°C en een schudfrequentie van 230 rpm.

### Doorbraakcurven

Om de performantie van de verschillende soorten actief kool met elkaar te vergelijken onder meer realistische werkvoorwaarden werden er ook doorbraakcurven opgemeten. De pilootopstelling bestond uit een filter met inerte korrels en het adsorbens. De inerte korrels ondersteunden van het adsorbens. Een dergelijke pilootopstelling simuleert het filtratiesysteem horende bij een zwembad op een kleinere schaal. Analoge testmengsels als gebruikt bij de bepaling van de adsorptie-isothermen werden ook bij de opmeting van de doorbraakcurves gebruikt.

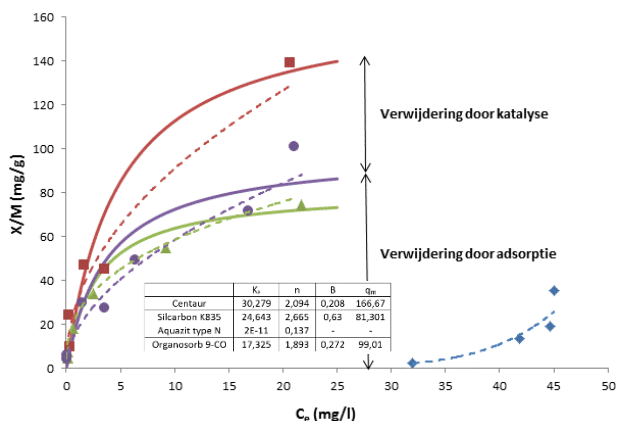
Een doorbraakcurve geeft de relatie weer tussen de uitgaande concentratie van de vervuilende componenten uit de filter als functie van de tijd. Het doorbraakpunt

wordt bereikt wanneer de concentratie in de uitlaatstroom 5-10% bedraagt van de initiële concentratie. Dit is het moment waarop het actief koolbed 'doorbreekt' en geregenereerd of gereactiveerd moet worden. Met behulp van de methodiek van Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) is het mogelijk om een doorbraak die normaal na enkele maanden plaats vindt, te verkrijgen na enkele dagen [7].

## RESULTATEN EN DISCUSSIE

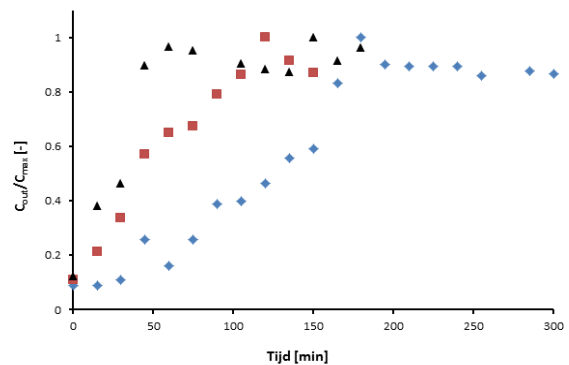
### Analyse van de laboschaal experimenten

Uit de isothermen in Figuur 1 blijkt dat hydro-antraciet een zeer lage adsorptiecapaciteit heeft in vergelijking met de drie types van actief kool. De parameterwaarden van de Langmuir en Freundlich isothermen voor de vier adsorbentia zijn weergegeven in de inzet van Figuur 1. De parameterwaarden voor een Langmuir isotherm van Aquazit type N waren fysisch niet realistisch en werden niet opgenomen in de tabel. Centaur heeft een opmerkelijk betere adsorptiegedrag dan Silcarbon K835 en Organosorb 9-CO. Centaur zal gebonden chloor beter adsorberen door een extra katalytische activiteit dankzij de gevolgde productiemethode. De soorten actief kool zonder extra katalytische sites, zoals Silcarbon en Organosorb 9-CO, vertonen een gelijkaardig adsorptiegedrag dat significant lager ligt dan dat van Centaur.



**Figuur 1: Adsorptie-isotherm (■ Centaur CDC, ▲ Silcarbon K835, ◆ Aquazit type N, ● Organosorb 9-CO) (volle lijn : Langmuir adsorptie isotherm (vergelijking (1)), stippellijn: Freundlich adsorptie isotherm (vergelijking (2)))**

De opgemeten doorbraakcurven worden weergegeven in Figuur 2. Hierbij wordt de verhouding van de uitlaatconcentratie  $C_e$  en de maximale inlaatconcentratie  $C_{max}$  uitgezet als functie van de tijd. Om een doorbraakcurve op te meten werden de experimenten uitgevoerd tot de uitgaande concentratie gedurende enkele metingen constant bleef. Uit de adsorptie-isothermen wordt verwacht dat Centaur trager zal doorbreken dan de Silcarbon en Organosorb maar dat er tussen die laatste twee onderling geen groot verschil zit.



**Figuur 2: Doorbraakcurven voor totale chloor (◆ Centaur CDC, ■ Silcarbon K835, ▲ Organosorb 9-CO)**

Bij het bekijken van de doorbraakcurven valt op dat Centaur inderdaad een beter doorbraakgedrag heeft met steeds lagere uitlaatconcentraties dan de andere adsorbentia. De tijd waarop Centaur doorbreekt is echter langer, wat wijst op een hogere hoeveelheid adsorptiesites. Organosorb en Silcarbon breken door na 45 minuten wat beduidend veel sneller is en wijst op een beperktere adsorptiecapaciteit.

### Extrapolatie naar een realistische schaal

Het opstellen van een dynamisch model betreft de selectie van de geschikte vergelijkingen voor het proces dat moet gesimuleerd worden. Door deze vergelijkingen numeriek te integreren m.b.v. een programma zoals Athena Visual Studio [8], kan het proces makkelijk gemodelleerd worden. Dergelijke simulaties hebben tal van voordelen: het is relatief eenvoudig en vereist geen experimentele stappen. Bovendien kan onmiddellijk het effect van bepaalde parameters op het adsorptie- of doorbraakgedrag geëvalueerd worden door deze te variëren. Het spreekt voor zich dat de validatie van een model voor dynamische adsorptie op laboschaal een belangrijke stap inhoudt voor de beschrijving van het verwijderen van DBP's in het zuiveringssysteem van een zwembad.

### Het gebruikte model

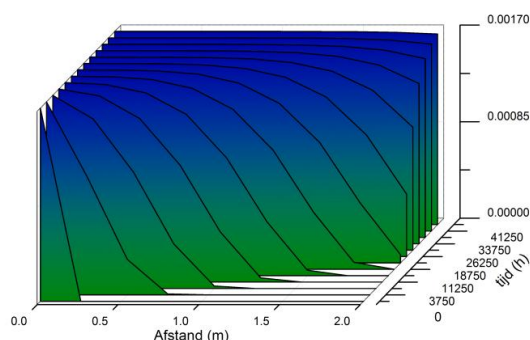
In het algemeen wordt in zo goed als elk model voor de beschrijving van dynamische adsorptie uitgegaan van vier basissetappen, met elk hun bijhorende vergelijking.

De eerste vergelijking is een continuïteitsvergelijking van de vloeibare fase. Deze beschrijft dat er geen gebonden chloor kan verloren gaan: alles wat door de filter passeert moet uiteindelijk ook de filter verlaten of geadsorbeerd worden. De tweede vergelijking beschrijft de diffusie (de beweging van moleculen) tussen de film aanwezig tussen de vloeistof en het uitwendige oppervlak van het adsorbens. De derde vergelijking beschrijft diffusie en reactie in de korrel actief kool. Deze diffusie is het moeilijkst te beschrijven en vormt dan ook de sleutel om dynamische adsorptie te kunnen modelleren. De vierde vergelijking beschrijft een evenwichtsrelatie, meestal wordt van een adsorptie-isotherm gesproken. De meest gebruikte zijn de Langmuir isotherm (vergelijking (1)) of de Freundlich isotherm (vergelijking (2)).

In dit werk werd gebruikt gemaakt van het Linear Driving Force model (LDF) om de dynamische adsorptie te modelleren [9].

#### Resultaat

In Figuur 3 wordt het concentratieverloop weergegeven in de actief koolfilter op verschillende tijdstippen. Er is duidelijk te zien dat een concentratiefront doorheen de filter beweegt in functie van de tijd. Na ongeveer 40.000 uur ( $\approx 4,5$  jaar) is de filter volledig verzadigd: de concentratie van de vloeistof in de filter is op elke plaats gelijk aan de concentratie van de doorstromende vloeistof.



**Figuur 3: Concentratieverloop in de filter op verschillende tijdstippen**

#### CONCLUSIE

Uit statistische adsorptie-isothermen opgemeten op hydro-antraciet en drie soorten actief kool is gebleken dat hydro-antraciet duidelijk de laagste adsorptiecapaciteit heeft. Dankzij zijn katalytische activiteit heeft Centaur een beduidend beter adsorptiegedrag dan Silcarbon K835 en Organosorb 9-CO. Centaur bleek tevens het meest performante adsorptiemateriaal tijdens dynamische doorbraakexperimenten. Om deze doorbraakcurven op een redelijke termijn ( $<8h$ ) te kunnen opmeten, werden zeer geconcentreerde oplossingen gebruikt. Een meer realistisch en nauwkeurig resultaat kan echter verkregen worden door te werken met lagere concentraties en dus langere doorbraaktijden. Uit beide types van experimenten kan er besloten worden dat Centaur beduidend beter presteert dan de andere adsorbentia.

Als laatste werd er aan de hand van simulaties inzicht verkregen in de dynamische werking van de adsorbentia. Een uitbreiding naar meer gedetailleerde modellen kan zo mogelijk nog een beter beeld geven over de adsorptiecapaciteit van de adsorbentia.

Momenteel gebeurde het onderzoek aan de hand van een globale parameter (gebonden chloor). Meer uitgebreide informatie kan verkregen worden door een meer gedetailleerde analysetechniek te gebruiken (bv. gaschromatografie). Het adsorptiegedrag van individuele componenten aanwezig in zwembadwater (HAA, THM,...) kan ook meer inzicht geven.

#### ROL VAN DE STUDENTEN

Nick Smits, Yentl Pauwels en Jessica Aernoudt zijn studenten uit de derde Bachelor Ingenieurswetenschappen Chemische Technologie en Materiaalkunde aan de Universiteit Gent. Zij maken deel uit van de vijfkoppige groep die het onderzoek voerde en het eindverslag schreef over dit onderwerp. Het onderwerp werd voorgesteld door de promotor Prof. Dr. Ir. Joris Thybaut en intens opgevolgd samen met begeleider ir. Kristof Van der Borght. De gevolgde methodologie werd gekozen in onderling overleg met de promotor en de begeleider. Het uitvoeren van de experimenten, de formulering van de conclusies en het schrijven van het eindverslag gebeurde door alle leden van de groep. De taakverdeling binnen de groep zelf was dusdanig dat elk groepslid aan de verschillende aspecten van het werk heeft bijgedragen.

#### BEDANKINGEN

We wensen onze promotor en begeleider te bedanken voor de intense opvolging. Daarnaast danken wij Alain Corveleyn van de firma Wattec die ons van de nodige informatie voorzag. Tot slot gaat ons dankwoord ook uit naar professor Michael Caracotsios, die ons bijstond bij het implementeren van het dynamisch model in Athena Visual Studio.

#### REFERENTIES

1. regering, V., *VLAREM II*, n.e.e. Leefmilieu, Editor. 1995. p. 4.
2. Deborde, M. and U. von Gunten, *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review*. Water Research, 2008. **42**(1-2): p. 13-51.
3. Liesbet Van den Abeele, E.M.e.D.H., *Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor zwembaden*. p. 152.
4. Judd, S.J. and G. Bullock, *The fate of chlorine and organic materials in swimming pools*. Chemosphere, 2003. **51**(9): p. 869-879.
5. Calders, R., *Kool en UV in de schijnwerper*, in *Vlaams Tijdschrift voor Sportbeheer*. 2003.
6. carbon, c., *centaur CDC enhanced catalytic agglomerated coal based granular activity carbon*. 2012.
7. Moumita Poddar, A.N.B.N., Amit B Mahindrakar, *A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants*. Journal Of Environmental Science, 2013. **3**.
8. Caracotsios, D.M., *Athena Visual Studio*. 1999.
9. Xu, Z., J.-g. Cai, and B.-c. Pan, *Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 2013. **14**(3): p. 155-176.