



Joop Kruithof, PWN  
Bram Martijn, PWN  
Marcel Welling, PWN

# Geavanceerde oxidatie met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: van onderzoek naar implementatie

**Eind jaren 90 is de oppervlaktewaterzuivering op productiebedrijf Lagrand uitgebreid met een zuivering gebaseerd op ultrafiltratie en omgekeerde osmose. Daarnaast bestond nog behoefte aan een universele barrière tegen organische microverontreinigingen als aanvulling op de bestaande actieve koolfiltratie bij de directe zuivering op productiebedrijf Andijk. Ook bij de open infiltratie was behoefte aan een dergelijke barrière tegen organische microverontreinigingen. PWN heeft gekozen voor toepassing van een oxidatief proces. Bij het productiebedrijf Andijk was tevens aanvullende desinfectiecapaciteit nodig. Met name voor *Giardia* en *Cryptosporidium*, omdat deze protozoa door chloor niet of nauwelijks worden geïnactiveerd.**

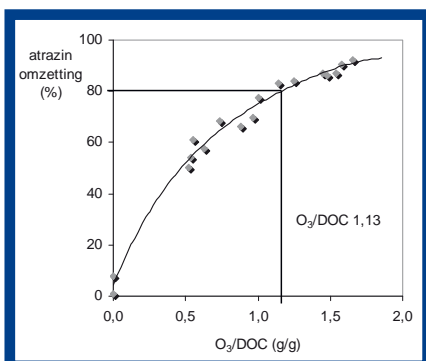
In eerste instantie werd gekozen voor geavanceerde oxidatie door ozon en waterstofperoxide met een lage verhouding waterstofperoxide / ozon. Hiermee kan zowel de gewenste desinfectie als de omzetting van modelstof atrazijn gerealiseerd worden. Uit afbeelding 1 blijkt dat de gewenste omzetting van 80 procent atrazijn bereikt werd bij een O<sub>3</sub>/DOC-verhouding van 1,13 g/g. Onder deze condities werd de bromaatvorming onderzocht. De voor PWN gestelde grenswaarde voor bromaat van 0,5 µg/l werd sterk overschreden, vooral bij lage watertemperatuur. De bromaatvorming was te beperken door een sterke verhoging van de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-verhouding. Bij deze gewijzigde procesconditie bleek de eis voor

de omzetting van bestrijdingsmiddelen van meer dan 80 procent te realiseren. De bromaatvorming kon sterk gereduceerd worden tot 2 à 3 µg/l, maar de gewenste waarde van 0,5 µg/l werd niet gerealiseerd (zie afbeelding 2). Bij een hoge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-verhouding van bijvoorbeeld 4 g/g is slechts zeer korte tijd een ozonresidu aanwezig. De lage ct-waarde leidt tot een zeer beperkte desinfectiecapaciteit. Gezien de beperkte desinfectiecapaciteit bij hoge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-verhoudingen, waarbij de PWN-grenswaarde voor bromaat van 0,5 µg/l nog steeds overschreden werd, werd besloten ozon en waterstofperoxide niet toe te passen. Gezocht werd naar een proces met dezelfde omzetting van bestrijdingsmiddelen, een goede desinfectie en

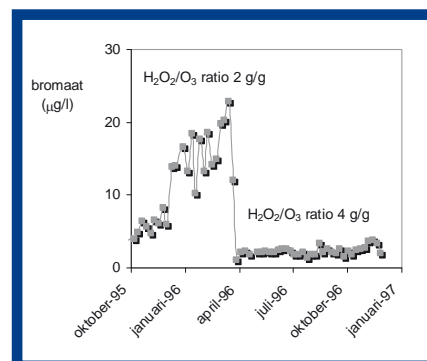
geen bromaatvorming. Uit overleg met dr. Bolton (University of Western Ontario) werd geconcludeerd dat het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces in potentie aan deze voorwaarden kan voldoen.

## Toepassing UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-behandeling

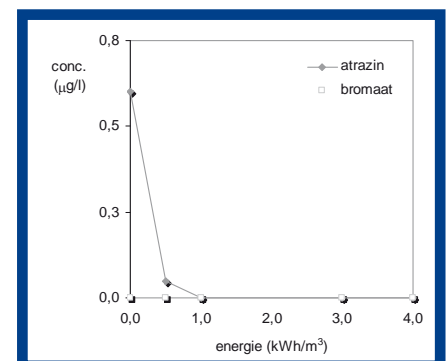
Voor de omzetting van atrazijn werd een eenvoudig kinetisch model ontwikkeld. Hieruit bleek 80 procent omzetting bij een realistische energie-inbreng mogelijk te zijn. In samenwerking met een UV-leverancier werd in Canada een eerste serie experimenten in 'synthetisch' water uitgevoerd. Hierbij bleek 0,68 µg/l atrazijn tot beneden de detectiegrens (<0,02 µg/l) te verwijderen bij een energie-inbreng van één kilowattuur per kubieke meter. Tot een energie-inbreng van vier kilowattuur per kubieke meter werd, zoals op theoretische gronden verwacht, geen bromaat gevormd (zie afbeelding 3). Aansluitend werd een tweede serie experimenten uitgevoerd met atrazijn in voorgezuiverd water uit het IJsselmeer. Op basis van de resultaten werd een proefinstallatie ontworpen volgens het zogeheten Tower-concept. Hiermee bleek bij een atrazijnomzetting van 80 procent de omzetting van andere bestrijdingsmiddelen



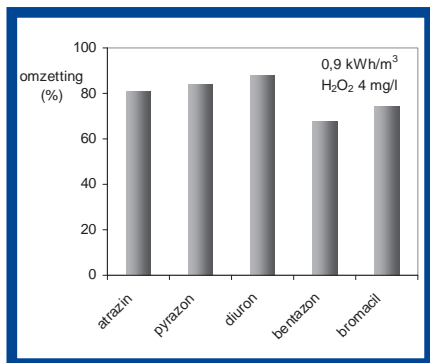
Afb. 1: Atrazijnomzetting door O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als functie van de O<sub>3</sub>/DOC-verhouding (proefinstallatie-onderzoek).



Afb. 2: Bromaatvorming door behandeling met ozon en waterstofperoxide (proefinstallatie-onderzoek).

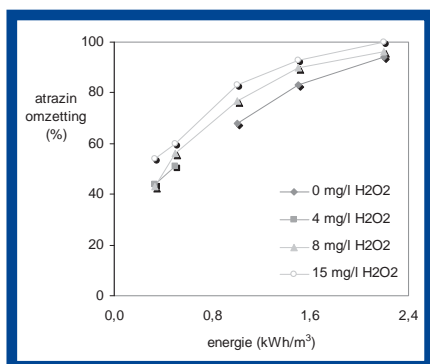


Afb. 3: Omzetting atrazijn en bromaatvorming door behandeling met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (experimenten op laboratoriumschaal).



Afb. 4: Omzetting van diverse bestrijdingsmiddelen door behandeling met UV en waterstofperoxide (met pilotplant).

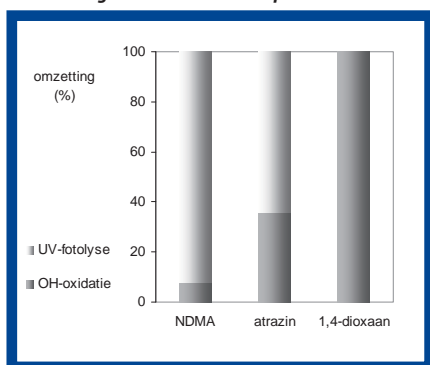
van dezelfde grootte-orde te zijn (zie afbeelding 4). Tijdens deze experimenten bleek een robuust, hydraulisch goed gedefinieerd reactorontwerp van groot belang te zijn. Vervolgens werd met een andere firma een tweede proefinstallatie ontwikkeld naar het concept In line. Met deze installatie werden omzettingen van atrazin bereikt zoals weergegeven in afbeelding 5.



Afb. 5: Omzetting atrazin door behandeling met UV en waterstofperoxide voor diverse procescondities (proefinstallatie).

Voor verschillende combinaties van ingebrachte energie en waterstofperoxide werd een omzetting van 80 procent gerealiseerd. Geleidelijk werd het aantal onderzochte modelstoffen uitgebreid. Afhankelijk van de stoffeigenschappen bleek fotolyse (NDMA) of OH-radicaaloxidatie dominant (1,4 dioxaan). Voor veel stoffen (bijvoorbeeld atrazin) spelen beide mechanismen een belangrijke rol (zie afbeelding 6).

Afb. 6: Bijdrage fotolyse en OH-radicaaloxidatie door behandeling met UV en waterstofperoxide.



In de proefinstallatie was ook de gewenste log-inactivatie van virussen, sporen en protozoa haalbaar. Vervolgens is een andere proefinstallatie getest (SWIFT). Hiermee bleek eveneens de gewenste omzetting van bestrijdingsmiddelen en de benodigde desinfectie realiseerbaar. Beide installaties waren oorspronkelijk ontworpen voor desinfectie. Verwacht werd dat een hoge efficiency voor oxidatie kon worden bereikt met een speciaal voor oxidatie ontworpen reactor. Uiteindelijk is samen met de leverancier een nieuwe proefinstallatie ontworpen, primair gericht op omzetting van bestrijdingsmiddelen.

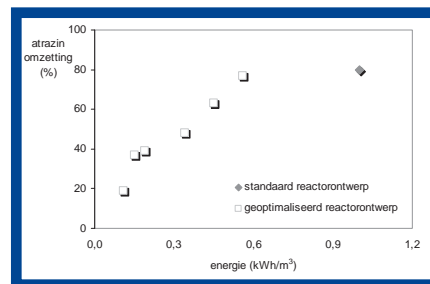
### Optimalisatie reactorontwerp en praktijkinstallatie

De tweede generatie UV-reactoren volgens het SWIFT-concept werd eveneens experimenteel beproefd. De energiebehoefte om een atrazinomzetting van 80 procent te realiseren, bleek te zijn afgenomen met bijna een factor 2; van circa 1 naar 0,56 kilowattuur per kubieke meter (zie afbeelding 7). Deze energie-inbreng (0,56 kWh/m<sup>3</sup>) correspondeert met een UV-dosis van 540 mJ/cm<sup>2</sup>. Deze UV-dosis is veel hoger dan de dosis benodigd voor desinfectie (~120 mJ/cm<sup>2</sup>).

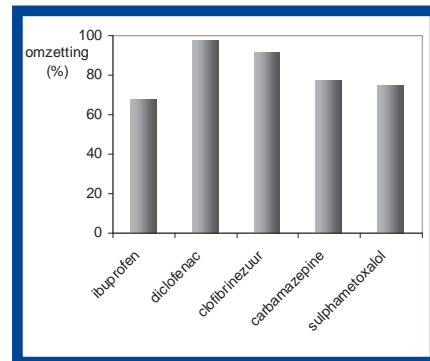
Daarna werd zowel op laboratoriumschaal als in proefinstallatie-onderzoek de omzetting van vele bestrijdingsmiddelen, hormoonverstorende stoffen, reuk- en smaakstoffen, medicijnen, oplosmiddelen, etc onderzocht. Een voorbeeld van de omzetting van een vijftal medicijnen bij reguliere procescondities voor zuiveringsstation Andijk is te zien in afbeelding 8.

De omzetting varieerde van 70 tot 98 procent. Door variatie van de energie-inbreng en de dosering van waterstofperoxide bleek iedere gewenste omzetting te realiseren. De voor 80 procent omzetting van atrazin benodigde UV-dosis bedraagt 540 mJ/cm<sup>2</sup> (0,56 kWh/m<sup>3</sup>) in combinatie met een dosering van zes milligram waterstofperoxide per liter. Op basis van deze procesparameters werd de praktijkinstallatie ontworpen en gebouwd. De praktijkinstallatie op zuiveringsstation Andijk bestaat uit drie processtraten met elk vier SWIFT-UV-reactoren met 16 UV-lampen van 12 kW elk.

### De UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-installatie op productiebedrijf Andijk.



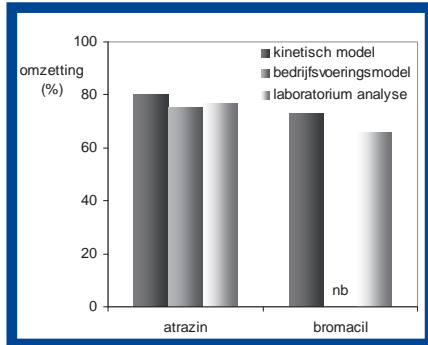
Afb. 7: Vergelijking energieverbruik van een standaard- en van een geoptimaliseerde pilotreactor.



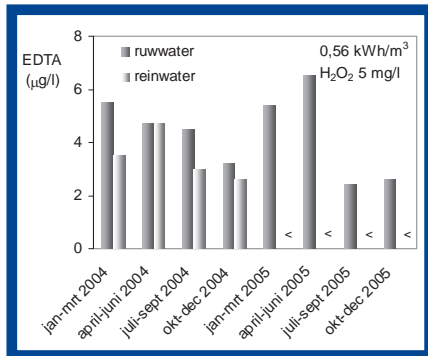
Afb. 8: Omzetting geneesmiddelen door behandeling met UV en waterstofperoxide (experimenten op laboratoriumschaal).

### Beproeving praktijkinstallatie

Met de praktijkinstallatie op zuiveringsstation Andijk is een afnametest uitgevoerd op basis van omzetting van atrazin en bromacil. De gewenste omzettingen werden gerealiseerd. Ook bleek een goede overeenstemming te bestaan tussen het kinetisch model, het bedrijfsvoeringmodel en de laboratoriumanalyses (zie afbeelding 9). De UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-installatie op zuiveringsstation Andijk is nu vier jaar in bedrijf en voldoet aan alle kwaliteitseisen. De voor het geavanceerde oxidatieproces benodigde UV-dosis garandeert een superieure desinfectie, naast de gewenste omzetting van organische microverontreinigingen. Stoffen die niet door actief kool verwijderd worden, zoals EDTA, worden door het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces volledig omgezet (zie afbeelding 10).



**Afb. 9: Omzetting atrazin en bromacil bij de afnametest voor de inbedrijfstelling van de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-installatie.**



**Afb. 10: EDTA in ruw en reinwater voor en na implementatie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per januari 2005.**

Na de succesvolle afronding van het traject op productiebedrijf Andijk en zuiverings-



**De UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-installatie op productiebedrijf Lagrand.**

station Lagrand is begonnen met het ontwerp en de bouw van de tweede fase van productiebedrijf Lagrand: de behandeling van voorgezuiverd infiltratiewater met UV en waterstofperoxide. Omdat het effluent van deze installatie naar de open infiltratie gaat, waarvoor een restconcentratie waterstofperoxide

onacceptabel is, wordt het met UV en waterstofperoxide behandelde water over actieve kool geleid. Hierbij wordt de waterstofperoxide katalytisch omgezet in water en zuurstof. De installatie zal begin oktober in gebruik worden genomen (zie pagina 14).