

UV/WATERSTOFPEROXIDE REËEL ALTERNATIEF VOOR OZON EN OZON/WATERSTOFPEROXIDE

Omzetting van bestrijdingsmiddelen

G. IJPELAAR, KIWA

E. BEERENDONK, KIWA

R. VAN DER LEER, KIWA

Voor de behandeling van met bestrijdingsmiddelen verontreinigd oppervlaktewater lijkt UV/waterstofperoxide een goed alternatief voor oxidatie met ozon en ozon/waterstofperoxide. Uit oriënterend onderzoek met drie watertypen blijkt dat atrazin, bentazon en een aantal geselecteerde chloor-fenoxycarbonsuren op basis van voor de praktijk reële UV- en waterstofperoxide-doses voor 70 tot meer dan 99 procent omgezet worden, geen bromaat gevormd wordt en dat door optimalisatie van de UV- en waterstofperoxide-doses in samenhang met het benodigde oxidatieregime de vorming van nitriet uit nitraat beperkt kan worden.

Wat echter nog niet bestudeerd is, is de omzetting van bestrijdingsmiddelen op basis van fotolyse zonder dosering van waterstofperoxide, de vorming van AOC ten aanzien van de nagroeipotentie en de proceskosten.

Aangezien onafhankelijk van de dosis waterstofperoxide altijd UV-desinfectie plaatsvindt, zal in vervolgonderzoek ook aandacht besteed worden aan de praktische inzetbaarheid van een combinatie van UV-straling voor desinfectiedoeleinden en de combinatie van UV en waterstofperoxide voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen.

In de loop der jaren zijn met ozonisatie en de combinatie van ozon en waterstofperoxide uitstekende resultaten behaald voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen en desinfectie van het ruwe water. Begin jaren negentig bleek bromaat, gevormd door oxidatie van bromide, echter verdacht carcinogeen te zijn (Kurokawa *et al.*, 1990). Door optimalisatie van de verhouding ozon-waterstofperoxide kan de mate van bromaatvorming beperkt, maar nooit helemaal worden uitgesloten. Hieraan ten grondslag ligt de verschuiving van oxidator van ozon bij ozonisatie naar het hydroxylradicaal bij de combinatie ozon-waterstof-

Experimenteel

Het te onderzoeken water werd met een debiet van circa één liter per uur door een kwartscuvet geleid. Voor een maximale transmissie werden de cuvet en lamp gekoeld met ultrapuur water (afbeelding 1). Aan elk water werden bestrijdingsmiddelen gedoseerd tot een beginconcentratie van ongeveer 0,5 µg/l. In de UV-dosisberekening werd gecorrigeerd voor absorptie van de kwartsbuis, kwartscuvet en het koelwater. Voorafgaand aan en na afloop van de experimenten werden monsters genomen voor de analyse op bestrijdingsmiddelen en waterstofperoxide. Als oxidatieevenproducten werden bromaat en nitriet bepaald. Bovendien werd elk watertype gekarakteriseerd op een aantal relevante parameters (tabel 1).

Tabel 1: Karakteristieken van de met UV/H₂O₂ behandelde watertypen.

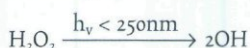
parameter	(I)	(II)	(III)
pH	7,5	7,9	7,8
troebelheid	4,2	0,28	0,31
kleur	5,7	21	11
bromide	103	87	204
bromaat	< 0,2	< 0,2	< 0,2
nitraat	2,3	13,7	9,3
nitriet	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NPOC*	2,4	4,6	3,5
AOC	11	13	37

* NPOC: niet door ontgassing te verwijderen organische stof

peroxide. Bij aanwezigheid van voldoende waterstofperoxide wordt het intermediair bij de vorming van bromaat namelijk gereduceerd tot bromide. Oxidatie op basis van het hydroxylradicaal gaat echter ten koste van de

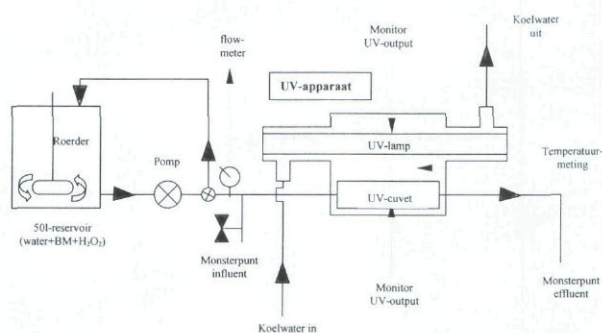
Oxidatie met UV/H₂O₂

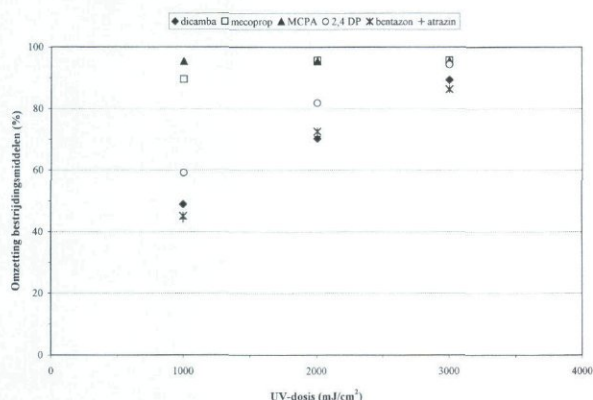
Onder invloed van UV-straling kan waterstofperoxide homolytisch worden gesplitst in hydroxylradicalen:



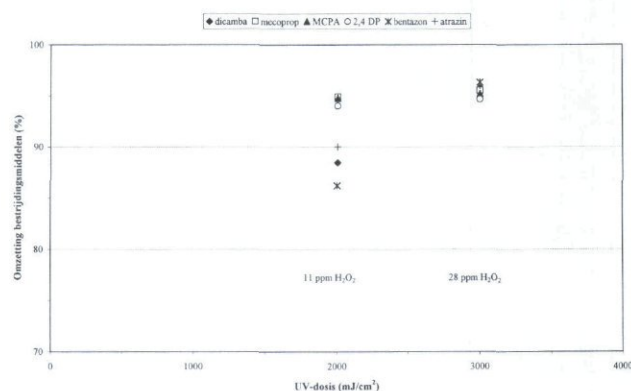
Deze radicalen met een oxidatiepotentiaal van 2,8 V (vergelijk: 2,1 V voor O₃) bezitten een sterk oxiderend vermogen waardoor zelfs relatief stabiele verontreinigingen kunnen worden omgezet. De vorm van oxidatie waarbij de reactie op basis van krachtig oxiderende intermediairen plaatsvindt, wordt geavanceerde oxidatie genoemd. Het rendement van splitsing van waterstofperoxide wordt sterk bepaald door de toegepaste golflengte van de UV-straling. De voor dit proces toe te passen straling ligt in het UV-C gebied (200 - 280 nm). De absorptiecoëfficiënt van waterstofperoxide voor UV-straling neemt sterk toe met afnemende golflengte.

Afb. 1: Meetopstelling voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater met ultraviolette straling en waterstofperoxide.





Afb. 2: Omzetting van bestrijdingsmiddelen in watertype I na dosering van 13 milligram waterstofperoxide per liter.



Afb. 3: idem in watertype II. De toegepaste doses waterstofperoxide staan in de grafiek weergegeven.

desinfectie. Qua oxidatie is de combinatie UV en waterstofperoxide nagenoeg volledig gebaseerd op de reactie van hydroxylradicalen (zie kader). Onafhankelijk van de waterstofperoxide-dosis vindt echter altijd tevens fotolyse plaats, waardoor het UV/waterstofperoxide-proces ook voor desinfectie toegepast kan worden. Hiermee kan bromaat slechts gevormd worden op basis van de reactie tussen bromide en hydroxylradicaal. Ook hier geldt dat bromaat niet gevormd wordt indien waterstofperoxide in overmaat aanwezig is.

Voor de productie van drinkwater uit oppervlaktewater vormt de inzetbaarheid van het genoemde proces dus een meerwaarde. In een groot deel van het jaar hoeft alleen directe fotolyse toegepast te worden voor desinfectie. Een barrière voor bestrijdingsmiddelen kan bereikt worden door in de gewenste mate waterstofperoxide te doseren. Voordelen van toepassing van UV en waterstofperoxide boven ozonisatie al dan niet in combinatie met waterstofperoxide zijn de verhoogde veiligheid, de instelbaarheid van de desinfectiecapaciteit en de barrière voor bestrijdingsmiddelen en het punt dat geen bromaat gevormd zal worden.

Met dit onderzoek is getracht een beeld te schetsen van de mogelijkheden van het UV/H₂O₂-oxidatieproces voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen in Nederlands oppervlaktewater waarbij bijproducten tot maximaal de drinkwaternormen gevormd worden. De mate van bromaatvorming door oxidatie van bromide is hierbij een belangrijke parameter (Ijpelaar *et al.*, 1999). Een drietal watertypen werd geselecteerd op basis van uiteenlopende waterkwaliteitsparameters, ondermeer relevant ten aanzien van de transmissie van het water.

Aanpak blijkt effectief

Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater kunnen effectief met UV-straling in combinatie met waterstofperoxide worden omgezet.

Afbeelding 2 toont de omzetting van atrazin, bentazon en een selectie van chloorfenoxycarbonzuren als functie van de UV-dosering. Hieruit blijkt dat meer dan 80 procent omzetting van de geselecteerde bestrijdingsmiddelen kan worden gerealiseerd. De daadwerkelijke omzetting wordt bepaald door de hoogte van zowel de dosis ultraviolette straling als de dosis waterstofperoxide. Door deze in te stellen op de gewenste omzettingsgraad kan het oxidatieproces zowel op inhoudelijke basis als qua kosteneffectiviteit worden ingezet.

Het rendement van het geavanceerde oxidatieproces blijkt slechts in lichte mate te worden beïnvloed door verschillen in de waterkwaliteit (zie afbeeldingen 3 en 4). Mecoprop en MCPA worden ook bij de relatief lage UV- en H₂O₂-dosering in de verschillende watertypen voor meer dan 90 procent omgezet. Ook bij toepassing van het Fentonproces, ook gebaseerd op de vorming van hydroxylradicalen, zijn atrazin en bentazon de moeilijkst om te zetten bestrijdingsmiddelen (Ijpelaar *et al.*, 1999). Doordat oxidatie met ozon en waterstofperoxide zowel op basis van hydroxylradicaal als met ozon plaatsvindt, wordt bentazon met dit proces gemakkelijk omgezet (Meijers *et al.*, 1995). Atrazin wordt echter ook met ozon en de combinatie ozon/waterstofperoxide matig omgezet.

Opzet UV-reactor kritisch

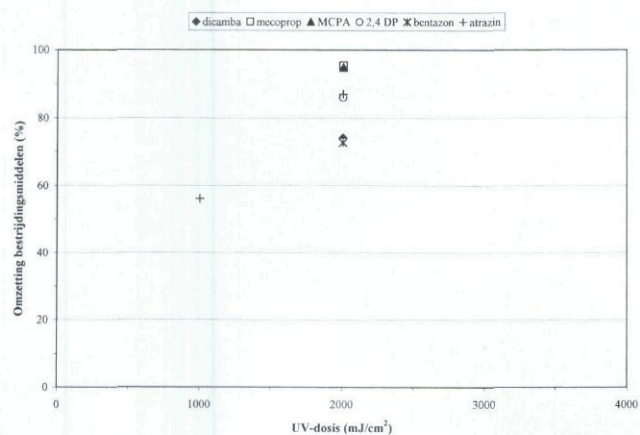
Uit de resultaten van omzetting van bestrijdingsmiddelen is duidelijk geworden dat de opzet van de UV-installatie een vooraanstaande rol speelt. Naast de concentratie waterstofperoxide, de aard van de verontreiniging en de kwaliteit van het water (transmissie, radicaalvormers) zijn de menging en de weglengte van de UV-straling in de reactor erg belangrijk. Ondanks dat de in dit onderzoek gebruikte UV-apparatuur gebaseerd is op een principe dat niet in de praktijk toegepast wordt (zie

afbeelding 1 en het kader 'Experimenteel'), zijn de benodigde UV-doses in overeenstemming met die PWN Waterleidingmaatschappij Noord-Holland vond voor de omzetting van atrazin en bentazon met ultraviolette straling en waterstofperoxide. Afhankelijk van het watertype is een UV-dosis van circa 2000 mJ/cm² nodig om atrazin en bentazon voor 80 procent om te zetten. Als gevolg van het principe van de reactor was het energieverbruik ter realisatie van deze resultaten te hoog, waardoor op dit moment nog geen uitspraak gedaan kan worden over de proceskosten.

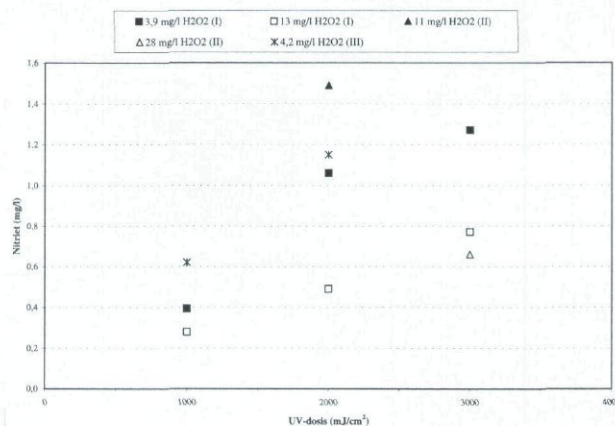
Vorming van bijproducten

In dit onderzoek werd de vorming van bromaat als één van de parameters meegenomen op basis waarvan de waarde van het oxidatieproces wordt ingeschat. Bij alle experimenten met de verschillende watertypen werd geen bromaat gevormd, danwel beperkt tot onder de aantoonbaarheidsgrens van 0,2 µg/l. Dit is in overeenstemming met resultaten gevonden door andere onderzoekers: door dosering van een overmaat waterstofperoxide wordt OBr₂, intermediair bij de vorming van bromaat op basis van het hydroxylradicaalmechanisme, teruggereduceerd tot bromide (Von Gunten *et al.*, 1997; Symons *et al.*, 1997).

In geval van nitriet, een mogelijk nevenproduct van oxidatieprocessen op basis van UV-technologie, liggen de zaken echter anders. Nitriet wordt gevormd uit nitraat door absorptie van UV-straling met een golflengte lager dan 240 nm (Von Sonntag *et al.*, 1992). Ook de absorptie van UV-straling door waterstofperoxide vindt plaats in het golflengtegebied 200-250 nm. Het gevolg is een competitie tussen waterstofperoxide en nitraat om de beschikbare UV-straling: een hoog nitraatgehalte in het ruwe water leidt tot hoge(re) doses waterstofperoxide om voldoende radicalen te vormen en om de vorming van nitriet te beperken. Dit impliceert dat indien het ruwe



Afb. 4: Omzetting van bestrijdingsmiddelen in watertype III. De dosis waterstofperoxide bedraagt 4,2 mg/l.



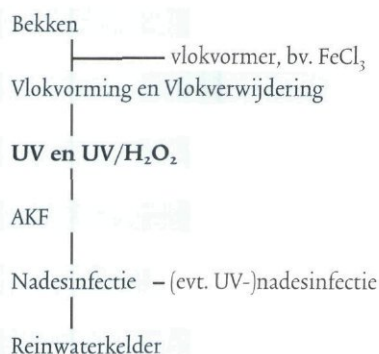
Afb. 5: Vorming van nitriet als functie van de dosis uv-straling en waterstofperoxide voor de verschillende watertypen.

water een relatief hoog nitraatgehalte heeft en er slechts een licht oxidatieregime nodig is, mogelijk volstaan kan worden met UV-straling die een golflengte heeft van meer dan 240 nm. De molaire absorptiecoëfficiënt van waterstofperoxide bij deze golflengte is nog ongeveer 20 procent van de waarde bij 200 nm (Bolton, 1999). Afbeelding 5 geeft een overzicht van de vorming van nitriet in de verschillende toegepaste watertypen. Onder de condities waarbij minimaal circa 80 procent van de bestrijdingsmiddelen omgezet wordt, bleek de drinkwaternorm voor nitriet (0,1 mg/l NO_2^-) tot een factor 15 overschreden te worden.

Toepassing in de praktijk

Kosteneffectiviteit kan worden bereikt door het proces zowel voor (hoofd)desinfectie als voor de omzetting van microverontreinigingen toe te passen. In bestaande zuiveringen zou het oxidatieproces waarschijnlijk als volgt ingepast worden:

Als gevolg van toepassing van oxidatie



worden de in het ruwe water aanwezige organische stoffen als het ware in stukken 'geknijpt'. Het gevolg is dat deze gemakkelijk assimileerbare organische stoffen (AOC) voor nagroei in het distributienet zorgen. De mate waarin AOC gevormd wordt, is vooral afhankelijk van de initiële concentratie organische koolstof in het ruwe water en het toegepaste

oxidatieregime. Algemeen geldt: zware oxidatie gecombineerd met een hoog organische stofgehalte verhoogt de kans op een hoog AOC-gehalte. Zowel AOC als waterstofperoxide, dat tijdens de oxidatie niet wordt omgezet, dient te worden verwijderd voordat het water wordt gedistribueerd. Volgens de huidige kennis wordt hiervoor actieve-koolfiltratie toegepast. Bovendien kunnen hiermee de niet-omgezte bestrijdingsmiddelen worden verwijderd. In een eerder stadium is de verwijdering van AOC en waterstofperoxide via snelfilters en dubbellaagsfilters bestudeerd. Aangezien dit zowel qua investering als proceskosten een interessante optie is, dienen de toepassingsmogelijkheden hiervan nader te worden onderzocht.

Representatieve proefinstallatie

Implementatie van een op labschaal getest proces in een bestaand zuiveringsconcept vereist in beginsel dat de op onderzoeksschaal verkregen resultaten vertaald kunnen worden naar praktijkschaal. Onderzoek naar de inzetbaarheid van UV/ H_2O_2 voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen en desinfectie maakt een goed gedefinieerde UV-installatie noodzakelijk. Dit betreft de configuratie van het systeem met aandacht voor de lampkeuze (middendrukstralers in verband met het benodigde emissiespectrum en een voldoende hoge UV-C stralingsintensiteit) en de afmetingen en de positie van de lampen in de reactor. Ten aanzien van desinfectie spelen tevens de hydraulica in de reactor (stromingsprofielen in relatie tot de verblijftijd, menging), de distributie van UV-straling over de reactor en de daadwerkelijke UV-dosis en de monitoring ervan een rol. Deze aspecten zijn minder belangrijk voor omzetting van microverontreinigingen aangezien zelden gestreefd wordt naar volledige omzetting, terwijl lekstroom tot onvoldoende gedesinfecteerd water kan leiden.

In het kader van het Bedrijfstakonderzoek Waterleidingbedrijven zal met een representatieve UV-installatie dit jaar in een vervolgonderzoek aandacht besteed worden aan de volgende zaken:

- naast oxidatie via hydroxylradicalen, invloed van directe fotolyse op de omzetting van bestrijdingsmiddelen en vorming van nitriet;
- verkrijgen van inzicht in de condities van fotolytische inactivatie van micro-organismen (UV-desinfectie van ondermeer *Cryptosporidium parvum*);
- AOC-vorming ten aanzien van de nagroei-potentie van het oxidatief behandelde water
- en de inzet en operationele kosten met betrekking tot toepassing van een gecombineerd proces van UV-desinfectie en UV/ H_2O_2 voor de omzetting van microverontreinigingen.

LITERATUUR

- Bolton J. (1999). Ultraviolet applications handbook. Bolton Photosciences Inc.
- Von Gunten U. en Y. Oliveras (1997). Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural Systems. Wat. Res. nr. 4, pag. 900 - 906.
- Ijpelaar G., E. Beerendonk en R. Hopman (1999). Fentonproces voor omzetting van bestrijdingsmiddelen in grondwater veelbelovend. H_2O nr. 22, pag. 26 - 28
- Kurokawa Y., A. Maekawa, M. Takahashi en Y. Hayashi (1990). Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate - A new renal carcinogen, environmental health perspectives.
- Meijers R., E. Oderwald, P. Nuhn en J. Kruithof (1995). Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation. Ozone Science & Engineering nr. 17, pag. 673 - 686.
- Sonntag C. von en H-P. Schuchmann (1992). UV disinfection of drinking water and by-product formation - some basic considerations. Aqua nr. 2, pag. 67 - 74.
- Symons J. en M. Zheng (1997). Technical note: Does hydroxyl radical oxidize bromide to bromate?. J. AWWA nr. 6, pag. 106 - 109.