

BTO 2014.022 | November 2014

## **BTO** rapport

Literatuurstudie naar  
mogelijkheden voor het  
toepassen van UV-C LED  
lampen in  
waterzuivering



# BTO

## Literatuurstudie naar mogelijkheden voor het toepassen van UV-C LED lampen in waterzuivering

BTO 2014.022 | Juli 2014

### Opdrachtnummer

400554-080

### Projectmanager

Erwin Beerendonk

### Opdrachtgever

BTO - Thematisch. Dit onderzoek is begeleid door de themagroep drinkwatertechnologie van de toekomst.

### Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen, Sander Nugteren (Evides)

### Auteur(s)

Roberta Hofman-Caris

### Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.  
Een jaar na publicatie is het openbaar.

**Jaar van publicatie**  
2014

**Meer informatie**  
Roberta Hofman-Caris  
T 030-6069674  
E [roberta.hofman-caris@kwrwater.nl](mailto:roberta.hofman-caris@kwrwater.nl)

**Keywords**  
UV, desinfectie, geavanceerde oxidatie, LED

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

**KWR** Watercycle  
Research  
Institute

BTO 2014.022 | November 2014 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

# BTO Managementsamenvatting

## UV-LED lampen: interessante ontwikkeling voor toekomst

**Auteur** dr.ir. C.H.M. Hofman-Caris

LED-lampen voor zichtbaar licht hebben een stormachtige ontwikkeling doorgemaakt en veroveren de markt. Door hun lange levensduur en lage energieverbruik zouden LED-lampen bij UV-toepassingen in drinkwaterzuivering erg interessant kunnen zijn, maar LED-lampen die UV-C straling uitzenden zijn nog niet commercieel verkrijgbaar. Om de potentie van LED-lampen voor de drinkwatersector te duiden, zijn de stand van zaken met betrekking tot de ontwikkeling van dergelijke lampen en de te verwachten toekomstige ontwikkelingen in kaart gebracht door middel van literatuuronderzoek en op grond van informatie van leveranciers. Er wordt op het ogenblik volop gewerkt aan de ontwikkeling van deze lampen, maar de huidige generatie heeft nog een veel te laag vermogen en te korte levensduur. De verwachting is wel dat binnen 5-10 jaar dergelijke lampen voor kleinschalige (point of use) toepassingen op de markt zullen komen. Of deze ontwikkeling dan zal doorzetten zodat ook UV-LEDs voor full scale desinfectie (of geavanceerde oxidatie) processen op de markt komen, is op dit moment nog niet te voorspellen. Het is echter zeker de moeite waard dit nauwlettend in de gaten te houden.



### Belang: zuinige UV-lampen voor desinfectie en geavanceerde oxidatie

Door hun lage energieverbruik en lange levensduur zijn LED-lampen in principe uitermate geschikt voor desinfectieprocessen en geavanceerde oxidatieprocessen op basis van UV-C. Bovendien bevatten ze geen kwik, in tegenstelling tot de gangbare middendruk en lage druk UV-lampen.

### Aanpak: inventarisatie huidige en te verwachten ontwikkelingen

Op basis van literatuuronderzoek, gesprekken met onderzoekers die UV-A LED lampen gebruiken en gesprekken met fabrikanten van LED-lampen en UV-reactoren is een overzicht gemaakt van de huidige

stand van zaken rond UV-LED en de te verwachten toekomstige ontwikkelingen.

### Resultaten: nu nog niet verkrijgbaar, mogelijk wel in de toekomst

UV-C LED lampen zijn nog niet commercieel verkrijgbaar. Voor praktijktoepassingen zijn het vermogen en de levensduur nog onvoldoende. Waarschijnlijk komen dergelijke lampen binnen 5-10 jaar beschikbaar voor point-of-use desinfectietoepassingen. Of de ontwikkeling daarna doorzet voor grootschalige toepassingen is op het ogenblik nog niet te voorspellen. Wel is duidelijk geworden dat LED-lampen een geheel ander reactorontwerp zullen vereisen. Dit biedt echter

ook nieuwe mogelijkheden, zoals grootschalige fotokatalytische processen. Het is aan te bevelen de ontwikkelingen nauwgezet in de gaten te houden, om er tijdig op in te kunnen spelen.

#### Implementatie: UV-LED lampen in toekomst mogelijk interessant alternatief

Als de ontwikkeling van UV-LED lampen verloopt als bij LEDs voor zichtbaar licht, zal UV-LED in de toekomst bijzonder interessant kunnen zijn voor desinfectie van drinkwater en geavanceerde

oxidatieprocessen. De ontwikkeling van UV-LED lampen voor grootschalige desinfectie/oxidatie toepassingen hangt echter in belangrijke mate af van de marktpotentie.

#### Rapport

Dit Thematisch onderzoek is beschreven in rapport Literatuurstudie naar mogelijkheden voor het toepassen van UV-C LED lampen in waterzuivering (BTO-2014.022).

#### Jaar van publicatie

2014

#### Meer informatie

Roberta Hofman-Caris  
T 030-6069674  
E [roberta.hofman-caris@kwrwater.nl](mailto:roberta.hofman-caris@kwrwater.nl)

#### Keywords

UV, desinfectie, geavanceerde oxidatie, LED

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)



BTO 2014.022 | November 2014 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

# Samenvatting

Leds voor zichtbaar licht hebben een stormachtige ontwikkeling doorgemaakt, waarbij hun vermogen en levensduur vele malen groter zijn geworden dan het geval is bij traditionele typen lampen. Indien dit ook voor UV leds geldt, zouden die over een tijdje bruikbaar worden voor grootschalige drinkwaterbehandeling en afvalwaterzuivering. In dit literatuuronderzoek is gekeken naar de mogelijkheden om UV leds toe te passen voor desinfectie en in geavanceerde oxidatieprocessen, naar de huidige stand van de techniek, en naar de verwachte ontwikkelingen op dit terrein. Hieruit blijkt dat UV leds in potentie erg geschikt zijn hiervoor, maar dat de huidige generatie lampjes een veel te laag vermogen heeft en een te korte levensverwachting om op korte termijn inzetbaar te zijn. Voor kleinschalige, point-of-use, desinfectietoepassingen zijn dergelijke leds waarschijnlijk binnen tien jaar beschikbaar, maar voor grootschalige toepassingen zal het zeker nog 20-30 jaar duren voordat bruikbare leds commercieel verkrijgbaar zijn. Toepassen van dergelijke leds vereist een aangepast reactorontwerp, zowel voor laboratoriumexperimenten ("collimated beam") als voor "doorstroomreactoren". Zo lang echter niet bekend is hoe hoog het vermogen van de UV-C leds zal zijn, is het weinig zinvol om met behulp van modellen als CFD hiervoor nieuwe reactormodellen te ontwikkelen.

# Inhoud

<b>Samenvatting</b>	<b>2</b>
<b>Inhoud</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>4</b>
<b>2 LED-lampen</b>	<b>5</b>
2.1 Principe van led-lampen	5
2.2 Voor- en nadelen van leds	6
2.3 Toekomstverwachting	6
<b>3 Toepassingen van UV-leds in waterzuivering</b>	<b>9</b>
3.1 Desinfectie	9
3.2 Omzetting van stoffen	9
3.3 Experimenten met UV-leds	10
<b>4 Toekomstvisie</b>	<b>15</b>
4.1 Leds voor desinfectie	15
4.2 Leds voor geavanceerd oxidatie	15
4.3 Kansen en bedreigingen	16
<b>5 Conclusies</b>	<b>17</b>
<b>6 Literatuur</b>	<b>18</b>

# 1 Inleiding

UV-straling wordt steeds meer toegepast in waterzuivering. UV-desinfectie is wijd verbreid, omdat bij relatief lage doses (25-70 mJ/cm<sup>2</sup>) al een goede inactivering van micro-organismen wordt bewerkstelligd. De laatste jaren wordt UV-straling echter ook steeds meer toegepast in combinatie met ozon of waterstofperoxide (zogenaamde "Geavanceerde oxidatie processen") om organische microverontreinigingen te verwijderen. Deels worden de microverontreinigingen hierbij rechtstreeks omgezet door middel van fotolyse. Daarnaast worden er onder invloed van UV ook hydroxylradicalen gevormd, die vervolgens reageren met een breed scala aan organische microverontreinigingen. Daardoor zijn geavanceerde oxidatieprocessen op basis van UV bijzonder effectief voor de omzetting van deze microverontreinigingen. Inmiddels worden dergelijke processen op grote schaal al toegepast voor zowel drinkwater- als afvalwaterzuivering.

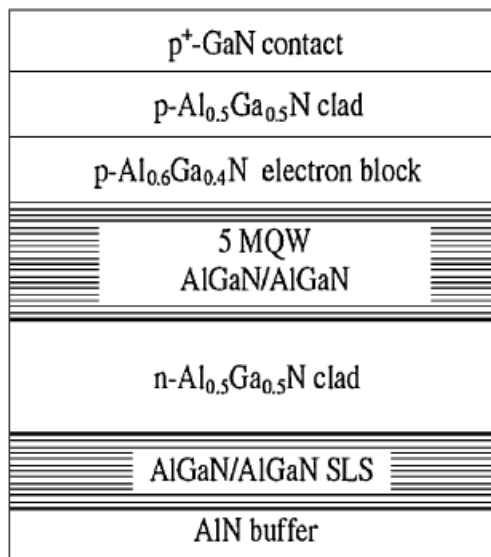
Het grootste nadeel van deze processen is het dat er meestal lage druk (LD) of middendruk (MD) UV-lampen bij worden gebruikt. Deze vragen relatief veel energie, en bovendien bevatten ze kwik, wat uit milieuoogpunt onwenselijk is. LED-lampen hebben deze nadelen niet, maar LED lampen die UV-C straling uitzenden zijn nog niet zo lang commercieel verkrijgbaar. Daarom is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de huidige stand van de techniek met betrekking tot UV-C LED-lampen, de verwachte ontwikkeling, en de mogelijkheden die deze lampen kunnen bieden bij toepassing in waterzuivering.



## 2 LED-lampen

### 2.1 Principe van led-lampen

Light emitting diodes (leds) zijn halfgeleiders gebaseerd op aluminium nitride (AlN), gallium aluminiumnitride (AlGaN) [Chevremont et al., 2012b], of indium galliumnitride (InGaN) [Natarajan et al., 2011; Vilhunen et al., 2009]. [Wang en Ku, 2006] noemen ook gallium arsenide (GaAs), gallium arsenide fosfide (GaAsP, en gallium fosfide (GaP). Het principe berust op een zogenaamde pn-overgang: de overgang van n-gedoteerd naar p-gedoteerd halfgeleidermateriaal. Meestal wordt een dergelijke overgang verkregen door in het basismateriaal gebieden van verschillende dotering te maken, zodanig dat in één deel de p-dotering overheerst en in een ander deel de n-dotering. Een n-type dotering wordt verkregen door elementen uit de stikstofgroep toe te voegen (N, P, As of Sb) aan silicium, die vijf elektronen in hun buitenste schil hebben (één meer dan Si). Hierdoor ontstaan vrije elektronen in het kristalrooster. Elementen uit de boorgroep (B, Al, Ga) hebben slechts drie elektronen in hun buitenste schil. Wanneer deze elementen aan silicium worden toegevoegd, ontstaan er plaatselijk tekorten aan elektronen in het kristalrooster ("gaten"). Als er in een bepaalde richting een elektrische stroom door het materiaal loopt, bewegen zowel de elektronen als de gaten naar het actieve gebied. Wanneer een electron en een gat gecombineerd worden, wordt er straling uitgezonden. Dit gebeurt in een zeer nauw golflengtegebiedje, waarvan de piek afhankelijk is van de samenstelling van het materiaal. Indium gallium nitride leds zenden zichtbaar licht uit, en AlGaN en AlN ultraviolette straling [Bowker et al., 2011]. Door de verhoudingen van deze elementen te variëren, kan de golflengte worden ingesteld. Een voorbeeld van een led, die straling met een golflengte van 280 nm uitzendt, is weergegeven in Figuur 2-1.



Figuur 2-1: laagstructuur van een 280 nm led [Adivarahan, 2009]

Een dergelijke led kan niet te groot worden gemaakt, om oververhitting te voorkomen. Hierin speelt ook de samenstelling van het materiaal een belangrijke rol. Wanneer de temperatuur in de led te hoog oploopt, nemen zowel de elektrische efficiëntie als de verwachte

levensduur van de lampjes af [Ibrahim et al., 2014]. De meeste straling wordt uitgezonden in een richting loodrecht op het oppervlak. Bij sommige leds is in de behuizing een lensje aangebracht, dat ervoor zorgt dat het licht over een grotere hoek wordt uitgezonden, bij andere bevindt zich een spiegelend oppervlak om de led, waardoor de straling een bepaalde richting uit wordt gestuurd [Wang, 2006].

## 2.2 Voor- en nadelen van leds

Led lampjes worden meer en meer toegepast, omdat ze verschillende voordelen hebben ten opzichte van conventionele (UV-)lampen. Over het algemeen vertonen led lampjes de volgende voordelen [Autin et al, 2013; Chatterly en Linden, 2010; Chevremont 2012a en b; Ibrahim, 2014; Oguma et al., 2013; Vilhunen et al., 2009; Wang en Ku, 2006; Würtele et al., 2011]:

- Bij LED lampjes voor zichtbaar licht wordt een hoge efficiëntie bereikt waarmee elektriciteit in licht wordt omgezet (>75%), dus is minder energie nodig
- Ze werken op lage spanning
- Ze geven nauwelijks warmte-productie
- Het zijn compacte (ca. 1 mm<sup>2</sup>) en robuuste lampjes (ze bevatten nauwelijks glas en geen gloeidraden, waardoor ze minder snel stuk gaan dan conventionele lampen)
- Ze zijn niet giftig (geen kwik)
- Er is geen sprake van een opwarm tijd, ze kunnen zonder problemen (met hoge frequentie) aan en uit geschakeld worden
- LED lampjes voor zichtbaar licht hebben een lange levensduur (>100,000)
- Doordat in principe de golflengte specifiek in te stellen is, kunnen ze efficiënt worden ingezet om bepaalde micro-organismen te inactiveren.

Begin deze eeuw werden de eerste leds ontwikkeld die UV-straling konden uitzenden. Vanaf 2007 is de ontwikkeling van deze lampjes redelijk snel gegaan, maar toch zijn er op het ogenblik nog verschillende nadelen aan UV-leds verbonden:

- UV LED lampjes hebben nu nog een lage efficiëntie waarmee elektriciteit in licht wordt omgezet (externe quantum efficiëntie 1-2%), dus zijn er heel veel lampjes nodig
- UV LED lampjes hebben op het ogenblik een korte levensduur (1000-1500 uur tot 50% emissie). [Würtele et al., 2011] rapporteren voor 270 nm leds een afname van 40% in de eerste 100 uur, waarna de emissie stabiliseerde, maar volgens [Ibrahim et al., 2014] hebben Japanse onderzoekers 75% veroudering in de eerste 300 uur gemeten.
- Elk lampje vereist aparte bedrading
- Lastig onderhoud: door grote hoeveelheid benodigde lampjes is controle op werking (het kan niet met de gangbare sensoren) en vervanging van kapotte lampjes, lastig uit te voeren
- Hoge aanschafkosten

## 2.3 Toekomstverwachting

De ontwikkeling van leds die zichtbaar licht uitzenden is erg snel verlopen, en kan worden beschreven met de "wet van Haitz" [Autin et al., 2013]. Volgens deze wet zou de emissie van de leds elke tien jaar met een factor twintig toenemen, terwijl de kosten met een factor tien afnemen. UV-leds zijn begin deze eeuw uitgevonden. In 2002 werd de eerste led 285 nm led met een output vermogen van enkele tienden  $\mu$ W gefabriceerd. Daarna is de ontwikkeling vrij snel gegaan, en vanaf 2007 zijn er data beschikbaar over deze lampjes. Dat is nog redelijk kort om te kunnen aantonen dat inderdaad voor op UV-leds de wet van Haitz geldt. Een

ander model, waarmee de ontwikkeling van UVC-leds kan worden ingeschat, is het groeimodel van Moore [Ibrahim, 2014]. Hierbij zou het output vermogen elke 12-18 maanden verdubbelen. Een overzichtje is gegeven in Tabel 2-1. De waarden voor 2015 en 2020 betreffen schattingen.

Tabel 2-1: (verwachte) ontwikkeling van UV-led lampjes

Jaar	Efficiëntie (%)	Input vermogen (mW)	Verouderings-Factor (%)	UVC Output vermogen (mW)	Levensduur (uur)	Prijs (£)
2007	1	30	60	0.18	200	210 <sup>*)</sup>
2010	2	30	60	0.36	1500	12 <sup>**)</sup> 17 <sup>***)</sup>
2012	8	125	70	7	10000	3.2 <sup>**)</sup> 4.5 <sup>***)</sup>
2015	16	500	80	64	30000	3.2 <sup>**)</sup> 4.5 <sup>***)</sup>
2020	75	1000	90	675	100000	0.05 <sup>**)</sup> 0.07 <sup>***)</sup>

\*) In 2007 waren UV-leds nog niet commercieel verkrijgbaar

\*\*) Volgens [Autin et al., 2013]

\*\*\*) Volgens [Ibrahim et al., 2014]

De levensduur wordt door verschillende auteurs vaak anders gedefinieerd, en er lijken ook grote verschillen te zijn tussen lampjes van verschillende fabrikanten. Het optische vermogen neemt op het ogenblik ongeveer 50% af in 500 tot 1000 uur [Chatterly en Linden, 2010; Ibrahim et al. 2014], maar [Adivarahan et al., 2009] beschrijven een 280 nm led met een output vermogen van 42 mW en een levensduur van 1500 uur (maar dan wel op een oppervlak van 880  $\mu\text{m}^2$ ). Wel blijkt de grootste afname in de eerste 2000 uur plaats te vinden. Een voordeel van leds is dat hun levensduur niet lijkt af te nemen door regelmatig aan- en uitschakelen van de lampjes.

De ontwikkeling hangt echter ook sterk af van de golflengte. Leds met lagere golflengten zijn in verhouding minder ver in hun ontwikkeling. In 2012 werden 265 nm leds ontwikkeld met een output vermogen  $\geq 25$  mW, en waren er 280 nm leds met een output van ongeveer 80 mW [Taghipour, 2013].

Op het ogenblik zou een desinfectie-installatie op basis van leds ongeveer 150 keer zo groot zijn als een standaard LD-systeem. [Ibrahim et al., 2014] schatten in dat in 2016 de output van UV-leds overeen kan komen met een HO-LD UV-systeem (high output LD). De auteurs verwachten dat de kosten van een UV LED systeem voor desinfectie aan het eind van 2017 ongeveer gelijk zullen zijn aan die van een HO-LD UV-systeem, en dat die kosten in 2020 tot ongeveer 35% van de kosten voor het HO-LD systeem zullen zijn afgenomen. Waar in 2010 nog 38.900 leds nodig waren voor dit systeem, zouden dit er in 2015 nog maar 219 (elders in het artikel gaan ze uit van 1000 in 2017) zijn, en in 2020 slechts 21. Uiteraard kan dit alleen worden bereikt als ook het reactor-ontwerp aan de nieuwe lampjes wordt aangepast

[Ibrahin et al., 2014; Taghipour, 2013]. Die aanpassing heeft overigens niet alleen te maken met een efficiënte desinfectie, maar ook met een zodanige uitvoering dat onderhoud en controle, wat bij de grotere aantallen lampjes ingewikkelder is, praktisch uitvoerbaar zijn. [Autin et al., 2013] gaan ervan uit dat rond 2020 UVC-led vergelijkbaar wordt met LD systemen voor desinfectie. [Ibrahim et al., 2014] verwachten dat kleinschalige UV-desinfectie systemen met leds over ongeveer vijf jaar beschikbaar zullen zijn (voor point-of-use toepassingen). Ook [Würtele et al., 2011] gaan ervan uit dat het technisch mogelijk is om UVC-leds zodanig te verbeteren dat praktische toepassingen voor desinfectie in beeld komen.

[Taghipour, 2013] gaat ervan uit dat de jaarlijkse markt voor UV-leds een factor vijf zal toenemen de komende jaren, en dat in 2017 UV leds 35% van de totale markt voor UV-lampen zullen beslaan. Veel research is hier echter nog niet aan gedaan, omdat de huidige generatie UV-leds vooral in het UVA gebied (320-400 nm) uitzendt.

De huidige UVA-LEDs van Nichia met een bereik van 365 tot 385 nm zijn op het gebied van energie efficiëntie, levensduur en aanschafprijs van vergelijkbaar niveau als lage druk kwik lampen terwijl een UV-LED chip een veel hogere intensiteit heeft vergeleken met een lage druk kwiklamp. Voor de 2.3 W radiant power UVA-LED, 0.425 cm bij 0.425 cm, vergeleken met een 45 W radiant power UV lamp van Philips, 3.8 cm in diameter en 160 cm lang, is de energie efficiëntie een factor 500 hoger (informatie van Johannes Kuipers, Wetsus).

## 3 Toepassingen van UV-leds in waterzuivering

### 3.1 Desinfectie

Het grote voordeel van UV-leds bij desinfectie-toepassingen is dat de lampjes een bepaalde, in te stellen, golflengte kunnen uitzenden. Dit betekent dat het type led kan worden aangepast, afhankelijk van het type micro-organisme dat aanwezig is. DNA is gevoelig voor golflengten rond 260 nm (daar treedt dimerisatie van pyrimidine op), maar dat kan per micro-organisme verschillen [Würtele et al., 2011; Bowker et al., 2011]. Een probleem dat zich met de huidige generatie UV leds voordoet is dat, door hun lage vermogen, de bestralingstijd relatief lang is. Fysisch gezien maakt het voor de UV-dosis niet uit of een bepaalde dosis wordt behaald in korte tijd bij hoog vermogen of in langere tijd bij lager vermogen, maar voor micro-organismen maakt dit wel verschil. Dat wordt veroorzaakt doordat micro-organismen met behulp van het enzym fotolyase het DNA kunnen repareren [Chevremont et al., 2012a]. Daardoor zijn hogere vermogens effectiever voor desinfectie dan lagere vermogens. De huidige generatie leds vraagt om een bestralingstijd in de orde van 3 á 4 minuten, in plaats van enkele seconden [Würtele et al., 2011]. Dat deze leds hierdoor minder geschikt zijn voor desinfectie dan op kwik gebaseerde UV-lampen bleek ook uit het onderzoek van [Bowker et al., 2011]: 255 en 275 nm leds waren minder effectief voor de desinfectie van E.coli en MS-2 dan LD lampen. Door de ruime keuze aan UV-leds en het feit dat er toch relatief veel lampjes nodig zijn, is het echter ook mogelijk om een combinatie van specifieke golflengten toe te passen. Dit kan om verschillende typen micro-organismen te inactiveren [Chatterly en Linden, 2010], maar ook om de desinfectie op zich effectiever te maken. Zo is bekend dat UV-A straling de membranen van bacteriën beschadigt, en ook tRNA, waardoor de synthese van eiwitten vertraagd wordt. In tegenstelling tot DNA-schade kan de schade aan membranen door een organisme niet gerepareerd worden. Combinaties van 280/365 of 280/405 nm [Chevremont et al., 2012a en b] of van 265/280, 265/310 en 265/280/310 [Oguma et al., 2013] bleken erg effectief. Dit is juist een voordeel van het gebruik van leds.

Leds zijn waarschijnlijk bijzonder geschikt voor decentrale, kleinschalige desinfectie, bijvoorbeeld aan de kraan [Chatterly en Linden, 2010]. Door hun te verwachten lage energieverbruik en lange levensduur (analoog aan zichtbaar licht leds) zouden zij een betrouwbare manier van desinfectie kunnen geven bijvoorbeeld in gebieden waar een centrale desinfectie niet aanwezig of niet rendabel is (landelijke gebieden).

### 3.2 Omzetting van stoffen

UV straling wordt de laatste jaren naast voor desinfectie ook steeds meer ingezet voor de omzetting van organische stoffen in water. Dit kan rechtstreeks, door middel van fotolyse, maar ook in geavanceerde oxidatieprocessen. Hierbij worden, onder invloed van UV-straling, hydroxylradicalen gevormd die zeer effectief en aselectief een breed scala aan organische verbindingen kunnen oxideren. Doordat de huidige generatie UV leds nog maar een heel beperkt vermogen heeft, zijn er in de literatuur nog niet veel voorbeelden gegeven van deze toepassing van leds. [Chevremont et al., 2012a] beschrijven de oxidatie van creatinine en fenol, als modelstoffen voor natuurlijk organisch materiaal in water, onder invloed van UVA- en UVC-straling. Fenol, met een absorptiemaximum bij 270 nm, en creatinine (met een maximum bij 220 nm) bleken niet volledig te worden omgezet door middel van fotolyse met een combinatie van 280 en 365 nm leds. De auteurs geven wel aan dat onder invloed van de

leds andere stoffen fotolyse ondergaan, wat leidt tot reacties van deze producten met de doelstoffen, en op die manier dus tot een indirecte omzetting. Zij wijzen hierbij op de omzetting van nitraat in nitriet, waarbij diverse radicalen worden gevormd. In dit geval lijkt dat echter niet erg waarschijnlijk te zijn geweest, aangezien de fotolyse van nitraat bij lage golflengten (ca. 200 nm) plaatsvindt. In een ander artikel [Chevremont et al., 2012c] wijzen de auteurs er wel op, dat door foto-oxidatie in afvalwater bijproducten kunnen ontstaan, die giftig zijn voor micro-organismen, en daardoor invloed kunnen hebben op biologische omzettingsprocessen in afvalwaterzuivering. Dit geldt echter voor alle geavanceerde oxidatieprocessen, ongeacht of daarbij leds of andere lampen worden gebruikt.

Een mogelijk interessante toepassing van UV-leds is in combinatie met bijvoorbeeld  $\text{TiO}_2$  [Hou en Ku, 2013; Jamali et al., 2013]. Het is bekend dat veel typen  $\text{TiO}_2$  juist radicalen genereren bij iets hogere golflengten (bv. 365 nm). Hoewel er al lang onderzoek wordt gedaan aan UV/ $\text{TiO}_2$  systemen, worden deze in de praktijk nog niet echt toegepast. Dit hangt samen met het feit dat er relatief veel oppervlak nodig is, en dat de straling dat oppervlak ook moet kunnen bereiken. Het oppervlak kan worden vergroot door gebruik te maken van gedispergeerde nanodeeltjes. Dit heeft echter het nadeel dat die deeltjes (zeker bij drinkwaterbereiding) ook weer verwijderd moeten kunnen worden, en bovendien dat de deeltjes de straling van de lampen tegenhouden. Een andere optie is het coaten van reactoroppervlakken, maar dan is het moeilijk om voldoende totaal oppervlak te creëren, en om voldoende straling op dat oppervlak te krijgen. Led lampjes maken een heel ander type reactorontwerp nodig, waarbij de interactie tussen de lampjes en het oppervlak mogelijk veel beter kan worden. Een interessant voorbeeld van een totaal ander reactorconcept wordt gegeven in het onderzoek van [Kuipers et al., 2012]. Deze auteurs hebben gebruik gemaakt van in het water gedispergeerde leds, die via een veld buiten de reactor van energie worden voorzien. Op deze manier zou mogelijk een goede interactie tussen met  $\text{TiO}_2$  gecoat oppervlak en leds kunnen worden verkregen. De hier gebruikte leds hadden echter een te hoge golflengte om ook effectief voor desinfectie te kunnen worden ingezet. Voor al deze toepassingen is het uiteraard wel nodig dat de leds wat betreft vermogen en levensduur verbeterd worden.

### 3.3 Experimenten met UV-leds

Doordat UV leds een heel laag vermogen hebben en ook slechts in één richting straling uitzenden (dus niet als een puntbron beschouwd kunnen worden), zijn er veel leds nodig in vergelijking met bijvoorbeeld MD of LD lampen. Dit vereist een heel ander reactor-ontwerp dan tot dusver gebruikelijk is. In de literatuur worden enkele voorbeelden van collimated beam-reactoren en doorstroomreactoren met leds gegeven.

[Bowker et al., 2011] gebruikten Comsol Multiphysics om een collimated beam opstelling te ontwerpen. Ontwerpparameters hierbij waren het aantal UV-leds, de onderlinge afstand tussen de lampjes, de lengte van de collimatorbuis, en de afstand van de monsters tot de lichtbron. Traditionele UV lampen zenden straling uit in alle richtingen. Voor de straling ("irradiance")  $E$  per oppervlakte-eenheid geldt dan:

$$E = \frac{P}{4\pi r^2}$$

In deze formule is  $P$  het uitgestraalde vermogen, en  $r$  de afstand tot de lichtbron.

De in de studie van Bowker c.s. gebruikte leds zonden echter straling uit onder een hoek van  $60^\circ$ , waardoor het vermogen van de lamp slechts over een deel van het boloppervlak rondom de lamp wordt verdeeld. Hierdoor geldt voor de straling van een led:

$$I = \frac{P}{2\pi r^2(1 - \cos \alpha)}$$

Bij de hier beschreven leds geldt  $\alpha = 60^\circ$ . De totale straling is gelijk aan de som van de straling van alle individuele leds, als functie van de afstand  $r$  tot elke led. Dit betekent dat het vrij lastig is om een homogene bestraling van het monster te bewerkstelligen. [Wu et al., 2013] hebben ook gebruik gemaakt van een wiskundig model om een collimated beam opstelling voor leds te ontwerpen. In de meeste literatuur werd echter op basis van experimenteel onderzoek een opstelling ontworpen.

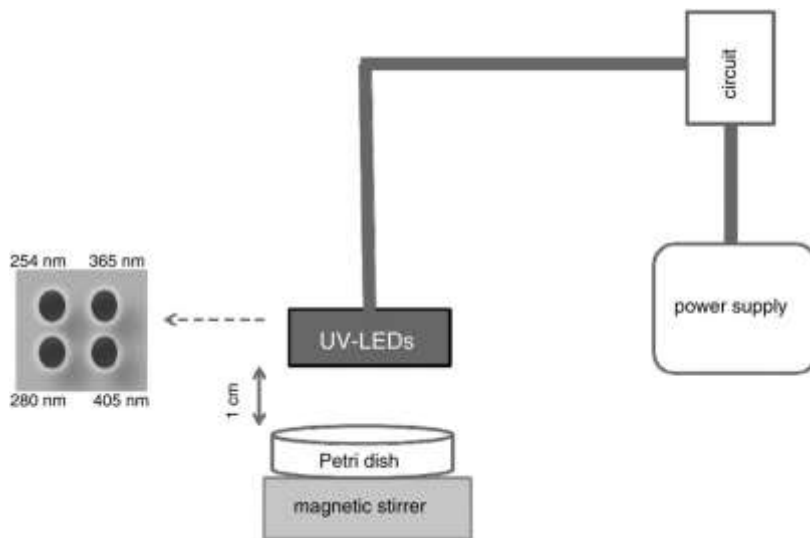
[Autin et al., 2013] gebruikten leds met een golflengte van 255, 310 en 365 nm in combinatie met  $\text{TiO}_2$ , en bepaalden de omzetting van methyleenblauw. Ze pasten 21 leds toe, en bepaalden de kleurverwijdering en de grootte van het oppervlak waarop de kleur verwijderd werd als functie van de afstand tot de lampjes. Ze vonden dat het vergroten van de afstand tussen vloeistofoppervlak en leds van 3 naar 6 mm de kleurverwijdering van 54% tot 52% deed afnemen, terwijl het oppervlak toenam van 11,6 tot 17,0 mm. Bij grotere afstanden nam de kleurverwijdering sterk af (bij 8 mm nog slechts 34%, terwijl bij 10 mm, zelfs na 120 min. bestralen, geen ontkleuring meer kon worden waargenomen). Op grond van deze resultaten besloten ze bij vervollexperimenten de afstand tussen de leds en het wateroppervlak op 7 mm constant te houden.

[Chatterly en Linden, 2010] pasten twee verschillende systemen toe: een batch systeem en een doorstroomreactor. De batchreactor was uitgevoerd met drie leds, bij de doorstroomreactor werden tien leds gebruikt. Deze bevonden zich op een hoogte van 1 mm boven het wateroppervlak, terwijl de waterlaag zelf 7 mm hoog was. Bij [Chevremont et al., 2012a] bedroeg de afstand tussen de leds en het wateroppervlak 1 cm, en bevonden de watermonsters (10 mL) zich in een petrischaaltje met een diameter van 55 mm. Bestraling vond plaats bij  $25^\circ\text{C}$  gedurende 60 s. De op deze manier verkregen omstandigheden zijn weergegeven in Tabel 3-1.

Tabel 3-1: UV doses bij verschillende leds (bestraling gedurende 60s) [Chevremont et al., 2012a]

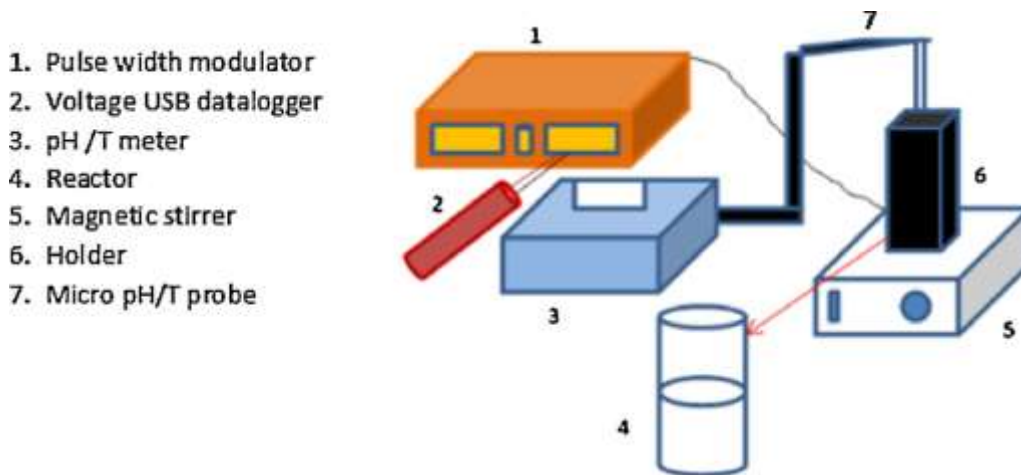
led	UV dosis (mJ/cm <sup>2</sup> )
254 nm	0.73
280 nm	1.37
365 nm	4.22
405 nm	25.58

Hieruit blijkt dat de UV-dosis in het gebied waar normaal desinfectie optreedt bijzonder laag was. Een schema van de door [Chevremont et al., 2012b] gebruikte opstelling is weergegeven in Figuur 3-1. Met deze opstelling konden combinaties van verschillende golflengten worden gebruikt, waarbij wel moet worden opgemerkt dat de grote verschillen in UV-dosis van de verschillende lampjes de resultaten sterk kunnen beïnvloeden.



Figuur 3-1: Opstelling voor batch experimenten met verschillende combinaties van leds [Chevrement et al., 2012b].

Bij de batchreactor van [Jamali et al., 2013] bedroeg de afstand van de lampjes (375 nm) tot het wateroppervlak 12,3 mm, terwijl watervolumes van 2, 4, 6, 7, 9 en 12 ml werden toegepast (10, 12,3, 25, 28, 32,8 en 50 mm hoge reactievaatjes) met gesuspendeerde  $\text{TiO}_2$ -deeltjes en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figuur 3-2). Normaal zou de fotolyse van  $\text{H}_2\text{O}_2$  bij deze golflengte niet erg effectief zijn, maar het is mogelijk dat in combinatie met de bestraling van  $\text{TiO}_2$  wel een reactie optrad.

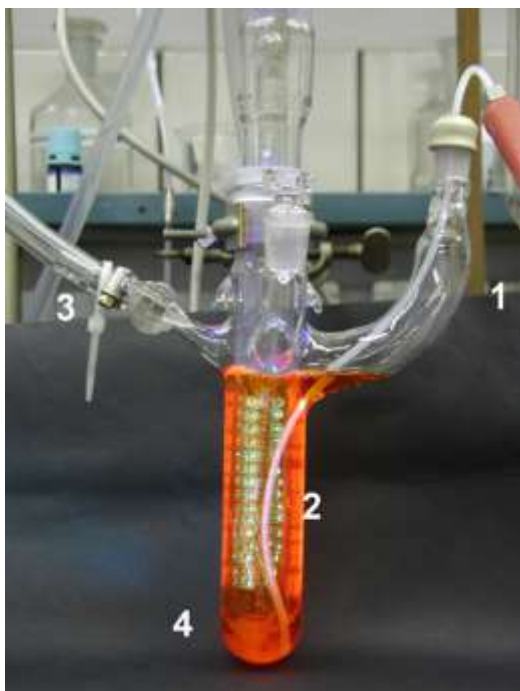


Figuur 3-2: Batch-opstelling voor leds [Jamali et al., 2013]

Ook [Vilhunen et al., 2009] gebruikten een batchreactor waarbij de leds zich op 1 cm boven het wateroppervlak (totaal volume 25 ml) bevonden.

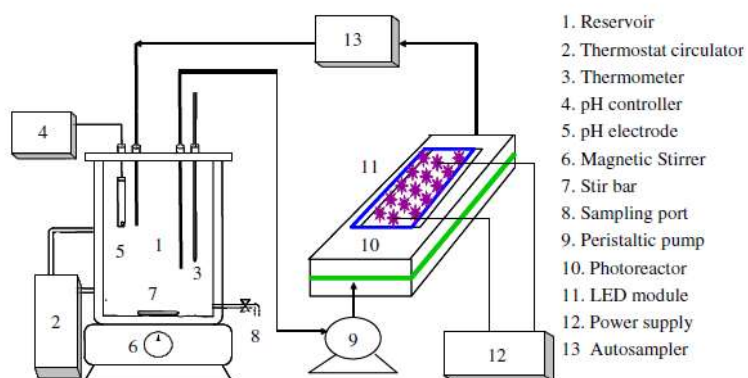
[Meyer et al., 2007] gebruikten microreactoren met laminaire stroming, waarbij de lichtbron in het midden van de reactor geplaatst was (zie Figuur 3-3)





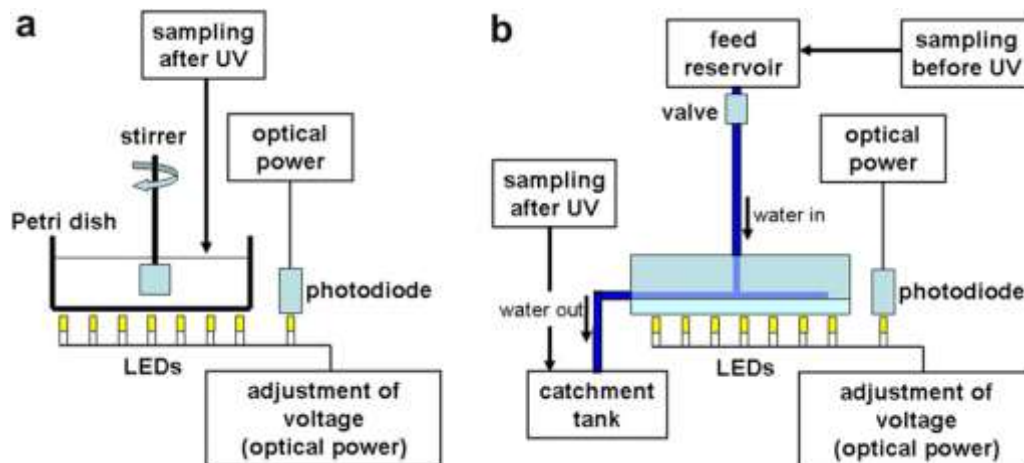
Figuur 3-3: opstelling microreactor met leds [Meyer et al., 2007].

De experimentele opzet die [Wang en Ku, 2006] gebruikten is weergegeven in Figuur 3-4. In de roestvrijstalen reactor bevonden zich twee kwartsplaten, waarvan er eentje gecoat was met  $\text{TiO}_2$ . De hoogte van het vloeistofkanaal, met een inhoud van 18,45 mL, was 2 mm. Boven de vloeistof bevonden zich 4x20 leds.



Figuur 3-4: Batch reactor met  $\text{TiO}_2$  gecoate kwartsplaat [Wang en Ku, 2006].

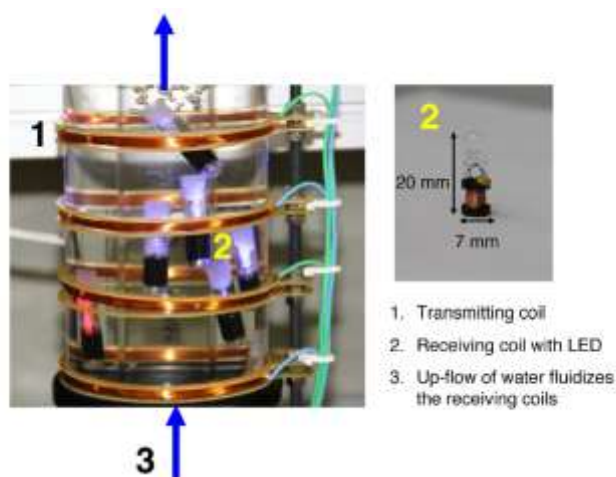
Een andere experimentele opzet werd toegepast door [Würtele et al., 2011], die zowel bij een batchreactor als bij een doorstroomreactor de lampjes onder de vloeistof plaatsen. Een schematische weergave van beide reactoren is te zien in Figuur 3-5.



Figuur 3-5: schematische weergaven van de batchreactor (a) en de doorstroomreactor (b) gebruikt door [Würtele et al., 2011].

Bij de eerste testmodule werden 33 leds ingezet, waarvan er slechts 28,5 bleken te overlappen met het oppervlak van het petrischaaltje. Voor de daaropvolgende experimenten werden 35 leds (282 nm) in drie concentrische circels (respectievelijk 1,8cm, 3,5cm en 5,2 cm) geplaatst. Het petrischaaltje (diameter 6 cm) was gemaakt van 2 mm dik Suprasil kwarts, dat 90% van de UV-C straling doorlaat. De doorstroomreactor had een debiet van 7 tot 11 mL/min (laminaire stroming). Deze reactor was gemaakt van aluminium (om de straling te kunnen reflecteren), en bevatte kanaaltjes met diepte van 5 mm en een breedte van 6 mm, die werden afgedekt met een kwarts (Suprasil) glas met een dikte van 2 mm.

Een totaal ander reactorconcept is beschreven door [Kuipers et al., 2012]. Hierbij werden, zoals al vermeld in paragraaf 3.2, de leds in een fluid bed configuratie toegepast, waarbij het vermogen draadloos via inductie werd overgebracht. Dit principe is weergegeven in Figuur 3-6. De hier gebruikte leds zonden straling uit met een golflengte van 375 nm (UV-C leds zijn op het ogenblik nog te inefficiënt voor een dergelijke toepassing). Verder werd  $\text{TiO}_2$  in het water gedispergeerd, om radicalen te vormen.



Figuur 3-6: opstelling met draadloos aangedreven leds, gedispergeerd in de vloeistof [Kuipers et al., 2012].

## 4 Toekomstvisie

### 4.1 Leds voor desinfectie

De recente geschiedenis heeft getoond dat de ontwikkeling van leds, die zichtbaar licht uitzenden, erg snel is gegaan. Deze ontwikkeling wordt wel beschreven met de wet van Haitz, die aangeeft dat elke tien jaar het vermogen met een factor twintig toeneemt, terwijl de kosten met een factor tien dalen. Indien een dergelijke ontwikkeling ook geldt voor UV-C leds, zouden voor desinfectie bruikbare leds rond 2020 op de markt moeten zijn. Hierbij moet wel worden aangetekend, dat men in de literatuur vooral gekeken heeft naar kleinschalige toepassingen, waarbij water aan de kraan wordt gedesinfecteerd. Omdat het hier om kleine volumes gaat, zijn geen erg grote doses vereist, en kan worden volstaan met relatief kleine systemen. Bovendien kan door het kiezen van een bepaalde golflengte of door bepaalde golflengtes te combineren een heel effectieve desinfectie worden verkregen. Dit zou mogelijk een geschikte oplossing zijn om problemen met legionella te voorkomen.

Bij full scale desinfectieprocessen (bij drinkwaterbereiding of afvalwaterzuivering) zijn dan echter nog steeds erg veel lampjes nodig, die elk op zich een vrij laag vermogen hebben. Dit vereist een totaal ander reactorontwerp dan op het ogenblik wordt toegepast. Bovendien moet er hierbij rekening worden gehouden met het feit dat elk lampje apart moet worden aangesloten, en dat het praktisch mogelijk moet zijn om defecte lampjes eenvoudig te vervangen. Daarnaast moeten sensoren worden ontwikkeld, waarmee de UV-dosis van al deze lampjes op een goede manier kan worden gemeten, zodat kan worden gegarandeerd dat een bepaalde dosis gehaald wordt, en eenvoudig kan worden vastgesteld of ergens een defect optreedt.

### 4.2 Leds voor geavanceerd oxidatie

Voor geavanceerde oxidatie lijkt de toepassing van leds nog vrij ver weg. Waar binnen tien jaar een toepassing voor kleinschalige desinfectie mogelijk lijkt te worden, zal dit voor geavanceerde oxidatie naar schatting pas over 20 tot 30 jaar mogelijk zijn. Dat heeft te maken met het feit dat voor een dergelijk proces een UV-dosis nodig is, die ruim 10 keer zo hoog is als voor desinfectie (ca. 500 mJ/cm<sup>2</sup>). Dit stelt nog veel hogere eisen aan het reactorontwerp dan een full scale desinfectieproces. Het ontwerp van [Kuipers et al., 2012] zou hier mogelijk een oplossing voor bieden, maar dan moet de energieoverdracht naar de lampjes sterk verbeterd kunnen worden. Aangezien de ontwikkeling van UV-C leds begonnen is bij relatief hoge golflengtes en men langzaam leds met steeds lagere golflengtes ontwikkelt, zal het ook langer duren voordat leds die geschikt zijn voor de hydrolyse van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water praktisch toepasbaar zijn.

Voor zogenaamde point-of-use toepassingen is geavanceerde oxidatie waarschijnlijk minder geschikt, omdat er een extra component nodig is. Hierbij valt te denken aan het toevoegen van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of ozon, of het gebruik maken van een met TiO<sub>2</sub> gecoat oppervlak (waarbij fouling kan optreden). Bovendien is uit eerder onderzoek van KWR gebleken dat er bij UV-processen met hoge doses mogelijk bijproducten gevormd kunnen worden, die door middel van filtratie (bijvoorbeeld over actieve kool) kunnen worden verwijderd. Overigens zou de vorming van dergelijke bijproducten mogelijk voorkomen kunnen worden door juist wel of juist niet gebruik te maken van specifieke golflengten. Hiervoor is echter nader onderzoek nodig.

### 4.3 Kansen en bedreigingen

Leds voor zichtbaar licht blijken een stormachtige ontwikkeling door te hebben gemaakt, waarbij hun vermogen en levensduur vele malen groter zijn geworden dan het geval is bij traditionele typen lampen. In de literatuur gaat men ervan uit dat dit ook voor UV-C leds zal gaan gelden. Op grond hiervan wordt verwacht dat UV-C leds voor kleinschalige desinfectietoepassingen rond 2020 op de markt zullen zijn. Vooral vanwege hun lage energieverbruik en lange levensduur is dit een ontwikkeling die waarschijnlijk wel door zal zetten. Een belangrijk bijkomend voordeel van leds is dat ze een specifieke golflengte uitzenden, waardoor de optimale golflengte voor een bepaalde toepassing kan worden ingezet.

Dit wil echter nog niet zeggen dat dergelijke leds ook binnen een redelijke termijn voor grootschalige toepassingen geschikt zullen zijn. Zelfs als de ontwikkeling van UV-C leds doorzet zoals het geval was voor andere typen leds, zullen full scale desinfectietoepassingen nog 20-30 jaar op zich laten wachten. Voor hanteerbare geavanceerde oxidatieprocessen zal dat nog iets langer duren, omdat daarvoor een nog hogere output vereist is. Het is echter de vraag of de ontwikkeling van UV-C leds zover geëxtrapoleerd kan worden. De huidige verwachting is gebaseerd op de ontwikkeling over een periode van slechts ongeveer 5-6 jaar. Hoe snel die ontwikkeling zal doorzetten hangt in sterke mate af van de marktpotentie. Een vergelijkbare situatie doet zich voor met de ontwikkeling van bijvoorbeeld dielectric barrier discharge (DBD) lampen, die geen kwik bevatten, en ook effectief zijn in geavanceerd oxidatieprocessen en desinfectie. Voor point-of-use toepassingen zijn deze lampen commercieel verkrijgbaar, maar omdat de marktpotentie voor full scale waterbehandelingsinstallaties te klein was, is de verdere ontwikkeling van dit type lampen voorlopig gestopt.

## 5 Conclusies

De huidige generatie UV-C leds heeft nog een veel te laag vermogen en een te korte levensverwachting om praktisch toepasbaar te zijn voor waterzuivering (zowel drinkwater als afvalwater).

De ontwikkeling van leds verloopt heel snel. Waarschijnlijk zal dit ook voor UV-C leds gelden, waardoor dergelijke leds voor kleinschalige desinfectietoepassingen binnen tien jaar beschikbaar zullen zijn.

Het is op dit moment niet te voorspellen, of de ontwikkeling van UV-C leds zover zal doorzetten, dat ook grootschalige waterbehandeling (desinfectie en/of omzetting van organische microverontreinigingen via geavanceerde oxidatie) hiermee praktisch mogelijk zal worden.

Om leds effectief te kunnen inzetten in waterbehandeling zullen alternatieve reactorontwerpen nodig zijn. Deze zijn met behulp van bijvoorbeeld CFD-modellering te ontwikkelen. Op het ogenblik is dat echter nog niet zinvol, omdat niet te voorspellen is hoe hoog hun vermogen zal zijn, en het reactorontwerp sterk afhankelijk zal zijn daarvan. Dit is namelijk direct van invloed op de aantallen lampjes die nodig zijn, en de doordringdiepte in het water.

Het is zeker van belang om de ontwikkelingen met betrekking tot UV-C leds nauwgezet te volgen, maar op het ogenblik heeft het nog weinig zin om praktisch onderzoek te doen naar de toepasbaarheid voor drinkwaterzuivering of afvalwaterbehandeling.

## 6 Literatuur

- Adivarahan, W., Heidari, A., Zhang, B., Fareed, Q., Hwang, S., Islam, M., Khan, A. (2009). Deep ultraviolet light emitting diode lamp with an AlGaN emitting multiple quantum well active region. *Appl.Phys.Express*, 2 (10), 102101-1 – 102101-2
- Autin, O., Romelot, C., Rust, I., Hart, J., Jarvis, P. MacAdam, J., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2013; Evaluation of a UV-light emitting diodes unit for the removal of micropollutants in water for low energy advanced oxidation processes; *Chemosphere*, 92, 745-751
- Bowker, C., Sain, A., Shatalov, M., Ducoste, J. (2011). Microbial UV fluence-response assessment using a novel UV-LED collimated beam system. *Wat.Res.*, 45, 2011-2019
- Christie Chatterley and Karl Linden (2010); Demonstration and evaluation of germicidal UV-LEDs for point-of-use water disinfection; *Journal of water and health*, 8 (3), 479-486
- Chevremont, A.-C., Farnet, A.-M., Coulomb, B., Boudenne, J.-L. (2012). Effect of coupled UV-A and UV-C LEDs on both microbiological and chemical pollution of urban wastewaters. *Sci.Tot.Environm.*, 426, 304-310
- Chevremont, A.-C., Farnet, A.-M., Sergent, M., Coulomb, B., Boudenne, J.-L. (2012). Multivariate optimization fo fecal bioindicator inactivation by coupling of UV-A nd UV-C LEDs. *Desal.*, 285, 219-225
- Chevremont, A.-C., Boudenne, J.-L., Coulomb, B., Farnet, A.-M. (2012). Fate of carbamazepine and anthracene in soils watered with UV-LED treated wastewaters. *Wat.Res.*, 47, 6574-6584
- Ghosh, J.P., Sui, R., Langford, C.H., Achari, G., Berlinguette, C.P. (2009). A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light. *Wat.Res.* 43, 4499-4506
- Hou, W.-M., Ku, Y. (2013). Photocatalytic decomposition of gaseous isopropanol in a tubular optical fiber reactor under periodic UV-LED illumination. *J. Molecul. Catal. A: chem.*, 374-375, 7-11
- Ibrahim, M.A.S., MacAdam, J., Autin, O., Jefferson, B. (2014), Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection. *Environm. Technol.*, 35 (4), 400-406
- Jamali, A., Vanraes, R., Hanselaer, P., van Gerven, T. (2013). A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. *Chem. Eng.Proc.*, 71, 43-50
- Jo., W.K., Kang. H.J. (2012). Photocatalytic performance of cylindircal reactor inserted with UV light-emitting-diodes for purificaton of low-level toxic volatile organic compounds. *Appl.Surf.Sci.*, 657-663

- Kuipers, J., Bruning, H., Bakker, S., Rijnaarts, H. (2012). Near field resonant inductive coupling to power electronic devices dispersed in water. *Sensors and Actuators A*, 178, 217-222
- Meyer, S., Tietze, D., Raub, S., Schäfer B., Kreisel, G. (2007). Photosensitized oxidation of citronellol in microreactors. *J. Photochem. Photobiol. A*, 186, 184-190
- Natarajan, T.S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H.C., Tayade, R.J. (2011). Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem. Eng. J.*, 169, 126-134
- Oguma, K., Kita, R., Sakai, H., Murakami, M., Takizawa, S. (2013). Application of UV light emitting diodes to batch and flow-through water disinfection systems. *Desal.*, 328, 24-30
- Shie, J.-L., Lee, C.-H., Chiou, C.-S., Chang, C.-T., Chang, C.-C., Chang, C.-Y. (2008). Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. *J. Hazard. Mat.*, 155, 164-172
- Vilhunen, S., Särkkä, H., Sillanpää, M. (2009). Ultraviolet light-emitting diodes in water disinfection. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16, 439-442
- Wang, W.-Y., Ku, Y. (2006). Photocatalytic degradation of reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. *Wat. Res.*, 40, 2249-2258
- Wu, R., Liu, P., Zhang, Y., Zheng, Z., Li, H., Liu, X. (2013). A mathematical model of the single freeform surface design for collimated beam shaping. *Optics Express*, 21 (18).
- Würtele, M.A., Kolbe, T., Lipsz, M., Külberg, A., Weyers, M., Kneissl, M., Jekel, M. (2011). Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes – UV LEDs – for water disinfection. *Wat. Res.*, 45, 1481-1489