



Roberta Hofman-Caris, KWR Watercycle Research Institute
 Erwin Beerendonk, KWR Watercycle Research Institute
 Karin Lekkerkerker-Teunissen, Dunea
 Ton Knol, Dunea

UV/H₂O₂-behandeling met actievekoolfiltratie voor robuuste verwijdering microverontreinigingen

De combinatie van geavanceerde oxidatie met UV/H₂O₂ en actievekoolfiltratie kan in de toekomst een grote bijdrage leveren aan de robuuste bereiding van drinkwater. Dat is de conclusie van een groep internationale onderzoeksinstituten. Zij hebben met proefinstallaties bij Dunea, KWR en Greater Cincinnati Water Works onder meer onderzoek verricht naar de conversie van organische microverontreinigingen, de energie-efficiëntie van verschillende lampen en bijproductvorming. Bovendien werden twee nieuwe typen UV-lampen ontwikkeld en getest, waarvan er één inmiddels verkrijgbaar is.

Geavanceerde oxidatieprocessen als bestraling met UV-licht in aanwezigheid van waterstofperoxide bieden interessante mogelijkheden om diverse organische microverontreinigingen in water om te zetten en af te breken. UV-licht van specifieke golflengten kan bepaalde organische moleculen via directe fotolyse omzetten in kleinere, naar verwachting beter biodegradeerbare moleculen. Tegelijkertijd ontstaan door fotolyse van de toegevoegde waterstofperoxide zeer reactieve hydroxylradicalen, die a-selectief reageren met allerlei verbindingen in het water. De combinatie van UV-licht en waterstofperoxide combineert beide processen tot één, bijzonder effectief, omzettingproces.

Internationaal onderzoek

Rond 2006 waren verschillende partijen in Nederland en daarbuiten geïnteresseerd in verder onderzoek naar de combinatie van UV en H₂O₂. KWR wilde weten of lagedruk-UV-lampen niet minstens even effectief waren als de toen gangbare middendruk-UV-lampen. De drinkwaterbedrijven Dunea in Nederland en Greater Cincinnati Water Works in de Verenigde Staten zochten naar robuuste zuiveringsmethoden bij toenemende hoeveelheden en concentraties organische microverontreinigingen en waren daarom geïnteresseerd in de combinatie UV/H₂O₂. Ook Agentschap NL (voorheen SenterNovem) en de Amerikaanse Water Research Foundation droegen financieel en anderszins bij aan gezamenlijk onderzoek,

waarin lampenleverancier Philips een voorname rol speelde. Deze wilde twee nadelen van de toen bekende UV-lampen aanpakken: het energieverbruik en de hoeveelheid kwik in de lamp. Het onderzoek is onlangs na vijf jaar afgerond.

UV-lampen

In principe zijn er twee typen UV-lampen: lagedruk- en middendruk-lampen, beide met kwik. Deze LD- en MD-lampen hebben elk karakteristieke eigenschappen. Aanvankelijk waren MD-UV-lampen gangbaar in UV/H₂O₂-processen. MD-lampen hebben een lagere energie-efficiëntie (circa 15 procent) dan LD-lampen (circa 30 procent). Verder zenden LD-lampen slechts één golflengte uit (253,7 nm), terwijl MD-lampen een spectrum van 200 tot 300 nm uitzenden. Omdat moleculen, zoals organische microverontreinigingen, slechts bepaalde golflengtes kunnen absorberen, zijn de MD-lampen die een spectrum uitzenden, in het algemeen effectiever voor rechtstreekse fotolyse. De LD-lampen die alleen 254 nm uitzenden, zijn echter effectiever bij het andere afbraakproces, met behulp van hydroxylradicalen gevormd uit H₂O₂. De UV-absorptie door H₂O₂ bij 254 nm is niet bijzonder hoog, maar ook de UV-absorptie door de watermatrix is bij die golflengte laag, zodat met LD-lampen toch een substantiële hoeveelheid hydroxylradicalen kan worden gevormd. Zo ontstaat ook met LD-lampen een efficiënt proces. Dit bleek uit onderzoek in een pilotinstallatie bij KWR^{1,2)}.

Het energieverbruik van een proces gebaseerd op LD-lampen ligt in het algemeen lager dan het energieverbruik van een proces met MD-lampen. Een nadeel van LD-lampen is dat ze een relatief laag vermogen hebben, waardoor veel lampen nodig zijn voor het proces. Dit effect kan worden verkleind door het gebruik van een LD-lamp met een groter vermogen, de *high output*-lagedruk-lamp (HO-LD), die Philips Lighting ondertussen had ontwikkeld. Daarnaast werkte het bedrijf aan een nieuw type lamp: de *dielectric barrier discharge*-lamp (DBD), zonder het milieubelastende kwik. Onderzoek bij KWR en later ook Dunea liet voor UV/H₂O₂ veelbelovende resultaten zien met een prototype van de DBD-lamp. Verdere ontwikkeling van deze lamp heeft binnen Philips op het ogenblik geen hoge prioriteit. Op kleine schaal zal Philips binnenkort wel enkele toepassingen op de markt brengen.

Proefinstallaties

KWR, Dunea en GCWW hebben proefinstallaties gebouwd voor hun onderzoek naar de toepasbaarheid van UV/H₂O₂-processen. Daar werden LD- en MD-lampen vergeleken. Bovendien werden bij KWR en Dunea ook reactoren met DBD-lampen getest³⁾. De dosisverdeling in de gebruikte reactoren werd berekend met behulp van *computational fluid dynamics* (CFD)-modellering. Bij Dunea en KWR werden experimenten uitgevoerd met Maaswater dat was voorbehandeld met coagulatie en snelle zand-



Pilotreactor bij KWR Watercycle Research Institute (hierin kunnen zowel LD, MD- als DBD-lampen worden toegepast).



UV-pilotreactoren van GCWW: (links) MD, (midden) LD en (rechts) actievekoolfilters.

filtratie (toepassing vóór duinfiltratie), terwijl in Cincinnati voorbehandeld water uit de Ohio River werd gebruikt (voor en na actievekoolfiltratie), als toepassing voor reinwater. Tabel 1 geeft een overzicht van de stoffen die zijn onderzocht in de verschillende pilotinstallaties en de daarin gebruikte lampen.

Resultaten

Voor veel stoffen werd in alle proefinstallaties een hoge omzetting verkregen, meestal meer dan 80 procent, vaak zelfs meer dan 90 procent. UV/H₂O₂ bleek inderdaad een vrij robuuste methode te zijn om organische microverontreinigingen om te zetten in kleinere moleculen, die naar verwachting minder schadelijke of beter bio-degradeerbaar zijn (zoals mierenzuur en azijnzuur).

Energieverbruik

De lampen in de gebruikte reactoren hebben verschillende vermogens en efficiënties. Bovendien spelen in de reactoren ook de stromingscondities een belangrijke rol in de effectiviteit van het proces. Omzettingresultaten vergelijken is daarom niet eenvoudig. Gekozen is voor vergelijking op basis van het energieverbruik dat nodig is om een bepaalde omzetting van (model)verbindingen te realiseren. Dit energieverbruik wordt uitgedrukt in de E_{E0}-waarde: *electrical energy per order* ofwel de hoeveelheid energie die per kubieke meter nodig is om 90 procent van een bepaalde verbinding te verwijderen (of de concentratie een factor tien te verlagen). Een lagere E_{E0} betekent dus dat met dezelfde hoeveelheid energie een hogere omzetting wordt verkregen⁴⁾. In afbeelding 1 is de E_{E0} weergegeven voor vier modelstoffen in de pilot bij Dunea. Die blijkt voor MD-lampen het hoogst en voor LD-lampen het laagst, wat overeenkomt met de resultaten die werden gevonden door KWR en GCWW. LD-lampen zijn dus het efficiëntst in energieverbruik.

De huidige generatie prototype DBD-lampen heeft slechts een energie-efficiëntie van 12 procent, waardoor de E_{E0} in deze reactoren hoger is dan in LD-reactoren. Verdere optimalisering van de elektrische circuits die



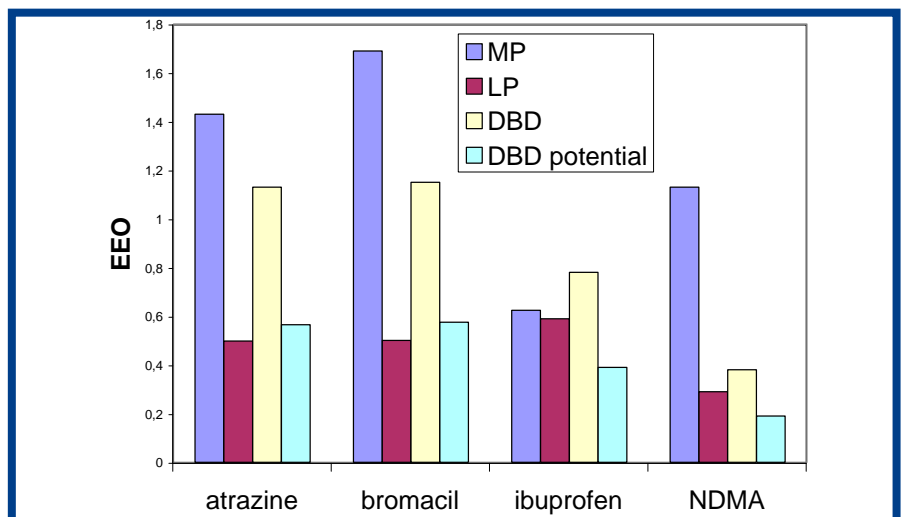
UV-pilotreactoren bij Dunea: LD (links) en MD (rechts).

de lampen aansturen, kan de opbrengst in de toekomst⁵⁾ naar verwachting tot 24 procent vergroten, wat een bijna net zo'n lage E_{E0} oplevert als met LD-lampen.

E_{E0}-waarden zijn niet alleen afhankelijk van de reactorgeometrie en de gebruikte lampen

maar bleken ook sterk te worden beïnvloed door natuurlijke variaties in de watermatrix gedurende het jaar. Door te filteren over actieve kool kan een deel van het natuurlijk organisch materiaal worden verwijderd⁶⁾. Hierdoor wordt de UV-transmissie van het water verhoogd en zullen de variaties in de

Afb. 1: E_{E0}-waarden bij Dunea voor verschillende pilotreactoren. MP = MD, LP = LD, potential = geoptimaliseerd.



watermatrix afnemen, zodat het benodigde UV-vermogen flink lager kan worden. Het zal echter van de plaatselijke omstandigheden, de waterkwaliteit en de lamptechnologie afhangen of een dergelijke voorbehandeling financieel opweegt tegen de ermee te bereiken energiebesparing. Bij Dunea bleek bij MD-lampen een voorbehandeling economisch aantrekkelijker te zijn dan bij LD-lampen.

Desinfectie

UV-licht wordt vaak toegepast voor desinfectie van drinkwater, maar dan in een dosis die een factor tien lager is dan in een UV/H₂O₂-proces wordt toegepast. In een goed ontworpen UV/H₂O₂-reactor wordt daarom ook een hoge inactivatie van MS2-fagen verkregen; in een proefinstallatie (bij KWR) werd log 8 inactivatie gemeten.

Bijproducten

In principe is het mogelijk organische microverontreinigingen volledig om te zetten in CO₂ en H₂O. Een dergelijke mineralisatie van deze stoffen vraagt echter heel veel energie en is voor een goede drinkwaterzuivering eigenlijk niet nodig. Omzetting van de organische microverontreinigingen in kleinere verbindingen is in veel gevallen voldoende. Dit betekent echter wel dat ook bijproducten kunnen ontstaan, die minder gunstige eigenschappen hebben. Zo kan onder invloed van het brede spectrum van de MD-lampen (en in mindere mate met de DBD-lampen) nitriet ontstaan uit nitraat. Ook absorptie van UV-straling door natuurlijk organisch materiaal kan leiden tot vorming van nevenproducten.

Amestesten, gebruikt om via mutaties in genen genotoxiciteit te meten, hebben in het verleden geen significante genotoxiciteit gemeten in water na UV-behandeling. In deze studie is onder andere de nieuwere Ames II-test gebruikt, die, net als de Ames I-test, wordt uitgevoerd met twee verschillende stammen bacteriën. Na behandeling met MD-lampen bleek zowel Maaswater als het water van de Ohio River bij één van die bacteriestammen een significante verhoging van de genotoxische activiteit op te leveren⁷⁾. Met een aanvullende genotoxiciteitstest voor een ander type DNA-schade, de Comet-test, werd weer geen genotoxiciteit gevonden.

Bij de bereiding van drinkwater met UV/H₂O₂ met MD-lampen hoeft de hier beschreven gemeten toename van genotoxiciteit echter geen probleem te zijn, mits de gevormde genotoxiciteit weer wordt verwijderd voor de distributie. Dit kan met behulp van actieve kool en mogelijk ook via duinfiltratie. In de praktijk wordt steeds de overmaat aan peroxide weggenomen door een vervolgstap: filtratie over actieve kool. Tijdens die actievekoolfiltratie blijkt al na een korte contacttijd (circa tien minuten) de toename in genotoxiciteit weer verdwenen.

Afhankelijk van het type en de contacttijd in de actievekoolfiltratie kunnen bij dit proces eventueel ook andere bijproducten worden verwijderd, zoals nitriet en assimileerbaar organisch koolstof.

organische verbinding	locatie en gebruikte type(n) lamp		
	KWR	GCWW	Dunea
	HO-LD en MD	LD en MD	LD en MD
alachloor	X		
17-alpha-ethinylestradiol	X	X	
17-alpha-estradiol	X		
atrazine	X	X	X
bentazone			X
17-beta-estradiol	X		
bezafibraat	X		
bromacil			X
carbamazepine	X		
carbendazim			X
chlorobromuron			X
p-chlorobenzoëzuur	X		
clofibrinezuur			X
cyanazine	X		
desethylatrazine	X		
desisopropylatrazine	X		
2,4-dichlorophenoxy azijnzuur (2,4-D)			X
diclofenac	X		X
diuron			X
erythromycine	X		
estradiol	X		
estrone	X		
fenazone	X		
gemfibrozil		X	
ibuprofen	X	X	X
isoproturon			X
lincomycine	X		
metazachloor	X		
methylisoborneol		X	
2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid			X
2-methyl-4-chlorophenoxy propionzuur			X
metolachloor		X	X
metoprolol	X		
MTBE	X	X	X
n-nitrosodimethylamine			X
simazine	X		
sotalol	X		
sulfamethoxazole	X		
1,1,1-T			X
tert-amyImethylether			X

Table 1: Overzicht van in de pilotinstallaties geteste organische verbindingen.

Een interessante vraag is of de vorming van genotoxische bijproducten kan worden voorkomen door het water voor de geavanceerde oxidatie voor te zuiveren, bijvoorbeeld met actievekoolfiltratie, ionenwisseling of membraanfiltratie. Hiernaar is nog verder onderzoek nodig.

Robuuste zuiveringsmethode

Het onderzoek bij KWR, Dunea en GCWW heeft aangetoond dat zowel LD-, MD- als DBD-lampen kunnen worden toegepast op voorgezuiverd rivierwater (voor duinfiltratie) en voor de zuivering van drinkwater om een hoge omzetting van organische

microverontreinigingen te bewerkstelligen. Tegelijkertijd wordt daarmee een effectieve desinfectie gerealiseerd. Modelleren van de processen, onder andere met behulp van CFD, kan leiden tot een optimalisatie van de gebruikte reactoren. Het is mogelijk dat UV-bestraling van water, met name bij toepassing van MD-lampen, leidt tot de vorming van genotoxische bijproducten, die echter volledig verwijderd kunnen worden door het water na het UV/H₂O₂-proces te filtreren over actieve kool. Op deze manier kunnen ook de overmaat waterstofperoxide en andere bijproducten (zoals nitriet of AOC) worden verwijderd. De combinatie van UV/H₂O₂ met nageschakelde actievekoolfilters vormt een robuust proces, dat ook voor de toekomst een goed perspectief biedt voor de productie van veilig drinkwater.

Vervolg

Na ruim vijf jaar is het project onlangs afgerond. De HO-LD lamp van Philips Lighting is inmiddels verkrijgbaar, de DBD-lamp helaas nog niet. GCWW heeft het pilotonderzoek afgerond en is begonnen met de bouw van een UV-installatie voor desinfectiedoelinden. Deze installatie wordt echter zodanig gebouwd dat hij in de toekomst eenvoudig kan worden aangepast voor UV/H₂O₂-processen. Dunea heeft het pilotonderzoek in

Bergambacht verder uitgebreid. De nadruk ligt nu op UV/H₂O₂-processen met LD-lampen, in combinatie met biodegradatie in het duin. Bovendien wordt gekeken naar alternatieven voor actieve kool als verwijderingsstap voor H₂O₂ en bijproducten.

KWR gaat verder met het onderzoek naar het modelleren van UV/H₂O₂-processen. Ook is inmiddels bedrijfstakingonderzoek begonnen naar de vorming van (mogelijk genotoxische) bijproducten tijdens deze processen, om in kaart te brengen waardoor deze bijproducten worden gevormd en welke factoren hierop van invloed zijn.

LITERATUUR

- 1) Ijpelaar G., D. Harmsen, E. Beerendonk, R. van Leerdam, D. Metz, A. Knol, A. Fulmer en S. Krijnen (2010). Comparison of low pressure and medium pressure UV lamps for UV/H₂O₂ treatment of natural waters containing micro pollutants. Ozone Science and Engineering nr. 5, pag. 329-337.
- 2) Ijpelaar G., D. Harmsen, E. Beerendonk, D. Metz, A. Knol, A. Fulmer en S. Krijnen (2007). Effective UV/H₂O₂ treatment of contaminated water with LP lamps. IUVA-conferentie.
- 3) Beerendonk E., D. Harmsen, L. Janssen, D. Metz, A. Knol, J. Geboers en G. Ijpelaar (2009). New DBD lamp combines the advantages of the LP and MP UV lamps for UV/H₂O₂ oxidation. Water Quality and Technology-conferentie.
- 4) Meyer M., D. Metz, Y. de Gouellec, R. Kashinkunti en E. Beerendonk (2007). Energy efficiency evaluation of benchmarked UV/H₂O₂ pilot reactors for EDC destruction with conventional and GAC-contacted water. Water Quality and Technology-conferentie.
- 5) Geboers J. Philips Lighting. Persoonlijke communicatie.
- 6) Metz D., M. Meyer, R. Kashinkunti en E. Beerendonk (2009). Efficiency of UV advanced oxidation and direct photolysis processes in a drinking water utility with full-scale granular activated carbon. IUVA-conferentie.
- 7) Heringa M., D. Harmsen, E. Beerendonk, A. Reus, C. Krul, D. Metz en G. Ijpelaar (2011). Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂-GAC treatment of drinking water. Water Research nr. 1, pag. 366-374.