



Fentonproces voor omzetting van bestrijdingsmiddelen in grondwater veelbelovend

G. IJPELAAR, KIWA ONDERZOEK EN ADVIES

E. BEERENDONK, KIWA ONDERZOEK EN ADVIES

R. HOPMAN, KIWA ONDERZOEK EN ADVIES

Onderzoek naar toepassing van het Fentonproces voor behandeling van anaëroob grondwater heeft aangetoond dat bestrijdingsmiddelen effectief omgezet kunnen worden zonder vorming van bromaat. De opbrengst van het oxidatieproces is sterk gerelateerd aan de zuurgraad van het water: een lagere zuurgraad geeft een hoog rendement. Het proces kan toegepast worden voor de directe omzetting van bestrijdingsmiddelen, maar ook als preoxidatiestap waarbij het restant aan bestrijdingsmiddelen via (biologisch) actieve koolfiltratie verwijderd wordt. Het Fentonproces kan vrij gemakkelijk in bestaande zuiveringsinstallaties ingepast worden. De proceskosten per kubieke meter water zijn laag: 0,3 ct per mg/l te doseren waterstofperoxide.

De waterleidingbedrijven in Nederland worden sinds begin jaren tachtig geconfronteerd met de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in ruw water. Aangezien de concentraties in de meeste gevallen laag zijn - lager dan de norm van $0,1 \mu\text{g/l}$ - worden veelal actieve-koolfilters ingezet, waardoor de bestrijdingsmiddelen adsorptief verwijderd worden. Aanwezigheid in water van natuurlijk organisch materiaal kan echter de adsorptieve verwijdering van bestrijdingsmiddelen verstoren als gevolg van preferente adsorptie en blokkering van de microporiën van de actieve kool (Hopman *et al.*, 1996). Een mogelijk gevolg is een relatief snelle doorbraak van een aantal bestrijdingsmiddelen en daarmee gepaard gaande hoge kosten van vroegtijdige vervanging en reactivatie van de kool. Een oxidatiestap voorafgaand aan koolfiltratie heeft het voordeel dat bestrijdingsmiddelen geheel of gedeeltelijk omgezet worden voordat het water de koolfilters bereikt. De koolfilters worden hierdoor minder belast en de looptijd van de actieve kool verlengd. Bovendien kan een preoxidatiestap leiden tot biologisch actieve koolfiltratie waardoor natuurlijk organisch materiaal en ongewenste verontreinigingen tevens biologisch omgezet worden.

Huidige aanpak

Oxidatieve omzetting van bestrijdings-

middelen werd ondermeer succesvol uitgevoerd door toepassing van ozonisatie en de combinatie van ozon met waterstofperoxide (Meijers *et al.*, 1995). Dit leidt echter tevens tot vorming van oxidatieevenproducten, zoals ondermeer bromaat door oxidatie van bromide. Begin jaren negentig werd aangetoond dat bromaat een verdacht carcinogene werking heeft (Kurokawa *et al.*, 1990). Als gevolg hiervan worden alternatieve oxidatieprocessen bestudeerd. Het huidige oxidatieonderzoek voor de waterleidingbedrijven richt zich op de ontwikkeling van effectieve processen voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen waarbij geen bromaat gevormd wordt, danwel tot onder de voorgestelde norm van $1,0 \mu\text{g/l}$. De opzet van dit onderzoek is tot stand gekomen in overleg met oxidatiedeskundigen in de bedrijfstak.

Alternatieve oxidatieprocessen

Op basis van literatuuronderzoek over de omzetting van bestrijdingsmiddelen en beperkte vorming van bromaat bleken drie processen tot goede resultaten te leiden: ultraviolette straling gecombineerd met waterstofperoxide en ultraviolette straling gecombineerd met titaandioxide voor de behandeling van oppervlaktewater en tweewaardig ijzer gecombineerd met waterstofperoxide voor grondwater (IJpelaar *et al.*, 1997). De combina-

tie van UV-straling en titaandioxide is vooralsnog te duur om op grote schaal toe te passen.

Het onderzoek dat Kiwa voor de waterleidingbedrijven uitvoert naar alternatieve oxidatieprocessen omvat enerzijds een studie naar de inzetbaarheid van UV-straling en waterstofperoxide voor de behandeling van oppervlaktewater; anderzijds wordt de haalbaarheid van het Fentonproces voor implementatie in het zuiveringsconcept voor (oever)grondwaterbedrijven onderzocht.

Voor een optimale toepassing wordt het Fentonproces doorgaans toegepast bij pH-waarden van 2 á 3. In dit onderzoek zijn de mogelijkheden van toepassing van het Fentonproces bestudeerd op basis van pH-waarden reëel voor grondwater (zie kader Fentonproces).

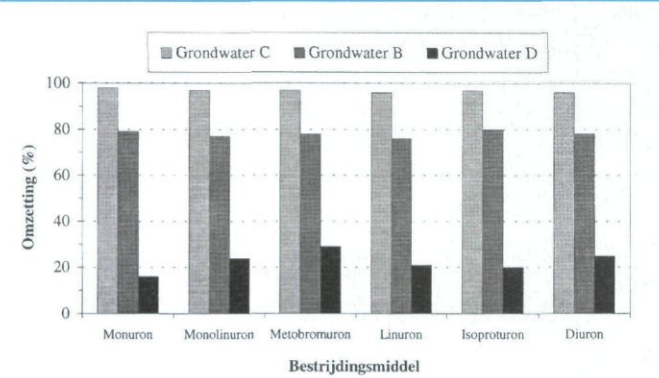
Omzetting van bestrijdingsmiddelen

Toepassing van het geavanceerde oxidatieproces tweewaardig ijzer / waterstofperoxide in grondwater heeft aangetoond dat bestrijdingsmiddelen in ruw grondwater effectief omgezet kunnen worden (afbeelding 1). De mate waarin dit plaatsvindt wordt bepaald door de actuele pH-waarde, de initiële ijzer(II)concentratie, de dosis waterstofperoxide en de concentratie natuurlijk organisch materiaal.

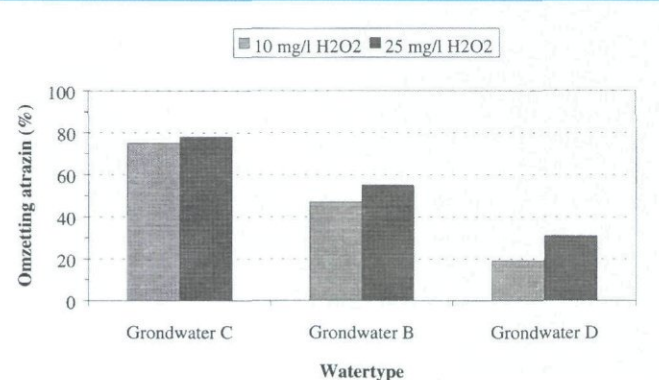
De actuele pH-waarde van het grondwater is van belang, aangezien daaraan de totaal beschikbare ijzer(II)concentratie

gekoppeld is (zie kader Fentonproces). De sterke invloed van de zuurgraad werd eerder ondermeer beschreven door Sun en Pignatello (1992) en Zepp *et al.*(1992). Afbeelding 2 geeft een indruk van de invloed van de waterstofperoxide-dosis op het rendement van het proces: nauwelijks verschil in de omzetting van atrazin bij toepassing van 10 en 25 mg/l. Waarschijnlijk bestaat er een optimale dosering welke gekoppeld is aan de voor het proces beschikbare ijzer(II)concentratie. Verhoging van deze dosering leidt in dat geval niet tot toename in de omzettingsgraad, mogelijk wel

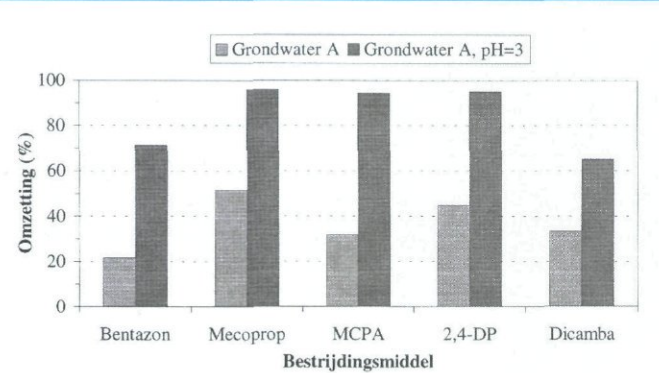
Afb. 1 Omzetting van fenylureumherbiciden in verschillende typen grondwater waaraan 10 mg/l waterstofperoxide gedoseerd werd.



Afb. 2 Invloed van toepassing van 10 en 25 mg/l waterstofperoxide op de omzetting van atrazin in grondwater.



Afb. 3 Invloed van de zuurgraad op de omzetting van bentazon en een selectie van chloorfenoxycarbonzuren in grondwater A na dosering van 10 mg/l waterstofperoxide.



Principe van het Fentonproces

Het Fentonproces is gebaseerd op de vorming van hydroxylradicalen uit de reactie tussen tweewaardig ijzer en waterstofperoxide:



Dit proces is katalytisch bij een zuurgraad die lager ligt dan 4, wat inhoudt dat het tijdens het proces gevormde driewaardig ijzer door waterstofperoxide weer naar tweewaardig ijzer gereduceerd wordt en het proces opnieuw aanvangt. Bij een zuurgraad hoger dan 4 (reële waarden voor grondwater) vindt slechts 'enkelvoudige' vorming van ·OH plaats als gevolg van hydratatie en neerslag van het geoxideerde ijzer (vorming van ijzeroxyhydroxidecomplexen als ondermeer FeOOH). Aangezien tweewaardig ijzer reeds in grondwater aanwezig is, is het Fentonproces (Fe²⁺/H₂O₂) qua kosten gunstig voor de zuivering van (oever)grondwater.

Experimenteel

In verschillende experimenten werden enerzijds atrazin en fenylureumherbiciden en anderzijds bentazon en chloorfenoxycarbonzuren gedoseerd. De bestrijdingsmiddelen werden opgelost in gedestilleerd water en na aanvullen met het betreffende grondwater bedroeg de concentratie per bestrijdingsmiddel 0,5 µg/l. Na dosering van 10 of 25 mg/l waterstofperoxide werden de reactievaten zonder headspace gevuld met grondwater. De oplossingen werden gedurende 10 minuten intensief geroerd, waarna Na₂SO₃ gedoseerd werd om het Fentonproces af te stoppen. Tenslotte werden monsters genomen voor de analyse op bestrijdingsmiddelen en bromaat.

Tabel 1: Karakteristieken van het grondwater voor onderzoek ten behoeve van het Fentonproces.

Parameter	Water-type A	Water-type B	Water-type C	Water-type D
pH	7,1	6,7	5,5	7,4
Fe-gehalte (mg/l)	7,4	13	5,1	2,6
NPOC ¹⁾ (mg/l)	1,7	1,8	0,8	2,2
Br ⁻ (µg/l)	79	95	70	125

¹⁾ NPOC: niet door ontgassing te verwijderen organische stof

tot een afname als gevolg van de reactie van waterstofperoxide met hydroxylradicalen. Het effect van deze 'scavenging' reactie op het procesrendement neemt toe met een oplopende concentratie waterstofperoxide. Organische stoffen kunnen eveneens een rol spelen als radicaalvanger ('scavenger'). De mate waarin dit effect drukt op het rendement van het Fentonproces is echter nog niet duidelijk.

De mate van omzetting van atrazin en enkele fenylureumherbiciden in watertype D (pH 7,4) is beperkt: 15 tot 30 procent. De omzetting neemt daarentegen sterk toe naarmate de zuurgraad van het grondwater lager is. In grondwater C (pH 5,5) werd atrazin voor meer dan 75 procent en de fenylureumherbiciden voor meer dan 95 procent omgezet. De invloed van de zuurgraad is duidelijk geïllustreerd aan de hand van afbeelding 3. Verlaging van de zuurgraad van grondwater A van 7,1 naar 3 geeft bij een dosering van 10 mg/l waterstofperoxide een toename in omzetting tot circa 95 procent in geval van mecoprop, MCPA en

als aanvulling op dan wel vervanging van ozonisatie en de combinatie van ozon en waterstofperoxide is de vorming van het verdacht carcinogene bromaat. Tijdens de experimenten in dit onderzoek werd bromaat niet gevormd danwel bleef de vorming ervan beperkt tot $<0,2 \mu\text{g/l}$ (aantoonbaarheidsgrens).

Het feit dat bromaat onder de toegepaste procescondities niet gevormd wordt kan als volgt verklaard worden. Het in het (grond)water aanwezige bromide wordt onder invloed van hydroxylradicalen via verschillende stappen omgezet in $\cdot\text{OBr}$, wat vervolgens verder geoxideerd kan worden tot bromaat. In aanwezigheid van (een overmaat aan) waterstofperoxide kan het intermediair $\cdot\text{OBr}$ weer gereduceerd worden voordat het verder reageert met hydroxylradicalen of organische stof tot bromaat respectievelijk gebromeerde koolwaterstof (Von Gunten en Oliveras, 1997).

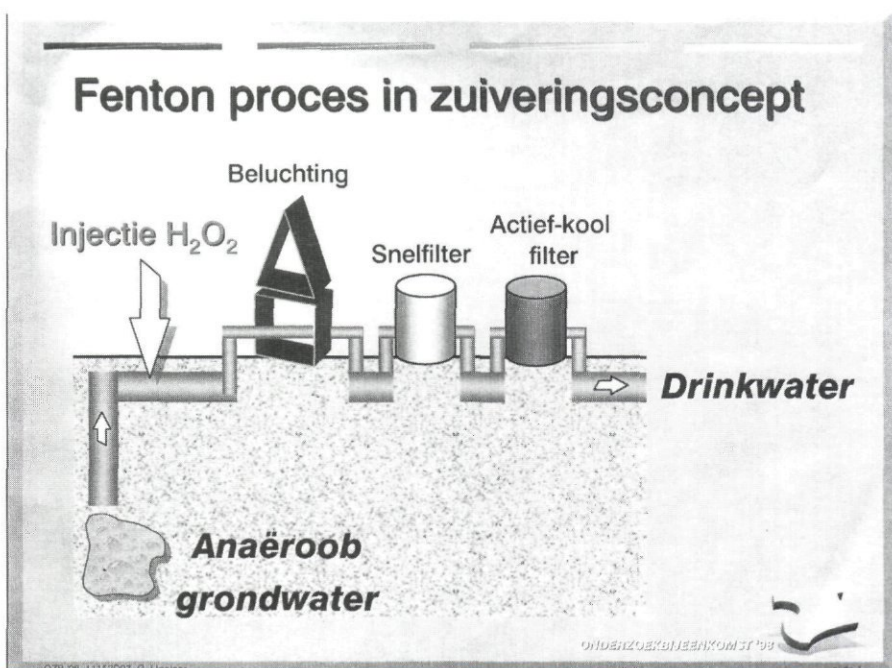
In de praktijk

Voor toepassing van het Fentonproces in

gewenste omzetting dient realiseerbaar te zijn in het traject tussen oppompen van het grondwater en beluchting ervan;

- mate van AOC-vorming en de verwijdering ervan via actieve-koolfiltratie: om nagroei in het distributienet te voorkomen, moet de hoeveelheid gevormde AOC met actieve-koolfiltratie verwijderd kunnen worden;
- verwijdering van restgehalte waterstofperoxide via snel- en/of actieve-koolfiltratie; effect van preoxidatie met waterstofperoxide op de beluchting:
 - beluchttingsrendement ten aanzien van de chemische en biologische processen in de snelfilters;
 - vorming van ijzercolliden die mogelijk het snelfilter passeren.

In vervolgonderzoek worden ondermeer de contacttijd en de mate van AOC-vorming op laboratoriumschaal onderzocht. Het effect van preoxidatie op de beluchting zal op proefinstallatieschaal onderzocht moeten worden.



Afb. 4 Implementatie van het Fentonproces in bestaande installaties voor de zuivering van grondwater.

2,4-DP. Ook de moeilijker afbreekbare dicamba en bentazon worden onder deze condities met respectievelijk 65 en 71 procent omgezet.

De afname in de concentraties van de chloorfenoxycarbonzuren blijkt voor meer dan 95 procent het gevolg van oxidatieve omzetting in plaats van verwijdering door adsorptie aan ijzervlokken. In geval van de fenylureumherbiciden wordt alleen diuron voor ongeveer 10 procent adsorptief verwijderd.

Bromaatvorming

Eén van de belangrijkste redenen voor onderzoek naar alternatieve oxidatieprocessen

bestaande zuiveringsconcepten dient waterstofperoxide gedoseerd te worden aan anaëroob grondwater. Dit is het gevolg van het feit dat ijzer(II) gemakkelijk met zuurstof reageert, waardoor de ijzerionen niet meer beschikbaar zouden zijn voor het Fentonproces. Dit houdt in dat waterstofperoxide vóór de beluchting aan het water gedoseerd moet worden (zie afbeelding 4).

Een aantal belangrijke parameters die mede bepalend zijn of het proces in de praktijk toegepast zal gaan worden zijn:

- minimaal benodigde contacttijd;
- de contacttijd voor het bereiken van de

LITERATUUR

- Von Gunten, U. en Oliveras, Y., Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems (1997). *Wat. Res.*, 31(4), pag. 900 - 906.
- Hopman, R., Kool: nu nog actiever tegen bestrijdingsmiddelen, H_2O (1996), nr. 25, pag. 734 - 736.
- Ijpelaar, G., Meijers, R. en Kruithof, J., Alternatieve oxidatieprocessen voor omzetting van microverontreinigingen, een literatuurstudie (1997). *Kiwa SWI* 97.156.
- Kurokawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M. en Hayashi, Y., Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate - A new renal carcinogen (1990). *Environmental health perspectives*, 87, pag. 309 - 335.
- Meijers, R., Oderwald-Muller, E., Nuhn, P. en Kruithof, J., Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation (1995). *Ozone Sci & Eng.*, 17, pag. 673 - 686.
- Sun, Y. en Pignatello, J., Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. (1992). *J. Agric. Food Chem.*, 40, pag. 322 - 327.
- Zepp, R., Faust, B. en Hoigne, J., Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction (1992). *Environ. Sci. Technol.*, 26, pag. 313 - 319.