



Guus Ijpelaar, Kiwa Water Research  
 Danny Harmsen, Kiwa Water Research  
 Simon Krijnen, Philips Lighting  
 Ton Knol, Duinwaterbedrijf Zuid-Holland

# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatie mogelijk met middendruk- én lagedrukklampen

**Het was al bekend dat UV-licht uitstekend geschikt is voor desinfectie van water. Sinds kort is ook bekend dat UV-licht en waterstofperoxide een prima barrière vormen voor ongewenste organische stoffen. Naast middendruk-UV-lampen blijken ook lagedruk-UV-lampen daarvoor geschikt te zijn.**

Sinds eind jaren zeventig wordt UV-licht in Nederland gebruikt voor desinfectie van grondwater (Aeromonas) en voor het verlagen van koloniegetallen in het effluent van actievekoolfilters. Ook voor de behandeling van spoelwater wordt UV-desinfectie toegepast. Jarenlang werd hiervoor een UV-dosis van circa 20 tot maximaal 40 mJ/cm<sup>2</sup> aangehouden<sup>5</sup>. Omdat onder meer virussen en natuurlijke sporen van sulfietreducerende clostridia (SSRC) een hoge(re) resistentie voor UV-licht bezitten<sup>11</sup>) en omdat de monitoring steeds beter is, wordt de laatste jaren steeds meer een UV-dosis 'op maat' toegepast. Zo past Evides op productielocatie Berenplaat een UV-dosis (biocide) van 70 mJ/cm<sup>2</sup> toe voor primaire desinfectie met UV-licht. Voor desinfectie van spoelwater met SSRC en *E. coli* gebruikt DZH een UV-dosis van 65 mJ/cm<sup>2</sup>.

Midden jaren negentig begon PWN met onderzoek naar het gebruik van UV-licht in combinatie met waterstofperoxide als barrière voor organische microverontreinigingen. Bij UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatie worden de ongewenste stoffen door twee parallel verlopende processen omgezet (zie kader). In 2004 bracht PWN het oxidatieproces in praktijk op locatie Andijk. De UV-dosis voor dit proces ligt in de orde van grootte van 560 mJ/cm<sup>2</sup> (0,55 kWh/m<sup>3</sup>)<sup>8</sup>). Zowel Evides als PWN gebruiken middendruk-UV-lampen voor hun UV-proces. In 2006 is een project gestart naar verdere optimalisatie van het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces, gericht op verlaging van het energieverbruik en bijproductvorming. In dit project werkt Kiwa Water Research samen met Philips Lighting, Duinwaterbedrijf Zuid-Holland, Greater Cincinnati Water Works (VS) en AwwaRF. Gezien de relevantie van het onderwerp wordt dit project gesubsidieerd door het BTO en SenterNovem.

## Middendruk versus lagedruk

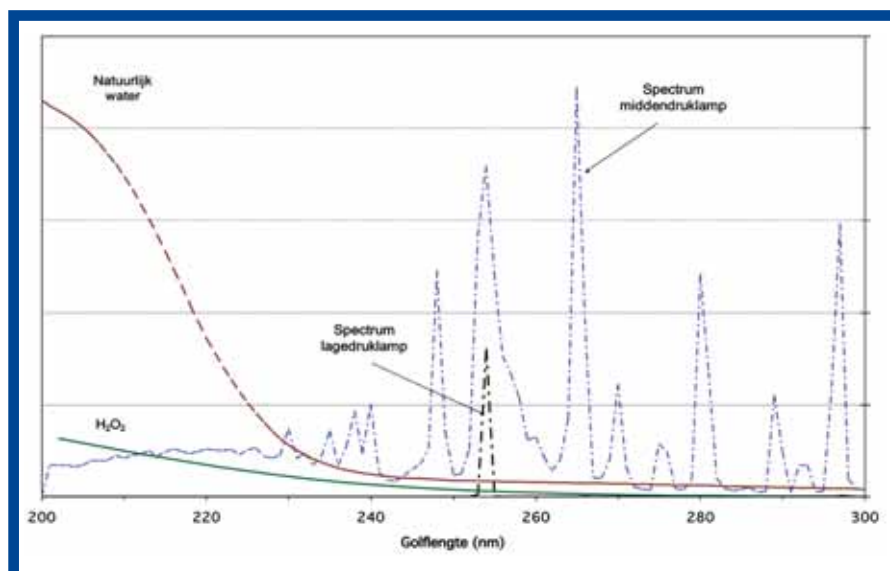
UV-licht in conventionele kwiklampen wordt geproduceerd door het kwik via elektrische ontladingen te ioniseren. Dit brengt de kwikatomen in een aangeslagen toestand. Bij het terugvallen naar de grondtoestand komen fotonen vrij. De energie van deze fotonen en daarmee de golflengte van het uitgezonden licht is afhankelijk van de druk van het vulgas in de UV-lamp. Bij lage druk (1-10 millibar) wordt UV-licht van 253,7 nm uitgezonden. Bij hogere druk (1-3 bar) wordt een breed spectrum met golflengtes tussen <200 tot 800 nm uitgezonden (zie afbeelding 1). Dit is het essentiële verschil tussen de lagedruk-UV-lamp (LD-lamp) en de middendruk-UV-lamp (MD-lamp)<sup>10</sup>). Beide lampen worden nationaal en internationaal

effectief gebruikt voor desinfectie van water. Voor oxidatiedoeleinden worden vooral MD-lampen gebruikt, maar niet uitsluitend. Tabel 1 toont de belangrijkste verschillen tussen beide lamptypen.

## Effect van de golflengte

De keuze voor MD-lampen voor UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatie heeft vooral te maken met het hoge elektrische vermogen van dit type UV-lamp. Hierdoor zijn voor het realiseren van de ontwerpdosis minder lampen nodig en kan de UV-installatie compact worden gebouwd. Een ander voordeel van MD-lampen is de brede spectrale emissie van UV-licht. Indien de golflengte waarbij de lamp UV-licht uitzendt, samenvalt met de golflengte waarbij de doelverbinding absorbeert, kan

**Afb. 1: Emissiespectra van een lagedruk- en een middendruk lamp en absorptiespectra van waterstofperoxide en natuurlijk water.**



de verbinding fotolytisch degraderen (zie afbeelding 2). Ook de vorming van hydroxylradicalen heeft alles te maken met de emissie van juist die golflengtes waarbij waterstofperoxide het sterkst absorbeert. Algemeen geldt dat hoe meer UV-licht waterstofperoxide absorbeert, des te meer radicalen worden gevormd. Dit leidt in de praktijk vervolgens tot een betere omzetting van de doelverbindingen.

**Radicaalvorming**

In het relevante golflengtegebied voor radicaalvorming uit waterstofperoxide en fotolyse van doelverbindingen (200-280 nm) emitteren LD-lampen slechts

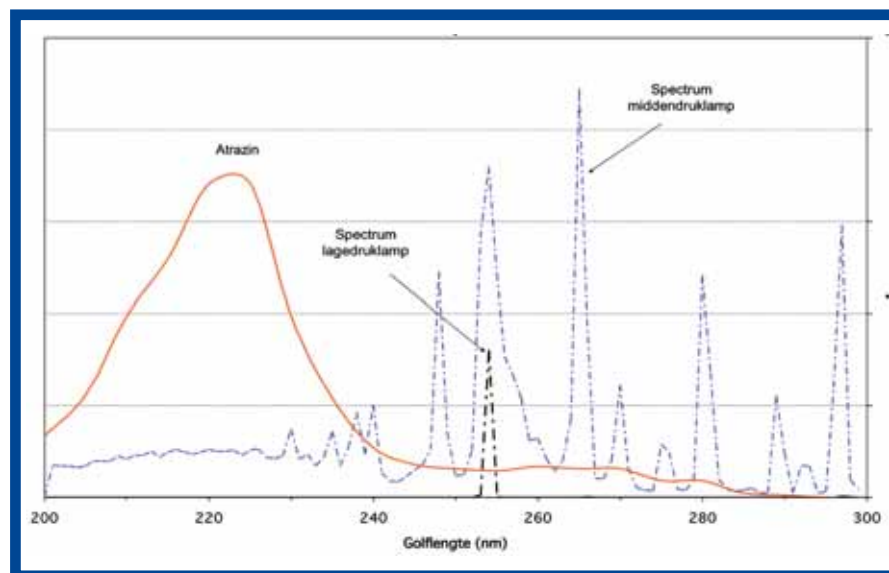
één golflengte: 253,7 nm. Dit beperkt de omzetting van de doelverbindingen via fotolyse. Daarnaast is ook de absorptie van waterstofperoxide bij 253,7 nm significant lager dan bij de (lagere) golflengtes die de MD-lampen wél uitzenden. Als echter de invloed van absorptie van UV-licht door de watermatrix (organische stof, nitraat) wordt meegenomen, kan dit veranderen. Voor onderzoek naar het effect van de golflengte(s) op de mate van radicaalvorming werd de volgende hypothese opgesteld: vanwege de lage absorptie van de watermatrix bij 253,7 nm is de productie van radicalen bij deze golflengte hoger dan bij lagere golflengtes, ondanks dat bij de

lagere golflengtes de absorptie van waterstofperoxide veel hoger is (zie afbeelding 1). Deze hypothese werd geverifieerd aan de hand van berekeningen van de fractie aan UV-licht die door waterstofperoxide wordt geabsorbeerd<sup>1)</sup>. Hieruit blijkt dat waterstofperoxide bij gebruik van LD-lampen tot circa 30 procent meer UV-licht absorbeert dan bij gebruik van MD-lampen. Naarmate de waterkwaliteit verbetert, neemt dit verschil af. De juistheid van de uitkomsten van deze berekeningen werd gecontroleerd door het uitvoeren van laboratoriumtesten gericht op de omzetting van een stof die zeer effectief reageert met hydroxylradicalen<sup>9)</sup>. De omzetting van deze stof, para-chloorbenzoëzuur (pCBA), werd onder identieke condities voor een LD- en MD-lamp bepaald. Bij gelijke UV-dosis (bijvoorbeeld 600 mJ/cm<sup>2</sup>) en dosis waterstofperoxide (10 mg/l) bleek de omzetting van pCBA voor beide lamptypen circa 75 procent te zijn. De bijdrage aan omzetting van pCBA door fotolyse bedroeg bij de MD-lamp echter omgerekend circa 65 procent en bij de LD-lamp slechts 15 procent

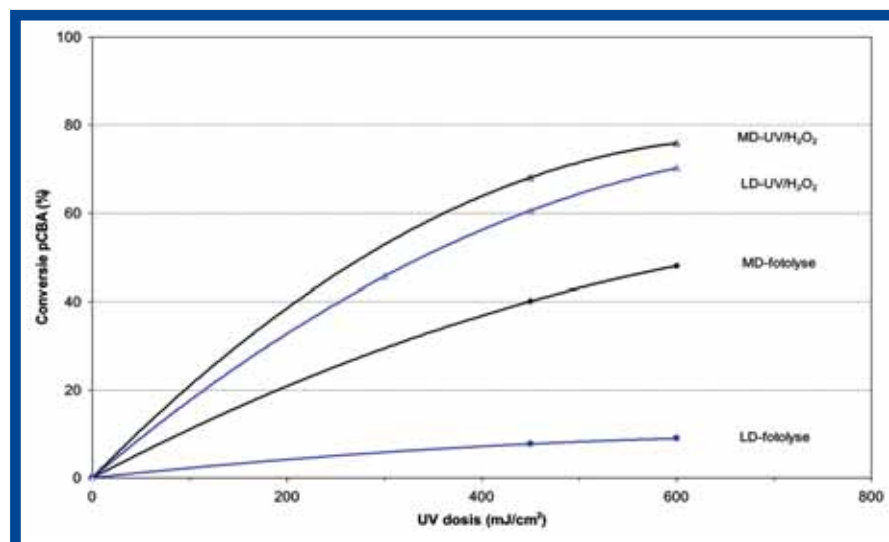
**Tabel 1: Belangrijkste verschillen tussen LD- en MD-kwiklampen.**

lagedruk kwiklamp	middendruk kwiklamp
laag vermogen: <1 kilowatt	hoog vermogen: tot 30 kilowatt
emissie: 253,7 nm	emissie: 200-800 nm
hoge energie-efficiëntie: circa 30%	lage energie-efficiëntie: circa 15%
relatief lange levensduur: circa 9.000 uren	relatief korte levensduur: 4.000-6.000 uren

**Afb. 2: Absorptie van atrazin versus de emissiespectra van de lagedruk- en middendruk lamp.**

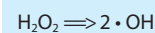


**Afb. 3: Omzetting pCBA (probe) als maat voor de vorming van hydroxylradicalen.**

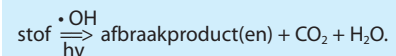


**UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatie**

Om het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatieproces te activeren, wordt waterstofperoxide aan het water gedoseerd voordat het water door de UV-reactor wordt geleid. In de reactor zelf vinden twee mechanismen plaats die bijdragen aan omzetting van ongewenste stoffen: fotolyse en oxidatie door hydroxylradicalen (•OH). Waterstofperoxide wordt onder invloed van UV-licht (hv) homolytisch gesplitst:

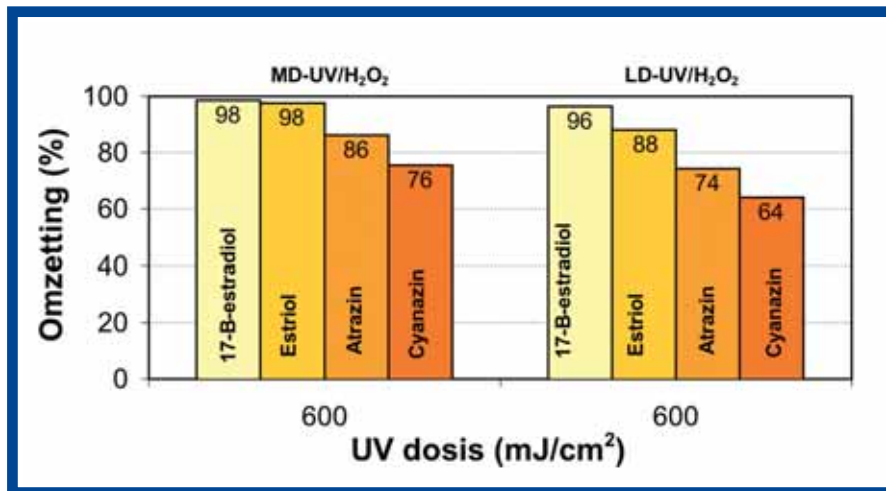


Afbraak van de ongewenste stof vindt plaats door absorptie van UV-licht (fotolyse) en oxidatie (reactie met •OH):



De door absorptie van licht gevormde hydroxylradicalen bezitten een oxidatiekracht (2,8 volt) die ruim hoger is dan die van ozon (2,1 volt). De radicalen reageren vervolgens in milliseconden met de doelverbindingen, bijvoorbeeld bestrijdingsmiddelen. Bij dit oxidatieve mechanisme worden afbraakproducten, waaronder CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, gevormd.

Daarnaast kunnen de doelverbindingen uiteenvallen door directe absorptie van UV-licht (fotolyse). Volgens de eerste wet van de fotochemie kan degradatie alleen dan optreden als de doelverbinding daadwerkelijk UV-licht heeft geabsorbeerd. Omdat de hydroxylradicalen ook met andere in natuurlijk water aanwezige stoffen reageren, zoals humuszuren (NOM) en anorganische ionen (waaronder bicarbonaat HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) moeten veel meer radicalen worden geproduceerd om de doelverbindingen in voldoende mate om te zetten. Daarnaast leiden deze nevenreacties tot de vorming van reactieproducten als AOC (fotolyse en oxidatie van organische stof) en nitriet (fotolyse van nitraat)<sup>3),4),6)</sup>.



Afb. 4: Omzetting van relevante organische stoffen met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in collimated beaminstallatie.

(zie afbeelding 3). Hieruit blijkt dat degradatie van pCBA bij gebruik van een LD-lamp bijna geheel door oxidatie met hydroxylradicalen plaatsvindt. Dit toont aan dat de vorming van deze radicalen zeer effectief is bij gebruik van 253,7 nm UV-licht.

Vanwege de emissie van slechts één golflengte is het aandeel in de omzetting van organische microverontreinigingen door fotolyse beperkt. Zoals al aangegeven, is dit een nadeel van het gebruik van LD-lampen. Om toch voldoende rendement als barrière tegen organische microverontreinigingen te hebben, dient de beperkte fotolyse met LD-lampen te worden gecompenseerd door een hogere bijdrage van oxidatie van stoffen door radicalen. Afbeelding 4 toont de omzetting van relevante organische stoffen in oppervlaktewater met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gebruikmakend van een MD- en een LD-lamp in een collimated beaminstallatie<sup>2)</sup>. Deze resultaten tonen aan dat organische verbindingen uitstekend worden omgezet met het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatieproces op basis van LD-lampen.

### Energieverbruik

De energiehuishouding van LD-lampen is beter dan die van MD-lampen. Vanwege het feit dat meer dan 95 procent van het door

LD-lampen geëmitteerde licht een golflengte van 253,7 bezit, wordt de elektrische energie (kilowatts) zeer efficiënt omgezet in de 253,7 nm emissielijn. MD-lampen emitteren tot circa 25 procent zichtbaar licht (>400 nm) dat geen bijdrage levert aan desinfectie en omzetting van organische stoffen. Gemiddeld verbruiken LD-lampen de helft minder energie dan MD-lampen voor dezelfde emissie (uitgedrukt in Watts UV-licht). Daarnaast gaan LD-lampen tot twee keer langer mee dan MD-lampen (zie tabel 1). Gericht op het energieverbruik blijkt hieruit dat de UV-dosis met LD-lampen twee keer zo hoog mag zijn.

Voor de verontreinigingen in afbeelding 4 mag worden gesteld dat de LD/UV-dosis slechts tien tot 15 procent hoger hoeft te zijn om hetzelfde resultaat te krijgen als met MD-UV. Of deze verhoudingen ook gelden in een UV-reactor (in plaats van in een collimated beaminstallatie) en voor andere stoffen, zal uit onderzoek moeten blijken.

Deze voordelen (effectief in radicaalvorming, hoge energie-efficiëntie en lange levensduur) maken dat lagedruk-UV-lampen effectief kunnen worden ingezet voor het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidatieproces. Vanwege het beperkte elektrische vermogen zijn wél beduidend meer lagedruk-UV-lampen nodig.

### LITERATUUR

- 1) Bolton J. (2001). Ultraviolet Applications Handbook, second edition.
- 2) Harmsen D. en G. Ijpelaar (2003). 'Collimated beam'-testen onmisbaar bij onderzoek UV-technologie. H<sub>2</sub>O nr. 25/26, pag. 10.
- 3) Ijpelaar G., A. van der Veer, G.-J. Medema en J. Kruihof (2005). By-product formation during ultraviolet disinfection of a pretreated surface water. J. Environmental Engineering and Science nr. 4, pag. S51-S56.
- 4) Ijpelaar G., D. Harmsen en A. van der Veer (2006). Zijn reactieproducten tijdens waterzuivering met UV-technologie beheersbaar? H<sub>2</sub>O nr. 14/15, pag. 40-41.
- 5) Kruihof J., R. van der Leer en W. Hijnen (1992). Practical experiences with UV disinfection in the Netherlands, J. Water Supply Res. Technol. Aqua nr. 41, pag. 88-94
- 6) Kruihof J. en P. Kamp (2000). AWWA Annual Conference Denver.
- 7) Magic-Knezev A., G. Ijpelaar en A. Knol (2005). Rapport DZH.
- 8) PWN (2004). UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, A treatment technology for the future. RevueArts bv Publishers.
- 9) Rosenfeldt E. en K. Linden (2004). WQTC Congres, San Antonio (VS).
- 10) Van der Pol A. en S. Krijnen (2005). Proceedings IJVA Congres, Whistler (Canada).
- 11) Van der Veer A. (2002). Workshop UV Kiwa Water Research.