

UV/H₂O₂ behandeling bij drinkwaterbereiding

Onderzoek en ontwerp

Juni 2006

D.J. de Ridder



oaseo
op het water

PWN. Puur water en natuur.




TU Delft

Technische Universiteit Delft

Voorwoord

Voor u ligt het afstudeerrapport ‘UV/H₂O₂ behandeling bij drinkwaterbereiding; onderzoek en ontwerp’ van David de Ridder.

Dit rapport is het resultaat van een goede samenwerking tussen diverse partijen. Mijn dank gaat uit naar PWN en Oasen voor de mogelijkheid om mijn afstudeerproject te verwezenlijken.

Mijn dank gaat uit naar Luuk Rietveld en Bram Martijn voor hun goede adviezen en toegewijde begeleiding, en naar Ruud Kolpa voor het mogelijk maken van het ontwerp voor De Hooze Boom. Uiteraard ben ik ook dank verschuldigd aan de leden van mijn afstudeercommissie voor het leveren van waardevolle commentaren. Naast bovengenoemden maakten ook Joop Kruithof, Hans van Dijk en Roel van der Krol deel uit van deze commissie. Verder wil ik Mihaela Stefan (Trojan) bedanken voor het ter beschikking stellen van modelgegevens, en Harry Scheerman en Rob Kooijman voor hulp bij de uitvoering van de experimenten. Ik zou ook Eric van Beelen, Rob ten Broek, Jeroen de Jong (HWL) en Elisabeth Salhi (EAWAG) willen bedanken voor de uitvoering van de analyses. Ten slotte ben ik dank verschuldigd aan Barry Verduijn van DHV, voor de hulp bij het opstellen van de kostenraming en aan de deelnemers van het drinkwatercolloquium, die bij diverse presentaties het project hebben voorzien van feedback.

David de Ridder
Delft, juni 2006

Samenvatting

Voor dit afstudeerwerk is onderzoek verricht naar het UV/H₂O₂ proces en is een schetsontwerp voor de praktijktoepassing van UV/H₂O₂ gemaakt. In deel I van dit rapport wordt het onderzoek behandeld, en in deel II komt het ontwerp aan de orde.

Deel I: Onderzoek

In oktober 2004 is PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland op productiebedrijf Andijk overgegaan op UV/H₂O₂ behandeling bij drinkwaterbereiding. Met dit proces worden organische microverontreinigingen omgezet door fotolyse met UV straling en oxidatie met OH radicalen welke door bestraling met UV uit H₂O₂ gevormd worden. Ook wordt het UV/H₂O₂ proces toegepast voor primaire desinfectie.

De huidige sturing van het UV/H₂O₂ proces is gebaseerd op de gemeten UV absorptie bij 254 nm. Gezocht wordt naar een meer representatieve online meetbare parameter om de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces te kunnen bepalen.

Voor UV desinfectie is hiervoor gekeken naar nitraat-nitriet omzetting. Omdat nitraat-nitriet omzetting in een ander golflengtegebied plaatsvindt dan UV desinfectie is kan dit proces niet gebruikt worden om de effectiviteit van UV desinfectie weer te geven.

Mogelijk kan nitraat-nitriet omzetting worden toegepast om de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces voor de omzetting van organische microverontreinigingen te bepalen, omdat voor beide processen gebruik wordt gemaakt van UV straling met vergelijkbare golflengten. Nitraat-nitriet omzetting is een complex proces dat afhangt van verschillende waterkwaliteits- en procesparameters.

Nitraat beïnvloedt het proces door UV licht te absorberen. In dit rapport wordt onderzocht of de nitraatconcentratie gebruikt kan worden om de effectiviteit van de omzetting van organische microverontreinigingen te bepalen. Hierbij is de nadruk gelegd op oxidatieve omzetting door OH radicalen. Naast nitraat is ook gekeken naar de invloed van DOC en HCO₃⁻/CO₃²⁻ op oxidatieve omzetting. Deze experimenten geven tevens een breder inzicht in de invloed van de watermatrix op het UV/H₂O₂ proces.

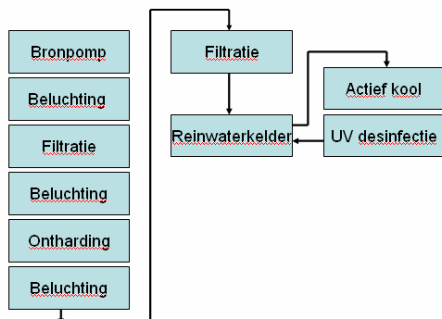
De invloed van DOC, HCO₃⁻/CO₃²⁻ en NO₃⁻ op de radicaalconcentratie is bepaald met batchgewijze laboratoriumexperimenten. Hiertoe zijn experimenten uitgevoerd in demiwater, waarbij de invloed van de parameters apart en in combinatie is onderzocht. Ook zijn experimenten uitgevoerd in voorbehandeld IJsselmeerwater, waarbij verschillende concentraties NO₃⁻ zijn toegediend.

Uit de resultaten blijkt dat de invloed van DOC en HCO₃⁻ op de radicaalconcentratie groter is dan die van NO₃⁻. In de concentratiebereiken die karakteristiek zijn voor IJsselmeerwater (3-5 mg/l DOC, 100-160 mg/l HCO₃⁻, 2-12 mg/l NO₃⁻) blijkt het verschil tussen de gemeten radicaalconcentraties bij de minimum en maximum concentratie van de parameters voor elke parameter ongeveer gelijk. Geconcludeerd wordt dat de NO₃⁻ concentratie alléén onvoldoende is om een indicatie te geven van de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces.

Bij een combinatie van DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ is geconstateerd dat de invloed van een combinatie van deze parameters op de radicaalconcentratie kleiner is dan verwacht op basis van de invloed van individuele parameters op de radicaalconcentratie. Aanbevolen wordt om aanvullende experimenten uit te voeren om de invloed van verschillende combinaties van de drie parameters op de radicaalconcentratie te bepalen

Deel II: Ontwerp

Drinkwaterbedrijf Oasen produceert op zuiveringsstation De Hooge Boom te Kamerik jaarlijks 2,7 miljoen m³ drinkwater uit grondwater. Het zuiveringsschema van zs. De Hooge Boom is in onderstaande figuur weergegeven.



Figuur 1: Zuiveringsschema zs. De Hooge Boom

In één van de bronputten (put 16) zijn echter hoge concentraties MTBE waargenomen (~ 20µg/l). De oorzaak van de hoge MTBE concentraties bij put 16 is een bodemverontreiniging ter plaatse van een (voormalig) tankstation. MTBE kan het water een hinderlijke geur of smaak geven.

In dit deelrapport wordt een schetsontwerp gemaakt van een UV/H₂O₂ installatie voor de verwijdering van MTBE bij zs. De Hooge Boom. Het ontwerp is gebaseerd op de MTBE omzetting zoals bepaald uit modelgegevens (Trojan) en experimenten. MTBE verwijdering door beluchting is in dit ontwerp niet meegenomen.

Bij de keuze tussen het behandelen van de hoofdstroom en behandeling van het opgepompte water van put 16, is gekozen voor hoofdstroombehandeling. Hierbij wordt het water van alle putten behandeld, zodat een verhoging van MTBE concentraties in andere putten geen problemen vormt. Ook is UV/H₂O₂ een universele barrière voor organische microverontreinigingen. Dit karakter wordt beter benut bij hoofdstroombehandeling. Verder is gekozen de UV/H₂O₂ installatie te plaatsen na de tweede filtratiestap (zie figuur 1). De HCO₃⁻ concentratie is bij deze plaatsing laag als gevolg van voorgaande onthardingsstap. Verder zijn de TOC en NO₃⁻ concentraties bij deze plaatsing van vergelijkbare orde grootte als bij de alternatieven. Ten slotte is de inpassing van een UV/H₂O₂ installatie na de tweede filtratiestap eenvoudiger.

De UV/H₂O₂ installatie bestaat globaal uit UV reactoren en een opvolgende actief kool filtratiestap. Tevens wordt voorzien in een H₂O₂ opslag en doseersysteem. Doel van het actieve kool is het omzetten van de biologisch afbreekbare reactieproducten. Daarnaast wordt in het actieve koolfilter de overmaat H₂O₂ omgezet en het gevormde NO₂⁻ geoxideerd tot nitraat.

In de kostenschatting is uitgegaan van een gemiddelde energiedosis, om de benodigde omzetting van MTBE te bereiken. Voor dekking van de jaarlijkse kosten wordt geschat dat de kosten per m³ drinkwater zullen stijgen met € 0,14/m³.

Lijst van figuren

Figuur 1: Zuiveringsschema zs. De Hooge Boom

Figuur 1.1: Relatief effect van UV golflengten op onschadelijk maken micro-organismen

Figuur 1.2: Benodigde UV dosis voor 3 log inactivatie van virussen en bacteriën

Figuur 1.3: Overzichtsdiagram invloedsfactoren UV/H₂O₂ proces

Figuur 1.4: Elektromagnetisch spectrum

Figuur 1.5: Uitgezonden UV spectrum lage druk lamp

Figuur 1.6: Uitgezonden UV spectrum midden druk lamp

Figuur 1.7: UV reactor

Figuur 1.8: Uitgezonden UV intensiteit middendruk lamp en UV absorptie natuurlijk water

Figuur 1.9: UV absorptie H₂O₂ bij verschillende golflengten (195-290 nm, in stappen van 5 nm)

Figuur 1.10: UV absorptie NO₃⁻ bij verschillende golflengten

Figuur 1.11: CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻ evenwicht

Figuur 1.12: Schematische weergave collimated beam apparaat

Figuur 1.13: Collimated beam apparaat

Figuur 1.14: Reflectie en refractie UV straling

Figuur 2.1: Zuiveringsschema PWN

Figuur 3.1: Degradatieconstanten atrazine en bromacil bij verschillende H₂O₂ doses in WRK III zomer water

Figuur 3.2: Pilot installatie op proevenhal Andijk

Figuur 3.3: Gemeten waarden NO₃⁻ in pilotexperiment

Figuur 3.4: Gemeten waarden NO₂⁻ in pilotexperiment

Figuur 3.5: Gemeten waarden HCO₃⁻ in pilotexperiment

Figuur 3.6: Gemeten waarden TOC in pilotexperiment

Figuur 4.1: pCBA restant bij verschillende H₂O₂ concentraties in demiwater

*Figuur 4.2: pCBA restant bij verschillende NO₃⁻ concentraties in demiwater met en zonder bromaciltoevoeging
DOC = 3 mg C/l; HCO₃⁻ = 144 mg/l; H₂O₂ = 6 mg/l*

Figuur 5.1: OH-ct bij verschillende H₂O₂ concentraties in demiwater

Figuur 5.2: OH-ct bij verschillende HCO₃⁻ concentraties in demiwater bij 6,5 mg/l H₂O₂

Figuur 5.3: OH-ct bij verschillende NO₃⁻ concentraties in demiwater bij 6,0 mg/l H₂O₂

Figuur 5.4: OH-ct bij verschillende DOC concentraties in demiwater bij 6,8 mg/l H₂O₂

Figuur 5.5: OH-ct bij verschillende NO₃⁻ concentraties in demiwater

DOC = 3 mg C/l; HCO₃⁻ = 144 mg/l; H₂O₂ = 6,3 mg/l

Figuur 5.6: OH-ct bij verschillende NO₃⁻ concentraties in IJsselmeerwater

DOC = 3,6 mg C/l; HCO₃⁻ = 135 mg/l; H₂O₂ = 6,1 mg/l

Figuur 7.1: Zuiveringsschema zs De Hooge Boom

Figuur 7.2: Sproeibeluchting Kamerik

Figuur 7.3: Actieve koolfilters Kamerik

Figuur 7.4: MTBE concentraties bij verschillende bronputten (2003-2005)

Figuur 8.1: MTBE omzetting in Kamerikwater volgens modelberekeningen

Figuur 8.2: MTBE omzetting in Kamerikwater zoals bepaald met collimated beam experimenten

Figuur 9.1: Plaatsingsalternatieven UV/H₂O₂ installatie

Lijst van tabellen

Tabel 1.1: Vergelijking lage druk en midden druk UV lampen

Tabel 3.1: EE/O voor atrazineomzetting bij verschillende H₂O₂ doseringen bij pilotinstallatie A^{}.*

Tabel 4.1: Relatieve OH productie uit NO₃⁻ en H₂O₂

Tabel 5.1: Invloeden HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC concentratie op OH-ct

Tabel 6.1: Experimentenmatrix voorstel vervollexperimenten

Tabel 8.1: Waterkwaliteitsgegevens zs. De Hooge Boom (2004)

Tabel 8.2: Benodigde aantal UV reactoren en H₂O₂ opslag

Lijst van symbolen

t= tijd blootstelling straling (sec)
 A_λ = absorptie bij golflengte λ (-)
 c_i = aanvangsconcentratie (M)
 c_f = eindconcentratie (M)
D= UV dosis (mW sec/cm² of mJ/cm²)
EE/O = elektrische energie per orde (1 logeenheid reductie) (kWh/m³/orde)
F=debiet (m³ h⁻¹)
I = Intensiteit (mW/cm²)
 $I_{\lambda,0}$ = intensiteit van de bron (W/cm²)
 $I_{\lambda,l}$ = intensiteit na afstand l (W/cm²)
l = afstand van bron (cm)
P= hoeveelheid moleculen dat fotolytisch wordt afgebroken (mol)
P= elektrisch vermogen UV lamp (kW)
Q= aantal fotonen welke niet wordt geabsorbeerd (einstein)
Q₀= aantal fotonen bij bron (einstein)
t=bestralingstijd (h)
UVT= UV transmissie (%)
UVA= UV absorptie (A_λ) (-)
V= bestraalde volume (l)
 ϵ_λ = molaire absorptie coefficient (M⁻¹ cm⁻¹)
 Φ = quantum yield (mol/einstein)

Lijst van verklaringen en afkortingen

AOC:	Assimileerbaar Organisch Koolstof. Fractie van de totale hoeveelheid organische stof die wordt gebruikt voor bacteriologische groei.
AOP:	Advanced Oxidation Process. Waterbehandelingstechniek gebaseerd op oxidatieve omzetting met OH [•] radicalen.
DOC :	Dissolved Organic Carbon. Fractie van de totale hoeveelheid organische stof die is opgelost in water
Energiedosis:	Hoeveelheid toegevoegde elektrische energie per m ³ water (eenheid: kWh/m ³)
Einstein:	Hoeveelheidsaanduiding voor fotonen. Een einstein komt overeen met één mol (6,02*10 ²³) fotonen
MTBE:	Methyl-tri-butyl-ether. Loodvervanger in brandstoffen.
MPSS :	Multiple point source summation. Rekenmethode om de UV dosis te bepalen bij bestraling door meerdere bronnen
OH [•] radicaal:	Reactief bestanddeel dat hoofdzakelijk de oxidatieve omzetting van verontreinigingen verzorgt. OH [•] radicalen worden gecreëerd door fotolyse van H ₂ O ₂ .
pCBA:	para-Chlorobenzoic Acid.
Foton:	Elementair lichtdeeltje.
Quantum yield:	Rendement fotolytische reactie. Geeft aan hoeveel mol van een bepaalde stof reageert bij toevoeging van een einstein fotonen.
UV:	Ultraviolet. Onderdeel van het electromagnetisch spectrum met golflengten van 100-400 nm.
UV absorptie:	Factor die aanduidt wat de afname van de UV intensiteit is als gevolg van afvang van fotonen door absorptie (eenheid: cm ⁻¹)
UV dosis:	De UV dosis wordt bepaald door de UV intensiteit te vermenigvuldigen met de bestralingstijd, en wordt gecorrigeerd voor een aantal factoren waaronder de UV absorptie van het bestraalde water. (eenheid: mJ/cm ²).
UV intensiteit:	Hoeveelheid toegevoerde stralingsenergie gedeeld door het bestraalde oppervlak (eenheid: mW/cm ²)
UV transmissie:	Factor die aangeeft wat de overgebleven UV intensiteit is na absorptie (dimensieloos)

Inhoudsopgave

VOORWOORD.....	I
SAMENVATTING.....	II
LIJST VAN FIGUREN	IV
LIJST VAN TABELLEN	IV
LIJST VAN SYMBOLEN	V
LIJST VAN VERKLARINGEN EN AFKORTINGEN	VI
INLEIDING.....	1
1. THEORIE.....	2
1.1 TOEPASSING UV IN DRINKWATERZUIVERING	2
1.2 DEFINITIE VAN UV	6
1.3 UV LAMPEN	6
1.4 BASISBEGRIPPEN FOTOLYSE	9
1.6 NITRIET VORMING	16
1.7 BASISPRINCIPES COLLIMATED BEAM	16
DEEL I: ONDERZOEK.....	19
INLEIDING.....	19
2. AFBAKENING.....	19
2.1 OPZET ZUIVERING PS ANDIJK	19
2.2 PROBLEEMANALYSE.....	20
2.3 DOELSTELLING.....	21
2.4 RANDVOORWAARDEN EN UITGANGSPUNTEN.....	22
3. ANALYSE BESTAANDE GEGEVENS.....	23
3.1 ANALYSE GEGEVENS COLLIMATED BEAM EXPERIMENTEN	23
3.2 ANALYSE GEGEVENS PILOT EXPERIMENTEN	24
3.3 VERGELIJKING RESULTATEN PILOT EN COLLIMATED BEAM	27
4. EXPERIMENTEN.....	29
4.1 MATERIALEN EN METHODEN	29
4.2 HYPOTHESEN.....	31
4.3 UITGEVOERDE EXPERIMENTEN.....	32
4.4 RESULTATEN	33
5. ANALYSE EN DISCUSSIE.....	35
6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	41
DEEL II: ONTWERP.....	43
INLEIDING.....	43
7. AFBAKENING.....	43
7.1 ZUIVERINGSOPZET ZS. DE HOOGHE BOOM	43
7.2 PROBLEEMANALYSE.....	44
7.3 DOELSTELLING.....	45
7.4 RANDVOORWAARDEN EN UITGANGSPUNTEN.....	46
8. TECHNOLOGIE	47
8.1 OMZETTING MTBE	47
8.2 INVLOEDEN WATERKWALITEIT.....	48
8.3 ONTWERPASPECTEN INSTALLATIES	49
8.3.1 UV reactoren	49

8.3.2 H ₂ O ₂ dosering.....	50
8.3.3 Actieve koolfilters	51
9. INPASSING UV/H₂O₂ INSTALLATIE	52
9.1 SITUATIESCHETS HUIDIGE SITUATIE	52
9.2 KEUZE HOOFDSTROOMBEHANDELING/PUTBEHANDELING	52
9.3 PLAATSING IN ZUIVERING.....	53
9.4 ONTWERP UV/H ₂ O ₂ INSTALLATIE.....	55
9.4.1 H ₂ O ₂ dosering.....	55
9.4.2 UV reactoren	55
9.4.3 Actieve koolfilters	56
9.4.4 Overige uitbreidingen.....	57
9.5 KOSTENRAMING	57

Literatuurlijst

Bijlagen

Theorie

Bijlage I: Nitrietvorming

Deel I: Onderzoek

Bijlage I-1: Protocol collimated beam experimenten
 Bijlage I-2: Berekening bestralingstijd
 Bijlage I-3.1: Protocol ferrioxalaat actinometrie
 Bijlage I-3.2: Berekening fotonenstroom met ferrioxalaat actinometrie
 Bijlage I-4: Protocol H₂O₂, NO₂⁻ en NO₃⁻ bepaling
 Bijlage I-5: Nordic NOM
 Bijlage I-6: Overzicht experimenten
 Bijlage I-7: Codering experimenten
 Bijlage I-8.1: Voorbereidende pCBA experimenten
 Bijlage I-8.2: Voorbereidende pCBA experimenten 2
 Bijlage I-8.3: Demi H₂O₂ experimenten
 Bijlage I-8.4: Demi H₂O₂ experimenten 2
 Bijlage I-8.5: Demi DOC experimenten
 Bijlage I-8.6: Demi HCO₃⁻ experimenten
 Bijlage I-8.7: Demi NO₃⁻ experimenten
 Bijlage I-8.8: Demi DOC/HCO₃⁻/NO₃⁻ experimenten
 Bijlage I-8.9: Demi DOC/HCO₃⁻/NO₃⁻ + bromacil experimenten
 Bijlage I-8.10: IJsselmeer NO₃⁻ experimenten
 Bijlage I-8.11: IJsselmeer NO₃⁻ + bromacil experimenten
 Bijlage I-9: OH verbruik HCO₃⁻, CO₃²⁻, DOC, H₂O₂ en NO₃⁻
 Bijlage I-10: UV absorptie H₂O₂, NO₃⁻ en DOC

Deel II: Ontwerp

Bijlage II-1.1: Metingen MTBE
 Bijlage II-1.2: MTBE omzetting door beluchting en AK filtratie
 Bijlage II-1.3: Benodigde energiedosis voor MTBE omzetting
 Bijlage II-2: Debiet zs. De Hooze Boom
 Bijlage II-3.1: Modelberekeningen MTBE omzetting
 Bijlage II-3.2: Modelberekeningen atrazine en bromacil omzetting
 Bijlage II-4.1: Kamerik MTBE experimenten
 Bijlage II-4.2: Demi MTBE experimenten
 Bijlage II-4.3: Kamerik MTBE experimenten 2
 Bijlage II-4.4: Kamerik MTBE experimenten 3
 Bijlage II-5: UV reactoren
 Bijlage II-6.1: H₂O₂ opslag
 Bijlage II-6.2: Principeschets H₂O₂ opslag
 Bijlage II-7.1: Biologisch actief koolfilters
 Bijlage II-7.2: Filterspoeling
 Bijlage II-7.3: NCW pompkosten
 Bijlage II-8: Waterloopschema zs. De Hooze Boom; huidige situatie
 Bijlage II-9.1: Hydraulische lijn zs De Hooze Boom; huidige situatie
 Bijlage II-9.2: Berekening drukverlies in huidige zuiveringsstappen
 Bijlage II-10: Plattegrond zs De Hooze Boom; huidige situatie
 Bijlage II-11: Plaatsing UV/H₂O₂ installatie
 Bijlage II-12: Waterloopschema zs. De Hooze Boom; nieuwe situatie
 Bijlage II-13.1: Hydraulische lijn zs. De Hooze Boom; nieuwe situatie
 Bijlage II-13.2: Berekening drukverlies UV/H₂O₂ installatie
 Bijlage II-14: Plattegrond zs. De Hooze Boom; nieuwe situatie
 Bijlage II-15: P&ID overzicht totale uitbreiding
 Bijlage II-16: P&ID UV reactoren
 Bijlage II-17: P&ID biologisch actieve koolfilters
 Bijlage II-18: Schets opbouw biologisch actieve koolfilter
 Bijlage II-19: Schets UV/koolfiltergebouw
 Bijlage II-20: Kostenraming

Inleiding

In oktober 2004 is PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland op productiebedrijf Andijk overgegaan op UV/H₂O₂ behandeling bij drinkwaterbereiding. Dit proces voorziet in de omzetting van organische microverontreinigingen zoals bijvoorbeeld pesticiden, restanten van geneesmiddelen, hormoonverstorende stoffen. De hiervoor benodigde UV dosis voorziet tevens in de primaire desinfectie, zodat de bestaande primaire desinfectie met chloordosering kon worden vervangen. (Kruithof *et al* 2005).

De omzetting van organische microverontreinigingen met behulp van UV/H₂O₂ wordt bij PWN voor het eerst voor drinkwaterbereiding toegepast.

Voor de huidige sturing van het UV/H₂O₂ proces wordt gebruik gemaakt van de gemeten UV absorptie bij 254 nm om de invloed van de waterkwaliteit op het proces te bepalen. Om de sturing van het proces te kunnen verfijnen wordt in deel I van dit rapport onderzoek verricht naar de mogelijkheid om de online gemeten nitraatconcentratie te gebruiken voor processturing, en wordt de invloed van maatgevende waterkwaliteitparameters op het UV/H₂O₂ proces onderzocht.

Drinkwaterbedrijf Oasen verzorgt de drinkwaterproductie en –levering in provincie Zuid-Holland en in een klein gedeelte van provincie Utrecht.

In deel II van dit rapport een schetsontwerp gemaakt voor een UV/H₂O₂ installatie op locatie De Hooge Boom (Kamerik). Op deze locatie zijn bij één van de onttrekkingsputten hoge concentraties van de brandstof toevoeging MTBE gemeten. In dit rapport wordt een casestudy uitgewerkt waarbij UV/H₂O₂ wordt toegepast om de MTBE concentratie te reduceren.

De rapportage is als volgt opgebouwd:

Hoofdstuk 1 behandelt de achtergronden bij toepassing van UV bij geavanceerde oxidatieprocessen en desinfectie.

Deel I behandelt het onderzoeksgedeelte van het afstudeerwerk

In hoofdstuk 2 wordt het onderzoek afgebakend. Hierbij wordt het probleem geanalyseerd en worden randvoorwaarden en uitgangspunten gesteld.

Hoofdstuk 3 volgt met analyse van bestaande experimentele data en in hoofdstuk 4 worden de uitgevoerde experimenten beschreven.

In hoofdstuk 5 worden de resultaten geanalyseerd en hoofdstuk 6 sluit af met conclusies en aanbevelingen.

Deel II behandelt het ontwerpgedeelte van het afstudeerwerk

In hoofdstuk 7 wordt het ontwerp afgebakend. In dit hoofdstuk wordt een probleemanalyse opgesteld en worden randvoorwaarden en uitgangspunten gegeven.

Hoofdstuk 8 behandelt experimenteel onderzoek dat is toegespitst op het ontwerp. Met de gegevens van dit onderzoek kan een globale dimensionering van de benodigde zuiveringsstappen worden opgezet.

In hoofdstuk 9 wordt het ontwerp uitgewerkt, waarbij wordt afgesloten met een kostenraming van de UV/H₂O₂ installatie.

1. Theorie

1.1 Toepassing UV in drinkwaterzuivering

Behandeling van drinkwater met UV straling wordt gezien als een relatief nieuwe technologie. Toch wordt UV al geruime tijd toegepast in zuiveringsinstallaties; de eerste toepassing van UV bestraling was in 1910, ten behoeve van desinfectie van het drinkwater van Marseille.

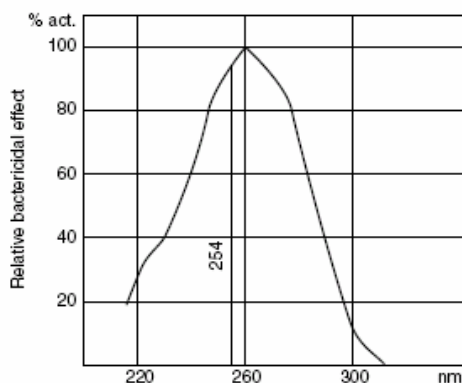
In 2002 werd UV straling gebruikt voor desinfectie in 3000 drinkwaterzuiveringsinstallaties in Europa (Masschelein, 2002).

Behalve voor desinfectie, kan UV straling ook toegepast worden om organische microverontreinigingen om te zetten. Beide toepassingen zullen hieronder besproken worden.

Desinfectie

Desinfectiemechanismen UV

DNA/RNA absorbeert UV straling bij 254 nm, waardoor de structuur van het DNA/RNA dusdanige veranderingen ondergaat dat reproductie van het micro-organisme niet meer mogelijk is. Het risico op infectie is weggenomen wanneer een micro-organisme geïnactiveerd is. Een breder spectrum UV straling (200-300 nm) beschadigt ook andere biologische moleculen zoals proteïnen en enzymen. (Bolton 2001). Figuur 1.1 geeft de relatieve absorptie van DNA voor verschillende golflengten tussen 200 en 300 nm (Masschelein 2002).



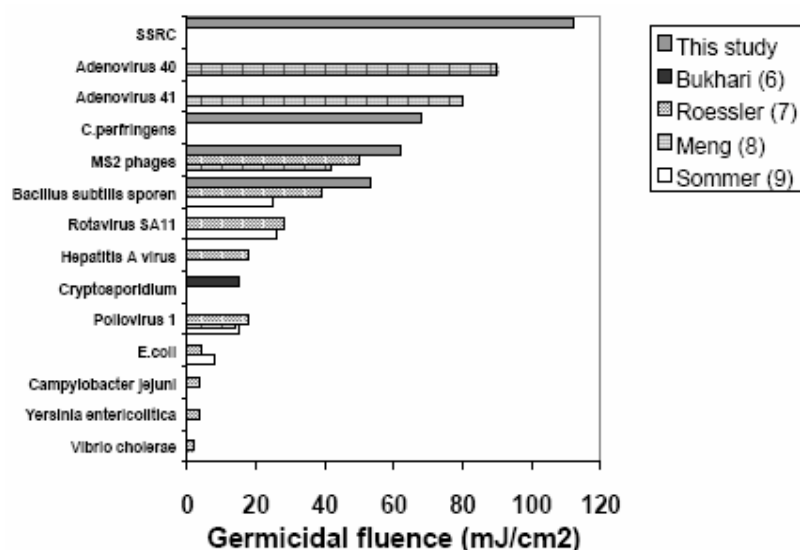
Figuur 1.1: Relatief effect van UV golflengten op onschadelijk maken micro-organismen

Micro-organismen (vooral bacteriën) zijn echter tot op zekere hoogte in staat hun DNA te repareren. De reactie kan op gang worden gebracht door absorptie van licht met een golflengte 315-400 nm. Dit reparatiemechanisme wordt ook wel fotoreactivatie genoemd, en kan worden tegengegaan door een hogere UV dosis toe te passen (Bolton, 2001).

In gesloten reactoren bij lage druk UV lampen is geen straling met golflengten van 315-400 nm aanwezig, zodat geen reactivatie kan optreden (mondelinge medeling J.C. Kruithof). Bij toepassing van een breder UV spectrum is het minder waarschijnlijk dat een micro-organisme herstelt van de schade, aangezien behalve DNA ook andere biologische moleculen zijn beschadigd (Kalisvaart 2001).

UV Dosis

De UV dosis die benodigd is voor het onschadelijk maken van micro-organismen verschilt per organisme zoals gepresenteerd in figuur 1.2 (Hijnen et al. 2002).



Figuur 1.2: Benodigde UV dosis voor 3 log inactivatie van virussen en bacteriën

Verwijdering organische microverontreinigingen

Sinds de jaren '80 is het mogelijk om pesticiden in concentraties kleiner dan 0,1 µg/l te meten. Deze stoffen zijn ongewenst in drinkwater en kunnen met behulp van oxidatie omgezet worden in biologisch afbreekbare componenten. Wanneer dit met behulp van hydroxylradicalen gebeurt, wordt gesproken van een 'advanced oxidation process' (AOP) (Munter 2001). Hydroxylradicalen reageren α-selectief. Er zijn verschillende geavanceerde oxidatieprocessen ontwikkeld waarbij gebruik gemaakt wordt van UV straling. Het UV/H₂O₂ proces zal hier beschreven worden. Een aantal andere AOP's zal korter worden toegelicht.

UV/ H₂O₂

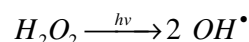
Verwijdering van organische microverontreinigingen wordt in het UV/H₂O₂ proces bereikt door directe en indirecte omzetting, fotolyse en OH radicaal reacties (Masschelein, 2002). In paragraaf 1.4 en 1.5 worden deze processen verder toegelicht.

Directe omzetting

Bij directe omzetting worden organische microverontreinigingen omgezet door een fotolytische reactie met UV straling. Deze omzettingen worden veroorzaakt door fotonen. Fotonen zijn elementaire lichtdeeltjes die worden uitgezonden door de UV lamp. De effectiviteit van de directe omzetting hangt af van het aantal fotonen dat wordt uitgezonden, de energie van de fotonen en door reacties van fotonen met stoffen anders dan de beoogde organische microverontreinigingen (Masschelein, 2002).

Indirecte omzetting

Bij het UV/ H₂O₂ proces worden OH[•] radicalen gevormd door fotolytische omzetting van waterstofperoxide:



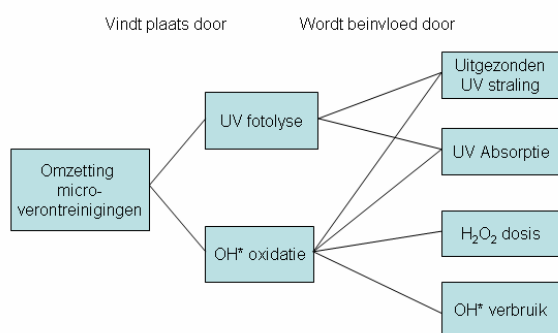
De OH[•] radicalen die zijn gevormd door fotolytische omzetting van H₂O₂ gaan oxidatiereacties aan met organische microverontreinigingen. Behalve H₂O₂, kan fotolyse van

nitriet (NO₂⁻) of nitraat (NO₃⁻) ook OH[•] radicalen opleveren, maar ten opzichte van OH radicaal generatie uit H₂O₂ is dit een te verwaarlozen proces.

Vanwege het a-selectieve karakter van de hoog reactieve OH[•] radicalen zullen in het proces ook reacties plaatsvinden met andere stoffen dan alleen organische microverontreinigingen. Onder procescondities die gelden voor drinkwaterbereiding zijn de belangrijkste andere OH[•] verbruikers HCO₃⁻/CO₃²⁻ en DOC (Masschelein, 2002).

Wisselwerking

Het fotolytisch en oxidatieve proces kunnen niet los van elkaar gezien worden. De belangrijkste component in het oxidatie proces, het OH[•] radicaal, wordt gevormd door *fotolyse* van H₂O₂. Figuur 1.3 geeft een schematisch overzicht van de onderlinge samenhang van de van invloed zijnde procesparameters.



Figuur 1.3: Overzichtsdiagram invloedsfactoren UV/H₂O₂ proces

De uitgezonden fotonen kunnen gebruikt worden voor fotolyse van microverontreinigingen, fotolyse van H₂O₂, of ze worden geabsorbeerd door andere stoffen in het water. Nitraat is een van de belangrijkste stoffen die fotonen absorbeert. De mate waarin fotolytische omzetting van microverontreinigingen en H₂O₂ plaats kan vinden hangt af van de mate van absorptie van UV straling (Masschelein, 2002).

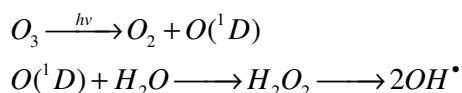
De mate van omzetting van organische microverontreinigingen wordt bepaald door de aard van de specifieke microverontreiniging. Het merendeel van de organische microverontreinigingen wordt omgezet door een combinatie van UV fotolyse en oxidatie met OH radicalen. Er bestaan echter microverontreinigingen die vooral door UV fotolyse (1,4-dioxaan) of OH oxidatie (NDMA) worden omgezet (Stefan 2005, Kruithof et al. 2005).

Dosis UV en H₂O₂

Voor de omzetting van microverontreinigingen met het UV/H₂O₂ proces is een hoge UV dosis vereist. Om 80% reductie van organische microverontreinigingen te bereiken wordt bij PWN, locatie Andijk, een UV dosis van 540 mJ/cm² toegepast in combinatie met 6 ppm H₂O₂. (Kruithof et al. 2005).

UV/O₃

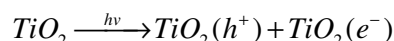
UV fotolyse en directe oxidatie met ozon leidt niet tot een a-selectieve barriere en resulteert in beperkte omzetting van organische microverontreinigingen. Bij een gecombineerde toepassing van UV en ozon blijkt de afbraak van microverontreinigingen hoger dan wordt verwacht bij de optelling van de afbraak bij de individuele processen. Onder invloed van UV straling wordt H₂O₂ uit ozon gevormd. Vervolgens treedt hetzelfde mechanisme van OH radicaal vorming op als bij het UV/H₂O₂ proces. (Peyton et al. 1982, Legrini et al. 1993):



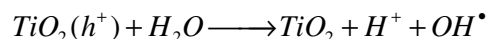
Bij toepassing van ozonprocessen in bromiderijk water zal vorming van het schadelijke bromaat optreden. Vanwege de inefficiënte manier van OH radicaal vorming en de mogelijke bromaatvorming heeft dit proces geen brede toepassing in de drinkwaterbereiding.

UV/TiO₂

Titanium dioxide is een metaaloxide, dat onder invloed van bestraling met UV licht een elektron vrijgeeft. Dit elektron wordt door andere TiO₂ deeltjes weer opgenomen (Masschelein 2002, Legrini et al. 1993):

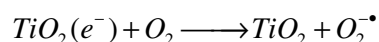


Aan het oppervlak van de TiO₂ deeltjes die een elektron hebben afgestaan zal water worden geabsorbeerd, en omgezet worden tot hydroxylradicalen:



TiO₂(h⁺) deeltjes kunnen behalve met water ook met DOC reageren.

De TiO₂ deeltjes die een elektron hebben opgenomen (TiO₂(e⁻)) reageren met zuurstof, en geven zo weer TiO₂ vrij:



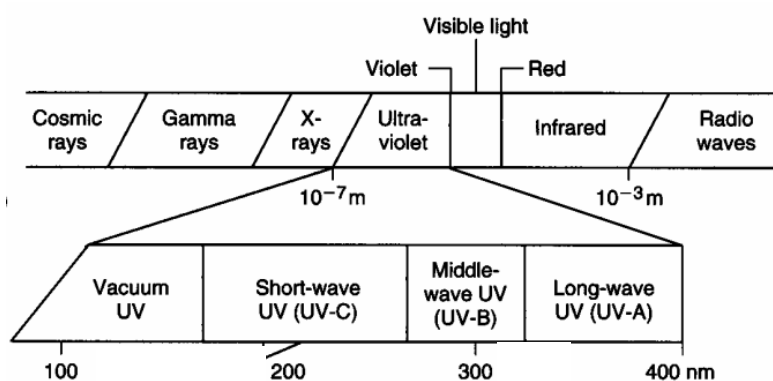
Dit proces wordt is afhankelijk van de pH, de zuurstofconcentratie en het DOC gehalte.

Het UV/TiO₂ proces wordt nog niet toegepast voor drinkwaterzuivering vanwege het hoge energieverbruik.

1.2 Definitie van UV

UV straling is een deel van het elektromagnetische spectrum, waarbij het zich tussen röntgen straling en zichtbaar licht bevindt (zie figuur 1.4). De golflengte van UV bevindt zich tussen 100 en 400 nm, en is opgesplitst in verschillende delen:

- UV-A: van 400 tot 315 nm
 - UV-B: van 315 tot 280 nm
 - UV-C: van 280 tot 200 nm
 - Vacuüm UV: 200 tot 100 nm
- (Masschelein 2002)



Figuur 1.4: Electromagnetische spectrum

Voor drinkwaterbehandeling wordt voornamelijk UV-C straling toegepast.

1.3 UV Lampen

Genereren van UV straling

Voor het genereren van UV straling worden hoofdzakelijk lampen gevuld met kwikdamp gebruikt. In dit proces wordt d.m.v. elektrische ontladingen de kwikdamp in de lamp geïoniseerd. De kwikatomen nemen een extra elektron op (ionisatie) en worden in aangeslagen toestand gebracht. Wanneer het elektron weer wordt losgelaten, keert het atoom weer terug in de grondtoestand, en zendt een foton uit.

Fotonen zijn elementaire lichtdeeltjes, welke verantwoordelijk zijn voor de fotolytische reacties in het UV/H₂O₂ proces.

Voor een foton de lamp kan verlaten, kan het weer geabsorbeerd worden door een ander kwikatoom.

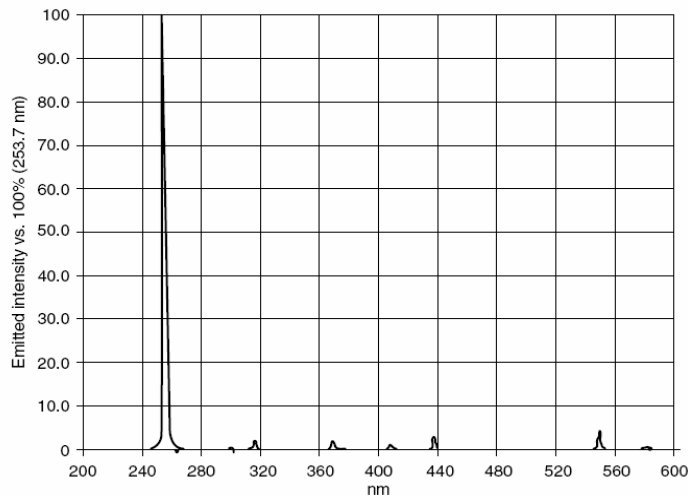
Naast kwik wordt ook een ander, inert gas toegevoegd ('filler gas'). De functie van dit gas is om elektrische ladingen door te geven en om de ionisatie van het kwik te bevorderen. In de meeste gevallen wordt hiervoor argon gebruikt. Het mengsel van kwik en het inerte gas wordt ook wel een 'Penning mixture' genoemd. In deze menging is het inerte gas meestal in een overmaat aanwezig. (Masschelein et al. 2002).

Soorten lampen

Er zijn verschillende types kwiklampen beschikbaar. De meest voorkomende zijn: lage druk, lage druk hoge output en midden druk lampen (Masschelein et al. 2002, website Bolton photosciences inc.).

Lage druk kwiklampen werken met een totale gasdruk van 1 tot 10 mbar, en aan de lampwand een temperatuur van 40 °C. Onder deze omstandigheden is een deel van het kwik in vloeibare fase en een deel in gasfase. De lamp zendt UV straling uit bij slechts een paar golflengten (monochromatisch), 254 en 185 nm, waarvan 85% 254 nm is (zie figuur 1.5, waarin 185 nm niet is opgenomen).

Lage druklampen hebben een output van 25-27 W bij een stroomtoevoer van 70-80 W. Het rendement is hierbij 35-40% en de gemiddelde levensduur van een lamp is rond de 9.000 uur.



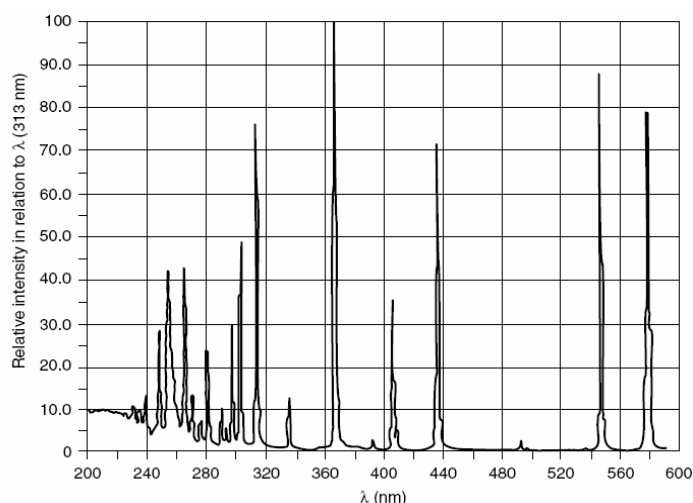
Figuur 1.5: Uitgezonden UV spectrum lage druk lamp

Lage druk kwiklampen met hoge output werken bij een hogere druk en temperatuur (130-200 °C) dan de standaard lage druk lamp. De lamp output is 2 tot 4 keer zo hoog als die van de conventionele lage druk lamp. Het rendement en de levensduur van deze lampen is ongeveer gelijk met die van conventionele lage druk lampen.

Midden druk kwik lampen werken bij een totale gasdruk van 1 tot 3 bar, en met temperaturen van 400 tot 800 °C aan de lampwand.

De uitgezonden UV straling van midden druk UV lampen beslaat een breed spectrum aan golflengten (polychromatisch), zoals te zien is in figuur 1.6.

De output van een midden druk UV lamp is 50 tot 100 keer zo groot als die van een conventionele lage druk lamp. Het rendement van midden druk UV lampen is 18-19% en de gemiddelde levensduur is 6.000-8.000 uur.



Figuur 1.6: Uitgezonden UV spectrum midden druk lamp

Vergelijking lage druk en midden druk UV lampen

In tabel 1.1 zijn de eigenschappen van lage druk en midden druk UV lampen opgenomen die in deze paragraaf zijn vermeld. De output van de midden druk lampen is bepaald door de output van de lage druk lampen te vermenigvuldigen met een factor 50-100. Met een rendement van 18-19% is vervolgens de benodigde input van de middendruk UV lampen berekend.

Tabel 1.1: Vergelijking lage druk en midden druk UV lampen

	Lage druk UV lamp	Midden druk UV lamp
Gasdruk (bar)	1-10*10 ⁻³	1-3
Temperatuur (°C)	40	400-800
Uitgezonden golflengte (nm)	254	200-300
Output UV lamp (W)	25-27	1,2-2,7*10 ³
Input UV lamp (W)	70-80	6,7-15
Rendement (%)	35-40	18-19
Levensduur UV lamp (uur)	9000	6000-8000
Aantal lampen	77	1 (2 kW)
Energietoevoer (W)	5800	11000

Stel dat een hoeveelheid energie van 2 kW in het water gebracht moet worden. Hiervoor kan volstaan worden met 1 midden druk lamp. Om dezelfde hoeveelheid energie in het water te krijgen zijn 77 lage druk lampen nodig met elk een output van 26 W.

Door de hogere UV output van midden druk lampen zijn voor de inbreng van 2 kW minder UV lampen nodig, wat besparingen oplevert in benodigd oppervlak voor de UV reactoren en in lamponderhoud. Door het lagere rendement van midden druk lampen het energieverbruik wel 2 keer zo hoog.

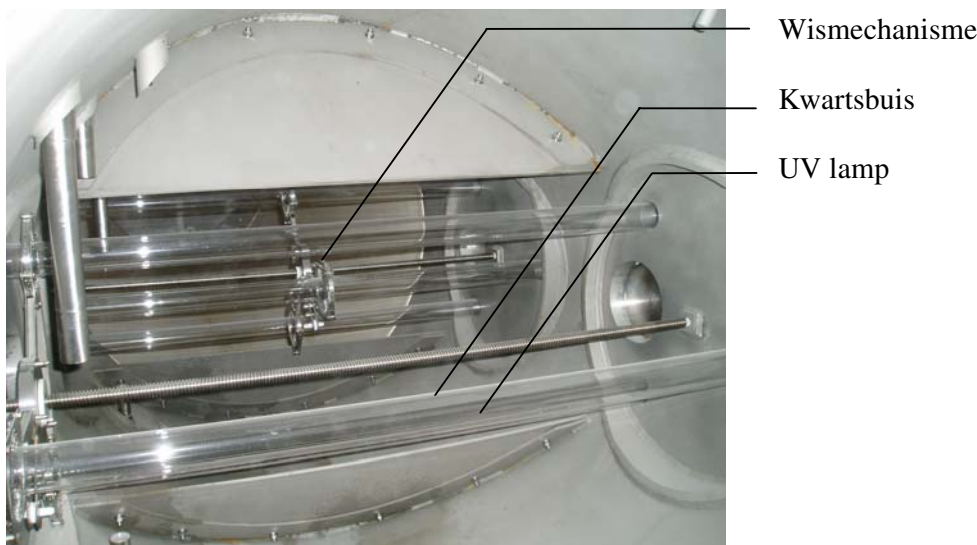
Bij een vergelijking van de UV lampen moet niet vergeten worden dat lage druk lampen UV straling uitzenden bij alleen 254 nm, en midden druk lampen bij een spectrum van 200-300 nm. Voor de lampkeuze zal dan ook nagegaan moeten worden wat hiervan de consequenties zijn voor het zuiveringsproces waarvoor de UV wordt toegepast.

Onderdelen UV installatie

De UV lampen in een reactor zijn geplaatst in een kwartsomhulsel dat dient om de lamp te beschermen tegen breken. Om de kwartsbuizen te reinigen is een UV reactor in het algemeen uitgerust met een wismechanisme. Deze onderdelen van een UV installatie zijn weergegeven in figuur 1.7.

Het ontwerp van de UV reactor heeft een belangrijke invloed op de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces. Zo wordt de UV dosis die het water ontvangt beïnvloedt door lampositionering en het optreden van kortsluitstroming.

De stroomtoevoer naar de UV lamp wordt geregeld door een 'ballast'. Een ballast is een transformator die de stroomtoevoer naar de lamp beperkt en zoveel mogelijk optimaliseert.



Figuur 1.7: UV reactor

1.4 Basisbegrippen fotolyse

Bij fotolytische reacties worden stoffen omgezet door een reactie met UV straling. De mate waarin fotolytische reacties plaatsvinden hangt af van de eigenschappen van de door de UV lamp uitgezonden straling en van stofspecifieke eigenschappen. Deze worden hieronder besproken:

Uitgezonden UV straling

De hoeveelheid stralingsenergie die een UV lamp uitzendt wordt uitgedrukt in een UV intensiteit (eenheid: mW/cm²). De uitgezonden intensiteit kan verschillen per golflengte. Lage druk lampen zenden UV straling uit bij een specifieke golflengte, terwijl middendruklampen UV straling uitzenden bij verschillende golflengten (zie paragraaf 1.3).

In de praktijk wordt de in het water ingebrachte hoeveelheid stralingsenergie uitgedrukt in een UV dosis. De UV dosis is de (totale) UV intensiteit vermenigvuldigd met de bestralingstijd (Bolton 1994)

$$D = I \cdot t$$

Waarbij

D= UV dosis (mW sec/cm² of mJ/cm²)

I = Intensiteit (mW/cm²)

t= tijd blootstelling straling (sec)

Stofspecifieke eigenschappen

De mate waarin een stof door fotolyse omgezet kan worden is afhankelijk van de hoeveelheid UV straling die de stof absorbeert en van de quantum yield van de stof.

UV-absorptie

De UV absorptie van een stof is afhankelijk van de golflengte, en wordt beschreven met de wet van Beer-Lambert:

$$A_{\lambda} = \log(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,l}) = \epsilon_{\lambda} \cdot c_i \cdot l$$

waarbij

A_λ = absorptie bij golflengte λ (-)

I_{λ,0} = intensiteit van de bron (W/cm²)

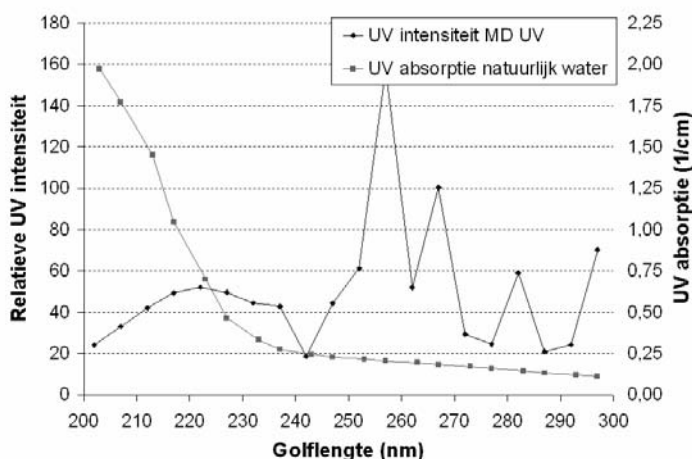
I_{λ,l} = intensiteit na afstand l (W/cm²)

ε_λ = molaire absorptie coefficient (M⁻¹ cm⁻¹)

c_i = aanvangsconcentratie (M)

l = afstand van bron (cm)

In figuur 1.8 is de UV absorptie van natuurlijk water uitgezet tegen de uitgezonden UV intensiteiten. Hieruit blijkt dat bij lage golflengten meer UV straling wordt geabsorbeerd. Bij deze golflengten is de uitgezonden UV intensiteit van de lamp echter relatief laag.



Figuur 1.8: Uitgezonden UV intensiteit middendruklamp en UV absorptie natuurlijk water

De UV absorptie van een stof is een aanduiding van de hoeveelheid UV straling die is opgenomen. In de praktijk wordt ook gewerkt met UV transmissie. De UV transmissie geeft aan wat bij het bestralen de overgebleven hoeveelheid UV straling is, en is zo indirect een aanduiding voor de UV absorptie. De UV transmissie kan als volgt worden omgerekend:

$$UVT = 100 \cdot 10^{-UVA}$$

waarbij

UVT= UV transmissie (%)

UVA= UV absorptie (A_λ) (-)

Quantum yield

De quantum yield (Φ) geeft aan hoeveel mol van een bepaalde stof reageert bij een bepaalde toegevoegde hoeveelheid fotonen. De toegevoegde hoeveelheid fotonen wordt uitgedrukt in einstein. Eén einstein komt overeen met één mol ($6,02 \cdot 10^{23}$) fotonen.

Zodoende kan de quantum yield gezien worden als het rendement van de fotolyse van de betreffende stof. Hieronder volgt de formule voor de quantum yield (Sonntag et al. 1992):

$$\Phi = P / (Q_0 - Q)$$

Waarbij

Φ = quantum yield (mol/einstein)

P= hoeveelheid moleculen welke fotolytisch wordt afgebroken (mol)

Q_0 = aantal fotonen bij bron (einstein)

Q= aantal fotonen dat niet wordt geabsorbeerd (einstein)

Vergelijking omzettingen

Om omzettingsprocessen met UV voor verschillende procescondities te kunnen vergelijken, is de parameter 'Elektrische energie per orde (EE/O)' ontwikkeld. Deze geeft aan wat het energieverbruik van het proces is die nodig is voor de omzetting van 90% van een verontreiniging (1 logeenheid) in één m³ water.

De volgende formule geldt voor de berekening van de EE/O (Bolton 2002):

$$EE/O = \frac{1000 P t}{V \lg(c_i / c_f)}$$

Waarbij

P= elektrisch vermogen UV lamp (kW)

t=bestralingstijd (h)

V= bestraalde volume (l)

c_i= aanvangsconcentratie (M)

c_f= eindconcentratie (M)

Deze formule gaat op voor een batchreactor (zoals een collimated beam test). Voor een pilotproef met doorstromend water wordt deze formule aangepast:

$$EE/O = \frac{P}{F \lg(c_i / c_f)}$$

Waarbij

F=debiet (m³ h⁻¹)

1.5 Oxidatie in het UV/H₂O₂ proces

Naast fotolyse vindt in het UV/H₂O₂ proces ook omzetting door oxidatie plaats. De oxidatie wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door hydroxyl radicalen (OH[•]). In deze paragraaf worden de belangrijkste mechanismen behandeld die verantwoordelijk zijn voor de vorming en voor het verbruik van de hydroxyl radicalen.

Vorming van hydroxyl radicalen

De belangrijkste reactie waarbij hydroxyl radicalen worden geproduceerd is de fotolytische omzetting van waterstof peroxide:



Deze reactie is onafhankelijk van de pH van het water (Liao en Gurol 1995) en vindt vooral plaats bij UV straling met golflengten tussen 200 en 250 nm (zie figuur 1.7).

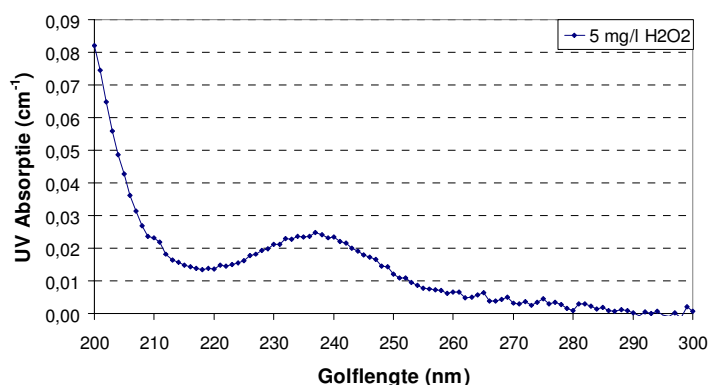
Hydroxyl radicalen kunnen ook gevormd worden uit nitraat en nitriet (Mabury et al. 1994, Sharpless et al. 2003, Mack et al. 1999):



De productie van OH[•] radicalen hangt voor deze stoffen af van de geabsorbeerde hoeveelheid fotonen en van de quantum yield.

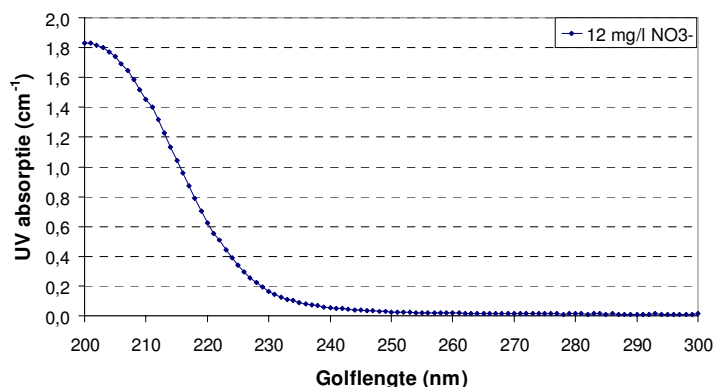
Uit de *quantum yield* (Φ) is voor OH[•] vorming uit H₂O₂ gelijk aan 1. Voor OH[•] vorming uit NO₂⁻ is de quantum yield 0,015-0,08 bij $\lambda > 298$. Dit is niet relevant voor UV behandeling bij drinkwaterbereiding, omdat hierbij gebruik gemaakt wordt van UV straling in het golflengtegebied tussen 200 en 300 nm. Voor OH[•] vorming uit NO₃⁻ geldt $\Phi = 0,09-0,14$ bij $\lambda < 250$. Bij deze golflengten is OH[•] vorming uit H₂O₂ ongeveer 10 keer zo effectief als OH[•] vorming uit NO₃⁻.

Figuur 1.9 geeft de UV absorptie karakteristiek van H₂O₂. Uit deze figuur blijkt dat de UV absorptie afhankelijk is van de golflengte en dat bij lagere golflengten meer UV straling wordt geabsorbeerd.



Figuur 1.9: UV absorptie H₂O₂ bij verschillende golflengten (195-290 nm, in stappen van 5 nm)

Nitraat absorbeert, net als waterstofperoxide, UV straling. In figuur 1.10 is de absorptie karakteristiek van nitraat gegeven.



Figuur 1.10: UV absorptie NO₃⁻ bij verschillende golflengten

Vergelijking van de absorptie karakteristieken van H₂O₂ en nitraat leidt tot de waarneming dat beide stoffen UV straling absorberen in hetzelfde golflengtegebied. Bij golflengten tussen 200 en 225 nm absorbeert nitraat 20-60 keer zoveel UV straling als H₂O₂, waardoor bij deze golflengten OH vorming door fotolyse van H₂O₂ wordt beperkt.

Fotolytische omzetting wordt o.a. bepaald door de UV absorptie (zie paragraaf 1.4). In het golflengtegebied tussen 235 en 260 nm is de UV absorptie van nitraat slechts 2-5 keer zo hoog als de UV absorptie van H₂O₂. Verwacht wordt dat dit golflengtegebied het meest

gunstig is voor OH vorming uit H₂O₂. Golflengten boven de 260 nm zijn minder interessant voor fotolyse van H₂O₂ omdat de UV absorptie laag is.

Sharpless et al. (2003) geeft aan dat bij een NO₃⁻ concentratie van 3 mg N/l en een lage DOC concentratie (1 mg C/l), de OH radicaal vorming uit NO₃⁻ een significante bijdrage kan leveren aan de omzetting van organische microverontreinigingen. Indien een organische microverontreiniging een reactieconstante met OH radicalen van 5*10⁹ M⁻¹ s⁻¹ heeft, wordt de omzetting geschat op 0,5 % per seconde verblijftijd.

Tussenconclusies:

- OH vorming uit H₂O₂ is relatief effectief (Φ=1). Deze reactie is onafhankelijk van de pH en vindt vooral plaats bij golflengten tussen 200 en 260 nm. Verwacht wordt dat de golflengten van 235-260 nm het meest gunstig zijn voor H₂O₂ fotolyse omdat de UV absorptie van nitraat dan minder dominant is.
- De quantum yield van OH[•] vorming uit nitraat bij λ<250 nm is ongeveer 10 keer zo klein als die voor OH[•] vorming uit H₂O₂. Door de relatief hoge UV absorptie kan NO₃⁻ een bijdrage leveren aan OH[•] vorming (Sharpless et al. 2003).
- Bij golflengten hoger dan 250 nm is de productie van hydroxylradicalen uit nitraat verwaarloosbaar door de geringe UV absorptie (~0,05 cm⁻¹) en lage quantum yield (~0,1).

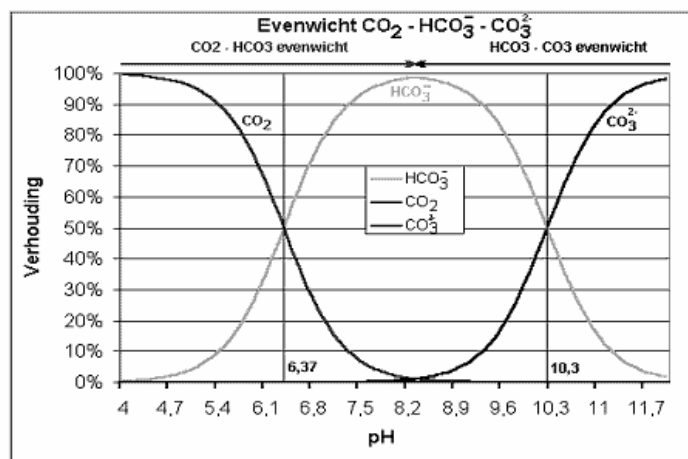
Hydroxyl radicaal verbruik

Behalve voor de afbraak van microverontreinigingen, kunnen hydroxyl radicalen ook verbruikt worden in een reactie met andere stoffen, waarvan de belangrijkste HCO₃⁻/CO₃²⁻, DOC, H₂O₂ en NO₂⁻ zijn.

Voor het OH verbruik door HCO₃⁻ en CO₃²⁻ gelden de volgende relaties (Liao en Gurol 1995):



De HCO₃⁻ concentratie is afhankelijk van de pH. In de drinkwaterpraktijk zal een pH van rond de 7,5-8 gehandhaafd worden. Rond deze pH waarde is de HCO₃⁻ concentratie ongeveer factor 100 hoger dan de CO₃²⁻ concentratie (zie figuur 1.11). Omdat de reactieconstante van CO₃²⁻ ongeveer factor 50 hoger is dan die van HCO₃⁻, wordt verwacht dat CO₃²⁻ zelfs bij deze lage concentratie een niet te verwaarlozen bijdrage kan leveren aan het OH verbruik.



Figuur 1.11: CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻ evenwicht

Naast HCO₃⁻ en CO₃²⁻ kan waterstofperoxide ook met hydroxyl radicalen reageren (Sharpless et al. 2003a):



Ook organisch materiaal (DOC) kan het aantal hydroxyl radicalen verminderen door enerzijds UV straling te absorberen en zodoende de radicaalproductie te verminderen (Liao en Gurol, 1995), en anderzijds door rechtstreeks te reageren met het radicaal.

Voor de rechtstreekse reactie van DOC met OH[•] radicalen kan de volgende formule worden gebruikt (DOC aangegeven als R) (Sharpless et al. 2003a):



Bij deze reactie met het OH[•] radicaal wordt na enkele tussenreacties assimileerbare organische koolstof (AOC) gevormd. Bij UV doses >1000 mJ/cm² wordt DOC omgezet, waarbij biologisch afbreekbare reactieproducten zoals aldehyden en carboxyl zuren in meetbare concentraties gevormd worden (Liu et al. 2002).

Volgens onderstaande relatie kan nitriet reageren met de gevormde OH[•] radicalen (Aime et al. 2004).



Bepaling OH radicaal vorming

De vorming van OH radicalen kan bepaald worden door de omzetting van stoffen te meten die sterk reageren met OH radicalen, maar relatief ongevoelig zijn voor overige procesparameters. Zo kan gebruik gemaakt worden van pCBA (von Gunten et al. 1999; O₃/H₂O₂), BuCl (Liao en Gurol 1995; LD UV/H₂O₂) en 1,4-dioxaan (Stefan 2005; MD UV/H₂O₂).

Tussenconclusies:

- In de toe te passen pH range (7-8) is de concentratie HCO₃⁻ relatief hoog. Verwacht wordt dan ook dat de HCO₃⁻ concentratie het hydroxylverbruik significant beïnvloedt.
- CO₃²⁻ is een effectievere OH[•] radicaal verbruiker dan HCO₃⁻, maar gezien de lage CO₃²⁻ concentratie in de toe te passen pH range wordt verwacht dat de HCO₃⁻ concentratie meer bepalend is voor het OH[•] verbruik.
- Het DOC kan een belangrijke rol spelen in het hydroxyl radicalen verbruik. De reactieconstante *k* is, afhankelijk van de DOC samenstelling, relatief hoog.
- H₂O₂ kan reageren met OH[•] radicalen. Vergeleken met de andere hydroxyl verbruikers zal H₂O₂ waarschijnlijk een kleinere rol spelen in het OH[•] verbruik door de lagere reactieconstante.

1.6 Nitriet vorming

In het UV/H₂O₂ proces wordt nitraat door fotolyse omgezet tot nitriet. Hiervoor treden een aantal tussenreacties op, welke zijn opgenomen in bijlage 1. In deze bijlage zijn de volgende tussenconclusies getrokken:

- Bij verhoging van de nitraatconcentratie neemt de nitrietvorming toe. Bij hogere nitraatconcentraties (8-12 mg/l) vakt de nitrietvorming af.
- Bij concentraties tot ~10 mg/l neemt bij toenemende H₂O₂ concentratie de nitrietvorming toe. Bij hogere H₂O₂ concentraties is de toename van de nitrietvorming beperkt.
- Een hogere concentratie natuurlijk organisch materiaal verhoogt de nitrietvorming.
- De nitrietproductie is hoger bij hogere pH

1.7 Basisprincipes collimated beam

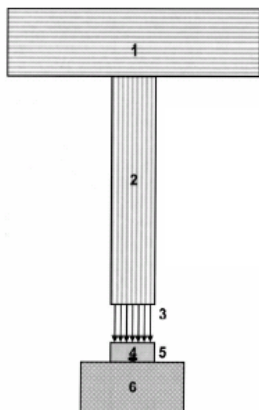
Algemeen

Een collimated beam experiment (Kuo 2003) is een laboratoriumproef waarmee de effecten van UV straling op een watermonster bepaald kunnen worden. Met collimated beam experimenten kunnen relatief snel en onder gecontroleerde omstandigheden relaties gevonden worden tussen onder andere de toegevoerde hoeveelheid UV straling, de H₂O₂ dosis, de waterkwaliteit van het bestraalde monster en de omzetting van organische microverontreinigingen.

Vervolgens kunnen deze relaties getoetst worden met pilot plant experimenten, en uiteindelijk met experimenten met de bedrijfsinstallatie.

Opstelling

Een schematische weergave van de proefopstelling is weergegeven in figuur 1.12. De UV lamp in de opstelling wordt omgeven door een behuizing (1). Het uitgezonden UV licht kan de behuizing verlaten door een opening die gekoppeld is aan een bundelkolom (collimator) (2), waarin het UV licht wordt gebundeld tot parallelle stralen. De binnenzijde van de behuizing en de bundelkolom is met zwarte verf afgewerkt, zodat UV licht dat in contact komt met de wand geabsorbeerd wordt. Het te bestralen watermonster wordt in een petrischaaltje gebracht en onder de collimator geplaatst (5). Tijdens het experiment wordt het watermonster geroerd door een magnetische roerder en een roerstaafje (6 respectievelijk 4).



Figuur 1.12: Schematische weergave collimated beam apparaat

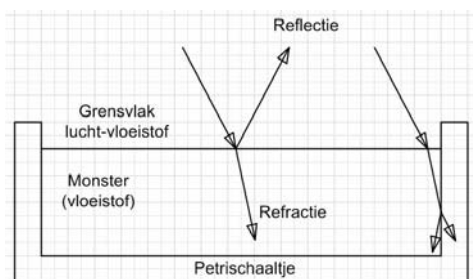


Figuur 1.13: Collimated beam apparaat

Beperkingen

De resultaten die met een collimated beam test verkregen worden, zullen afwijken van resultaten bij een pilot test of een test met de praktijkinstallatie. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door onderstaande redenen:

- In de collimated beam test wordt UV straling geconditioneerd tot parallelle stralen zodat een zo homogeen mogelijke verdeling wordt verkregen. Dit zal in de praktijkinstallatie niet het geval zijn.
- Reflectie en refractie treden op. UV stralen die niet exact loodrecht op het wateroppervlak staan, zullen afbuigen tijdens de passage door de lucht tussen het monster en de bundelkolom. Op het contactoppervlak lucht-water zal een niet-loodrechte UV straal reflectie en refractie ondervinden (zie figuur 1.14). Hierdoor zal de berekende UV dosis bij een bepaalde diepte worden overschat. In de praktijkinstallatie zal de UV straling niet een luchtmedium passeren, waardoor reflectie en refractie op het grensvlak lucht-vloeistof niet zal optreden. Ook zal reflectie aan de wanden in de praktijksituatie anders zijn dan in de laboratoriumproef. Een stalen reactor heeft een betere reflectie dan een glazen petrischaaltje.



Figuur 1.14: Reflectie en refractie UV straling

- Het monster wordt geroerd. In een praktijkinstallatie zal het water niet een vergelijkbare menging ondergaan als tijdens het laboratoriumexperiment, en zal de UV straling dus niet zo homogeen over het water verdeeld worden als in het experiment. Zoals al aangegeven in paragraaf 1.3 hangt de ontvangen UV dosis af van de positionering van de UV lampen in een UV reactor en het optreden van kortsluitstroming.

Ook kunnen er verschillen optreden tussen collimated beam opstellingen onderling. Variabelen in de opstellingen zijn onder andere de afstand bundelkolom-schaaltje, de lengte/diameter verhouding van de bundelkolom en de diepte van het te bestralen monster. Voor deze factoren kan gecorrigeerd worden bij het bepalen van de benodigde bestralingstijd voor het toedienen van een specifieke UV dosis.

De toegediende dosis kan bepaald worden aan de hand van gemeten lichtintensiteiten, of via actinometrie. Een actinometer is een oplossing die door absorptie van UV straling fotolyseproducten genereert met een bekende quantum yield. Door te meten hoeveel fotolyseproducten worden gevormd, kan bepaald worden hoeveel fotonen door de lamp zijn uitgezonden. De UV dosis is vervolgens te bepalen door de energieinbreng van deze fotonen te berekenen. Dit hangt af van de golflengte van de uitgezonden fotonen en de toegepaste bestralingstijd.

DEEL I: ONDERZOEK

Inleiding

Met dit onderzoek wordt een manier gezocht om de huidige sturing van het UV/H₂O₂ proces te verfijnen. Hiervoor wordt nagegaan of bepaalde waterkwaliteitsparameters een maatgevende invloed hebben op het UV/H₂O₂ proces. Als een parameter met een maatgevende invloed op het UV/H₂O₂ proces wordt gevonden, kan de online gemeten concentratie van deze parameter gebruikt worden voor de sturing van het proces. In het UV/H₂O₂ proces worden organische microverontreinigingen omgezet door zowel fotolytische als oxidatieve reacties. Om het onderzoeksgebied te beperken wordt in dit onderzoek alleen de invloed van maatgevende waterkwaliteitsparameters op oxidatieve omzetting in het UV/H₂O₂ proces in beschouwing genomen.

2. Afbakening

2.1 Opzet zuivering PS Andijk

PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland verzorgt de levering van drinkwater voor provincie Noord-Holland (m.u.v. Amsterdam).

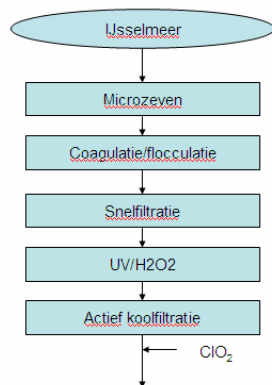
Eén van de locaties waar drinkwaterproductie plaatsvindt, is PS Andijk. Op deze locatie wordt IJsselmeerwater direct gezuiverd tot drinkwater in verschillende stappen.

Eerst wordt IJsselmeerwater ingebracht in spaarbekkens, waar bezinking van de meest grove deeltjes op kan treden.

Vervolgens wordt het water uit de spaarbekkens opgepompt en gezeefd door middel van microzeven. Na microzeven wordt coagulatie en flocculatie (door toevoeging van ijzerchloride) toegepast. De vlokken die bij de flocculatiestap zijn ontstaan worden verwijderd door sedimentatie en (snel)filtratie.

Het gefilterde water krijgt hierna een behandeling met UV-straling en waterstofperoxide (H₂O₂). In deze stap vindt omzetting plaats van lastig verwijderbare organische microverontreinigingen in biologisch afbreekbare stoffen. Tevens vindt inactivatie van micro-organismen plaats.

Als laatste zuiveringsstap wordt het water door een dubbeltraps actieve koolfiltratiestap geleid, waar de omgezette microverontreinigingen verder worden afgebroken en waar ook het overschot H₂O₂ wordt omgezet in water en zuurstof. Ook wordt NOM geabsorbeerd op het actieve kool en wordt NO₂⁻ geoxideerd dat gevormd is in het UV/H₂O₂ proces. Voor het water wordt gedistribueerd, wordt ClO₂ toegevoegd voor desinfectie (Kruithof et al. 2005).



Figuur 2.1: Zuiveringsschema PWN

2.2 Probleemanalyse

Bij PWN wordt het UV/H₂O₂ proces toegepast om organische microverontreinigingen om te zetten. Daarnaast wordt het proces ook ingezet voor de primaire desinfectie, maar hier wordt in deze studie niet verder op ingegaan.

Om de effectiviteit van het proces te kunnen bepalen, en het proces hierop te kunnen sturen, is het nodig om de mate van omzetting van de organische microverontreinigingen te weten. De meest directe methode – het meten van de concentraties van organische microverontreinigingen voor en na de UV/ H₂O₂ behandeling – is niet praktisch omdat de te meten concentraties dusdanig laag zijn dat ze alleen met laboratoriumanalyses bepaald kunnen worden.

De sturing van het UV/H₂O₂ proces gebaseerd op atrazineomzetting. De effectiviteit van het proces wordt bepaald door een schatting te maken van de atrazineomzetting aan de hand van de toegevoegde hoeveelheid elektrische energie en de experimenteel vastgestelde atrazineomzetting die bij die toegevoegde energiedosis zal optreden (EE/O). Deze omzetting wordt gecorrigeerd voor de huidige waterkwaliteit met de gemeten UV absorptie bij 254 nm.

Gezocht wordt naar een meer representatieve online meetbare parameter om de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces te kunnen bepalen.

Voor UV desinfectie is hiervoor gekeken naar nitraat-nitriet omzetting (IJPelaar et al. 2006). Omdat nitraat-nitriet omzetting in een ander golflengtegebied plaatsvindt dan UV desinfectie is kan dit proces niet gebruikt worden om de effectiviteit van UV desinfectie weer te geven.

Mogelijk kan nitraat-nitriet omzetting worden toegepast om de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces voor de omzetting van organische microverontreinigingen te bepalen, omdat voor beide processen gebruik wordt gemaakt van UV straling met vergelijkbare golflengten. Nitraat-nitriet omzetting is een complex proces dat afhangt van verschillende waterkwaliteits- en procesparameters, zoals nitraatconcentratie, H₂O₂ concentratie en pH (zie bijlage 1).

Nitraat beïnvloedt het proces door UV straling te absorberen. De UV absorptie van nitraat is hoog in het golflengtegebied tussen 200 en 230 nm, waardoor is fotolytische omzetting van H₂O₂ in OH radicalen bij die golflengten minder effectief (zie paragraaf 1.5).

In dit onderzoek zal worden nagegaan of de nitraatconcentratie gebruikt kan worden om de effectiviteit van de omzetting van organische microverontreinigingen te bepalen. Dit onderzoek beperkt zich tot de invloed van nitraat op OH radicaal vorming. Zodoende wordt alleen de invloed op *oxidatieve* omzetting van organische microverontreinigingen in beschouwing genomen.

Naast nitraat wordt ook de invloed van DOC en HCO₃⁻/CO₃²⁻ op OH radicaal vorming onderzocht. Met deze experimenten wordt kan een beter begrip en een breder inzicht worden verkregen in de invloeden van de watermatrix op het UV/H₂O₂ proces.

2.3 Doelstelling

Het uiteindelijke doel is om online meetbare waterkwaliteitsparameters te vinden, waarmee de effectiviteit van het UV/H₂O₂ proces bepaald kan worden. Dit afstudeerproject levert een bijdrage aan de verwezenlijking van dit doel, en zal zich beperken tot het bepalen van de invloed van DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ op oxidatieve omzetting in het UV/H₂O₂ proces. Hierbij wordt de nadruk gelegd op NO₃⁻.

De doelstelling in één zin luidt:

Onderzoek de haalbaarheid van de nitraatconcentratie als indicatie voor de OH[•] vorming.

De subdoelen zijn hierbij:

- Bepaal de hoeveelheid OH[•] radicalen die in het proces worden gevormd
- Bepaal in hoeverre OH[•] vorming wordt beïnvloedt door DOC en HCO₃⁻.
- Vind relaties tussen OH[•] concentraties en omzetting van microverontreinigingen. Maatgevende microverontreinigingen zijn atrazine en bromacil.

2.4 Randvoorwaarden en uitgangspunten

Randvoorwaarden data analyse

- Gegevens van zowel collimated beam als pilot experimenten worden gebruikt
- Er wordt alleen gebruik gemaakt van data afkomstig van PWN
- De gegevens betreffen uitsluitend de omzetting van atrazine en bromacil

Randvoorwaarden experimenten

- De uit te voeren experimenten zijn collimated beam experimenten
- Er wordt alleen gebruik gemaakt van middendruk UV lampen
- De OH radicaal vorming wordt gemeten aan de hand van pCBA omzetting.
- Als maatgevende organische microverontreiniging wordt bromacil gekozen.
- De concentraties DOC, NO₃⁻ en HCO₃⁻ bij de experimenten zijn van dezelfde orde grootte als de gemeten concentraties in het proceswater van PWN.
- De UV en H₂O₂ dosis bij de experimenten zijn vergelijkbaar met de door PWN toegepaste doses.

Uitgangspunten algemeen

- Collimated beam experimenten zijn geschikt om een relatie tussen DOC, NO₃⁻, HCO₃⁻ en OH[•] radicaal productie te vinden.

Uitgangspunten data analyse

- Het collimated beam apparaat dat is gebruikt bij de data analyse is dezelfde als het apparaat dat gebruikt is voor de experimenten

Uitgangspunten experimenten

- actinometrie is de absolute standaard voor de bepaling van de UV dosis
- De UV dosis berekening is gebaseerd op de uitgezonden UV straling tussen 200 en 300 nm.
- Tijdens de duur van de experimenten wordt een constante hoeveelheid UV straling uitgezonden.
- De bepaling van de UV dosis wordt gedaan aan de hand van de door Trojan geleverde spreadsheet "UV Dose Calculations for the 3 kW Medium Pressure Trojan UV Lamp".
- Er worden experimenten in demiwater en in praktijkwater uitgevoerd
- Bij experimenten met praktijkwater wordt gebruik gemaakt van IJsselmeerwater dat de volgende zuiveringsstappen heeft doorlopen: microzeven, coagulatie/flocculatie en filtratie.

3. Analyse bestaande gegevens

3.1 Analyse gegevens collimated beam experimenten

Eerder Collimated beamonderzoek is uitgevoerd met een mengsel van 12 bestrijdingsmiddelen, waaronder atrazine en bromacil (Stefan 2005).

De onderzoeksdoelen van deze experimenten die relevant zijn voor dit afstudeerwerk zijn:

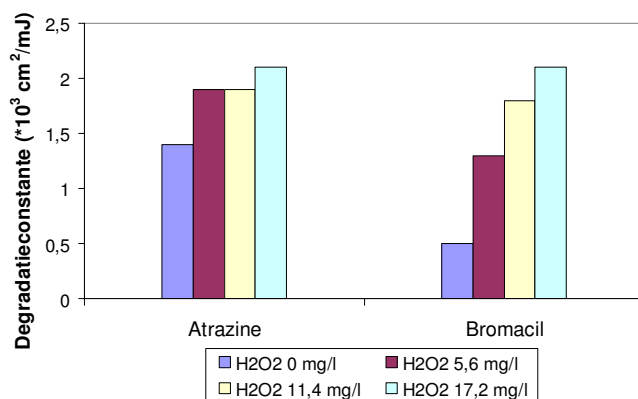
- Bepalen degradatieconstante van atrazine en bromacil, met en zonder toevoeging H₂O₂
- Bepalen OH[•] radicaal verbruik door water achtergrond

De experimenten zijn uitgevoerd in demiwater, WRK III zomer water (Watertransportmaatschappij Rijn- Kennemerland) en WRK III winter water.

Bepaling omzetting met en zonder toevoeging H₂O₂

De omzetting van atrazine en bromacil kan uitgedrukt worden in een degradatieconstante. Deze constante geeft de relatie tussen de omzetting van een bestrijdingsmiddel en de geleverde UV dosis. Als in een grafiek de logomzetting van een bestrijdingsmiddel ($\ln([C]_0/[C])$) wordt uitgezet tegen de UV dosis, dan kan de degradatieconstante bepaald worden door de helling van deze lijn te nemen.

Figuur 3.1 geeft een overzicht van de degradatieconstanten van atrazine en bromacil bij verschillende H₂O₂ doses in WRK III zomer water.



Figuur 3.1: Degradatieconstanten atrazine en bromacil bij verschillende H₂O₂ doses in WRK III zomer water

Hieruit blijkt dat atrazine goed afbreekbaar is met alleen UV fotolyse, en dat toevoeging van H₂O₂ een relatief kleine verbetering oplevert. Bromacil is voor een goede afbraak meer afhankelijk van de H₂O₂ concentratie.

Bepaling OH[•] radicaal verbruik door water achtergrond

Behalve met bestrijdingsmiddelen, zullen OH[•] radicalen ook reageren met stoffen aanwezig in het water. De voornaamste stoffen die OH[•] radicalen verbruiken zijn DOC, HCO₃⁻/CO₃²⁻ en NO₂⁻.

Het radicaalverbruik van de waterachtergrond is bepaald voor WRK III winter water.

Verwacht werd dat het radicaalverbruik in WRK III zomer water gelijk is als bij WRK III winter water. Het belangrijkste verschil is de nitraatconcentratie, en nitraat is geen OH[•] verbruiker. De radicaalproductie zal wel verschillen, omdat nitraat de fotolyse van H₂O₂ beperkt.

Het OH[•] radicaal verbruik is bepaald in betreffende watermonsters en in demi water met behulp van 1,4-dioxaan. 1,4-Dioxaan absorbeert geen UV straling, en heeft een hoge

reactiesnelheid met OH[•] radicalen, waardoor de afbraak van 1,4-dioxaan kan dienen als indicator voor OH[•] radicalen. Opmerking hierbij is dat 1,4-dioxaan vluchtig is. Voor het OH[•] verbruik in WRK III water is een reactieconstante bepaald van $7,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. In WRK III water zijn voor het OH[•] verbruik door de toegevoegde pesticiden en H₂O₂ reactieconstanten bepaald van $\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ respectievelijk $\sim 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Hieruit blijkt dat de water achtergrond, in vergelijking met de pesticide- en H₂O₂ concentraties, de belangrijkste verbruiker is van OH[•] radicalen.

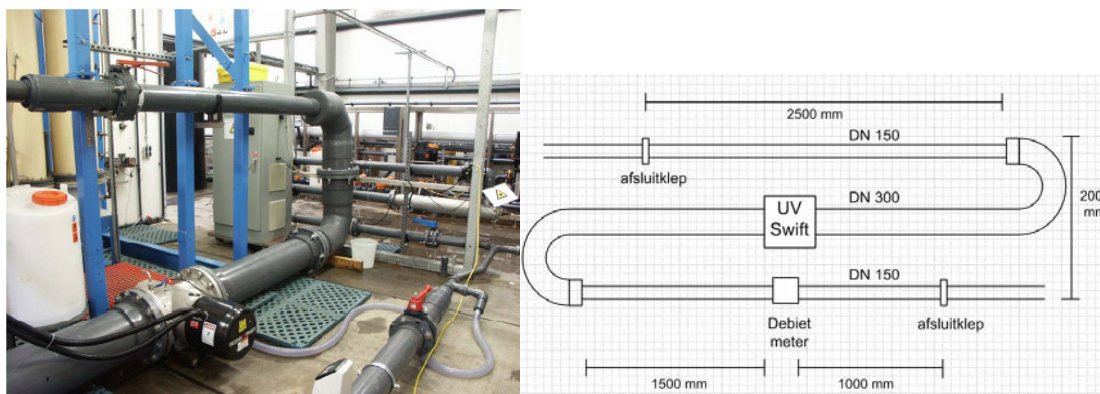
3.2 Analyse gegevens pilotexperimenten

De pilotexperimenten zijn uitgevoerd in de proevenloods te Andijk. Voor de experimenten is gebruik gemaakt van voorgezuiverd IJsselmeerwater. Deze voorzuivering bestaat uit coagulatie/flocculatie en filtratie.

De pilotinstallatie bestaat uit een enkele Trojan UV reactor, welke 4 middendruk UV lampen van 2,8 kW bevat. De lampen staan loodrecht op de stroomrichting.

Het te behandelen water wordt uit een opslagtank opgepompt en door de reactor geleid.

Bemonstering vindt plaats voor en na de UV reactor. Hierna wordt het water over de koolfilters geleid om het volledige proces te modelleren.



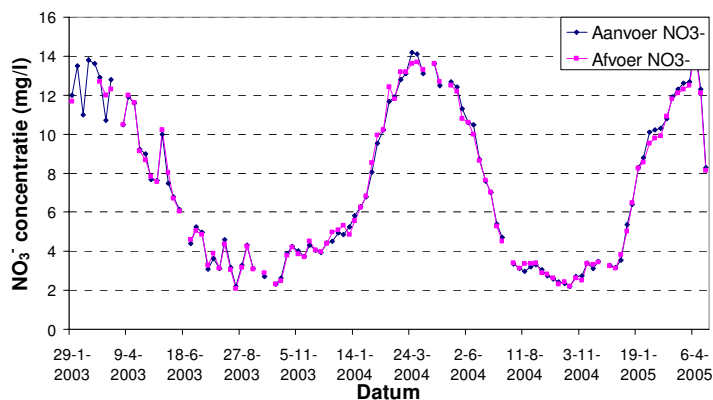
Figuur 3.2: Pilot installatie op proevenhal Andijk

Basisexperimenten

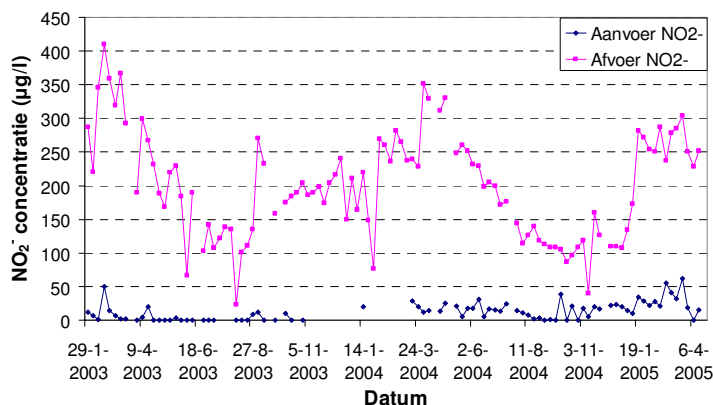
Gedurende 2,5 jaar is de pilotinstallatie inclusief nageschakelde biologisch actieve koolfiltratiestap bedreven op voorbehandeld IJsselmeerwater en continu bemonsterd.. Dit pilotonderzoek diende om na te gaan wat de invloed is van de variërende watersamenstelling op het UV/H₂O₂ proces en het gedrag van het biologisch actieve koolfilter. Gedurende deze periode, bij verschillende watersamenstelling, zijn meerdere batchgewijze experimenten uitgevoerd waarbij gekeken is naar de omzetting van organische microverontreinigingen.

NO₃/NO₂

Figuur 3.3 en 3.4 geven de resultaten weer van de gemeten NO₃⁻ en NO₂⁻ concentraties vóór en na de UV/H₂O₂ behandeling.



Figuur 3.3: Gemeten waarden NO₃⁻ in pilotexperiment

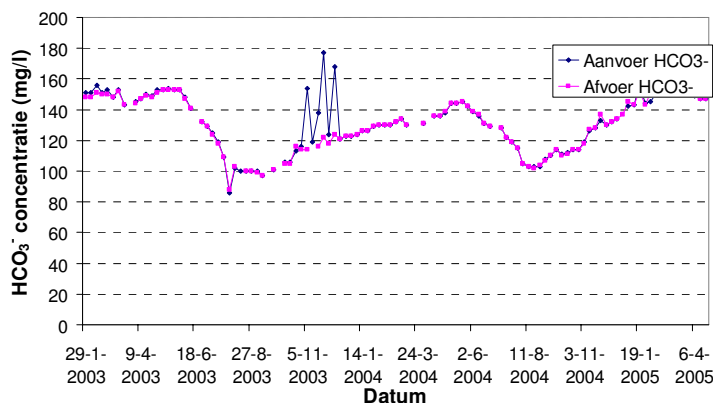


Figuur 3.4: Gemeten waarden NO₂⁻ in pilotexperiment

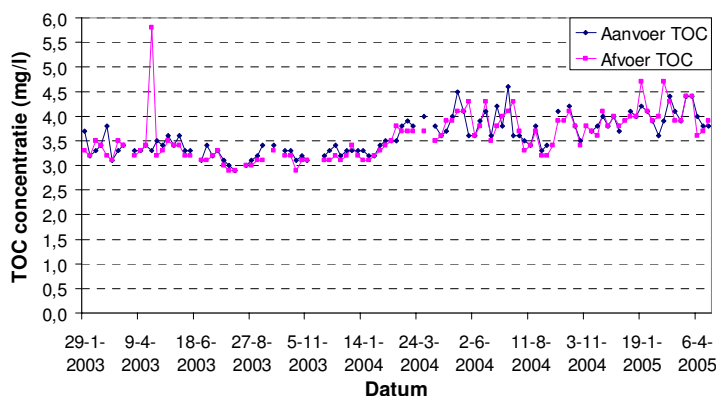
Uit deze resultaten blijkt dat de NO₃⁻ concentratie nauwelijks wordt beïnvloed door het proces. De nitraatconcentratie is variabel over het jaar, en varieert van 2 tot 14 mg/l. Tijdens het proces wordt er nitriet (NO₂⁻) gevormd uit nitraat gevormd door UV fotolyse. Zoals vanuit de theorie is aangegeven (paragraaf 1.6 en bijlage 1) is er een complexe relatie tussen het verloop van beide concentraties. Er is een duidelijke samenhang tussen het verloop van de concentratie gevormd nitriet en het verloop van de nitraatconcentraties.

HCO₃⁻/TOC

In figuur 3.5 en 3.6 zijn de meetwaarden voor de HCO₃⁻ en TOC concentraties weergegeven vóór en na de UV/H₂O₂ behandeling.



Figuur 3.5: Gemeten waarden HCO₃⁻ in pilotexperiment



Figuur 3.6: Gemeten waarden TOC in pilotexperiment

De concentraties HCO₃⁻ en TOC blijven in het UV/H₂O₂ proces gelijk. Door reactie van OH[•] radicalen met het aanwezige organische materiaal, treedt AOC vorming op. Gedurende de beschouwde periode is de TOC concentratie nagenoeg constant. De HCO₃⁻ concentratie varieert over het jaar.

Het verloop van de concentraties NO₃⁻ en HCO₃⁻ vertoont een overeenkomstig verloop, waarbij in de maanden maart-juli hoge concentraties worden waargenomen en in de maanden augustus-januari lage concentraties (zie figuren 3.3 en 3.5). Naar aanleiding van de theorie (paragraaf 1.5 en 1.6) kan verwacht worden dat het UV/H₂O₂ proces in de periode wanneer zowel de NO₃⁻ concentratie als de HCO₃⁻ concentratie hoog is, minder effectief zal zijn.

3.3 Vergelijking resultaten pilot en collimated beam

In paragraaf 1.7 is aangegeven dat resultaten die gevonden zijn met collimated beam experimenten kunnen afwijken van de resultaten van pilot experimenten. Dit kan worden veroorzaakt door mogelijke verschillen in ontvangen UV straling (lampconfiguratie pilot) en in verblijftijd (kortsluitstroming).

Een ander facet dat de vergelijking tussen pilot plant resultaten en collimated beam resultaten bemoeilijkt is dat voor de energie-inbreng andere grootheden worden gebruikt.

Bij collimated beam experimenten wordt gewerkt met een UV dosis (zie paragraaf 1.4). Deze UV dosis is gebaseerd op de UV intensiteit die voor de uitvoering van het experiment is gemeten en wordt gecorrigeerd voor o.a. de UV absorptie van het water.

In de pilotexperimenten wordt gebruik gemaakt van een 'energiedosis'. De energiedosis is de ingebrachte hoeveelheid elektrische energie (kW) per m³ behandeld water. Er vindt geen correctie plaats voor UV absorptie en voor de door de lamp uitgezonden UV intensiteit.

Omdat NO₃⁻ concentraties in IJsselmeerwater seizoensafhankelijk zijn, zal de UV absorptie van het water variabel zijn. Ook de door de lamp uitgezonden UV intensiteit is geen constante, omdat lampveroudering optreedt.

Indien collimated beam resultaten vergeleken worden met pilot plant resultaten, of pilot plant gegevens onderling worden vergeleken, zal voor bovengenoemde effecten gecorrigeerd moeten worden. Het is dus van belang om bij pilotexperimenten de waterkwaliteit te monitoren en het aantal branduren van de UV lampen bij te houden.

De elektrische energie per orde (EE/O; zie paragraaf 1.4) is energiedosis die nodig is voor 90% omzetting van een specifieke microverontreiniging. De EE/O is dus niet gecorrigeerd voor waterkwaliteit of de uitgezonden UV intensiteit.

De bij pilotexperimenten kan de ingebrachte hoeveelheid energie uitgedrukt worden in een UV dosis. Dit is zeer complex. Zo zal als gevolg van de UV absorptie de ontvangen UV dosis vlak bij de lamp relatief hoog zijn en aan de reactorwanden relatief laag.

Met een multiple point source summation (MPSS) berekening kan een benadering gemaakt worden van de UV intensiteit op diverse plekken in de UV reactor. Met MPSS wordt een UV lamp geschematiseerd tot een aantal punten die UV straling uitzenden. De ontvangen straling (mW/cm²) van een waterdeeltje op een willekeurige plaats in de reactor is een sommatie van de ontvangen straling van elk van de punten. De sterkte van de straling is afhankelijk van de afstand tot de lichtbron en de UV absorptie van het water.

Als de gemiddelde UV intensiteit bekend is, dan kan de UV dosis berekend worden door vermenigvuldiging van deze waarde met de theoretische verblijftijd (volume reactor/debiet). Hierbij worden volmaakte propstroming en radiale menging aangenomen.
(Bolton 2001)

Tussenconclusies analyse bestaande gegevens

- Bromacilomzetting is in belangrijke mate oxidatief, atrazineomzetting is hoofdzakelijk fotolytisch.
- De watermatrix van WRK III winter water heeft een grotere invloed op het OH[•] radicaal verbruik dan organische microverontreinigingen en H₂O₂. De reactieconstante voor OH[•] verbruik van WRK III water is 10-100 keer groter dan die van organische microverontreinigingen en H₂O₂.
- HCO₃⁻ en NO₃⁻ concentraties zijn seizoensafhankelijk. HCO₃⁻ en NO₃⁻ concentraties zijn beiden hoog in de maanden maart-juni, en laag in de maanden augustus-januari. De TOC concentratie is niet seizoensafhankelijk.
- De mate van ingebrachte UV straling wordt in pilotplant aangegeven met een energiedosis en in collimated beam experimenten met een UV dosis. Om de energiedosis om te schrijven naar een UV dosis moeten de UV absorptie van het water en uitgezonden UV intensiteit bekend zijn
- Voor onderlinge vergelijking van pilotplantresultaten wordt gebruik gemaakt van de EE/O. De EE/O is echter niet gecorrigeerd voor de UV absorptie en de uitgezonden UV intensiteit.
- Multiple point source summation (MPSS) kan gebruikt worden om de UV dosis in pilotexperimenten te berekenen.

4. Experimenten

4.1 Materialen en methoden

Collimated beamapparaat

In het praktijkonderzoek zijn collimated beamexperimenten uitgevoerd. Het collimated beam apparaat dat is gebruikt is uitgerust met een middendruk UV lamp van 3 kW. De lamp heeft aan het begin van de experimenten 853 branduren gehad. De bundelkolom heeft een interne diameter van 4,5 cm en een lengte van 24,5 cm. In de bundelkolom is een kwartsfilter aangebracht. Het oppervlak van het te bestralen monster bevindt zich 37 cm onder de onderkant van de bundelkolom. Het basisprotocol voor de experimenten met het collimated beamapparaat is opgenomen in bijlage I-1.

Bepaling bestralingstijd

Om de bestralingstijden te kunnen berekenen, moeten de uitgezonden UV intensiteit van de lamp en de UV absorptie van het monster bekend zijn. Verder wordt rekening gehouden met de verdeling van de UV intensiteit over het bestraalde oppervlak, met reflectie en met de meetnauwkeurigheid van de lichtsensor. Het protocol voor de berekening van de bestralingstijd is opgenomen in bijlage I-2.

UV intensiteit

Het apparaat dat gebruikt is voor de meting van de UV intensiteit is een IL1700 radiometer van International Light Inc. met een lichtsensor van het type SED240.

UV absorptie

De UV absorptie van de monsters is bepaald over een breed spectrum (200-300 nm), en hiervoor is een CADAS 200 spectrofotometer gebruikt

Ferrioxalaat actinometrie

De UV dosis kan ook bepaald worden met ferrioxalaat actinometrie. Ferrioxalaat wordt fotolytisch omgezet tot Fe²⁺. Aan de hand van de Fe vorming kan de uitgezonden hoeveelheid fotonen berekend worden en kan bepaald worden wat de geleverde UV dosis is. In bijlage I-3.1 is het protocol voor ferrioxalaat actinometrie opgenomen, en in bijlage I-3.2 is de berekening van de hoeveelheid uitgezonden fotonen opgenomen.

De benodigde bestralingstijden bij bepaling van de UV dosis met ferrioxalaat actinometrie zijn bij deze experimenten factor 1,04 groter dan bij bepaling van de UV dosis met meting van de UV intensiteit.

Gekozen is om de UV dosis te bepalen aan de hand van de UV intensiteit. Om effecten van lampveroudering mee te kunnen nemen, is het noodzakelijk om de UV dosis af te stemmen op de gemeten UV intensiteit/actinometrie van diezelfde dag. Het is te bewerkelijk om dagelijks de UV dosis te meten via actinometrie.

Bepaling nitriet/nitraat

De nitrietconcentratie en nitraatconcentratie worden gemeten met standaard cuvettenbepalingen. Voor nitriet wordt de LCK 341 methode gebruikt, en voor nitraat de LCK 339 methode. De protocollen zijn opgenomen in bijlage I-4.

Bepaling H₂O₂

De waterstofperoxideconcentratie wordt bepaald volgens de tri-jodide methode. Het protocol voor deze methode is opgenomen in bijlage I-4.

De volgende bepalingen zijn uitgevoerd door Het Waterlaboratorium.

Bepaling HCO₃⁻

Waterstofcarbonaat wordt bepaald met behulp van een automatische potentiometrische titratie. Hierbij is gebruik gemaakt van de SP-100 Robotic Analyser.

Aan het monster wordt zoutzuur toegevoegd tot een pH van 4,52 is bereikt. De hoeveelheid HCO₃⁻ kan berekend worden aan de hand van de toegevoegde hoeveelheid zoutzuur. Het meetbereik van deze methode is 2-1200 mg/l, en de maximale afwijking is 4%.

Bepaling DOC

Organische koolstof is bepaald met de 'Total Organic Carbon analyser' type Shimadzu DOC-5050 A, aangevuld met een autosampler shimadzu ASI-5000 A. Bij de bepaling van DOC wordt het monster eerst (vacuum-)gefiltreerd over een 0,45 µm membraanfilter.

Het meetbereik van deze methode is 0,2-29 mg C/l. De DOC concentratie wordt in duplo gemeten. Bij een afwijking groter dan 2% wordt een derde meting uitgevoerd.

Bepaling bromacil

De concentratie bromacil is gemeten met behulp van vloeistofchromatografie en MS/MS (tandem mass spectrometry). Voor de meting wordt het monster gehomogeniseerd door het OSP2A monstervoorbewerkingsapparaat. Het meten van de massa spectrometry gebeurt over een RP-18 prekolom en een inertsil 5 ODS-2 analytische kolom.

Het meetbereik is 0,001-0,2 µg/l. De maximale afwijking is 25%.

Bepaling MTBE

Metyl tri butyl ether wordt gemeten via gaschromatografie en massaspectrometrie detectie. MTBE wordt uit het water verdreven d.m.v. verwarmen en doorblazen met helium, en wordt geabsorbeerd op Vocarb 3000. Vervolgens wordt MTBE via verwarming gedesorbeerd en wordt het geïnjecteerd in het HP-5973 gaschromatografisch systeem. Dit systeem is ook voorzien van een massa selectieve detector.

Het meetbereik bij deze methode is 0,02-3,00 µg/l. De maximale afwijking is 25%.

Bepaling pCBA

De vorming van OH[•] radicalen wordt bepaald met para-chlorobenzoic acid (pCBA). Dit is een stof die reageert met OH[•] radicalen, maar relatief ongevoelig is voor UV fotolyse.

De pCBA concentratie wordt bepaald door High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Hiervoor wordt een Macherey-Nagel Nucleosil 100-5 C18 kolom (125 mm) en een UV detector gebruikt. Het pCBA monster is opgelost in een oplossing met 55% methanol en 45% 10 mM fosforzuur voordat het over de kolom is geleid. Na een retentietijd van ongeveer 6 minuten wordt de pCBA concentratie bepaald uit de UV absorptie bij 234 nm. Het meetbereik is 0,025-0,5 µM. De maximale afwijking is geschat op 5%.

Chemicaliën

Voor het verkrijgen van de juiste concentraties voor de verschillende relevante waterkwaliteitsparameters, zijn in de experimenten de volgende chemicaliën gebruikt:

Geleverd door Het Waterlaboratorium:

NaHCO ₃	Bromacil
NaNO ₃	pCBA
Na ₂ SO ₃	H ₂ O ₂ (35%)
MTBE	NOM (Nordic NOM, zie bijlage I-5)

4.2 Hypothesen

Hypothesen

Naar aanleiding van de theorie zijn een aantal hypothesen opgesteld:

- Bij een hogere H₂O₂ dosis neemt de OH[•] radicaal vorming toe.
- Een hogere nitraatconcentratie verlaagt de OH[•] radicaal productie.
- De invloed van DOC op het OH[•] verbruik is groter dan de invloed van HCO₃⁻ op het OH[•] verbruik in de concentraties die gebruikelijk zijn in IJsselmeerwater.

Nuances

Punt 1: Uit H₂O₂ kunnen OH[•] radicalen gevormd worden, maar H₂O₂ kan ook reageren met OH[•] radicalen. Uit bijlage I-9 blijkt dat het OH verbruik door H₂O₂ (6 mg/l) ongeveer 1/3 van het OH[•] verbruik door HCO₃⁻ (100 mg/l) kan zijn.

De hoeveelheid OH[•] radicalen die uit H₂O₂ wordt geproduceerd hangt onder andere samen met de uitgezonden hoeveelheid UV straling, de golflengten van deze straling, en de UV absorptie van H₂O₂. Deze laatste factor wordt beïnvloedt door de H₂O₂ concentratie, en een lineair verband wordt verwacht tussen H₂O₂ concentratie en UV absorptie door H₂O₂. De OH[•] productie uit H₂O₂ kan niet berekend worden, omdat de hoeveelheid geabsorbeerde fotonen en hun specifieke golflengten onbekend zijn.

Punt 2: Een schatting van de geabsorbeerde hoeveelheid UV straling is opgenomen in bijlage I-10. Deze waarden worden gepresenteerd als een percentage van de uitgezonden hoeveelheid straling (N_{rel}). Uit NO₃⁻ kunnen ook OH[•] radicalen worden geproduceerd. De quantum yield (Φ) voor deze reactie is ongeveer 0,1. Voor H₂O₂ is de quantum yield 1. In tabel 4.1 wordt de OH[•] productie uit H₂O₂ en NO₃⁻ bepaald (geabsorbeerde hoeveelheid UV straling* Φ).

Tabel 4.1: Relatieve OH productie uit NO₃⁻ en H₂O₂

	(N _a /N _{rel})*Φ	(N _{a, H2O2} /N _{rel})*Φ	Σ
NO ₃ 1 mg/l	1,2	2,3	3,5
NO ₃ 3 mg/l	2,1	2,1	4,2
NO ₃ 6 mg/l	2,8	1,8	4,6
NO ₃ 9 mg/l	3,2	1,6	4,8
NO ₃ 12 mg/l	3,3	1,4	4,7

Hieruit blijkt dat een stijging van de OH[•] concentratie wordt verwacht bij hogere NO₃⁻ concentraties. Bij hogere NO₃⁻ concentraties wordt echter ook meer NO₂⁻ gevormd. NO₂⁻ reageert met OH[•] radicalen, en bij een concentratie van 250 µg/l (gemeten bij 12 mg/l NO₃⁻) is de invloed op het OH[•] verbruik vergelijkbaar met dat bij 3 mg/l DOC (zie bijlage I-9).

Waarschijnlijk zal de invloed lager zijn, omdat NO₂⁻ tijdens het proces wordt gevormd, terwijl

DOC al een initiele concentratie heeft van 3 mg/l. Verwacht wordt dat de stijging van de OH[•] productie door NO₃⁻ wordt ongedaan gemaakt door het OH[•] verbruik door NO₂⁻.

Punt 3: Een schatting van het OH[•] verbruik door DOC en HCO₃⁻ is gemaakt in bijlage I-9. In deze bijlage wordt geschat de reactie tussen OH[•] radicalen en DOC ongeveer 5 keer zo snel is als de reactie tussen OH[•] radicalen en HCO₃⁻. Daarnaast verlaagt DOC de OH[•] productie door UV straling te absorberen.

De schatting in deze bijlage is echter zeer indicatief, omdat de karakteristieken van DOC sterk kunnen verschillen bij verschillende waters. Hierdoor is een aanzienlijke variatie mogelijk in OH[•] verbruik (maximaal verschil ongeveer factor 1000).

4.3 Uitgevoerde experimenten

In dit onderzoek is de invloed van DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ op de OH[•] radicaal productie onderzocht in zowel demiwater als IJsselmeerwater

Een totaaloverzicht van de uit te voeren experimenten is weergegeven in bijlage I-6. De toegepaste coderingen voor de uitgevoerde experimenten zijn opgenomen in bijlage I-7

Voorbereidende pCBA experimenten

In de uit te voeren experimenten wordt de aandacht gericht op de OH[•] radicaal productie en de invloed van verschillende waterkwaliteitsparameters daarop. Om de OH[•] radicaal productie te kunnen meten wordt gebruik gemaakt van “para-Chlorobenzoic Acid”, afgekort pCBA. Deze stof wordt hoofdzakelijk afgebroken door reactie met OH[•] radicalen, zodat de afname van de pCBA concentratie een aanduiding is van de hoeveelheid geproduceerde OH[•] radicalen. pCBA is vooral toegepast bij experimenten met ozon.

Eerst zijn experimenten uitgevoerd om na te gaan of pCBA ook toegepast kan worden voor het UV/H₂O₂ proces. Hiervoor zijn experimenten uitgevoerd waarbij geen H₂O₂ gedoseerd is, zodat de puur fotolytische omzetting van pCBA kan worden gemeten. Daarnaast zijn experimenten met verschillende H₂O₂ doses (4 en 8 mg/l) en pCBA concentraties (0,5, 1, 2 µmol/l) om de initieel toe te passen pCBA concentratie te bepalen. Om te voorkomen dat de pCBA concentratie zelf de OH[•] radicaal vorming te veel beïnvloedt wordt gestreefd naar een zo laag mogelijke pCBA concentratie. De eindconcentratie pCBA moet echter nog wel meetbaar zijn.

Experimenten in demiwater

Eerst worden demiwaterexperimenten uitgevoerd, waarbij alleen H₂O₂ is toegevoegd, zodat een beeld gevormd kan worden hoeveel OH[•] radicalen er in beginsel vrijkomen.

Vervolgens worden experimenten uitgevoerd met H₂O₂/DOC, H₂O₂/HCO₃⁻ en H₂O₂/NO₃⁻, zodat de invloed van elk van de waterkwaliteitsparameters apart op de OH[•] productie bepaald kan worden.

Ten slotte worden experimenten uitgevoerd waarbij de geproduceerde OH[•] radicalen gemeten worden bij een combinatie van deze parameters (H₂O₂, DOC, HCO₃⁻, NO₃⁻).

Daarna volgt bij deze samenstelling een experiment met bromacil. In deze experimenten wordt ook de afbraak van betreffende microverontreiniging gemeten.

Experimenten in IJsselmeerwater

Om de werkelijke situatie beter te benaderen, worden experimenten uitgevoerd met IJsselmeerwater. Het IJsselmeerwater dat gebruikt wordt heeft dezelfde voorzuivering ondergaan als het water in de UV reactor van locatie Andijk, d.w.z. microzeven, flocculatie, sedimentatie en filtratie.

De experimenten met IJsselmeerwater zijn dezelfde als de experimenten in demiwater met de combinatie van waterkwaliteitparameters. Dit betekent dat eerst wordt bepaald wat de OH[•] productie is bij alleen toevoegen van IJsselmeerwater. Vervolgens wordt een experiment uitgevoerd waarbij bromacil wordt toegevoegd, en wordt de afbraak hiervan bepaald.

4.4 resultaten

Voorbereidende pCBA experimenten

De eerste reeks voorbereidende pCBA experimenten is opgenomen in bijlage I-8.1. Om het pCBA in het water op te lossen is gebruik gemaakt van methanol. Methanol treedt echter ook op als OH[•] radicaal verbruiker, waardoor dit experiment geen bruikbare meetgegevens heeft opgeleverd.

Het hieropvolgende experiment was relatief beperkt, en toonde aan dat met de nieuwe methode van het oplossen van pCBA hoge pCBA omzettingen werden behaald in de experimenten (zie bijlage I-8.2). De pCBA omzetting door alleen fotolyse was ongeveer 25% bij 600 mJ/cm². Bij dezelfde UV dosis was de pCBA omzetting nagenoeg volledig bij een H₂O₂ dosis van 8 mg/l. Uit deze experimenten bleek dat pCBA omzetting grotendeels oxidatief is, zodat is besloten om pCBA te gebruiken om OH[•] radicaal vorming aan te tonen. Omdat een hoge pCBA omzetting is waargenomen, is gekozen voor een initiële toevoeging van 2 µmol/l pCBA.

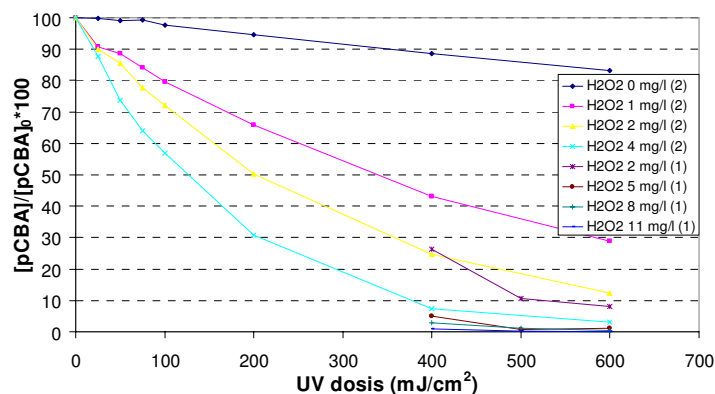
Demiwater experimenten

De experimenten met demiwater en H₂O₂ dienen als een referentie voor de overige experimenten. Er zijn twee series experimenten met H₂O₂ in demiwater uitgevoerd. De eerste serie (zie bijlage I-8.3) gaf de pCBA omzetting bij de UV doses 400/500/600 mJ/cm² en bij H₂O₂ doses 2, 5, 8 en 11 mg/l. De resultaten van de experimenten worden gepresenteerd als het percentage pCBA dat over is van de initieel toegevoegde pCBA hoeveelheid. Bij hoge H₂O₂ doses was de pCBA omzetting bijna volledig. Bij de tweede serie (zie bijlage I-8.4) is de pCBA omzetting ook bij lagere UV doses en lagere H₂O₂ doses gemeten. Ook is de pCBA omzetting bij alleen fotolytische omzetting voor een tweede keer gemeten, en bedroeg ongeveer 18% bij 600 mJ/cm². Resultaten van beide experimenten zijn opgenomen in figuur 4.1, waarbij de resultaten van de eerste serie en tweede serie zijn aangegeven met achtervoegsel (1) respectievelijk (2) in de legenda.

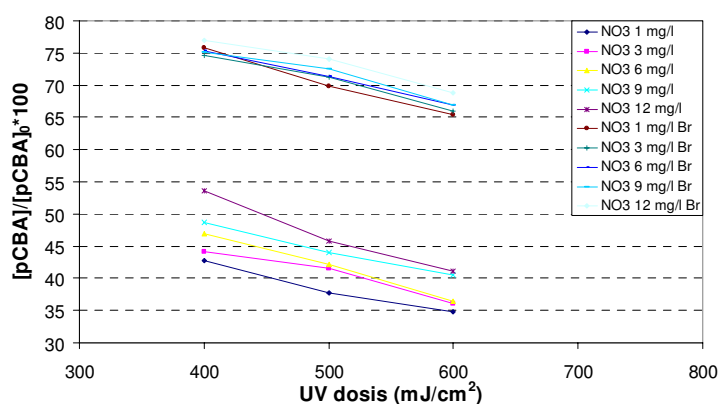
De verdere demiwaterexperimenten zijn demi DOC (bijlage I-8.5), demi HCO₃⁻ (bijlage I-8.6), demi NO₃⁻ (bijlage I-8.7) en de combinaties demi DOC/HCO₃⁻/NO₃⁻ met en zonder bromaciltoevoeging (bijlage I-8.9 respectievelijk bijlage I-8.8).

De resultaten van de experimentenreeks met bromacil zijn verstoord, omdat bromacil opgelost is in methanol. De bromacilconcentratie was 0,08 µM (20 µg/l) en de methanolconcentratie 0,47 mM.

In figuur 4.2 is te zien dat bij de experimenten met bromaciltoevoeging (in legenda: achtervoegsel Br) 20-30% minder pCBA wordt omgezet dan bij de experimenten zonder bromaciltoevoeging. Dit wordt veroorzaakt doordat methanol reageert met OH[•] radicalen. Door de invloed van methanol zijn de gemeten bromacilomzettingen niet representatief, en kunnen zodoende niet gebruikt worden om een relatie te vinden tussen OH[•] radicaal concentratie en bromacilomzetting.



Figuur 4.1: pCBA restant bij verschillende H₂O₂ concentraties in demiwater



Figuur 4.2: pCBA restant bij verschillende NO₃⁻ concentraties in demiwater met en zonder bromaciltoevoeging
DOC = 3 mg C/l; HCO₃⁻ = 144 mg/l; H₂O₂ = 6 mg/l

IJsselmeerwater experimenten

De resultaten van de experimenten in IJsselmeerwater zijn opgenomen in bijlage I-8.10 (zonder bromaciltoevoeging) en bijlage I-8.11 (met bromaciltoevoeging). Hierbij geldt eveneens dat de resultaten van de experimenten met bromaciltoevoeging verstoord zijn door de aanwezigheid van methanol.

5. Analyse en discussie

Vertaling pCBA omzetting naar OH-ct

In de collimated beam experimenten is de concentratie pCBA na afloop van de bestraling gemeten. De relatie tussen de pCBA afbraak en de OH[•] concentratie wordt gegeven door onderstaande formule:

$$\frac{d[pCBA]}{dt} = -k_{OH, pCBA}[OH^{\bullet}][pCBA]$$

Waarbij $k_{OH, pCBA}$ de reactieconstante is tussen OH[•] en pCBA, welke gelijk is aan $5,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dit kan herschreven en vervolgens naar t geïntegreerd worden, waaruit onderstaande vergelijking volgt (von Gunten 1999)

$$\ln\left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0}\right) = -k_{OH, pCBA} \int_0^t [OH^{\bullet}] dt$$

De term $\int_0^t [OH^{\bullet}] dt$ geeft de over de tijd geïntegreerde OH[•] concentratie. Deze term wordt ook wel OH-ct genoemd. De OH-ct is een aanduiding voor de mate van blootstelling aan OH[•] radicalen en wordt bepaald door de OH[•] concentratie en de contacttijd.

Correctie voor fotolytische omzetting pCBA

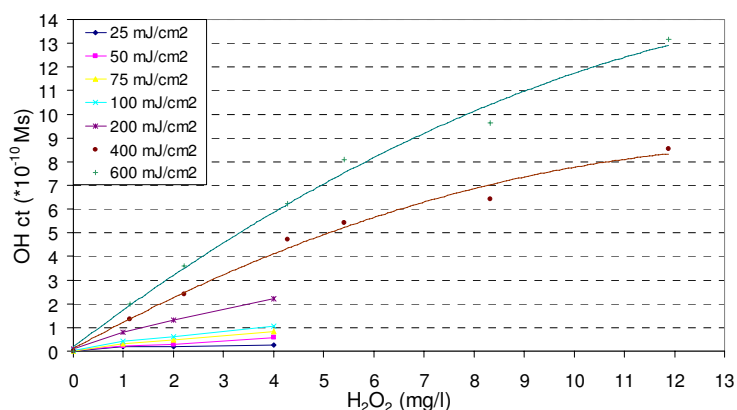
De OH-ct waarden moeten gecorrigeerd worden voor pCBA omzetting door fotolyse. De correctiefactoren zijn ontleend aan de gemeten pCBA omzetting in demiwater bij 0 mg/l H₂O₂. Deze correctiefactoren zijn ook gebruikt bij de experimenten met NO₃⁻ en DOC toevoeging. Omdat deze parameters de UV absorptie beïnvloeden, is het mogelijk dat de pCBA omzetting door fotolyse in deze experimenten lager was.

De invloed van deze correctie op de OH-ct is beperkt. De OH-ct wordt in de experimenten met H₂O₂ in demiwater bij een UV dosis van 600 mJ/cm² (hoogste pCBA omzetting door fotolyse) verlaagd met $0,35 \cdot 10^{-10} \text{ Ms}$.

OH-ct voor experimenten H₂O₂ in demiwater

De experimenten in demiwater met alleen toevoeging van H₂O₂ dienen als basis voor de overige experimenten. Met deze experimenten kan bepaald worden welke OH-ct in beginsel beschikbaar is. Door toevoeging van NO₃⁻, HCO₃⁻ en/of DOC daalt de OH-ct door de beperking van OH[•] radicaalvorming en OH[•] radicaal verbruik, maar deze daling kan gerelateerd worden aan de in beginsel beschikbare OH-ct.

Figuur 5.1 geeft de relaties tussen OH-ct, H₂O₂ dosis en UV dosis.



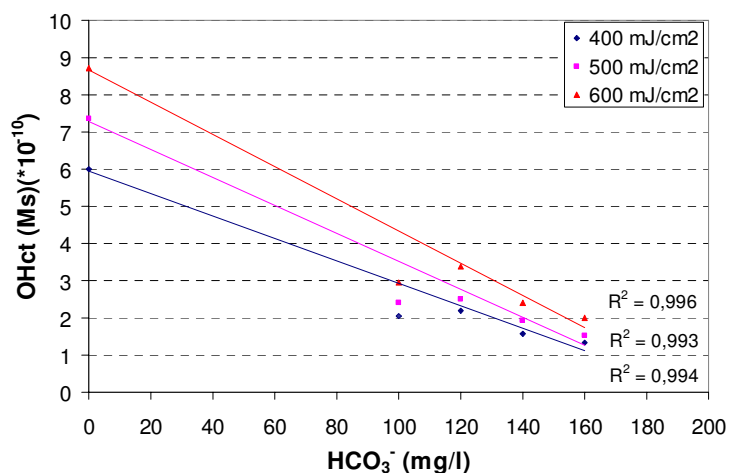
Figuur 5.1: OH-ct bij verschillende H₂O₂ concentraties in demiwater

Uit figuur 5.1 blijkt dat de OH-ct toename afvlakt bij hogere H₂O₂ doses. Een oorzaak hiervan kan zijn dat H₂O₂ ook op kan treden als OH[•] radicaal verbruiker, wat de extra OH[•] productie bij hogere H₂O₂ doses gedeeltelijk neutraliseert.

OH-ct voor experimenten HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC in demiwater - individueel

HCO₃⁻

In figuur 5.2 is de OH-ct uitgezet tegen de HCO₃⁻ concentratie voor verschillende UV doses. De meetwaarden bij 0 mg/l HCO₃⁻ zijn bepaald met figuur 5.1, waarbij is uitgegaan van de gemiddelde H₂O₂ dosis, zoals gemeten bij de experimenten (hier: 6,5 mg/l).



Figuur 5.2: OH-ct bij verschillende HCO₃⁻ concentraties in demiwater bij 6,5 mg/l H₂O₂

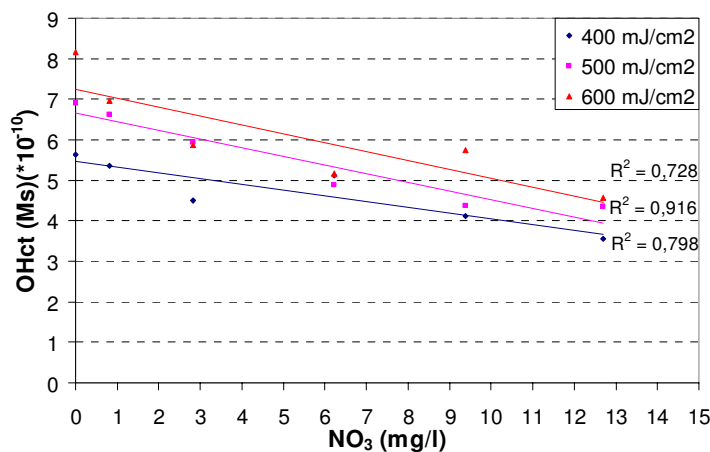
De HCO₃⁻ concentratie maakt deel uit van een koolzuurevenwicht. De concentraties CO₂, HCO₃⁻ en CO₃²⁻ in dit evenwicht zijn afhankelijk van de pH. CO₃²⁻ is een efficiëntere OH[•] radicaal verbruiker dan HCO₃⁻. Bij de uitgevoerde experimenten is OH[•] verbruik door HCO₃⁻ dominant, omdat bij de gemeten pH waarden de CO₃²⁻ concentratie laag is (zie bijlage I-9). Bij hogere pH waarden kan de CO₃²⁻ concentratie meer bepalend zijn voor het OH[•] radicaal verbruik.

Er is een lineair verband aangenomen tussen de HCO₃⁻ concentratie en de OH-ct. De meetwaarden bij 100 mg/l HCO₃⁻ wijken af van dit lineaire verband. Verwacht wordt dat bij een lagere HCO₃⁻ concentratie de OH[•] concentratie hoger zal zijn. De OH[•] concentratie wordt in dit experiment beïnvloed door de pH waarde, en wellicht wijken de meetwaarden bij 100

mg/l HCO₃⁻ af omdat de pH van deze oplossing hoger was. De pH waarden bij deze experimenten zijn helaas niet gemeten.

NO₃⁻

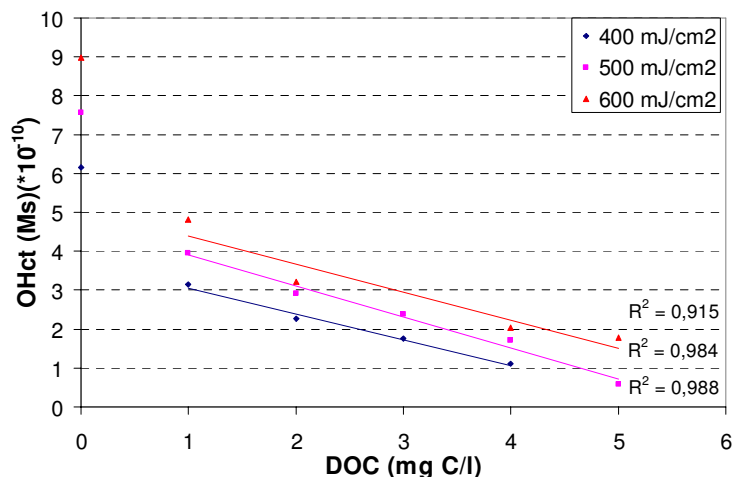
Bij de NO₃⁻ serie geeft een toename van de NO₃⁻ concentratie een afname van de OH-ct (zie figuur 5.3). Deze afname is globaal lineair. Bij een UV dosis van 500 mJ/cm² is een sterke lineaire relatie tussen de meetgegevens ($R^2=0,92$). Dit is minder het geval bij de overige UV doses ($R^2=0,73$ en $R^2=0,80$).



Figuur 5.3: OH-ct bij verschillende NO₃⁻ concentraties in demiwater bij 6,0 mg/l H₂O₂

DOC

Figuur 5.4 toont het verloop van de OH-ct uitgezet tegen de DOC concentratie. De relatie tussen de OH-ct en de DOC concentratie kan goed worden benaderd met een lineair verband. Opvallend is de grote afname van de OH-ct tussen DOC concentraties 0 mg C/l en 1 mg C/l.



Figuur 5.4: OH-ct bij verschillende DOC concentraties in demiwater bij 6,8 mg/l H₂O₂

DOC beïnvloedt de OH[•] radicaal concentratie door enerzijds UV straling te absorberen waardoor OH[•] radicaal productie afneemt, en anderzijds door te reageren met de gevormde OH[•] radicalen. Een mogelijke verklaring voor het verloop van figuur 5.4 zou kunnen zijn dat bij hogere DOC concentraties de OH[•] concentratie in de oplossing lager is door de UV absorptie van DOC. Hierdoor daalt het OH[•] verbruik door DOC (zie bijlage I-9).

Bij lage DOC concentraties is de invloed van de UV absorptie op het OH[•] radicaal verbruik waarschijnlijk minder sterk, zodat bij lage DOC concentraties een sterkere afname van de OH-ct waargenomen kan worden.

Vergelijking resultaten HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC experimenten

Voor de HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC experimenten in demiwater geldt over het algemeen dat een hogere concentratie HCO₃⁻/ NO₃⁻/ DOC leidt tot een afname van de OH-ct. Bij HCO₃⁻ wordt dit veroorzaakt door reacties met OH[•] radicalen, en bij DOC komt het door een combinatie van absorptie van UV straling en reacties met OH[•] radicalen. Nitraat vermindert de OH[•] radicaal productie uit H₂O₂ door UV straling te absorberen. Verdere afname van de OH[•] concentratie wordt veroorzaakt door OH[•] verbruik door nitriet, dat in het proces wordt gevormd uit nitraat. Nitraat kan zelf OH[•] radicalen produceren, maar uit figuur 5.3 blijkt dat dit mechanisme niet dominant is.

In tabel 5.1 worden de individuele effecten van HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC op de OH-ct weergegeven. Hierbij is uitgegaan van de minimum en maximum concentraties van deze stoffen in IJsselmeerwater. Het effect op de OH-ct is uitgedrukt als een de ratio tussen de OH-ct die gemeten is bij de minimum of maximum concentratie en de OH-ct die behaald zou worden zonder toevoeging van HCO₃⁻, NO₃⁻ of DOC.

Tabel 5.1: Invloeden HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC concentratie op OH-ct

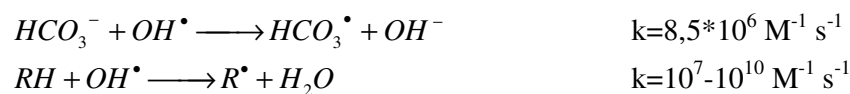
	Minimum-maximum concentratie (mg/l)	OH-ct _{min.} /OH-ct ₀	OH-ct _{max.} /OH-ct ₀	Afname OH-ct ₀ (%)
HCO ₃ ⁻	100-160	0,48-0,49	0,17-0,20	52-81
NO ₃ ⁻	2-12	0,83-0,92	0,56-0,66	8-39
DOC	3-5	0,28-0,33	0,07-0,17	70-88

Uit tabel 5.1 blijkt dat DOC de grootste invloed heeft op de OH-ct, gevolgd door HCO₃⁻. De afname in OH-ct over de concentratierange is voor DOC ongeveer 20%, en is vergelijkbaar met de afnamen bij HCO₃⁻ en NO₃⁻ (ongeveer 30%). Om deze reden is het meten van één van deze stoffen onvoldoende om het UV/H₂O₂ proces op te sturen.

OH-ct voor experimenten HCO₃⁻, NO₃⁻ en DOC in demiwater - combinatie

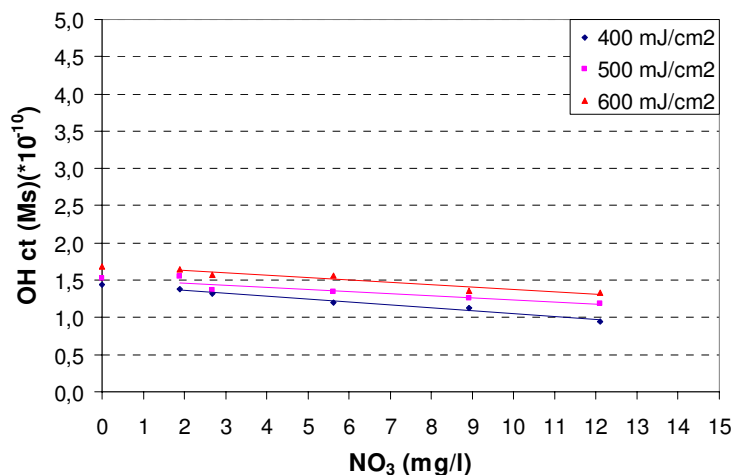
Figuur 5.5 geeft de relatie weer tussen OH-ct en NO₃⁻ concentratie voor een demiwateroplossing die 3 mg C/l DOC en 144 mg/l HCO₃⁻ bevat. Uit deze figuur blijkt dat bij deze DOC en HCO₃⁻ concentraties de invloed van de NO₃⁻ concentratie op de OH-ct beperkt is. In figuur 5.5 zijn de waarden voor de OH-ct bij 0 mg/l NO₃⁻ geschat op 1,5-2 Ms. Deze OH-ct waarden zijn van dezelfde orde grootte als de OH-ct waarden bij alléén 3 mg C/l DOC of 144 mg/l HCO₃⁻. Bij een combinatie van HCO₃⁻ en DOC is de afname van de van de OH-ct kleiner dan verwacht wordt op basis van de invloeden van de individuele stoffen op de OH-ct. Een mogelijke verklaring hiervoor is als volgt:

Het OH[•] radicaal verbruik van DOC of HCO₃⁻ wordt bepaald door onderstaande reactievergelijkingen:



Bij een combinatie van DOC en HCO₃⁻ zullen beide stoffen OH[•] radicalen verbruiken. Hierdoor zijn er bij een combinatie effectief minder OH[•] radicalen beschikbaar voor de

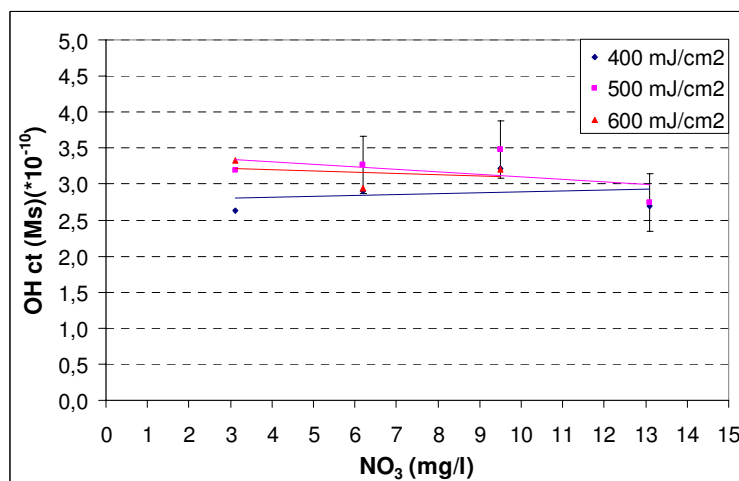
reactie met DOC en HCO₃⁻, dan wanneer deze parameters individueel in het monster aanwezig zijn. Bij een lagere OH[•] radicaal concentratie is de reactiesnelheid lager, zodat het OH[•] radicaalverbruik door DOC en HCO₃⁻ in combinatie lager is.



Figuur 5.5: OH-ct bij verschillende NO₃⁻ concentraties in demiwater
DOC = 3 mg C/l; HCO₃⁻ = 144 mg/l; H₂O₂ = 6,3 mg/l

OH-ct bij experiment NO₃⁻ in IJsselmeerwater

De relatie tussen NO₃⁻ concentratie en OH-ct in IJsselmeerwater is weergegeven in figuur 5.6. In tegenstelling tot de overige experimenten zijn de resultaten van het experiment met IJsselmeerwater gebaseerd op slechts één blanco meting. Hierdoor kunnen de resultaten bij 6, 9 en 12 mg/l NO₃⁻ afwijken (zie figuur 5.6. Bepaling grootte afwijking; zie bijlage I-8.10).



Figuur 5.6: OH-ct bij verschillende NO₃⁻ concentraties in IJsselmeerwater
DOC = 3,6 mg C/l; HCO₃⁻ = 135 mg/l; H₂O₂ = 6,1 mg/l

Vergelijking experimenten NO₃⁻/HCO₃⁻/DOC in demiwater en NO₃⁻ in IJsselmeerwater

Bij de experimenten met NO₃⁻ in IJsselmeerwater zijn OH-ct waarden bepaald die ongeveer 1,5*10⁻¹⁰ Ms hoger zijn als de OH-ct waarden bij de experimenten met NO₃⁻/HCO₃⁻/DOC in demiwater. Een goede vergelijking maken tussen figuur 5.5 en 5.6 is niet eenvoudig, omdat het DOC in de demiwaterexperimenten van andere aard is dan het DOC in de IJsselmeerexperimenten. De eigenschappen van DOC kunnen sterk verschillen per watersoort

(zie bijlage I-9). Voor beide experimenten zijn de DOC en HCO₃⁻ concentraties gemeten (zie bovenschrift figuur 5.5 en 5.6).

Als de relatie tussen OH-ct en HCO₃⁻ uit de individuele HCO₃⁻ experimenten wordt gebruikt, dan is door de lagere HCO₃⁻ concentratie bij de experimenten met IJsselmeerwater (135 mg/l HCO₃⁻) de OH-ct 0,3 à 0,4*10⁻¹⁰ Ms hoger dan bij de experimenten in demiwater (144 mg/l HCO₃⁻).

Als wordt uitgegaan van de relatie tussen OH-ct en DOC concentratie die is gevonden bij de individuele DOC experimenten, dan is door de hogere DOC concentratie bij de experimenten met IJsselmeerwater (3,6 mg C/l) de OH-ct ongeveer 0,5*10⁻¹⁰ Ms lager dan bij de experimenten in demiwater (3 mg C/l).

Bij deze vergelijking wordt verwacht dat de OH-ct waarden bij de IJsselmeerexperimenten ongeveer even groot zijn als die bij de demiwaterexperimenten. Deze waarden verschillen echter ~1,5*10⁻¹⁰ Ms. Dit verschil is waarschijnlijk toe te schrijven aan een minder effectieve werking als OH^{*} radicaal verbruiker of een lagere UV absorptie van het DOC dat in het IJsselmeerwater aanwezig is in vergelijking met het DOC dat voor de demiwaterexperimenten is gebruikt.

6. Conclusies en aanbevelingen

De doelstelling van dit rapport luidt:

Onderzoek de haalbaarheid van de nitraatconcentratie als indicatie voor de OH[•] vorming.

In dit rapport zijn de volgende hypothesen gesteld:

- Bij een hogere H₂O₂ dosis neemt de OH[•] radicaal vorming toe.
- Een hogere nitraatconcentratie verlaagt de OH[•] radicaal productie.
- De invloed van DOC op het OH[•] verbruik is groter dan de invloed van HCO₃⁻ op het OH[•] verbruik in de concentraties die gebruikelijk zijn in IJsselmeerwater.

Conclusies m.b.t. hypothesen

- Voor de in deze experimenten toegepaste H₂O₂ concentraties (0-11 mg/l) geldt dat verhoging van de H₂O₂ dosis de OH[•] vorming bevordert. Bij hogere H₂O₂ doses vlakkt de toename van de OH[•] concentratie af, omdat H₂O₂ ook op kan treden als OH[•] radicaal verbruiker.
- Bij UV doses van 400 mJ/cm² tot 600 mJ/cm² en bij een H₂O₂ dosis van 6 mg/l is waargenomen dat een verhoging van de NO₃⁻ concentratie in demiwater de OH[•] vorming verlaagt. Het verbruik van OH[•] radicalen door uit NO₃⁻ gevormd NO₂⁻, en de beperking van OH[•] vorming uit H₂O₂ door UV absorptie zijn dominant ten opzichte van de OH[•] vorming uit NO₃⁻. Bij de toegepaste concentraties van NO₃⁻ (2-12 mg/l; gebruikelijk voor IJsselmeerwater) neemt de OH-ct (OH[•] concentratie; geïntegreerd over de bestralingstijd) af met 8-39%.
- De experimenten met DOC en HCO₃⁻ in demiwater zijn uitgevoerd onder vergelijkbare procescondities als de experimenten met NO₃⁻ in demiwater. Bij de DOC concentraties die gebruikelijk zijn voor IJsselmeerwater (3-5 mg C/l) neemt de OH-ct af met 70-88%. Bij HCO₃⁻ concentraties van 100-160 mg/l neemt de OH-ct af met 52-81%. Uit deze experimenten kan het volgende worden geconcludeerd:
 - DOC heeft bij de gebruikte concentraties de meeste invloed op de OH-ct. Daarna volgt HCO₃⁻. De invloed van NO₃⁻ is het kleinst.
 - Het verschil in afname van de OH-ct tussen de minimum en maximumconcentratie van DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ is voor elk van de stoffen van dezelfde orde grootte (Δ OH-ct $\approx 2 \cdot 10^{-10}$ Ms).

Overige conclusies

- Bij de combinatie van DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ is de invloed van elk van de stoffen op de OH-ct kleiner dan wanneer ze individueel worden toegediend.
- De pCBA omzetting door UV fotolyse is relatief klein. Mits voor deze omzetting wordt gecorrigeerd kan pCBA ook gebruikt worden als indicator voor OH radicaal vorming in het UV/H₂O₂ proces

Conclusie m.b.t. doelstelling

- De invloed van de NO₃⁻ concentratie op de OH radicaalconcentratie is kleiner dan de invloed van HCO₃⁻ en DOC in de concentraties die gebruikelijk zijn voor IJsselmeerwater. De nitraatconcentratie aléén is geen goede indicator voor de OH radicaal concentratie.

Aanbevelingen

Enkele aanbevelingen voor vervolgstudies:

In dit rapport is gebleken dat er bij combinaties van DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ elkaar onderling beïnvloeden, waardoor de OH[•] radicaal concentratie bij een combinatie van deze stoffen minder afneemt dan verwacht kan worden op basis van de individuele stoffen. Dit is vastgesteld bij één specifieke combinatie. Om de gemeten DOC, HCO₃⁻ en NO₃⁻ concentraties te kunnen gebruiken als indicatie voor de OH[•] radicaal concentratie zal de onderlinge beïnvloeding beter onderzocht moeten worden. Een voorstel voor een aanvullende reeks experimenten in demiwater wordt aangegeven in tabel 6.1.

Tabel 6.1: Experimentenmatrix voorstel vervolgstudies

	Combinaties DOC, HCO ₃ ⁻ en NO ₃ ⁻ in demiwater	eenheid
UV dosis	400, 600	mJ/cm ²
H ₂ O ₂	6	mg/l
DOC	3, 4, 5	mg C/l
HCO ₃ ⁻	100, 130, 160	mg/l
NO ₃ ⁻	2, 6, 12	mg/l
pCBA	2	μM
Aantal experimenten	54	

Een punt van aandacht is de manier waarop de gewenste DOC waarden worden verkregen in het demiwater. Net als de in dit rapport uitgevoerde experimenten kan “Nordic NOM” hiervoor worden gebruikt, maar de eigenschappen hiervan wijken af van het natuurlijk organisch materiaal dat aanwezig is in IJsselmeerwater.

Om organisch materiaal van IJsselmeerwater te kunnen gebruiken, is een behandeling met RO en opvolgende (membraan)filtratiestap nodig (conform behandeling Nordic NOM, zie bijlage I-5) om een stockoplossing voor DOC te verkrijgen.

Hiernaast kan ook worden aanbevolen om vervolgstudies uit te voeren waarbij de OH productie uit NO₃⁻ wordt bepaald. Hiervoor kunnen experimenten worden uitgevoerd conform de in dit rapport uitgevoerde experimenten met NO₃⁻ in demiwater (bijlage I-8.7), waarbij toevoeging van H₂O₂ achterwege wordt gelaten.

Voor de sturing van het UV/H₂O₂ proces is het belangrijk om een relatie tussen OH radicaal vorming en omzetting van maatgevende microverontreinigingen te vinden. Voor vervolgstudies waarbij organische microverontreinigingen worden gedoseerd, is het van belang om de oplosmethode van deze microverontreinigingen te weten. Moeilijk oplosbare microverontreinigingen worden over het algemeen in methanol opgelost, maar methanol reageert met OH[•] radicalen, zodat dit een verstoring van de resultaten geeft. Voor verdere experimenten is het van belang dat een alternatieve methode wordt gevonden om organische microverontreinigingen op te lossen.

DEEL II: ONTWERP

Inleiding

Drinkwaterbedrijf Oasen levert jaarlijks 47 miljoen kubieke meter water aan ongeveer 736.000 mensen en 10.000 bedrijven in de regio Zuid-Holland en een klein deel van Utrecht. Op Zuiveringsstation De Hooze Boom te Kamerik wordt grondwater gewonnen en wordt gezuiverd tot drinkwater. Zs. De Hooze Boom levert jaarlijks 2,7 miljoen m³ drinkwater.

In één van de bronputten (put 16) zijn echter hoge concentraties MTBE waargenomen (~20µg/l). MTBE kan het water een hinderlijke geur of smaak geven, en is wellicht een carcinogeen. De oorzaak van de hoge MTBE concentraties bij put 16 is een bodemverontreiniging ter plaatse van een (voormalig) tankstation.

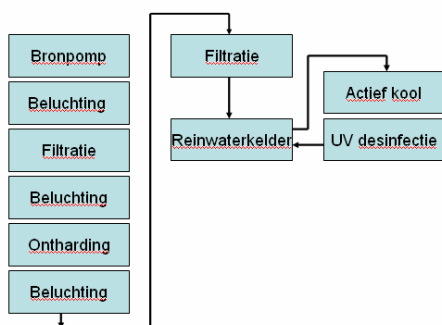
In dit deelrapport wordt een schetsontwerp gemaakt van een UV/H₂O₂ installatie voor de verwijdering van MTBE bij zs. De Hooze Boom. Het ontwerp is gebaseerd op de MTBE omzetting zoals bepaald uit modelgegevens en experimenten.

7. Afbakening

7.1 Zuiveringsopzet zs. De Hooze Boom

De zuiveringsopzet van zs. De Hooze Boom is als volgt:

Het grondwater wordt opgepompt door 17 bronpompen bij een winddiepte van 10-40 m. Nadat het grondwaterwater is opgepompt wordt het belucht en vervolgens gefiltreerd over zandfilters (droogfiltratie). Na de eerste filtratiestap wordt het water belucht met een torenbeluchter en vervolgens wordt het onthard met een pelletreactor. Voor de ontharding wordt NaOH gebruikt. Na de ontharding vindt pH correctie plaats met H₂SO₄. Vervolgens wordt het water belucht door cascadebeluchting en wordt het gefiltreerd over carry-overfilters. Hierna volgt een deelstroombehandeling met actieve koolfiltratie (figuur 7.3) en UV desinfectie, waarna het water geschikt is voor distributie.



Figuur 7.1: Zuiveringsschema zs De Hooze Boom



Figuur 7.2: Sproeibeluchting Kamerik

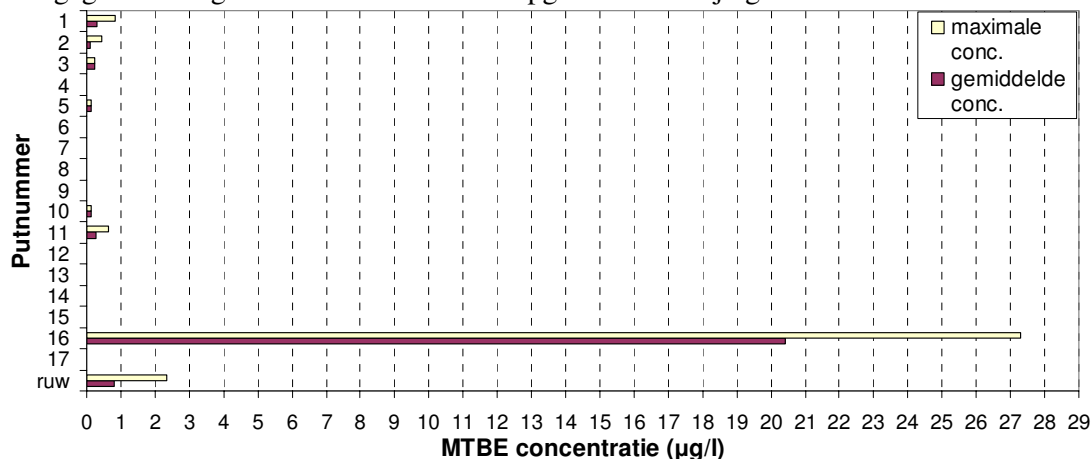


Figuur 7.3: Actieve koolfilters Kamerik

7.2 Probleemanalyse

MTBE bij de Hooge Boom

De MTBE concentraties die in het verzameld ruw water en in de bronputten zijn gemeten, zijn weergegeven in figuur 7.4. De meetdata is opgenomen in bijlage II-1.1.



Figuur 7.4: MTBE concentraties bij verschillende bronputten (2003-2005)

Uit figuur 7.4 blijkt dat vooral put 16 verantwoordelijk is voor de hoogte van de MTBE concentratie. De maximaal gemeten MTBE concentratie is 27,3 µg/l.

De maximale waarde van de MTBE concentratie in het verzameld ruw water van zs. De Hooge Boom is 2,3 µg/l.

Achtergrond MTBE

MTBE (Methyl tri butyl ether) wordt sinds 1988 gebruikt in benzine als loodvervanger en voor het verlagen van de CO₂ uitstoot. Door lekkende opslagtanks, lozingen van schepen en morsingen bij benzinestations kan MTBE in het milieu terechtkomen. MTBE is goed oplosbaar in water, en adsorbeert slecht in grondlagen. Zodoende is het een zeer mobiele stof in grondwatersystemen.

Er is slechts weinig bekend over de gezondheidsrisico's van MTBE. USEPA heeft MTBE aangeduid als een mogelijk carcinogeen. Ook beïnvloedt MTBE de geur en smaak van water. De detectiegrenzen hiervoor zijn 15 µg/l voor geur en 39 µg/l voor smaak (Young et al. 1996).

Regelgeving MTBE

Voor MTBE geldt een streefwaarde van 0 µg/l en een signaleringsnorm van 1 µg/l.

Verder heeft Oasen toestemming gekregen voor een tijdelijke overschrijding van de signaleringsnorm, waarbij de maximum concentratie 5 µg/l mag zijn.

Ter vergelijking: In Amerika zijn normen vastgesteld tussen de 10 µg/l (New York) en 180 µg/l (Delaware).

MTBE verwijdering

Literatuur geeft aan dat MTBE verwijdering door beluchting niet erg effectief is omdat MTBE zeer goed oplost in water (Cater et al. 2000). Actieve koolfiltratie is effectief in de range 10-100 µg/l MTBE. MTBE kan effectief omgezet worden door AOP's zoals UV/H₂O₂ (Cater et al. 2000).

In de huidige installatie vindt verwijdering van MTBE plaats door beluchting en actieve koolfiltratie. Deze processen brengen de ruwwaterconcentratie van rond de 1,5-2 µg/l terug tot een reinwaterconcentratie van rond de 1 µg/l (zie bijlage II-1.1). Deze waarde voldoet aan de gestelde voorlopige richtlijnwaarde.

Hoewel de literatuur aangeeft dat beluchting een ineffectief middel is om MTBE te verwijderen, blijkt uit de meetreeksen van Oasen dat beluchting een niet geringe invloed heeft op de MTBE verwijdering op zs. De Hooze Boom. De MTBE verwijdering na de droogfiltratiestap en de torenbeluchter is bij deze meetreeksen ongeveer gelijk, en bedraagt 9-20% verwijdering per stap (zie bijlage II-1.2).

In dit rapport wordt een UV/H₂O₂ installatie ontworpen om MTBE om te zetten van de maximaal gemeten concentratie in het ruwwater tot 1 µg/l. De invloed van de beluchting wordt in dit ontwerp niet meegenomen in de dimensionering van de installatie, omdat met de beschikbare gegevens nog onvoldoende bekend is over de exacte verwijdering door beluchting.

Omdat met de huidige installatie reeds voldoende MTBE omzetting gerealiseerd wordt, heeft dit ontwerp het karakter van een case-study, waarbij MTBE omzetting uitsluitend plaatsvindt door het UV/H₂O₂ proces.

7.3 Doelstelling

Het doel van dit deelrapport is om UV/H₂O₂ installatie te ontwerpen waarmee de hoogst gemeten MTBE concentratie gereduceerd kan worden tot de waarde die is voorgesteld in de voorlopige richtlijn die is opgesteld door Oasen. Onderzocht zal worden of hoofdstroom- of individuele putbehandeling moet worden toegepast en wat de meest geschikte plaatsing in het huidige proces is.

7.4 Randvoorwaarden en uitgangspunten

Algemene randvoorwaarden

- De maatgevende ontwerpparameter is MTBE omzetting.
- De MTBE concentratie in het reinwater mag niet hoger zijn dan 1 µg/l
- Het maximale huidige debiet in de hoofdstroom bedraagt 380 m³/h (bijlage II-2)
- Het minimale huidige debiet in de hoofdstroom bedraagt 240 m³/h (bijlage II-2)
- Het ontwerpdebiet van de bronput is 45 m³/h
- De UV installatie wordt gevolgd door actieve koolfiltratie
- Bij uitval/buiten dienst stelling van de UV/H₂O₂ installatie moet drinkwaterproductie nog steeds mogelijk zijn

Algemene uitgangspunten

- MTBE verwijdering door beluchting wordt niet meegenomen
- De gewenste stroomsnelheid in de leidingen is 1 m/s

Uitgangspunten ontwerp UV reactoren

- De MTBE omzetting is gebaseerd op resultaten van experimenten en modelberekeningen
- In het UV/H₂O₂ proces worden middendruk UV lampen gebruikt
- De UV reactor is een Trojan UVswift reactor van het model 16L30.
- De meest bepalende waterkwaliteitsparameters voor de omzetting van MTBE met het UV/H₂O₂ proces zijn TOC, NO₃⁻, HCO₃⁻.
- De meest bepalende waterkwaliteitsparameters voor de vervuiling van het lampoppervlak zijn ijzer en calcium.

Uitgangspunten ontwerp H₂O₂ dosering

- Voor de opslagtanks dienen de veiligheidsmaatregelen genomen te worden die zijn aangegeven in bijlage II-6.1
- Plaatsing van de opslagtanks is in de open lucht
- Er wordt een “ijzeren voorraad” aangehouden
- Het constructiemateriaal voor de opslagtanks is gepassiveerd roestvast staal 316L.
- Er wordt 35% H₂O₂ geleverd
- De opgeslagen H₂O₂ is voldoende voor maximum dosering gedurende 20 dagen.

Uitgangspunten actieve kool

- Een EBCT van 25 minuten (conform ps. Andijk) is voldoende om de gevormde AOC om te zetten.
- Er wordt uitgegaan van dezelfde actieve koolsoort (filtrisorb 400) die nu ook op zs. De Hooze Boom wordt gebruikt.
- De huidige spoelcapaciteiten hebben voldoende capaciteit om ook de spoelingen van de nieuw aan te leggen actieve koolfilters te kunnen verwerken

8. Technologie

8.1 Omzetting MTBE

In het UV/H₂O₂ proces vindt omzetting plaats van microverontreinigingen door zowel UV fotolyse als door oxidatie met hydroxyl radicalen. Literatuur geeft aan dat het voornaamste omzettingsmechanisme voor MTBE oxidatie is (Stefan, Mack, Bolton 2000).

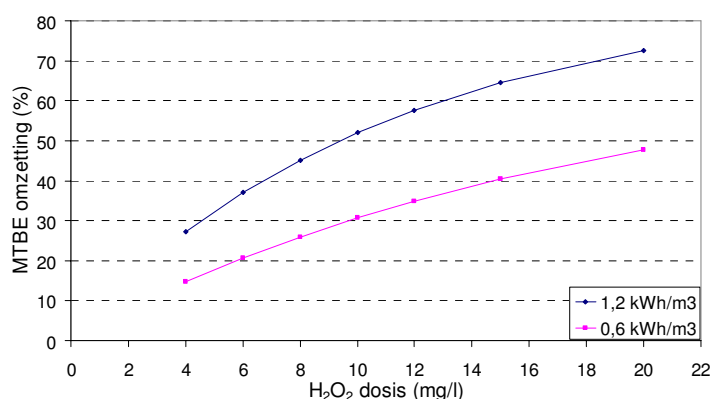
Naast omzetting van MTBE vindt in het UV/H₂O₂ proces ook vorming van AOC plaats. Dit wordt gevormd uit NOM, en kan bacteriegroei in het distributienet bevorderen (Van der Kooij en Hijnen 1990). Om de AOC te verwijderen dient het UV/H₂O₂ proces gevolgd te worden door een actieve kool filtratie. In deze zuiveringsstap wordt eveneens nitriet dat tijdens het UV/H₂O₂ proces gevormd is omgezet tot nitraat.

Verder in deze paragraaf wordt de omzetting van MTBE in het UV/H₂O₂ proces bepaald bij verschillende energiedoses en H₂O₂ doses. Hiervoor is gebruik gemaakt van een model van Trojan Technologies, en ook zijn enkele experimenten op labschaal uitgevoerd om de relatie tussen H₂O₂ dosis, energiedosis en MTBE omzetting te vinden.

Modelgegevens MTBE omzetting

Trojan Technologies heeft een model ontwikkeld waarmee voor de Trojan Swift 16L30 reactor de omzetting van MTBE bepaald kan worden.

In bijlage II-3.1 zijn de MTBE omzettingen in Kamerikwater weergegeven bij verschillende H₂O₂ en energiedoses.

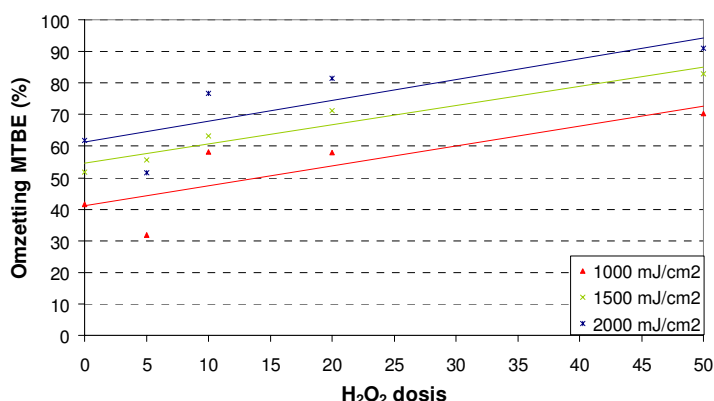


Figuur 8.1: MTBE omzetting in Kamerikwater volgens modelberekeningen

Hieruit blijkt dat vooral bij lagere H₂O₂ concentraties, een verhoging van de H₂O₂ dosis een groot effect heeft op de benodigde energiedosis.

Experimenten

Met batchgewijs uitgevoerde experimenten op laboratoriumschaal is onderzocht wat de MTBE afbraak is in demiwater en in praktijkwater van zs De Hooge Boom (Kamerikwater). De MTBE afbraak is gemeten bij diverse H₂O₂ en UV doses. Deze experimenten leverden onbevredigende resultaten op (zie bijlage II-4.1, II-4.2 en II-4.3). Het experiment in Kamerikwater is herhaald (zie bijlage II-4.4) en resulteerde in MTBE omzettingen zoals aangegeven in figuur 8.2.



Figuur 8.2: MTBE omzetting in Kamerikwater zoals bepaald met collimated beam experimenten

Uit de resultaten van de experimenten blijkt dat, net zoals bij de modelberekeningen, de verhoging van de H₂O₂ concentratie de MTBE omzet verbetert. In tegenstelling tot de modelberekeningen is er een aanzienlijke MTBE omzetting als er geen H₂O₂ wordt gedoseerd. Het is onwaarschijnlijk dat MTBE fotolytisch wordt omgezet (Stefan et al. 2000). Een mogelijke oorzaak is dat vervluchtiging van MTBE tijdens de experimenten optreedt.

Omdat de inbreng van UV straling bij de experimenten is uitgedrukt in een UV dosis, en bij de modelgegevens in een energiedosis, is het noodzakelijk om een relatie hiertussen te vinden. In bijlage II-5 is een omrekenfactor opgenomen, welke tot stand is gekomen door curve-fitting van collimated beam resultaten en modelgegevens. Met deze omrekenfactor komen de collimated beam resultaten, uitgezet tegen energiedosis, redelijk overeen met de modelgegevens. Voor de verdere uitwerking van dit rapport wordt uitgegaan van de MTBE omzettingen volgens de modelberekeningen.

8.2 Invloeden waterkwaliteit

In hoofdstuk 1 zijn met literatuuronderzoek de meest bepalende waterkwaliteitsparameters vastgesteld voor het UV/H₂O₂ proces. Deze zijn NO₃⁻, DOC en HCO₃⁻. Nitraat beïnvloedt de vorming van OH radicalen, terwijl HCO₃⁻ reageert met de reeds gevormde radicalen. DOC beïnvloedt beide aspecten.

Naast de drie genoemde parameters, zijn ook de ijzer- en calciumconcentratie van belang. Het ijzer dat aanwezig is in het anaerobe water zal na beluchting flocculeren, waardoor neerslag op het lampoppervlak kan ontstaan. Door de hoge temperaturen aan het lampoppervlak kan hierop ook calciumneerslag optreden.

In tabel 8.1 is de waterkwaliteit weergegeven op diverse plaatsen in het proces. Omdat het grondwater betreft zijn de concentraties relatief constant.

Tabel 8.1: Waterkwaliteitsgegevens zs. De Hooze Boom (2004)

parameter	eenheid	Ruw (gem)	Rein (gem)	na 1 ^e filtratiestap	na toren- beluchting	na carry- over filters
temperatuur	°C	12	12	12	12	12
zuurstof	mg/l O ₂	<0,5	8,9	9,7	10,2	9,4
zuurgraad	pH	7,1	7,9			
troebelheid	FTU	6,53	0,31	0,32		0,44
ijzer	mg/l Fe	8,26	0,016	0,086		0,026
mangaan	mg/l Mn	0,49	<0,002	0,02		<0,002
calcium	mg/l Ca	111,7	38,2			38
magnesium	mg/l Mg	16,9	15,6			
Ammonium	mg/l NH ₄	3,68	<0,04	0,37		<0,04
nitraat	mg/l NO ₃	<0,5	11,9	11,3		12,55
waterstofcarbonaat	mg/l HCO ₃ ⁻	379	219		330	223
TOC	mg/l C	8,06	5,86	6,91		6,43

8.3 Ontwerpaspecten installaties

In deze paragraaf worden ontwerpaspecten uitgewerkt, waarbij een onderscheid is gemaakt tussen drie installaties; de UV reactoren, de H₂O₂ opslag en doseerinstallatie en de actieve koelfilters.

De installatie kan worden uitgelegd voor hoofdstroombehandeling, waarbij een maximaal debiet van 380 m³/h wordt behandeld. De hoogste MTBE concentratie in het verzameld ruwwater bedraagt 2,3 µg/l. Om deze concentratie terug te brengen tot 1 µg/l is een omzetting van 57% nodig.

Daarnaast kan ook gekozen voor putbehandeling. Het betreft de deelstroom van put 16, waar een maximale MTBE concentratie van 27,3 µg/l is waargenomen. Om deze concentratie terug te brengen tot 1 µg/l is 96% MTBE omzetting nodig, en het behandelde debiet van deze put bedraagt 45 m³/h.

8.3.1 UV reactoren

De modelberekeningen zijn gebaseerd op omzettingen in 16L30 UV reactoren (16 lampen, diameter 30 inch). Voor MTBE omzetting is een hoge energiedosis nodig (zie bijlage II-5). Om het benodigde aantal UV reactoren te beperken wordt de 16L30 UV reactor toegepast. Het aantal benodigde reactoren is afhankelijk van de toegepaste H₂O₂ dosis. De mogelijke combinaties van H₂O₂ dosis een aantal UV reactoren voor de gewenste MTBE omzetting is weergegeven in tabel 8.2. Bij de berekening van de benodigde tankvolumes is uitgegaan van een voorraad die voldoende is voor 20 dagen dosering. Dit is een gangbare richtlijn bij Oasen.

Tabel 8.2: Benodigde aantal UV reactoren en H₂O₂ opslag

H ₂ O ₂ dosering (mg/l)	Hoofdstroombehandeling		Putbehandeling	
	aantal reactoren	tankvolume (l) (20 dagen)	aantal reactoren	tankvolume (l) (20 dagen)
4	8	1840	4	218
6	6	2760	3	327
8	4	3680	2	436
10	4	4600	2	545
12	3	5520	2	654
15	3	6900	1	817
20	2	9199	1	1089

In bijlage II-5 is een globale kostenestimatie gemaakt, waaruit blijkt dat het alternatief met een H₂O₂ dosering van 20 mg/l het meest economisch is voor zowel put- als hoofdstroombehandeling. Dit resulteert in 2 UV reactoren voor hoofdstroombehandeling, en 1 reactor voor putbehandeling.

8.3.2 H₂O₂ dosering

De doseerinstallatie wordt gedimensioneerd op een maximale H₂O₂ dosering van 20 mg/l bij een maximaal ontwerpdebiet van 380 m³/h. Onder maximale condities moet de opslag van H₂O₂ voldoende zijn voor 20 dagen dosering (gangbare richtlijn Oasen). Verder wordt een “ijzeren voorraad” aangehouden van 4 dagen. Deze dient om voldoende buffer te hebben indien bij de poortcontrole het H₂O₂ van onvoldoende kwaliteit is, en is gebaseerd op de leveringstijd van een nieuwe voorraad H₂O₂.

Er wordt 35% H₂O₂ geleverd. Dit is een gangbare concentratie, waarbij minder stringente veiligheidsmaatregelen nodig zijn dan bij 50% of 70% oplossingen. In concentraties boven 50% kan waterstofperoxide met organisch materiaal spontaan ontvlammen en in een gesloten vat kan het spontaan exploderen.

Als constructiematerialen voor de opslagtank kunnen roestvast staal (316L), aluminium of HDPE toegepast worden. Gekozen wordt om gebruik te maken van roestvast staal. Rvs heeft een hoge sterkte, vergt weinig onderhoud en is relatief eenvoudig te bewerken.

Opslag

Hoofdstroombehandeling

Bij een dosering van 20 mg/l H₂O₂ is voor 20 dagen bij maximaal debiet een volume van 9,2 m³ H₂O₂ nodig (zie tabel 8.2). In bijlage II-6.1 is een keuze gemaakt tussen twee tankconfiguraties waarbij gekozen wordt voor twee opslagtanks met elk een volume van 6 m³. Leveringen vinden plaats als een H₂O₂ opslagtank leeg is, en zijn 5 m³ per keer. Bij maximaal debiet zal elke 11 dagen een levering plaats moeten vinden.

Putbehandeling

Bij een leveringsfrequentie van 20 dagen is voor putbehandeling 1090 l H₂O₂ nodig. Een levering van 1000 l is mogelijk met zogenaamde “multivaten”. Het vat waarin de H₂O₂ geleverd wordt kan tevens gebruikt worden als doseervat. Elke 18 dagen moet een multivat worden geleverd.

Dosering en menging

Dosering

Bij een directe dosering van 35% H₂O₂ aan de hoofdstroom is 19 l/h H₂O₂ nodig. Dit geeft een volumeratio van 1:20.000 tussen H₂O₂ en water. Om een goede menging te verkrijgen wordt een mengverhouding van 1:200 aangenomen tussen de H₂O₂ oplossing en het proceswater. Hiervoor dient de 35% H₂O₂ oplossing eerst verdund te worden. Om de gewenste mengverhouding te verkrijgen is bij een hoofdstroomdebiet van 380 m³/h het debiet van het verdunningswater 1,9 m³/h. Het verdunningswater wordt onttrokken aan de hoofdstroom. Waterstofperoxide wordt vanuit de dagtank op de verdunningswaterleiding gedoseerd.

Voor deelstroomdebiet van 45 m³/h is het debiet van het verdunningswater van 225 l/h. Aan de stroom verdunningswater wordt 2,25 l/h 35% H₂O₂ gedoseerd.

Bij zowel hoofdstroom- als putbehandeling kan het gevraagde doseerdebiet geleverd worden door een enkele doseerpomp. Er zal ook een reserve doseerpomp aangebracht worden.

Menging

De gedoseerde H₂O₂ wordt door een statische mixer opgemengd in het water. Na de statische menger is een lengte van 3 tot 5 pijpdiameters nodig om goede menging te verkrijgen. De lengte van de statische menger is 2 m, en het drukhoogteverlies is ongeveer 0,4 m.

8.3.3 Actieve koolfilters

Tijdens het UV/H₂O₂ proces wordt AOC gevormd. Om dit af te kunnen breken is het noodzakelijk om na de UV/ H₂O₂ installatie een biologisch actieve koolfiltratiestap te plaatsen. Tevens vindt afbraak van overgebleven H₂O₂ plaats in het actieve kool filter en wordt de in het proces gevormde nitriet omgezet tot nitraat.

De huidige actieve kool filtratiestap is gedimensioneerd op deelstroombehandeling, en is onvoldoende indien op hoofdstroom UV/ H₂O₂ behandeling wordt toegepast.

Om voldoende AOC en H₂O₂ omzetting te behalen, wordt een EBCT van 25 min aangehouden. Deze EBCT wordt eveneens aangehouden voor de actieve koolfiltratie na het UV/H₂O₂ proces op ps. Andijk.

Hoofdstroombehandeling

Bij de aangenomen EBCT is voor hoofdstroombehandeling een koolvolume van 158 m³ nodig. In bijlage II-7 zijn de actieve koolfilters gedimensioneerd. Hier is gekozen voor de aanleg van 3 actief koolfilters. Voor de filterconstructie is gekozen voor een betonnen filterbak, waarbij het filteroppervlak 3*8,4≈25 m² is. De gehanteerde filtratiesnelheid is 5 m/h en de benodigde bedhoogte 2,1 m.

Putbehandeling

Voor putbehandeling is een koolvolume van 18,7 m³ nodig. Hiervoor kan een koolfilter worden toegepast conform het type dat nu voor deelstroombehandeling wordt toegepast. Dit is een stalen tank met een koolvolume van 19,6 m³.

9. Inpassing UV/H₂O₂ installatie

9.1 situatieschets huidige situatie

De huidige opzet van zs. De Hooge boom is weergegeven in het waterloopschema (bijlage II-8) In dit schema zijn eveneens basisgegevens opgenomen van betreffende processen en pompfasen. Uit dit schema valt op te maken dat de zuivering is opgezet per zuiveringsstap (in tegenstelling tot opzet in zuiveringsstraten). De zuiveringsstappen zijn onderling verbonden met een header.

Na de eerste filtratiestap wordt het proceswater opgevangen in een reservoir. Dit reservoir dient om plotselinge debietveranderingen door het aan- of uitschakelen van bronputten af te vlakken. Na beluchting, ontharding en carry-over filtratie stroomt het proceswater in één van de vijf reinwaterkelders. Uit deze kelder wordt water onttrokken voor deelstroombehandeling met actieve kool en vanuit deze kelder wordt het water verdeeld over de overige reinwaterkelders.

Het hydraulische lijnschema is opgenomen in bijlage II-9.1. De berekeningen en aannames voor de bepaling van het drukhoogteverlies zijn in bijlage II-9.2 te vinden. Bijlage II-10 toont de ruimtelijke indeling van het zuiveringsstation.

9.2 Keuze hoofdstroombehandeling/putbehandeling

In paragraaf 8.3 is onderscheid gemaakt tussen hoofdstroom- en putbehandeling gemaakt. In deze paragraaf wordt een keuze gemaakt tussen deze alternatieven, gebaseerd op waterkwaliteit, technologie, kosten en zuiveringsfilosofie.

Waterkwaliteit

Het ruwwater dat bij putbehandeling gebruikt wordt bevat hoge ijzergehaltenes (zie tabel 8.1). De nitraatconcentratie is echter laag. Als H₂O₂ toegevoegd wordt zal het zuurstofgehalte in het anaerobe water stijgen, waardoor ijzervlokken worden gevormd die kunnen neerslaan op het lampoppervlak. Verwacht wordt dat de vervuilingspotentie door de hoge ijzerconcentratie een dominante rol zal spelen, zodat voorzuivering van de deelstroom nodig is om het water van het opgeloste ijzer te ontdoen.

Omdat het zuurstofgehalte door de voorzuivering en de toevoeging van H₂O₂ toeneemt, zal de deelstroom van put 16 niet zonder meer toegevoegd kunnen worden aan het (anaeroob) verzameld ruw water. Om ijzerneerslag te voorkomen in het leidingstelsel dient het water van put 16 na UV/H₂O₂ en actief koolbehandeling weer te worden ontdaan van zuurstof.

Technologie

Bij putbehandeling moet een hoge energiedosis aan het water toegevoegd worden.

Dit heeft effecten op de opwarming van het proceswater. Trojan hanteert als globale ontwerprichtlijn dat bij één reactor een debiet van 100 m³/h behandeld kan worden zonder grote opwarming van het water te verwachten. Dit komt overeen met een energiedosis van 1,5 kWh/m³. De benodigde energiedoses voor hoofd- respectievelijk putbehandeling zijn respectievelijk 0,78 en 2,83 kWh/m³. Bij putbehandeling zal aandacht besteed moeten worden aan de koeling van de installatie. Dit is niet noodzakelijk bij hoofdstroombehandeling.

Kosten

De kosten voor de UV/H₂O₂ behandeling van de deelstroom zijn opgenomen in bijlage II-5. Hierbij zullen ook een installatie voor ijzerverwijdering, zuurstofverwijdering en een actieve koolfilter voor AOC, H₂O₂ en NO₂⁻ verwijdering moeten worden aangelegd.

Voor hoofdstroom zijn de globale kosten van UV/H₂O₂ behandeling eveneens opgenomen in bijlage II-5. Daarnaast zal ook een extra actieve koolfiltratiestap aangelegd moeten worden. Wat betreft kosten is putbehandeling de meest geschikte optie. Zowel de investeringskosten als de exploitatiekosten zijn bij putbehandeling ruwweg de helft van de kosten bij hoofdstroombehandeling

Zuiveringsfilosofie

Als wordt gekozen om de deelstroom van put 16 te zuiveren, wordt gekozen voor een brongerichte aanpak van het MTBE probleem. Het is ethisch gezien meer correct om hoge MTBE concentraties terug te brengen door zuiveringsprocessen, dan om de MTBE concentratie te verlagen door verdunning.

Behandeling van hoofdstroom is een meer robuuste oplossing. In tegenstelling tot putbehandeling is deze oplossing ook geschikt indien de MTBE concentratie ook in andere putten toeneemt door bijvoorbeeld het uitschakelen van put 16.

Bovendien is het UV/H₂O₂ proces eveneens geschikt voor omzetting van andere microverontreinigingen zoals pesticiden. Indien hoofdstroombehandeling wordt toegepast wordt een universele barrière tegen deze microverontreinigingen aangebracht die geldt voor de gehele zuivering. Bij de huidige dimensionering van de UV/H₂O₂ installatie wordt een MTBE reductie van maximaal 57% nagestreefd. Onder de procescondities waarbij deze reductie bereikt wordt, vindt eveneens een atrazinereductie van 83% en een bromacilreductie van 85% plaats (zie bijlage II-3.2).

Keuze hoofdstroombehandeling/putbehandeling

Behandeling van de hoofdstroom heeft de voorkeur boven putbehandeling.

De kosten van hoofdstroombehandeling zijn weliswaar hoger dan bij putbehandeling, maar een meer robuuste/meer universele oplossing kan ook weer besparingen opleveren. Bij hoge MTBE concentraties in andere bronputten vindt bij hoofdstroombehandeling nog steeds MTBE afbraak plaats. In het geval van putbehandeling zal een extra installatie aangelegd moeten worden. Ook kan het UV/H₂O₂ proces in hoofdstroom gebruikt worden voor omzetting van andere organische microverontreinigingen, zodat het niet noodzakelijk is om hiervoor extra zuiveringsprocessen in te voeren.

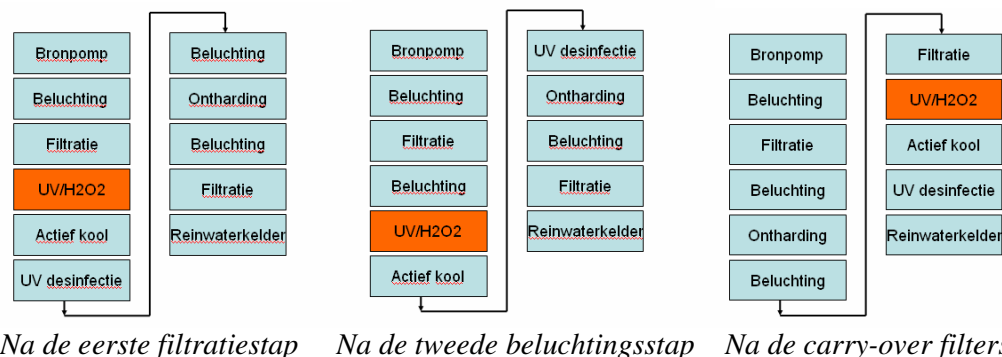
9.3 Plaatsing in zuivering

In paragraaf 7.1 is de huidige zuiveringsopzet van zs. De Hooge Boom beschreven. Deze paragraaf behandelt waar een UV/H₂O₂ installatie geplaatst zou kunnen worden.

Een eis voor de plaatsing is dat de installatie in ieder geval wordt opgevolgd door een actieve koolfiltratiestap. De actieve koolfiltratiestap dient om het overschot H₂O₂ en de gevormde AOC af te breken.

Keuze plaatsing

In bijlage II-11 zijn de mogelijke plaatsen voor de UV/H₂O₂ installatie in het proces behandeld. De drie meest geschikte posities zijn plaatsing na eerste filtratiestap, na de tweede beluchtingsstap en na de carry over filters (zie figuur 9.1).



Figuur 9.1: Plaatsingsalternatieven UV/H₂O₂ installatie

Als gekeken wordt naar de NO₃, HCO₃⁻ en TOC concentraties is er weinig verschil tussen plaatsing na de eerste filtratiestap en na de tweede beluchtingsstap.

Na de carry-over filters is een lichte stijging van de troebelheid (+ 0,12 FTU) en de NO₃ concentratie (+ 1,2 mg/l) waargenomen. Hier staat tegenover dat de HCO₃⁻ concentratie fors lager is dan bij de alternatieven (- 100 mg/l) en ook de TOC concentratie licht is afgenomen (- 0,5 mg C/l). De concentratie CO₃²⁻ neemt toe na de ontharding. CO₃²⁻ is een betere OH verbruiker dan HCO₃⁻, maar de CO₃²⁻ concentratie is ook na ontharding relatief klein (~1,5 mg/l) zodat verwacht wordt dat de HCO₃⁻ concentratie meer maatgevend is voor OH radicaal verbruik.

Verder is de calciumconcentratie aanzienlijk lager, waardoor er minder calciumcarbonaat op het lampoppervlak zal neerslaan. Hiernaast is bij plaatsing na de carry-over filters het UV/H₂O₂ proces de laatste zuiveringsstap voor de reinwaterkelders. Dit heeft als voordeel dat de inpassing van het proces eenvoudiger is. Het UV/H₂O₂ proces kan aangesloten worden op de huidige toevoerleiding naar de reinwaterkelders, en er zijn geen aanpassingen nodig in het zuiveringsgebouw.

Door de fors lagere HCO₃⁻ concentratie en de lagere calciumconcentratie en de eenvoudigere inpassing, is plaatsing na de carry over filters voor de UV/H₂O₂ installatie de meest gunstige optie. Het waterloopschema en het hydraulisch lijnschema waarin de UV/H₂O₂ installatie en de biologisch actief koolfilters zijn opgenomen zijn weergegeven in bijlagen II-12 en II-13.1.

9.4 Ontwerp UV/H₂O₂ installatie

In paragraaf 8.3 is al een globaal ontwerp gemaakt van de H₂O₂ doseerinstallatie, de UV reactoren en de actieve koolfilters. In deze paragraaf worden dit verder uitgewerkt.

9.4.1 H₂O₂ dosering

Opzet

In paragraaf 8.3.2 is een globale dimensionering voor de H₂O₂ doseerinstallatie gemaakt. De H₂O₂ opslag dient echter ook aan een aantal veiligheidsvoorschriften te voldoen. Deze zijn opgenomen in bijlage II-6.1, en belangrijke maatregelen voor de plaatsing zijn:

- De tanks moeten goed geventileerd worden. Om dit te bevorderen wordt plaatsing in de open lucht aanbevolen
- Er dient geen bebouwing te zijn binnen een veiligheidsradius van 3,5 m van de tanks.

Dit resulteert in de plaatsing zoals aangegeven in bijlage II-14. Hierbij wordt voldaan aan deze eisen, en is tevens een goede bereikbaarheid voor de bevoorradingstruck.

In bijlage II-6.2 is een principetekening opgenomen van de doseerinstallatie, waarin verdere veiligheidsmaatregelen als overstortbeveiliging, noodafvoer en noodontluchting zijn opgenomen. De opslag is geplaatst boven een opvangbak, waarin vrijgekomen H₂O₂ opgevangen kan worden. Leidingstukken die ingesloten liggen tussen 2 kleppen of een pomp en een klep, worden voorzien van een veiligheidsklep voor ontluchting.

Het verdunningswater wordt aan de hoofdstroom onttrokken door pompen, en wordt na dosering van H₂O₂ weer aan de hoofdstroom toegevoegd. De pompen voor H₂O₂ dosering en voor het verdunningswater moeten een variabel debiet kunnen leveren. Voor H₂O₂ dosering varieert dit van 12 tot 19 l/h, en voor verdunningswater van 1,2 tot 1,9 m³/h. Een P&ID van de H₂O₂ doseerinstallatie is opgenomen in bijlage II-15. Deze bijlage geeft tevens een overzicht van de gehele UV/H₂O₂/Actieve kool installatie.

Bedrijfsvoering

De hoeveelheid gedoseerd 35% H₂O₂ is 19 l/h bij een debiet van 380 m³/h. De leveringsfrequentie is met deze dosering 11 dagen, waarbij 5 m³ waterstofperoxide wordt geleverd. Bij het minimumdebiet (240 m³/h) is de leveringsfrequentie 17 dagen. Het opslagsysteem bestaat uit twee tanks. Als een H₂O₂ tank wordt geleegd, wordt voor de dosering overgeschakeld op de tweede tank. De eerste tank wordt vervolgens weer gevuld. Op deze manier wordt een redundant systeem gebruikt, waarbij tevens een ruime buffer (ijzeren voorraad 11 dagen) aanwezig is.

De doseerpompen en verdunningswaterpompen worden gestuurd op het gemeten hoofdstroomdebiet. Bij het falen van een pomp kan gebruik gemaakt worden van de reservepomp. Als de statische menger onderhoud nodig heeft, dan kan gebruik gemaakt worden van een bypassleiding, waarbij de H₂O₂ dosering en de statische menger worden gepasseerd.

9.4.2 UV reactoren

Opzet

In paragraaf 8.3.1 is gekozen om 2 UV reactoren te plaatsen voor hoofdstroombehandeling. Deze worden geplaatst in twee straten met elk één reactor, om (beperkte) behandeling van het proceswater bij het afsluiten van een straat mogelijk te maken. De straten kunnen afzonderlijk afgesloten en gedraind worden.

In bijlage II-16 is een P&ID van de UV installatie opgenomen. De toevoerheader naar de reactoren splitst in twee straten, waarbij de leidingdiameter wordt gedimensioneerd op een stroomsnelheid van 1 m/s. Vervolgens wordt per straat de leidingdiameter vergroot om aan te sluiten op de inwendige diameter van de reactor. Na de reactor wordt de leidingdiameter beperkt verkleind. Nu wordt gestreefd naar een stroomsnelheid van ongeveer 0,25 m/s. Bij deze stroomsnelheid in de verdeelgoot van de actieve koolfilters zijn de wrijvingsverliezen dusdanig klein dat een hydraulisch gelijke verdeling van proceswater plaatsvindt. Elke UV reactor is voorzien van automatische ontluchting om opbouw van zuurstofgas tegen te gaan, en van een eigen energieregeling-/bedieningskast ('Control power panel'). Aan de hand van de gemeten H₂O₂ concentratie, debiet, en UV transmissie van het proceswater en de UV intensiteit in de reactoren bepaalt de systeemregeling wat de benodigde energietoevoer naar de reactoren is om de gewenste omzetting te behalen. Daarnaast worden temperatuursensoren in de reactors geplaatst, om verhitte van de UV lampen als gevolg van onvoldoende koeling te kunnen detecteren.

Bedrijfsvoering

Bij de huidige debieten kan het debiet per straat variëren van 120 tot 190 m³/h. Bij uitval van een straat kan de MTBE omzetting dalen. Dit is acceptabel, omdat tijdelijke overschrijding is toegestaan (paragraaf 7.2). Lampvervanging kan in principe plaatsvinden zonder de reactoren te hoeven draineren.

9.4.3 Actieve koolfilters

Opzet

In totaal worden 3 biologisch actieve koolfilters geplaatst met een bedhoogte van 2,1 m. Het aangevoerde water naar deze filters wordt via een verdeelgoot gelijkmatig verdeeld over de filters. De filters worden bedreven op vrije bovenwaterstand en vaste benedenwaterstand en zijn voorzien van een droogvalbeveiliging. Het gefilterde water wordt gedesinfecteerd met UV straling, om eventuele biologische doorslag onschadelijk te maken. Het zuurstof dat vrijkomt bij de decompositie van het overgebleven H₂O₂ op het actieve kool is voldoende om het zuurstofverbruik door AOC afbraak te compenseren. In bijlage II-17 is een P&ID opgenomen van de actieve koolfilters, en in bijlage II-18 een schets van de opbouw van een koolfilter. Het UV/koolfiltergebouw is weergegeven in bijlage II-19.

Bedrijfsvoering

Bij het voor het eerst in gebruik nemen van de filters zal de bacteriepopulatie op het kool zich nog moeten ontwikkelen. Dit kan enkele weken in beslag nemen. De koolfilters hoeven in principe niet geregenereerd te worden. Voor de omzetting van H₂O₂ heeft actieve kool de functie van catalysator. Hierbij gaat geen actieve kool verloren. Bij de omzetting van AOC en nitriet fungeert het actieve kool als drager van biomassa. In principe wordt geen aanspraak gedaan op het absorptieve vermogen van actieve kool. Eventueel kan dit wel gebruikt worden indien een UV straat uitvalt of als de statische menger moet worden gebypassed.

De looptijd van de filters is 18 dagen. Bij de spoeling wordt met water en lucht gespoeld om opgevangen vuil te verwijderen en om te voorkomen dat het filter verstopt door bacteriegroei. Het spoelwater wordt per filter via twee spoelgoten afgevoerd naar de spoelwatervijver.

9.4.4 Overige uitbreidingen

Energievoorziening

Door de introductie van de UV/H₂O₂ behandeling zal het energieverbruik aanzienlijk toenemen. Het huidige energieverbruik is ongeveer 0,5 kWh/m³. Met het energieverbruik door de nieuwe pompfase en (met name!) de UV lampen stijgt dit tot 1,3 kWh/m³. Dit betekent dat het huidige contract met de energieleverancier uitgebreid moet worden, en ook dat de huidige noodstroomvoorziening moet worden aangepast. De restwarmte die vrijkomt bij de energievoorziening van de UV lampen kan gebruikt worden voor de verwarming van het UV- en koolfiltergebouw.

Spoelvoorzieningen

In dit rapport is er vanuit gegaan dat de huidige spoelvoorzieningen voldoende zijn om ook de spoelingen van de koolfilters te verwerken. Het benodigde spoeldebiet en volume spoelwater is voor de spoeling van de nieuw aan te leggen biologisch actief koolfilters kleiner dan voor de huidige droogfilters (zie bijlage II-7.2). Ook is de spoeling van de biologisch actief koolfilters minder frequent dan de spoeling van de droogfilters (looptijd 18 dagen resp. 1,3 dagen). Verwacht wordt dat de huidige spoelpompen de extra spoelingen kunnen verwerken. Voor het definitief ontwerp zal nog nagegaan moeten worden of het volume van het spoelreservoir voldoet.

9.5 Kostenraming

In bijlage II-20 is een globale kostenraming van de UV, H₂O₂ en Actieve kool installaties opgenomen. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen twee scenario's

- 1) Maximale energiedosis/H₂O₂ dosis voor het volledige jaar.
- 2) Gemiddelde energiedosis zoals aangegeven in bijlage II-1.3. UV/H₂O₂ installatie alleen inschakelen indien nodig.

Voor beide scenario's is een schatting gemaakt van de prijsstijging van drinkwater indien ernaar wordt gestreefd om de kosten van de installatie te dekken. Voor scenario 1 is deze prijsstijging € 0,19/m³ drinkwater, en voor scenario 2 € 0,14/m³ drinkwater.

De belangrijkste kostenposten worden hieronder aangegeven, als percentage van desbetreffende kostendeel.

Investeringskosten:

UV reactoren (35%)

Gebouw (20%)

Vorbereiding en begeleiding (14%)

Exploitatiekosten:

Stroomkosten UV (43%/58%)

Bediening/kwaliteitsbewaking (20%)

Literatuurlijst

Aime, A., E.F. Beerendonk, G.F. Ijpelaar, "Effect of hydrogen peroxide and water quality on nitrite formation during nitrate photolysis". KIWA rapport, September 2004

Bolton, J. R. and S. R. Cater, "Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water. an introduction". Aquatic and surface photochemistry, Chapter 33, 467-490. CRC Press 1994.

Bolton, J.R., "Ultraviolet applications handbook, second edition". Bolton photosciences Inc., 2001

Bolton, J.R., M.I. Stefan, "Fundamental Photochemical Approach to the Concepts of Fluence (UV dose) and Electrical Energy Efficiency in Photochemical Degradation Reactions". Research on chemical intermediates, volume 28, pp 857-870, October 2002.

Bolton, J.R., K.G. Linden, "Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments". Journal of environmental engineering, volume 129, pp 209-215, march 2003

Cater, S.R., M.I. Stefan, J.R. Bolton, A. Safarzadeh-Amiri, "UV/H₂O₂ treatment of Methyl-tert-Butyl Ether in contaminated waters". Journal of environmental engineering, volume 34, pp 659-662, 2000

Chaudhary, D.S., S. Vigneswaran, H.H. Ngo, W.G. Shim, H. Moon, "Biofilter in water and wastewater treatment". Korean journal of chemical engineering Vol. 20, no 6, pp 1054-1065, 2003.

Gunten, U. von, M. Elovitz, H.-P. Kaiser, "Calibration of full scale ozonation systems with conservative and reactive tracers". Journal of water SRT- Aqua, Vol 48, No. 6, pp. 250-256, 1999.

Hijnen, W.A.M., A.J. van der Veer, E.F. Beerendonk, G.J. Medema, "Increased resistance of environmental anaerobic spores to inactivation by UV". American Water Works Association, International symposium on waterborne pathogens, 2002.

Kalisvaart, B.F., "Photobiological effects of polychromatic medium pressure UV lamps". Water science and technology, vol. 43, no 4. pp. 191-197. 2001.

Kooij, D. van der, W.A.M. Hijnen, "Criteria for defining the biological stability of drinking water as determined with AOC-measurements". Proceedings AWWA Water quality technology conference, San Diego, November 1990.

Kruihof, J.C., P.C. Kamp, M. Belosevic, "UV/H₂O₂-treatment: the ultimate solution for pesticide control and disinfection". Water science and technology: water supply, vol. 2, no. 1, pp 113-122. 2002.

Kruihof, J.C., P.C. Kamp, A.J. Martijn, M. Belosevic, G. Williams, "UV/H₂O₂ treatment for primary disinfection and organic contaminant control at PWN's water treatment plant Andijk". IUVA congres, Whistler (Canada), mei 2005.

Kuo, J., C. Chen, M. Nellor. "Standardized collimated beam testing protocol for water/wastewater ultraviolet disinfection". Journal of environmental engineering, vol. 129, no 8, pp. 774-779, 2003.

Legrini, O., E. Oliveros, A.M. Braun, "Photochemical processes for water treatment". Chem. Rev. Vol 93, pp 671-698, 1993.

Liao, C.H., M.D. Gurol "Chemical Oxidation by Photolytic Decomposition of Hydrogen Peroxide". Environmental science & Technology 29, 12 pp. 3007 - 3014, 1995

Liu, W., S.A. Andrews, J.R. Bolyon, K.G. Linden, C. Sharpless, M. Stefan, "Comparison of disinfection byproduct (DBP) formation from different UV technologies at bench scale". Water science and Technology Vol. 2 No. 5-6 pp 515-521, 2002

Mabury, S.A., D.G. Crosby, "The relationship of hydroxyl reactivity to pesticide persistence". Aquatic and surface Photochemistry, Chapter 10, 149-161. CRC Press 1994.

Mack, J., J.R. Bolton, "Photochemistry of Nitrite and Nitrate in Aqueous Solution: A Review". Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chem. 128 1-13, 1999

Mark, G., H.-G. Korth, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag "The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited". Journal of Photochemistry and Photobiology A ;101(2-3):89-103, 1996

Masschelein, W., R.G. Rice, P. Priouret, et al., "Ultraviolet light in water and wastewater sanitation". CRC Press, 2002

Munter, R., "Advanced oxidation processes-current status and prospects" Proc. Estonian Aca. Sci. Chem., volume 50, nr. 2, pp. 59-80, 2001

Peyton, G.R., F.Y. Huang, J.L. Burieson, W.H. Glaze, "Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene". Environ. Sci. Technol. Vol 16, pp 448-453, 1982

Sharpless, C.M., K.G. Linden, "UV Photolysis of Nitrate: Effects of Natural Organic Matter and Dissolved Inorganic Carbon and Implications for UV Water Disinfection". Environmental Science and Technology 35, pp. 2949-2955, 2001.

Sharpless, C.M., D.A. Seibold, K.G. Linden, "Nitrate Photosensitized Degradation of Atrazine During UV Water Treatment" Aquatic Sciences 65, pp. 359-366, 2003.

Sharpless, C.M., M.A. Page, K.G. Linden, "Impact of Hydrogen Peroxide on Nitrite Formation During UV Disinfection" Water Research 37, pp. 4730-4736, 2003.(2003a)

Sonntag, C. von, H.P. Schuchmann, "UV disinfection of drinking water and by-product formation—some basic considerations". Aqua 41(2):67-74,1992

Stefan, M.I., J. Mack, J.R. Bolton, “*Degradation pathways during the treatment of Methyl tert-butyl ether by the UV/H₂O₂ process*”. Environmental science and technology 34, pp 650-658, 2000

Stefan, M.I., “*Review of the collimated beam experimental data*”. PWN document, 2005

Young, W.F., H. Horth, R. Crane, M. Arnott, “*Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants*”. Water Research vol. 30 No. 2 pp 331-340, 1996

“*UV + H₂O₂ a treatment technology for the future*”. PWN Informatiefolder UV/H₂O₂, 2004.

Ijpelaar, G.F., M. Groenendijk, R. Hopman, J.C. Kruithof, “*Advanced oxidation technologies for the degradation of pesticides in ground water and surface water*”. Water science and Technology Vol. 2 No. 1 pp 129-138, 2002

Ijpelaar, G, D. Harmsen, C.M. Sharpless, K.G. Linden, J.C. Kruithof, “*Fluence monitoring in UV disinfection systems: development of a fluence meter*”. Final report, AWWA RF (American Water Works Association Research Foundation) Project #2949, Denver, 2006

Internetbronnen

European chemical industry council, “*Bulk storage guideline*” Cefic website September 2001
http://www.cefic.be/files/Publications/Bulk_storageGuideline2005.pdf

Masten, S.J., “*Chemical oxidation treatment technologies*”. TOSC meeting Ann Arbor, Michigan, 2004
http://www.egr.msu.edu/tosc/gelman/Masten_Community_Meeting.ppt

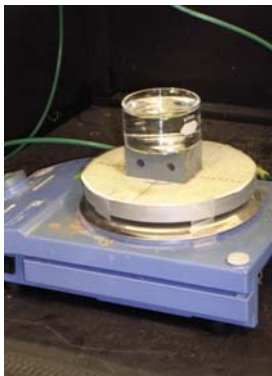
Waterleidingbesluit, “*Besluit van 7 juni 1960, houdende technische, geneeskundige en administratieve uitvoeringsmaatregelen van de waterleidingwet*”. Artikel 4 lid 2, geldige versie vanaf 25-2-2005
<http://www.wetten.overheid.nl>

Website Bolton photosciences inc.
<http://www.boltonuv.com/uv-lamps/1160/>

Bijlage I-1: Protocol collimated beam experimentena



Collimated beamapparaat



Bestraald monster

Uitvoering bestralingsexperimenten

1. Laat de UV lamp minimaal een uur opwarmen
2. Maak de gewenste stockoplossingen aan. Per experiment is aangegeven hoe de stockoplossing aangemaakt dient te worden (bijlagen I-8.1 tot I-8.11 en II-3.1 tot II-3.4).
3. Maak de te bestralen oplossingen aan met de gewenste concentraties H_2O_2 , NO_3 , DOC, HCO_3^- , bromacil, MTBE en pCBA. Maak van elke specifieke combinatie parameters een oplossing van 500 ml aan. Gebruik hiervoor een 500 ml maatkolf. Voeg eerst de stockoplossingen toe en vul daarna de maatkolf tot de maatstreep met demiwater, IJsselmeerwater of Kamerikwater.
4. Meet van de 500 ml oplossing de H_2O_2 en NO_3 concentraties met respectievelijk de tri-jodide methode en de LCK 339 methode (zie bijlage I-4).
5. Meet van de 500 ml oplossingen de UV absorptie bij de golflengten 200-300 nm met de CADAS 200 spectrofotometer.
6. Meet de UV intensiteit nadat de lamp is opgewarmd en bepaal de petrifactor.
7. Bereken de bestralingstijd bij de gemeten UV absorptie en petrifactor voor de verschillende UV doses.
8. Bestraal 55 ml oplossing. Stel de roerder zodanig in dat er geen vortex ontstaat in het monster. Neem de bestralingstijd op met een stopwatch.
9. In het geval een monster is bestraald waarin NO_3 aanwezig was, moet na de bestraling de NO_2 concentratie worden gemeten volgens de LCK 341 methode (zie bijlage I-4).
10. Voeg na de bestraling 0,5 ml van de Na_2SO_3 stockoplossing toe aan het monster. Roer dit door het monster heen. Roer kort op de hoogste stand en giet het monster in een bruin monsterflesje.
11. Herhaal stap 8 t/m 10 voor de overige UV doses en H_2O_2 , NO_3 , DOC en HCO_3^- concentraties.

Ad 5: Bij de Kamerik MTBE experimenten kan volstaan worden met slechts een enkele UV absorptiemeting. De invloed van de H_2O_2 concentratie is verwaarloosbaar ten opzichte van de UV absorptie van het Kamerik water.

Bijlage I-2: Berekening bestralingstijd

Bij de collimated beam experimenten zijn in de meeste gevallen 3 verschillende UV doses toegediend; 400, 500 en 600 mJ/cm². Alleen bij de experimenten met MTBE zijn doses van 400, 600, 800 en 1000 mJ/cm² gebruikt.

De dosis wordt berekend door de lampintensiteit te vermenigvuldigen met de bestralingsduur ($D=I*t$). Omdat de gebruikte UV lamp van het collimated beamapparaat een constante output levert, zijn de verschillende UV doses toegediend door de bestralingstijd te variëren.

De UV intensiteit wordt gemeten in het midden van de bundel UV licht, die wordt uitgezonden door het collimated beam apparaat. Vervolgens wordt deze waarde gecorrigeerd voor de niet-homogene spreiding over het monsteroppervlak (petrifactor) en voor de sensoronnauwkeurigheid (sensorfactor). Ook reflecteert een deel van de uitgezonden UV straling op het monsteroppervlak (reflectiefactor), en wordt een deel geabsorbeerd door het monster (waterfactor). De gewenste bestralingstijd kan dan als volgt berekend worden

$$t=D/I$$

waarbij

t = bestralingstijd (s)

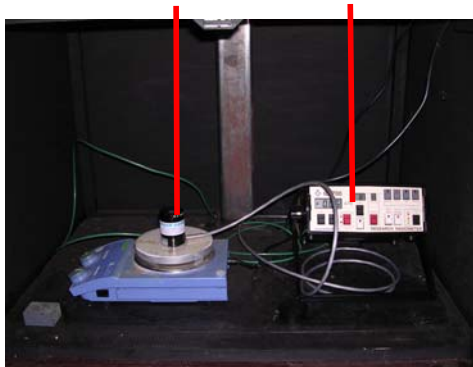
D =UV dosis (mJ/cm²)

I =gecorrigeerde UV intensiteit (gemeten UV intensiteit * correctiefactoren) (mW/cm²)

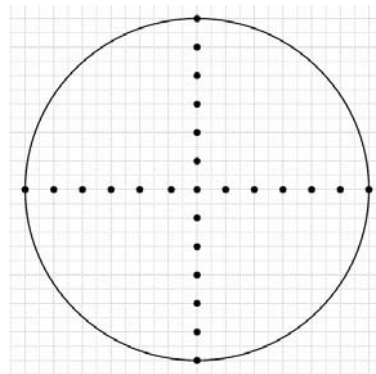
Petrifactor (PF)

Voor de bepaling van de petrifactor wordt de UV intensiteit op verschillende plaatsen gemeten. De meetopstelling is weergegeven in figuur 1. De petrifactor dient bepaald te worden over het te bestralen oppervlak van een petrishaaltje (cirkelvormig, straal 3 cm).

SED 240 Lichtsensor IL 1700 radiometer



Figuur 1: meetopstelling petrifactor



Figuur 2: meetpunten

Figuur 2 geeft een bovenaanzicht van het plateau waarop de lichtsensor zich bevindt, en geeft een overzicht van de meetpunten. De meetopstelling dient dusdanig te zijn dat in het middelste meetpunt de hoogste UV intensiteit wordt gemeten. Tussen de meetpunten is een afstand van 0,5 cm aangehouden, met de uiterste meetpunten 3 cm vanaf het middelpunt. Voor de berekening van de petrifactor wordt de UV intensiteit die in het middelpunt gemeten is op 1,0 gesteld. De waarde voor de overige intensiteiten is de ratio (Intensiteit meetpunt/Intensiteit middelpunt).

De verdeling van de UV intensiteit is bekend in de x-as en y-as, zoals aangegeven in figuur 2. Vervolgens wordt een inschatting gemaakt van de intensiteitsverdeling over het gehele bestraalde oppervlak. Aangenomen wordt hierbij dat de intensiteitsverdeling over de x-as, zoals gevonden bij y=0, ook geldt voor andere waarden van y, en dat de intensiteitsverdeling over de y-as bij x=0 ook geldt voor andere waarden van x.

Dit resulteert in een getallenmatrix met een grid van 0,5*0,5 cm en een straal van 3 cm. Elke waarde in deze getallenmatrix is het product van de ratio volgens de verdeling in de x-as en y-as. Het gemiddelde van alle getallen in deze matrix (113 totaal) geeft de petrifactor.

Sensorfactor (SF)

De sensorfactor geeft de onnauwkeurigheid van de lichtsensor aan bij verschillende golflengten ten opzichte van de referentiegolflengte 254 nm.

Bij deze experimenten is de sensorfactor vastgesteld op 1,136.

Reflectiefactor (RF)

Voor de overgang van lucht naar water geldt een reflectie van 0,025. De reflectiefactor (RF) is dan $1 - 0,025 = 0,975$

Waterfactor (WF)

De waterfactor wordt berekend door onderstaande formule

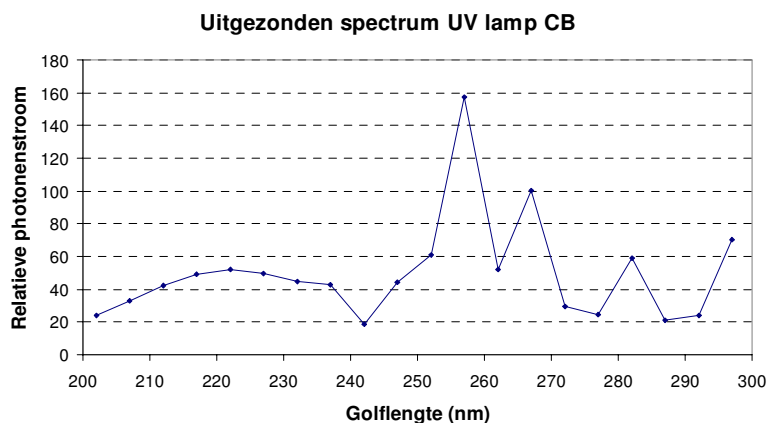
$$WF = \frac{1 - 10^{-al}}{al \ln(10)}$$

Waarbij

a= absorptiecoëfficiënt (cm^{-1})

l= diepte monster (cm)

Omdat de absorptiecoëfficiënt afhangt van de golflengte, worden bij een middendruk lamp deel-waterfactoren bepaald voor korte bandbreedten (bv. 200-205 nm). Over dit golflengtegebiedje wordt de absorptiecoëfficiënt gemiddeld, en vervolgens wordt de deel-waterfactor bepaald. De diepte van het monster is hierbij $V/A = 55 \text{ cm}^3 / (\pi * 2,8^2) = 2,23 \text{ cm}$. Het gewogen gemiddelde van deze deel-waterfactoren geeft de te gebruiken waterfactor. Het uitgezonden spectrum van de UV lamp bepaald de wegingsfactoren. Deze is weergegeven in figuur 3.



Figuur 3: Uitgezonden spectrum UV lamp Collimated beam

Bijlage I-3.1: Protocol ferrioxalaat actinometrie

Achtergrond

Een actinometer is een oplossing die door absorptie van UV straling fotolyseproducten genereert met een bekende quantum yield. Door te meten hoeveel fotolyseproducten zijn gevormd is het mogelijk om de fotonenstroom te bepalen (einstein/s).

De potassiom ferrioxalaat actinometer is de “gouden” standaard actinometer welke gebaseerd is op fotolytische reductie van ijzer volgens onderstaande formule.



De quantum yield van Fe^{2+} productie is licht afhankelijk van de golflengte tussen 254 en 382 nm, en neemt bij hogere golflengten sterk af. De quantumyield bij 254, 297, 302 en 313 nm is 1,25. Er is geen data beschikbaar voor golflengten lager dan 254 nm. Voor het golflengtegebied van 200-300 nm wordt een quantum yield van 1,25 gehanteerd.

De hoeveelheid geproduceerd Fe^{2+} wordt gemeten via een spectrofotometrische bepaling van het 1,10-phenanthroline complex bij 510 nm. De molaire absorptie coefficient van het complex is $11.100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ferrioxalaat absorbeert sterk UV straling bij golflengten van 200 tot 600 nm. Hierdoor kan natuurlijk zonlicht ook de reactie beïnvloeden. Om deze reden worden de ferrioxalaat actinometrie experimenten uitgevoerd met rode “veiligheids” fotografische lampen.

Oplossingen

De oplossingen die bij ferrioxalaat actinometrie worden gebruikt zijn:

Oplossing A: 0,2 M IJzersulfaat oplossing in 2 N H_2SO_4

Oplossing B: 1,2 M Potassium oxalaat

Oplossing C: Natrium acetaat – zwavelzuur buffer oplossing pH 4,5

Oplossing D: 0,2% 1,10-Phenanthroline

Oplossing E: 1 M Hydroxylamine Hydrochloride

Oplossing F: 2 N H_2SO_4

Procedure experimenten

Standaardisatie IJzersulfaat oplossing

Breng 0,3 ml van oplossing A in een 100 ml maatkolf en vul aan tot de maatstreep met demiwater. Meng de oplossing en breng 0,8 ml van deze oplossing in een 10 ml maatkolf. Voeg 2 ml demiwater en 1 ml van oplossing E toe. Meng en wacht 2 minuten. Voeg 2 ml van oplossing C en 2 ml van oplossing D toe en bewaar de oplossing voor 40 minuten op een donkere plek. Voeg daarna demiwater toe tot de maatstreep, meng de oplossing en meet de absorptie van de oplossing bij 510 nm in een 1 cm kwartscuvet. Noteer deze absorptie als A (oplossing).

Herhaal de bovenstaande procedure zonder toevoeging van oplossing E en noteer de gemeten absorptie bij 510 nm als A (blanco).

De concentratie Fe^{3+} in oplossing A is:

$$[\text{Fe}^{3+}]/\text{M} = [A (\text{oplossing}) - A (\text{blanco})] \times 0.375$$

Plak een etiket op de fles met oplossing A, waarop de molariteit van Fe^{3+} staat vermeld.

Ferrioxalaat actinometrie experimenten

Om de uitgezonden fotonenstroom tussen 200 en 300 nm te bepalen moeten twee experimenten uitgevoerd worden met een collimated beam apparaat voorzien van een middendruk UV lamp. Bij één experiment wordt de fotonenstroom gemeten bij golflengten 200-500 nm en bij de ander wordt deze gemeten bij 300-500 nm.

Het eerste experiment is uitgevoerd met een kwartsfilter. In het tweede experiment wordt het kwartsfilter vervangen door een 295 nm cutoff filter.

Beide experimenten worden uitgevoerd bij dezelfde configuratie van het collimated beamapparaat (lamp output, afstand tot de lamp, gelijke afmetingen petrischaaltje, mengen oplossing met roerstaaf etc). De configuratie bij de ferrioxalaat experimenten is identiek met de configuratie die wordt toegepast bij de uit te voeren collimated beamexperimenten in het onderzoeksprogramma.

Maak voor de aanvang van de bestralingen een set van 10 ml maatkolven aan waarbij 2 ml van oplossing C en 2 ml van oplossing D is toegevoegd. Het aantal maatkolven komt overeen met het aantal bestralingen plus één voor de blanco meting.

De volgende stappen moeten worden uitgevoerd bij gedempt licht of met rode “veiligheids” fotografische lampen:

Voeg in een 1 L maatkolf 15 ml van oplossing B, ongeveer 800 ml demiwater en 35 ml van oplossing F toe. Meng de oplossing en voeg $6/[\text{Fe}^{3+}]$ ml van oplossing A toe, waarbij $[\text{Fe}^{3+}]$ de concentratie ijzer is zoals eerder in dit protocol is bepaald.

Meng en voeg demiwater toe tot de maatstreep. Meng grondig en breng de oplossing snel over in een bruine fles. Vermeld op het etiket van de oplossing dat dit een 0,006 M potassium ferrioxalaat oplossing is in 0,1 N H_2SO_4 . Deze oplossing is zeer lichtgevoelig. Dit is de oplossing die wordt gebruikt voor het bepalen van de fotonenstroom; vanaf hier wordt deze oplossing aangeduid als FeOx oplossing.

Meet 55 ml FeOx oplossing af met een 100 ml maatcilinder en giet dit in het petrischaaltje. Voeg een mengstaafje toe en plaats het petrischaaltje in de collimated beamopstelling. Laat de oplossing hier staan voor de langst gekozen bestralingstijd. Neem deze tijd op met een stopwatch. Deze oplossing mag nog NIET bestraald worden.

Voeg hierna 1 ml van deze oplossing toe aan één van de 10 ml maatkolven die reeds zijn geprepareerd en voeg ongeveer 1 ml demiwater toe. Bewaar de oplossing voor 40 minuten op een donkere plek en voeg daarna demiwater toe tot de maatstreep. Meet de absorptie bij 510 nm. Dit is de A (blanco) van de Ferrioxalaat experimenten en deze waarde zou niet hoger moeten zijn dan 0,015

Meet 55 ml FeOx oplossing af met een 100 ml maatcilinder en giet dit in het petrischaaltje. Voeg een mengstaafje toe en plaats het petrischaaltje in de collimated beamopstelling. Bestraal de oplossing voor 1 minuut indien de gemeten intensiteit in het midden van de door het collimated beam apparaat uitgezonden lichtbundel ongeveer 1 mW/cm^2 is. Neem de bestralingstijd op met een stopwatch.

Verhoog na het bestralen de mengsnelheid van het roerstaafje voor een paar seconden en stop daarna met mengen. Voeg 1 ml van de oplossing toe aan één van de 10 ml maatkolven die reeds zijn geprepareerd en voeg ongeveer 1 ml demiwater toe. Bewaar de oplossing voor 40

minuten op een donkere plek en voeg daarna demiwater toe tot de maatstreep. Meet de absorptie bij 510 nm. Dit is A (oplossing) van de ferrioxalaat experimenten.

Herhaal stap 3 voor de overige bestralingstijden (bijvoorbeeld 2, 3, 4, 5 minuten). Zorg ervoor dat de absorptiemetingen bij 510 nm niet groter zijn dan 1,3-1,4.

Vervang het kwartsfilter door een 295 nm cutoff filter en herhaal stap 2 t/m 4 met langere bestralingstijden (bijvoorbeeld 3, 5, 6, 8 minuten).

Een algemene formule om de fotonenstroom te bepalen per meting:

$$E_p = \frac{[A(\text{sample}) - A(\text{blank})] \times 10 \times V}{11,100 \times V_1 \times t \times \Phi_{\text{Fe}^{2+}}}$$

waarbij

V = bestraalde volume (55 ml)

V₁ = onttrokken volume bestraalde oplossing (1 ml)

t = bestralingstijd (min)

Φ_{Fe²⁺} = quantum yield van Fe²⁺ (1,25 mol/einstein)

A (blanco) = absorptie bij 510 nm blanco (cm⁻¹)

A (oplossing) = absorptie bij 510 nm oplossing (cm⁻¹)

E_p = fotonenstroom (einstein/min)

Omdat de quantum yield van Fe²⁺ golflengteafhankelijk is, wordt de fotonenstroom berekend als ratio van het verschil (aantal mol Fe²⁺ (200-500 nm)/tijdseenheid - aantal mol Fe²⁺ (300-500 nm)/tijdseenheid) ten opzichte van 1,25, wat de quantum yield is voor 200-300 nm.

Het aantal mol Fe²⁺ dat per tijdseenheid (seconde) is gevormd wordt berekend uit regressieanalyse, door het aantal mol Fe²⁺ uit te zetten tegen de bestralingstijd (s).

Bijlage I-3.2: Berekening fotonenstroom met ferrioxalaat actinometrie

Full output (200 - 500 nm range, quartz window)

center irradiance	1,09	mW/cm ²
irradiated volume	55	mL
withdrawn volume (V1)	1	mL
volumetric flask (V)	10	mL
molar abs coeff	11100	M-1 cm-1
quantum yield of Fe(II) generation	1,25	

time/min	A (510)	A net (sample-blank)	dilution factor (V/V1)	[Fe(II)]/M	moles Fe ²⁺
0	0,375	0	0	0	0
2	0,99	0,615	6,15	0,0005541	2,99189E-05
3	1,209	0,834	8,34	0,0007514	3,98216E-05
5	1,652	1,277	12,77	0,0011505	5,8673E-05

moles of Fe(II) generated per min = 1,166E-05
 moles of Fe(II) generated per second = 1,94E-07

(300 - 500 nm range, with 295 nm cutoff filter replacing the quartz window)

time/min	A (510)	A net (sample-blank)	dilution factor (V/V1)	[Fe(II)]/M	moles Fe ²⁺
0	0,375	0	0	0	0
2	0,8	0,425	4,25	0,0003829	2,06757E-05
3	0,823	0,448	4,48	0,0004036	2,1391E-05
5	1,222	0,847	8,47	0,0007631	3,96793E-05

moles of Fe(II) generated per min = 7,658E-06
 moles of Fe(II) generated per second = 1,28E-07

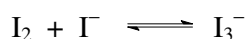
Photon Flow in the range 200 - 300 nm: 5,341E-08 einstein/s

Bijlage I-4: Protocollen H_2O_2 , NO_2^- en NO_3^- bepaling

Gehaltebepaling van een waterstofperoxideoplossing (Tri-jodide methode)

Bereik: 0-21 mg/l H_2O_2

De methode is gebaseerd op de reactie van H_2O_2 met KI in licht zuur milieu, waarbij jodium wordt gevormd volgens de reactie:



Bij hoge concentraties van KI verschuift het bovenstaande evenwicht totaal naar de vorming van het I_3^- complex, dat een maximale absorptie heeft bij een golflengte van 351 nm. Het molaire absorptie coëfficiënt van het I_3^- complex bij 351 nm is $26450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

De reactie van H_2O_2 met I^- verloopt langzaam, maar kan versneld worden door toevoeging van molybdaat als katalysator.

Reagens

Oplossing A: KI NaOH ammoniummolybdaat

Oplossing B: Kaliumwaterstof phtalaat.

Analyse

Breng in een 10 ml maatkolf 2,5 ml oplossing A en 2,5 ml oplossing B. Meng en vul tot de maatstreep aan met gedestilleerd water, en meng nogmaals (blanco A).

Breng in een 10 ml maatkolf 2,5 ml oplossing A en 2,5 ml oplossing B en 2 ml monster.

Meng en vul met gedestilleerd water aan tot de maatstreep, en meng weer.

Wacht 1 minuut en meet de absorptie bij 351 nm ten opzichte van de blanco A.

Bij toevoeging van 2 ml monster is de correctiefactor 6,427.



Benodigdheden H_2O_2 bepaling

Nitrietbepaling volgens de LCK 341 methode

Bereik: 0,05-2 mg/l NO₂

In zure oplossing reageert nitriet met primaire, aromatische aminen en vormen daarbij diazoniumzouten. Deze geven met aromatische verbindingen die een amino- of hydroxylgroep bevatten, een intensief gekleurde azo-kleurstof.

Analyse

De analyse wordt uitgevoerd met een standaard cuvettentest. De cuvetten zijn reeds gevuld met een geprepareerde oplossing.

Aan deze oplossing moet 2 ml monster worden toegevoegd. Schroef hierna onmiddellijk de dop op de cuvet en schud krachtig totdat het lyofilisaat is opgelost.

Laat de cuvet 10 minuten staan, en zwenk deze daarna opnieuw. Reinig de cuvet goed van buiten en meet de nitrietconcentratie.

De cuvet is voorzien van een barcode, waarmee automatisch de juiste golflengte en factor worden ingesteld op de CADAS 200.

Nitraatbepaling volgens de LCK 339 methode

Bereik: 1-60 mg/l NO₃

In zwavel- en fosforzuuroplossing reageren nitraationen met 2.6-dimethylfenol tot 4-nitro-2.6-dimethylfenol

Analyse

De analyse wordt uitgevoerd met een standaard cuvettentest. De cuvetten zijn reeds gevuld met een geprepareerde oplossing.

Aan deze oplossing moet 1 ml monster worden toegevoegd. Voeg vervolgens 0,2 ml van oplossing LCK 339 A toe (meegeleverd bij de geprepareerde cuvetten) en zwenk de cuvet tot er geen stroopdraden meer aanwezig zijn.

Laat de cuvet 15 minuten staan. Reinig de cuvet goed van buiten en meet de nitraatconcentratie.

De cuvet is voorzien van een barcode, waarmee automatisch de juiste golflengte en factor worden ingesteld op de CADAS 200.



Benodigdheden nitraat/nitrietbepaling

Bijlage I-5: Nordic NOM

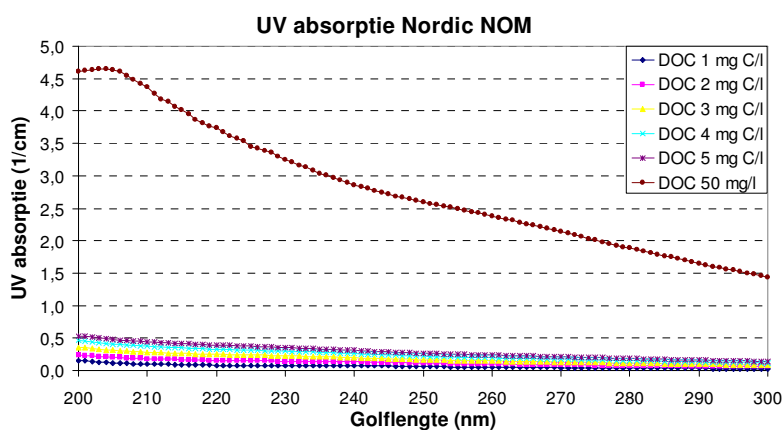
Het natuurlijk organische materiaal wordt verkregen uit een drinkwaterreservoir in Vallsjøen, Skarnes, in Noorwegen. Het reservoir ligt 225 meter boven zeeniveau en heeft een maximumdiepte van 14 m. Het water dat is gebruikt voor de isolatie van Nordic NOM had de volgende eigenschappen:

pH = 5,6; EC = 2,1 mS/m; DOC = 10,7 mg/l; temperatuur = 4 °C

Het water is vervolgens geconcentreerd met een RealSoft PROS/2S draagbaar RO systeem (Serkiz & Perdue). Het water is eerst door een met natrium verzadigd Dowex-50 cation wisselaar gepompt. Het concentraat van de RO wordt gerecirculeerd. Bij elke 1 m³ behandeld water zijn het RO membraan en de cation wisselaar teruggespoeld met 0.006 M NaOH.

De overgebleven 130 l RO concentraat is verder geconcentreerd door “roto evaporation”. De temperatuur van het concentraat overschreed hierbij niet de 25 °C en een lage druk is toegepast. Hierna is 10 l concentraat over dat ongeveer 250 mg C bevat. Dit is vervolgens gefilterd onder 7 atmosfeer druk door 142 mm Sartorius membraanfilters met een nominale poriegrootte van 0,45 µm. Het gefilterde concentraat is gevriesdroogd.

De gemeten UV absorptie van Nordic NOM in demiwater is weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur 1: UV absorptie Nordic NOM, golflengten 200-300 nm

Bijlage I-6: Overzicht experimenten

	Demi/H ₂ O ₂	Demi/H ₂ O ₂ /DOC	Demi/H ₂ O ₂ /NO ₃ ⁻	Demi/H ₂ O ₂ /HCO ₃ ⁻	Demi/H ₂ O ₂ /NO ₃ ⁻ /DOC/HCO ₃ ⁻	eenheid
UV dosis	400/500/600	400/500/600	400/500/600	400/500/600	400/500/600	mJ/cm ²
H ₂ O ₂ dosis	2/5/8/11	6	6	6	6	mg/l
NO ₃ ⁻	0	0	1/3/6/9/12	0	1/3/6/9/12	mg/l
DOC	0	1/2/3/4/5	0	0	3	mg/l
HCO ₃ ⁻	0	0	0	100/120/140/160	144	mg/l
bromacil	0	0	0	0	10	µg/l
aantal experimenten	12	15	15	12	15	

	IJsselmeer/ H ₂ O ₂ /NO ₃ ⁻	IJsselmeer/H ₂ O ₂ / NO ₃ ⁻ /bromacil	eenheid
UV dosis	400/500/600	400/500/600	mJ/cm ²
H ₂ O ₂ dosis	6	6	mg/l
NO ₃ ⁻	1/3/6/9/12	1/3/6/9/12	mg/l
DOC	zoals gemeten	zoals gemeten	mg/l
HCO ₃ ⁻	zoals gemeten	zoals gemeten	mg/l
bromacil	0	10	µg/l
aantal experimenten	15	15	

	Demi/pCBA	eenheid
UV dosis	400/500/600	mJ/cm ²
H ₂ O ₂ dosis	0/4/8	mg/l
pCBA	0,5/1,0/2,0	µmol/l
aantal exp	27	

	Demi/MTBE	Demi/H ₂ O ₂ /MTBE	Kamerik/H ₂ O ₂ /MTBE	eenheid
UV dosis	400/600/800/1000	600	400/600/800/1000	mJ/cm ²
H ₂ O ₂ dosis	0	5/10/15/20	5/10/15/20	mg/l
MTBE	10	10	10	mg/l
aantal experimenten	4	4	16	

Bijlage I-7: Codering experimenten

Demiwater/IJsselmeerwater/Kamerikwater
UV dosis
H₂O₂ dosis
Bijgevoegd: DOC/HCO₃⁻/bromacil/MTBE/NO₃⁻ code D/IJ/K
getalsmatige weergave (mJ/cm²)
getalsmatige weergave (mg/l)
code D/H/Br/M/N. Bij variatie concentratie gevolgd door getalwaarde

Demiwater
experimenten

H ₂ O ₂			
D 400/2	D 500/2	D 600/2	
D 400/5	D 500/5	D 600/5	
D 400/8	D 500/8	D 600/8	
D 400/11	D 500/11	D 600/11	

DOC			
D 400/6 D1	D 500/6 D1	D 600/6 D1	
D 400/6 D2	D 500/6 D2	D 600/6 D2	
D 400/6 D3	D 500/6 D3	D 600/6 D3	
D 400/6 D4	D 500/6 D4	D 600/6 D4	
D 400/6 D5	D 500/6 D5	D 600/6 D5	

NO₃⁻

D 400/6 N1	D 500/6 N1	D 600/6 N1	
D 400/6 N3	D 500/6 N3	D 600/6 N3	
D 400/6 N6	D 500/6 N6	D 600/6 N6	
D 400/6 N9	D 500/6 N9	D 600/6 N9	
D 400/6 N12	D 500/6 N12	D 600/6 N12	

HCO₃⁻

D 400/6 H100	D 500/6 H100	D 600/6 H100	
D 400/6 H120	D 500/6 H120	D 600/6 H120	
D 400/6 H140	D 500/6 H140	D 600/6 H140	
D 400/6 H160	D 500/6 H160	D 600/6 H160	

Combinatie

D 400/6 DH N1	D 500/6 DH N1	D 600/6 DH N1	
D 400/6 DH N3	D 500/6 DH N3	D 600/6 DH N3	
D 400/6 DH N6	D 500/6 DH N6	D 600/6 DH N6	
D 400/6 DH N9	D 500/6 DH N9	D 600/6 DH N9	
D 400/6 DH N12	D 500/6 DH N12	D 600/6 DH N12	

Combinatie + bromacil

D 400/6 DHBr N1	D 500/6 DHBr N1	D 600/6 DHBr N1	
D 400/6 DHBr N3	D 500/6 DHBr N3	D 600/6 DHBr N3	
D 400/6 DHBr N6	D 500/6 DHBr N6	D 600/6 DHBr N6	
D 400/6 DHBr N9	D 500/6 DHBr N9	D 600/6 DHBr N9	
D 400/6 DHBr N12	D 500/6 DHBr N12	D 600/6 DHBr N12	

IJsselmeer
experimenten

NO₃⁻

Bromacil

IJ 400/6 N1	IJ 500/6 N1	IJ 600/6 N1
IJ 400/6 N3	IJ 500/6 N3	IJ 600/6 N3
IJ 400/6 N6	IJ 500/6 N6	IJ 600/6 N6
IJ 400/6 N9	IJ 500/6 N9	IJ 600/6 N9
IJ 400/6 N12	IJ 500/6 N12	IJ 600/6 N12

MTBE
experimenten

MTBE demi

D 400/0 M	D 600/0 M	D 800/0 M	D 1000/0 M
D 400/5 M	D 600/5 M	D 800/5 M	D 1000/5 M
D 400/10 M	D 600/10 M	D 800/10 M	D 1000/10 M
D 400/15 M	D 600/15 M	D 800/15 M	D 1000/15 M
D 400/20 M	D 600/20 M	D 800/20 M	D 1000/20 M

MTBE Kamerik

K 400/5 M	K 600/5 M	K 800/5 M	K 1000/5 M
K 400/10 M	K 600/10 M	K 800/10 M	K 1000/10 M
K 400/15 M	K 600/15 M	K 800/15 M	K 1000/15 M
K 400/20 M	K 600/20 M	K 800/20 M	K 1000/20 M

Voorbereidende
pCBA
experimenten

Serie 1

D 400/0 P0,5	D 500/0 P0,5	D 600/0 P0,5
D 400/0 P1	D 500/0 P1	D 600/0 P1
D 400/0 P2	D 500/0 P2	D 600/0 P2
D 400/4 P0,5	D 500/4 P0,5	D 600/4 P0,5
D 400/4 P1	D 500/4 P1	D 600/4 P1
D 400/4 P2	D 500/4 P2	D 600/4 P2
D 400/8 P0,5	D 500/8 P0,5	D 600/8 P0,5

Serie 2

D 400/0 P2	D 600/0 P2
	D 600/8 P2
	D 600/8 P1
	D 600/8 P0,5

Bijlage I-8.1: Voorbereidende pCBA experimenten

19/20/21 oktober

Aanmaak Stockoplossingen

pCBA

pCBA lost slecht op in (demi)water. Als oplosmiddel is gebruik gemaakt van methanol.

Stock: 100 mg/l (20 mg pCBA oplossen in 200 ml demiwater; 20 ml methanol gebruikt)

Vervolgens verdunnen en hiervan 0,2 ml toevoegen aan 57 ml demiwater

	ml stock	ml demi
pCBA 0,5 mM	9	31
pCBA 1 mM	18	22,3
pCBA 2 mM	36	4,3

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Vervolgens verdunnen en 0,2 ml toevoegen aan 57 ml demiwater

	ml stock	ml demi
H ₂ O ₂ 4 mg/l	1	347
H ₂ O ₂ 8 mg/l	1	173

Na₂SO₃

De toevoeging van Na₂SO₃ is gebaseerd op de H₂O₂ concentratie die *voor* het bestralen aanwezig was.

Stock: 3000 mg/l (150 mg Na₂SO₃ en 50 ml demi)

Vervolgens stock verdunnen voor de verschillende concentraties(zie onderstaande tabel), en van deze verdunningen 0,5 ml toevoegen aan 55 ml demiwater.

	ml stock	ml demi
H ₂ O ₂ 4 mg/l	9	11,2
H ₂ O ₂ 8 mg/l	20	2,4

Meetgegevens

De voorbereidende pCBA experimenten zijn verdeeld over 3 dagen. De volgende bestralingstijden zijn berekend en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

pCBA 0,5 mM. Intensiteit midden lamp: 1,066 mW/cm². petrifactor 0,921

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D 400/0 P0,5	6:21:00	6:21:41	
D 500/0 P0,5	7:56:00	7:56:34	
D 600/0 P0,5	9:32:00	9:32:29	
D 400/4 P0,5	6:16:00	6:16:28	3,97
D 500/4 P0,5	7:50:00	7:50:31	3,62
D 600/4 P0,5	9:24:00	9:24:41	3,76
D 400/8 P0,5	6:05:00	6:05:20	7,47
D 500/8 P0,5	7:37:00	7:37:31	8,07
D 600/8 P0,5	9:08:00	9:08:29	7,89

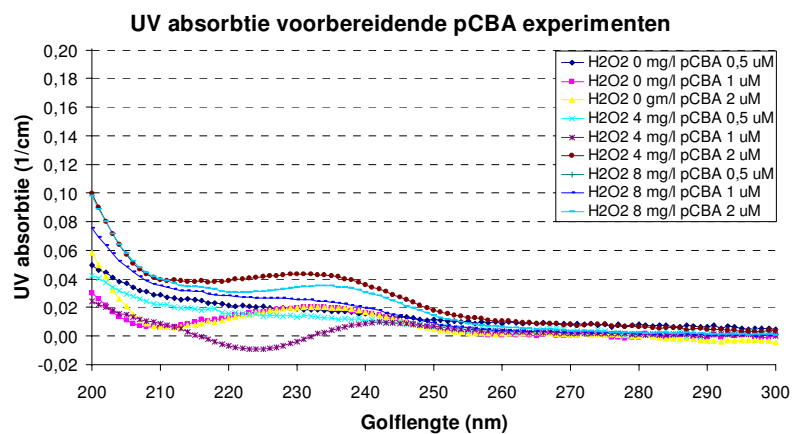
pCBA 1,0 mM. Intensiteit midden lamp: 1,058 mW/cm². petrifactor 0,925

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D 400/0 P1	6:15:00	6:15:38	
D 500/0 P1	7:48:00	7:48:38	
D 600/0 P1	9:22:00	9:22:38	
D 400/4 P1	6:11:00	6:11:26	3,97
D 500/4 P1	7:44:00	7:44:22	3,94
D 600/4 P1	9:17:00	9:17:22	3,47
D 400/8 P1	6:21:00	6:21:16	7,73
D 500/8 P1	7:56:00	7:56:56	7,79
D 600/8 P1	9:32:00	9:32:24	7,76

pCBA 2,0 mM. Intensiteit midden lamp: 1,057 mW/cm². petrifactor 0,931

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D 400/0 P2	6:13:00	6:13:35	
D 500/0 P2	7:46:00	7:46:30	
D 600/0 P2	9:19:00	9:19:24	
D 400/4 P2	6:27:00	6:27:34	3,78
D 500/4 P2	8:04:00	8:04:38	3,89
D 600/4 P2	9:41:00	9:41:38	4,16
D 400/8 P2	6:23:00	6:23:22	8,08
D 500/8 P2	7:59:00	7:59:27	7,51
D 600/8 P2	9:34:00	9:34:13	8,28

Onderstaande figuur geeft de gemeten UV absorptie waarop de berekeningen zijn gebaseerd.



Resultaten

	pCBA 0,5 μ M 78,3 μ g/l	pCBA 1 μ M 156,5 μ g/l	pCBA 2 μ M 313 μ g/l
400/0	64	130	300
500/0	97	130	310
600/0	80	150	310
400/4	61	130	320
500/4	110	140	310
600/4	80	130	310
400/8	57	150	
500/8	91	140	310
600/8	60	130	250

Uit de resultaten blijkt dat er geen omzetting van pCBA heeft plaatsgevonden. Dit komt omdat de pCBA was opgelost in methanol. Methanol reageert met OH radicalen en verstoort zo de reactie van pCBA met deze radicalen.

Bijlage I-8.2: Voorbereidende pCBA experimenten 2

21 november 2005

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Voor de concentraties 0,5/1,0/2,0 mM pCBA zijn 3 oplossingen aangemaakt met een pCBA concentratie van 11,7/22,4/44,4 mg per 500ml. Van deze oplossingen is de pH verhoogt tot ongeveer 10 en vervolgens zijn ze gedurende lange tijd geroerd (gedurende de nacht). Vervolgens is de pH weer teruggebracht tot ongeveer 7.

Van deze oplossingen is 0,2 ml toegevoegd aan 57 ml.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunning: 1 ml stock en 173 ml demiwater

Van deze oplossing 0,2 ml toevoegen aan 57 ml demiwater.

Na₂SO₃

Stock: 3000 mg/l (75 mg Na₂SO₃ en 25 ml demiwater)

Verdunning: 10 ml stock en 1,2 ml demiwater.

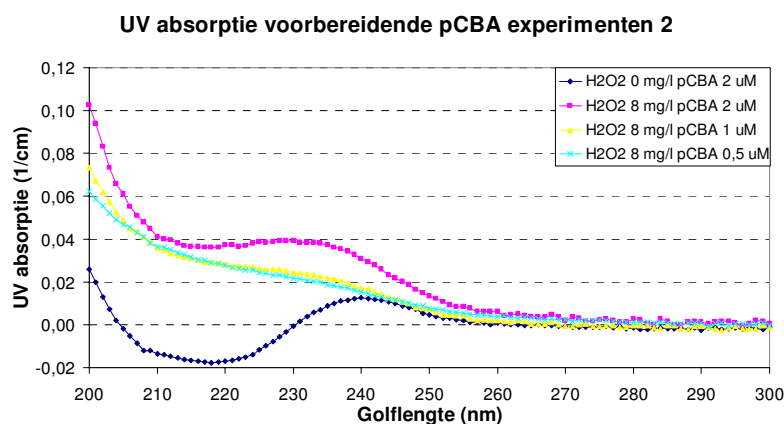
Meetgegevens

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 1,036 mW/cm². petrifactor 0,931

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
Blanco P2	-	-	-
D 400/0 P2	6:13:00	6:13:24	-
D 600/0 P2	9:19:00	9:19:09	-
D 600/8 P2	9:47:00	9:47:23	8,28
D 600/8 P1	9:38:00	9:38:21	8,71
D 600/8 P0,5	9:39:00	9:39:25	7,99

De UV doses waarop de berekening van de bestralingstijden is gebaseerd zijn weergegeven in onderstaande grafiek..



Resultaten

De pCBA analyses van de bestraalde monsters zijn uitgevoerd door zowel EAWAG als HWL. De resultaten zijn opgenomen in onderstaande tabel

	EAWAG	HWL
Blanco P2	2,06	2,4
D400/0 P2	1,82	2,1
D600/0 P2	1,76	1,8
D600/8 P0,5	0,08	0,04
D600/8 P1	0,11	0,05
D600/8 P2	0,09	0,05

Hieruit blijkt dat de resultaten van EAWAG en HWL redelijk goed overeenkomen.

De pCBA omzetting door UV licht is bij EAWAG en HWL 14,6 resp 25%.

Bij een H₂O₂ dosis van 8 mg/l is de pCBA omzetting bij EAWAG en HWL 95,6% resp. 98%.

pCBA wordt dus voornamelijk omgezet door reactie met OH radicalen.

Opvallend is wel dan voor een pCBA concentratie van zowel 0,5 als 1 en 2 $\mu\text{mol/l}$ een zelfde eindconcentratie wordt gevonden, terwijl de beginconcentratie verschilt. Kennelijk is een pCBA concentratie van rond de 0,05 $\mu\text{mol/l}$ dusdanig laag, dat OH radicalen eerder met H₂O₂ of met elkaar zullen reageren dan met pCBA.

Om ervoor te zorgen dat deze eindconcentratie niet te snel wordt behaald, waardoor onderling vergelijken van resultaten onmogelijk wordt, is gekozen om een pCBA beginconcentratie van 2 $\mu\text{mol/l}$ toe te passen bij de overige experimenten.

Overigens is dit de meest extreme situatie. In bijna alle experimenten is een stof aanwezig die OH radicaal vorming voorkomt (NO₃⁻, DOC) of die reageert met OH radicalen (HCO₃⁻, DOC).

Bijlage I-8.3: Demi H₂O₂ experimenten

2 december 2005

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg pCBA/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 5000 mg H₂O₂/l (1 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater)

De concentraties stock die aan 500 ml monster zijn toegevoegd om de gewenste H₂O₂ concentraties te verkrijgen zijn aangegeven in onderstaande tabel

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
2 mg/l H ₂ O ₂	0,2
5 mg/l H ₂ O ₂	0,5
8 mg/l H ₂ O ₂	0,8
11 mg/l H ₂ O ₂	1,1

Na₂SO₃

Stock: 3000 mg/l (25 ml demiwater met 75 mg Na₂SO₃)

Hiervan is steeds 0,5 ml toegevoegd aan het bestraalde monster.

De volgende verdunningen van de stock zijn toegepast bij de verschillende H₂O₂ concentraties

Gewenste concentratie	ml stock / ml demi
2 mg/l H ₂ O ₂	2 / 7
5 mg/l H ₂ O ₂	3 / 2,4
8 mg/l H ₂ O ₂	4 / 0,5

Voor een H₂O₂ concentratie van 11 mg/l is een nieuwe oplossing aangemaakt van 3665,6 mg/l (25 ml demiwater met 91,6 mg Na₂SO₃)

Meetwaarden

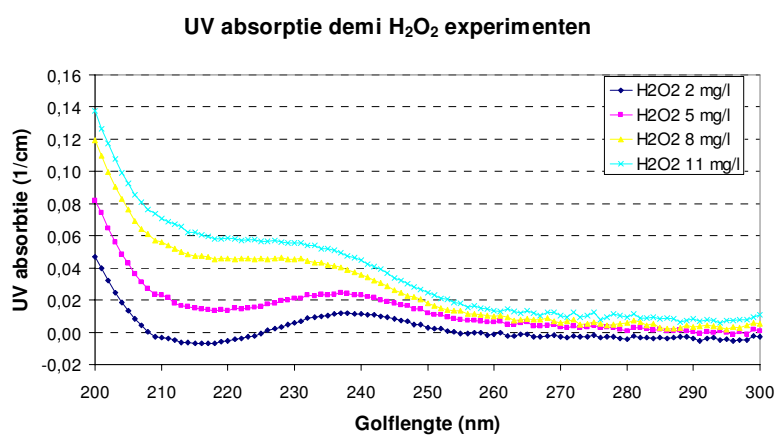
Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 1,004 mW/cm², petrifactor: 0,920

	Berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D blanco			2,32
D 400/2	6:32:00	6:32:15	2,32
D 500/2	8:09:00	8:09:06	2,32
D 600/2	9:47:00	9:47:16	2,32
D blanco 2			5,41
D 400/5	6:32:00	6:32:14	5,41
D 500/5	8:09:00	8:09:09	5,41
D 600/5	9:47:00	9:47:16	5,41

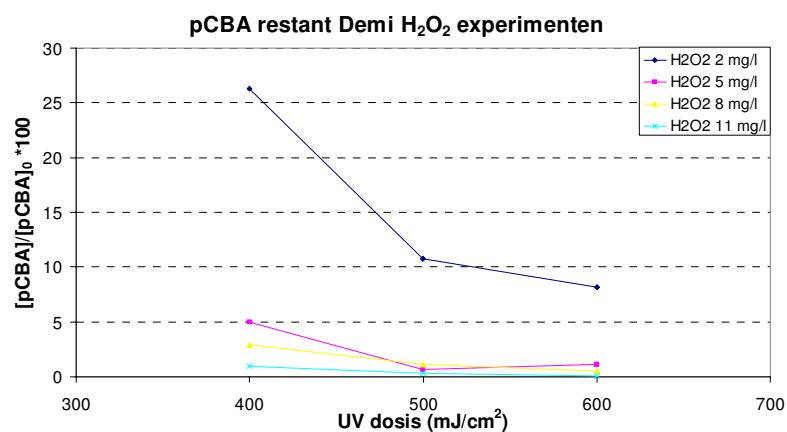
	Berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D blanco 3			8,32
D 400/8	6:32:00	6:32:08	8,32
D 500/8	8:09:00	8:09:14	8,32
D 600/8	9:47:00	9:47:36	8,32
D blanco 4			11,88
D 400/11	6:32:00	6:32:20	11,88
D 500/11	8:09:00	8:09:09	11,88
D 600/11	9:47:00	9:47:18	11,88

De gemeten UV absorpties worden weergegeven in onderstaande figuur. De berekende bestralingstijden zijn gebaseerd op de absorptie bij 2 mg/l H₂O₂.



Resultaten

	pCBA (µg/l)	pCBA over (%)		pCBA (µg/l)	pCBA over (%)
D blanco	270	100	D blanco 3	140	100
D 400/2	71	26,3	D 400/8	4,1	2,9
D 500/2	29	10,7	D 500/8	1,6	1,1
D 600/2	22	8,1	D 600/8	0,7	0,5
D blanco 2	280	100	D blanco 4	260	100
D 400/5	14	5	D 400/11	2,5	1
D 500/5	1,9	0,7	D 500/11	0,7	0,3
D 600/5	3,2	1,1	D 600/11	0,2	0,1



In bovenstaande grafiek is te zien dat een hogere H₂O₂ concentratie resulteert in een hogere pCBA omzetting. Bij H₂O₂ concentraties 5, 8 en 11 mg/l is de pCBA omzetting zo hoog dat bijna alle pCBA is omgezet. In bovenstaande grafiek kan zodoende weinig onderscheid gemaakt worden tussen een H₂O₂ dosis van 5, 8 of 11 mg/l.

Bijlage I-8.4: Demi H₂O₂ experimenten 2

30 januari 2006

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg pCBA/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 2500 mg H₂O₂/l (0,5 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater)

De concentraties stock die aan 500 ml monster zijn toegevoegd om de gewenste H₂O₂ concentraties te verkrijgen zijn aangegeven in onderstaande tabel

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
1 mg/l H ₂ O ₂	0,2
2 mg/l H ₂ O ₂	0,4
4 mg/l H ₂ O ₂	0,8

Bij deze experimenten is geen Na₂SO₃ toegevoegd.

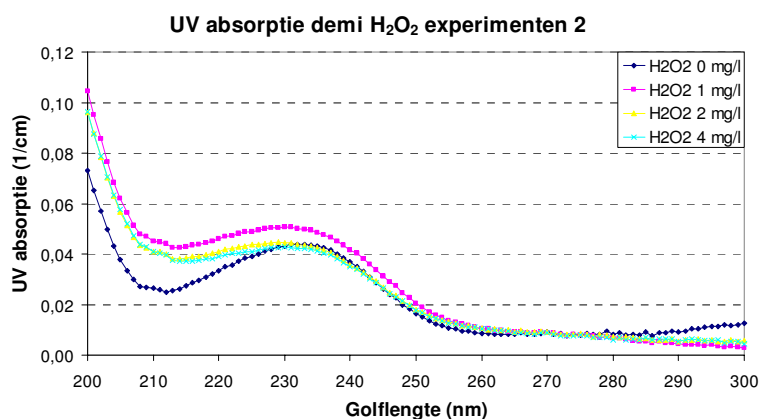
Meetwaarden

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 0,971 mW/cm², petrifactor: 0,951

	Berekende bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)		Berekende bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D blanco 1	-	0	D blanco 3	-	2,22
D 25/0	0:26:00	0	D 25/2	0:26:00	2,22
D 50/0	0:52:00	0	D 50/2	0:52:00	2,22
D 75/0	1:17:00	0	D 75/2	1:18:00	2,22
D 100/0	1:43:00	0	D 100/2	1:44:00	2,22
D 200/0	3:26:00	0	D 200/2	3:27:00	2,22
D 400/0	6:51:00	0	D 400/2	6:54:00	2,22
D 600/0	10:17:00	0	D 600/2	10:21:00	2,22
D blanco 2	-	1,13	D blanco 4	-	4,28
D 25/1	0:26:00	1,13	D 25/4	0:26:00	4,28
D 50/1	0:52:00	1,13	D 50/4	0:52:00	4,28
D 75/1	1:18:00	1,13	D 75/4	1:18:00	4,28
D 100/1	1:44:00	1,13	D 100/4	1:43:00	4,28
D 200/1	3:28:00	1,13	D 200/4	3:27:00	4,28
D 400/1	6:56:00	1,13	D 400/4	6:53:00	4,28
D 600/1	10:23:00	1,13	D 600/4	10:20:00	4,28

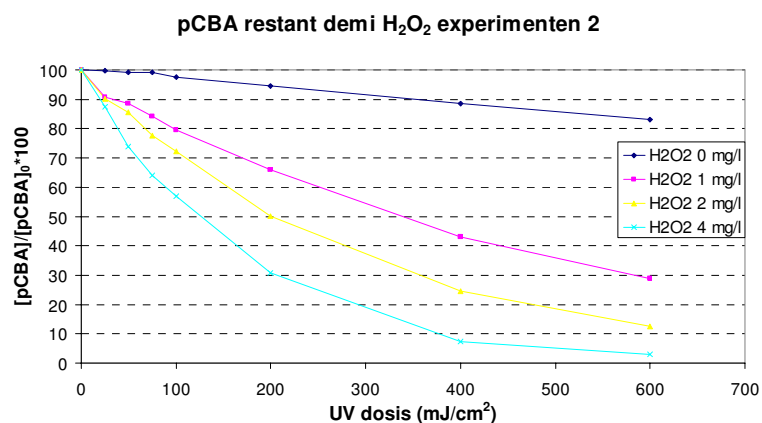
De gemeten UV absorpties worden weergegeven in onderstaande figuur. De berekende bestralingstijden zijn gebaseerd op de absorptie bij 0 mg/l H₂O₂.



Resultaten

	pCBA (μ M)	pCBA over (%)
D blanco 1	1,90	100
D 25/0	1,90	99,79
D 50/0	1,88	99,08
D 75/0	1,89	99,24
D 100/0	1,86	97,65
D 200/0	1,80	94,65
D 400/0	1,68	88,63
D 600/0	1,58	83,08
D blanco 2	1,89	100
D 25/1	1,72	90,87
D 50/1	1,67	88,66
D 75/1	1,59	84,15
D 100/1	1,50	79,63
D 200/1	1,24	65,81
D 400/1	0,81	43,10
D 600/1	0,55	28,98

	pCBA (μ M)	pCBA over (%)
D blanco 3	1,79	100
D 25/2	1,61	90,09
D 50/2	1,53	85,53
D 75/2	1,39	77,61
D 100/2	1,29	72,09
D 200/2	0,90	50,16
D 400/2	0,44	24,65
D 600/2	0,22	12,43
D blanco 4	1,55	100
D 25/4	1,36	87,60
D 50/4	1,14	73,76
D 75/4	0,99	64,04
D 100/4	0,88	56,92
D 200/4	0,48	30,86
D 400/4	0,11	7,26
D 600/4	0,05	3,04



Uit bovenstaande grafiek volgt dat bij hogere H₂O₂ doses meer OH radicalen worden gevormd. Verder is aangetoond dat pCBA omzetting door photolyse relatief klein is (18% bij 600 mJ/cm²).

Ook wordt bij 2 en 4 mg/l H₂O₂ een curve waargenomen in de pCBA omzetting. De omzettingssnelheid van pCBA hangt af van de concentratie OH radicalen en van de pCBA concentratie. Bij hogere OH radicaal concentraties neemt de pCBA concentratie aanvankelijk sneller af. Omdat de pCBA concentratie in de oplossing afneemt, zal de omzettingssnelheid bij langere bestralingstijden afnemen.

Bijlage I-8.5: Demi DOC experimenten

23/24 januari 2006

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg pCBA/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 5000 mg H₂O₂/l (1 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

DOC

Stock 100 mg C/l (40,1 mg Nordic NOM op 100 ml demiwater)

Om de gewenste concentraties C/l te verkrijgen zijn de hoeveelheden stockoplossing toegevoegd aan 500 ml demiwater zoals aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock
1 mg C/l	5
2 mg C/l	10
3 mg C/l	15
4 mg C/l	20
5 mg C/l	25

Na₂SO₃

Stock: 2000 mg/l (37,5 ml demiwater met 75 mg Na₂SO₃)

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

Meetgegevens

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

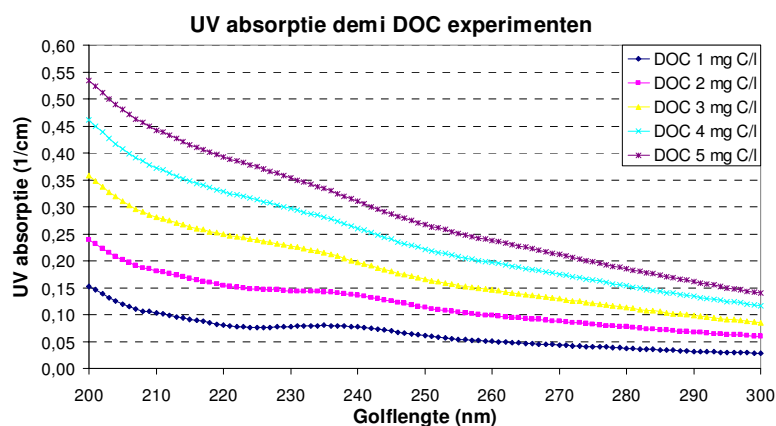
Intensiteit midden lamp: 0,981 mW/cm². petrifactor 0,937

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
DD blanco	-	-	6,79
D 400/6 D1	7:37:00	7:37:18	6,79
D 500/6 D1	9:31:00	9:31:05	6,79
D 600/6 D1	11:25:00	11:25:12	6,79
DD blanco 2	-	-	6,84
D 400/6 D2	7:37:00	7:34:30	6,84
D 500/6 D2	9:31:00	9:27:09	6,84
D 600/6 D2	11:25:00	11:21:02	6,84

Intensiteit midden lamp: 0,983 mW/cm². petrifactor 0,925

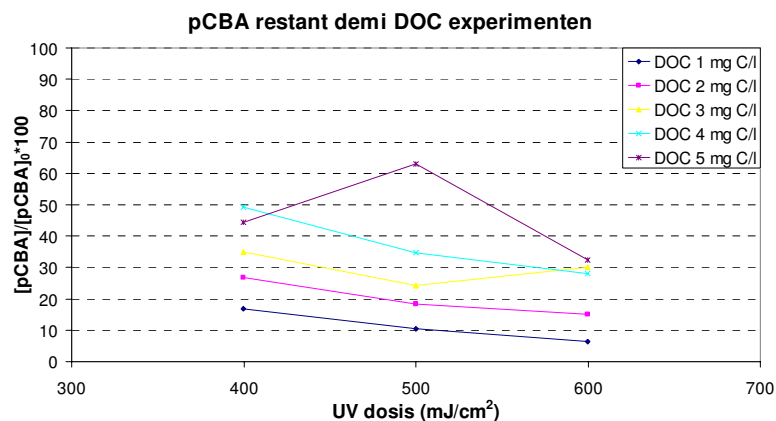
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
DD blanco 3	-	-	6,73
D 400/6 D3	7:42:00	7:42:05	6,73
D 500/6 D3	9:38:00	9:38:06	6,73
D 600/6 D3	11:33:00	11:33:20	6,73
DD blanco 4	-	-	6,79
D 400/6 D4	7:42:00	7:42:07	6,79
D 500/6 D4	9:38:00	9:38:20	6,79
D 600/6 D4	11:33:00	11:33:10	6,79
DD blanco 5	-	-	6,80
D 400/6 D5	7:42:00	7:42:04	6,80
D 500/6 D5	9:38:00	9:38:00	6,80
D 600/6 D5	11:33:00	11:33:20	6,80

De gemeten UV absorptie voor de verschillende DOC concentraties in het demiwater. De berekening van de bestralingstijden voor de series 1 en 2 mg C/l is gebaseerd op de absorptie bij 1 mg C/l. De berekening van de bestralingstijden voor de series 3, 4 en 5 mg C/l is ook gebaseerd op deze absorptie. Wel is gecorrigeerd voor de petrifactor en de uitgezonden intensiteit.



Resultaten

	pCBA (μM)	pCBA over (%)		pCBA (μM)	pCBA over (%)
D D blanco	1,56	100	D D blanco 4	1,30	100
D 400/6 D1	0,26	16,71	D 400/6 D4	0,64	49,32
D 500/6 D1	0,16	10,47	D 500/6 D4	0,45	34,76
D 600/6 D1	0,10	6,49	D 600/6 D4	0,37	28,17
D D blanco 2	1,60	100	D D blanco 5	1,06	100
D 400/6 D2	0,43	26,66	D 400/6 D5	0,47	44,32
D 500/6 D2	0,29	18,32	D 500/6 D5	0,67	63,01
D 600/6 D2	0,24	15,08	D 600/6 D5	0,34	32,33
D D blanco 3	1,37	100			
D 400/6 D3	0,48	34,89			
D 500/6 D3	0,33	24,20			
D 600/6 D3	0,41	30,07			



De resultaten vertonen het te verwachten verloop. Bij hogere DOC concentraties wordt minder pCBA omgezet, omdat DOC enerzijds de OH productie remt en anderzijds reageert met OH radicalen.

Bijlage I-8.6: Demi HCO_3^- experimenten

1 februari 2006

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H_2O_2

Stock: 35% H_2O_2

Verdunnen stock tot 5000 mg H_2O_2 /l (1 ml 35% H_2O_2 en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

HCO_3^-

Stock 10.000 mg/l (1377 mg NaHCO_3 + 100 ml demiwater) (1377,6 mg toegevoegd)

Om de gewenste concentraties HCO_3^- te verkrijgen zijn de hoeveelheden stockoplossing toegevoegd aan 500 ml demiwater zoals aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock
100 mg HCO_3^- /l	5
120 mg HCO_3^- /l	6
140 mg HCO_3^- /l	7
160 mg HCO_3^- /l	8

Na_2SO_3

Stock: 2000 mg/l (37,5 ml met 75 mg)

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

Meetgegevens

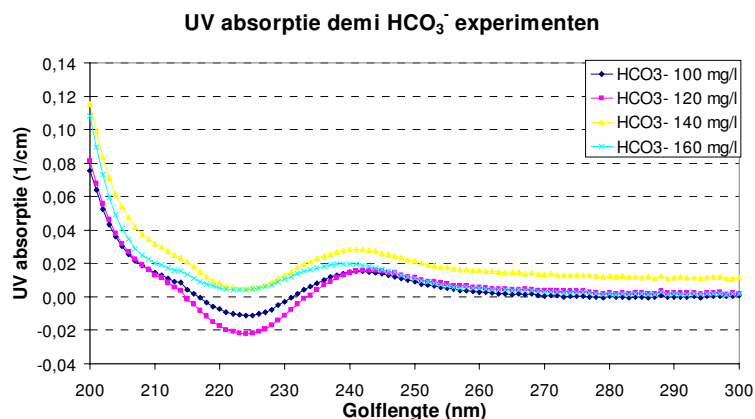
Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H_2O_2 concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 0,966 mW/cm². petrifactor 0,954

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H_2O_2 (mg/l)
D H blanco	-	-	6,62
D 400/6 H100	6:36:00	6:36:00	6,62
D 500/6 H100	8:15:00	8:15:17	6,62
D 600/6 H100	9:53:00	9:53:04	6,62
D H blanco 2	-	-	6,29
D 400/6 H120	6:36:00	6:36:18	6,29
D 500/6 H120	8:15:00	8:15:04	6,29
D 600/6 H120	9:53:00	9:53:02	6,29
D H blanco 3	-	-	6,42
D 400/6 H140	6:36:00	6:36:11	6,42
D 500/6 H140	8:15:00	8:15:12	6,42
D 600/6 H140	9:53:00	9:53:21	6,42

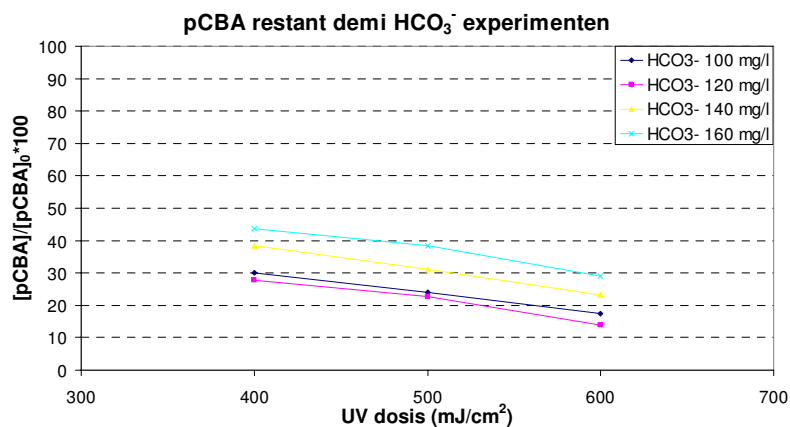
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D H blanco 4	-	-	6,76
D 400/6 H160	6:36:00	6:36:21	6,76
D 500/6 H160	8:15:00	8:15:04	6,76
D 600/6 H160	9:53:00	9:53:16	6,76

De gemeten UV absorptie voor de verschillende HCO₃⁻ concentraties in demiwater. De berekening van de bestralingstijden is gebaseerd op de absorptie bij HCO₃⁻ = 100 mg/l.



Resultaten

	pCBA (μM)	pCBA over (%)		pCBA (μM)	pCBA over (%)
D H blanco	1,66	100	D H blanco 3	1,77	100
D 400/6 H100	0,50	30,02	D 400/6 H140	0,68	38,32
D 500/6 H100	0,40	24,08	D 500/6 H140	0,55	31,00
D 600/6 H100	0,29	17,37	D 600/6 H140	0,41	23,30
D H blanco 2	1,72	100	D H blanco 4	1,79	100
D 400/6 H120	0,48	27,83	D 400/6 H160	0,78	43,63
D 500/6 H120	0,39	22,75	D 500/6 H160	0,69	38,42
D 600/6 H120	0,24	13,81	D 600/6 H160	0,52	28,96



Bijlage I-8.7: Demi NO_3^- experimenten

13 december 2005

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H_2O_2

Stock: 35% H_2O_2

Verdunnen stock tot 5000 mg H_2O_2 /l (1 ml 35% H_2O_2 en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

NO_3^-

Stock: 500 mg NO_3 /l (171 mg NaNO_3 en 250 ml demiwater)

De hoeveelheid stockoplossing die is toegevoegd aan 500 ml demiwater om de gewenste NO_3 concentraties

oplossing te verkrijgen is aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
1 mg/l NO_3	1
3 mg/l NO_3	3
6 mg/l NO_3	6
9 mg/l NO_3	9
12 mg/l NO_3	12

Na_2SO_3

Stock: 3000 mg/l (25 ml met 75 mg)

Verdunnen 6 ml stock met 3 ml demiwater.

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

Meetgegevens

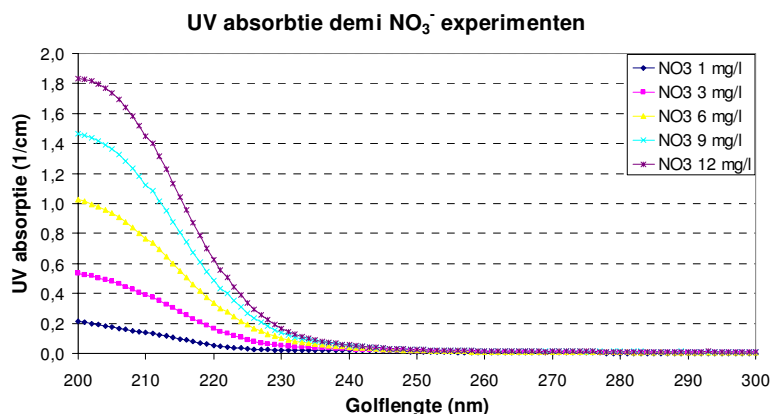
Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H_2O_2 concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 0,976 mW/cm². petrifactor 0,938

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H_2O_2 (mg/l)	Nitraat (mg/l)	Nitriet (mg/l)
D N blanco	-	-	6,16	0,83	
D 400/6 N1	7:01:00	7:01:20	6,16	0,83	0,070
D 500/6 N1	8:46:00	8:46:09	6,16	0,83	0,070
D 600/6 N1	10:32:00	10:32:07	6,16	0,83	0,073
D N blanco 2	-	-	6,63	2,82	
D 400/6 N3	7:01:00	7:01:17	6,63	2,82	0,123
D 500/6 N3	8:46:00	8:46:00	6,63	2,82	0,142
D 600/6 N3	10:32:00	10:32:21	6,63	2,82	0,155

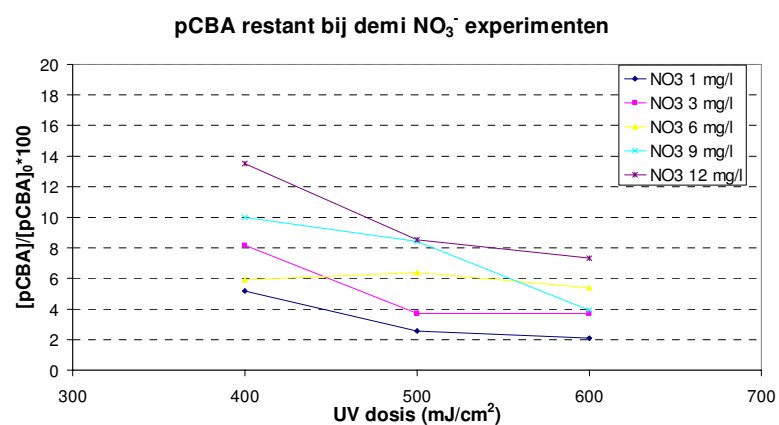
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
D N blanco 3	-	-	5,85	6,23	
D 400/6 N6	7:01:00	7:01:09	5,85	6,23	0,171
D 500/6 N6	8:46:00	8:46:05	5,85	6,23	0,195
D 600/6 N6	10:32:00	10:32:16	5,85	6,23	0,194
D N blanco 4	-	-	6,02	9,39	
D 400/6 N9	7:01:00	7:01:31	6,02	9,39	0,190
D 500/6 N9	8:46:00	8:46:30	6,02	9,39	0,197
D 600/6 N9	10:32:00	10:32:13	6,02	9,39	0,232
D N blanco 5	-	-	5,33	12,7	
D 400/6 N12	7:01:00	7:01:06	5,33	12,7	0,186
D 500/6 N12	8:46:00	8:46:09	5,33	12,7	0,236
D 600/6 N12	10:32:00	10:32:02	5,33	12,7	0,227

De gemeten UV absorptie voor de verschillende NO₃ concentraties in demiwater. De berekening van de bestralingstijden is gebaseerd op de absorptie bij NO₃ = 1 mg/l.



Resultaten

	pCBA (µg/l)	pCBA over (%)		pCBA (µg/l)	pCBA over (%)
D N blanco	250	100	D N blanco 4	380	100
D 400/6 N1	13	5,2	D 400/6 N9	38	10
D 500/6 N1	6,4	2,56	D 500/6 N9	32	8,42
D 600/6 N1	5,2	2,08	D 600/6 N9	15	3,95
D N blanco 2	270	100	D N blanco 5	340	100
D 400/6 N3	22	8,15	D 400/6 N12	46	13,53
D 500/6 N3	10	3,70	D 500/6 N12	29	8,53
D 600/6 N3	10	3,70	D 600/6 N12	25	7,35
D N blanco 3	390	100			
D 400/6 N6	23	5,89			
D 500/6 N6	25	6,41			
D 600/6 N6	21	5,38			



De resultaten vertonen het te verwachten verloop. Bij hogere NO_3^- concentraties wordt minder pCBA omgezet, omdat nitraat de OH productie remt.

Bijlage I-8.8 Demi DOC/HCO₃⁻/NO₃⁻ experimenten

25 januari 2006

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 5000 mg H₂O₂/l (1 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

NO₃⁻

Stock: 500 mg NO₃/l (171 mg NaNO₃ en 250 ml demiwater)

De hoeveelheid stockoplossing die is toegevoegd aan 500 ml demiwater om de gewenste NO₃ concentraties oplossing te verkrijgen is aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
1 mg/l NO ₃	1
3 mg/l NO ₃	3
6 mg/l NO ₃	6
9 mg/l NO ₃	9
12 mg/l NO ₃	12

NOM

Stock 100 mg C/l (40 mg Nordic NOM + 100 ml demiwater) (40,9 mg NOM toegevoegd)

15 ml stock toevoegen aan 500 ml demiwater

HCO₃⁻

Stock 10.000 mg/l (1377 mg NaHCO₃ + 100 ml demiwater) (1376,9 mg toegevoegd)

7,2 ml stock toevoegen aan 500 ml demiwater

Na₂SO₃

Stock: 2000 mg/l (37,5 ml met 75 mg)

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

Meetgegevens

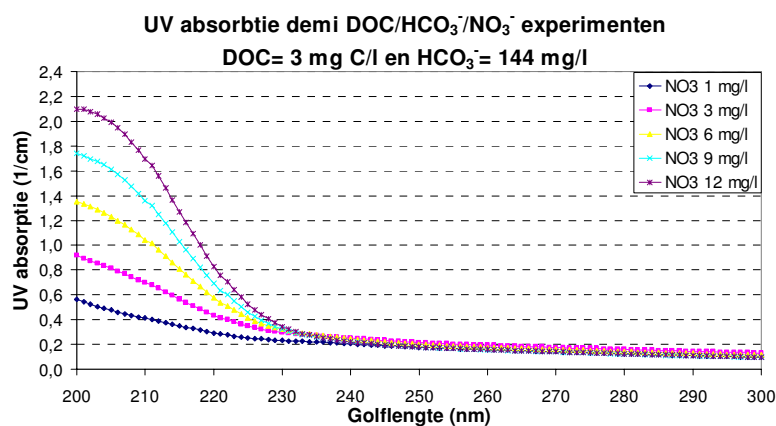
Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 0,983 mW/cm². petrifactor 0,927

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
D DHN blanco	-	-	6,12	1,88	
D 400/6 DH N1	10:20:00	10:20:19	6,12	1,88	0,089
D 500/6 DH N1	12:55:00	12:55:09	6,12	1,88	0,091
D 600/6 DH N1	15:30:00	15:30:08	6,12	1,88	0,102

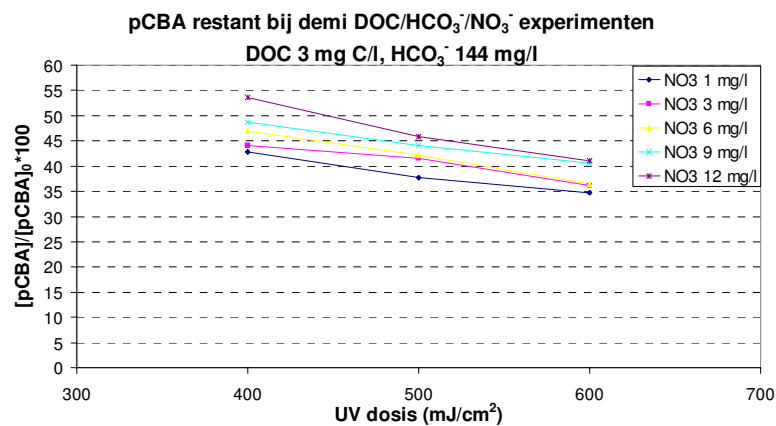
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
D DHN blanco 2	-	-	6,45	2,69	
D 400/6 DH N3	10:20:00	10:20:11	6,45	2,69	0,213
D 500/6 DH N3	12:55:00	12:55:20	6,45	2,69	0,263
D 600/6 DH N3	15:30:00	15:30:20	6,45	2,69	0,331
D DHN blanco 3	-	-	6,34	5,62	
D 400/6 DH N6	10:20:00	10:20:38	6,34	5,62	0,335
D 500/6 DH N6	12:55:00	12:55:13	6,34	5,62	0,413
D 600/6 DH N6	15:30:00	15:30:05	6,34	5,62	0,561
D DHN blanco 4	-	-	6,30	8,91	
D 400/6 DH N9	10:20:00	10:20:12	6,30	8,91	0,421
D 500/6 DH N9	12:55:00	12:55:13	6,30	8,91	0,526
D 600/6 DH N9	15:30:00	15:30:20	6,30	8,91	0,609
D DHN blanco 5	-	-	6,23	12,1	
D 400/6 DH N12	10:20:00	10:20:02	6,23	12,1	0,425
D 500/6 DH N12	12:55:00	12:55:16	6,23	12,1	0,558
D 600/6 DH N12	15:30:00	15:30:23	6,23	12,1	0,663

De gemeten UV absorptie voor de verschillende NO₃ concentraties in demiwater. De berekening van de bestralingstijden is gebaseerd op de absorptie bij NO₃= 1 mg/l.



Resultaten

	pCBA (μM)	pCBA over (%)		pCBA (μM)	pCBA over (%)
D DHN blanco	1,81	100	D DHN blanco 4	1,82	100
D 400/6 DH N1	0,77	42,74	D 400/6 DH N9	0,89	48,74
D 500/6 DH N1	0,68	37,74	D 500/6 DH N9	0,80	44,05
D 600/6 DH N1	0,63	34,77	D 600/6 DH N9	0,74	40,55
D DHN blanco 2	1,81	100	D DHN blanco 5	1,78	100
D 400/6 DH N3	0,80	44,15	D 400/6 DH N12	0,95	53,63
D 500/6 DH N3	0,75	41,61	D 500/6 DH N12	0,82	45,79
D 600/6 DH N3	0,65	36,06	D 600/6 DH N12	0,73	41,10
D DHN blanco 3	1,84	100			
D 400/6 DH N6	0,86	46,92			
D 500/6 DH N6	0,77	42,18			
D 600/6 DH N6	0,67	36,39			



De resultaten vertonen het te verwachten verloop. Bij hogere NO₃⁻ concentraties wordt minder pCBA omgezet, omdat nitraat de OH productie remt. Door de toevoeging van DOC en HCO₃⁻ is de pCBA omzetting kleiner dan bij de demi NO₃⁻ experimenten (bijlage I-8.7).

Bijlage I-8.9: Demi DOC/HCO₃⁻/NO₃ + Bromacil experimenten

3 februari 2006

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 5000 mg H₂O₂/l (1 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

NO₃

Stock: 500 mg NO₃/l (171 mg NaNO₃ en 250 ml demiwater)

De hoeveelheid stockoplossing die is toegevoegd aan 500 ml demiwater om de gewenste NO₃ concentraties oplossing te verkrijgen is aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
1 mg/l NO ₃	1
3 mg/l NO ₃	3
6 mg/l NO ₃	6
9 mg/l NO ₃	9
12 mg/l NO ₃	12

NOM

Stock 100 mg C/l (40 mg Nordic NOM + 100 ml demiwater) (40,0 mg NOM toegevoegd)

15 ml stock toevoegen aan 500 ml demiwater

HCO₃⁻

Stock 10.000 mg/l (1377 mg NaHCO₃ + 100 ml demiwater) (1377,3 mg toegevoegd)

7,2 ml stock toevoegen aan 500 ml demiwater

Bromacil

Stock 1,038 mg/ml. Verdunnen 100 ml demiwater en 300 µl stock.

Hiervan 3,2 ml toevoegen aan 500 ml demiwater

Na₂SO₃

Stock: 2000 mg/l (37,5 ml met 75 mg)

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

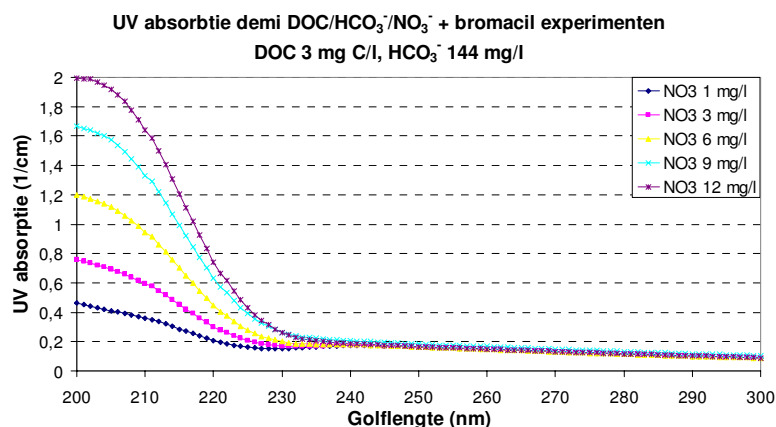
Meetgegevens

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H_2O_2 concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: $0,958 \text{ mW/cm}^2$. petrifactor 0,954

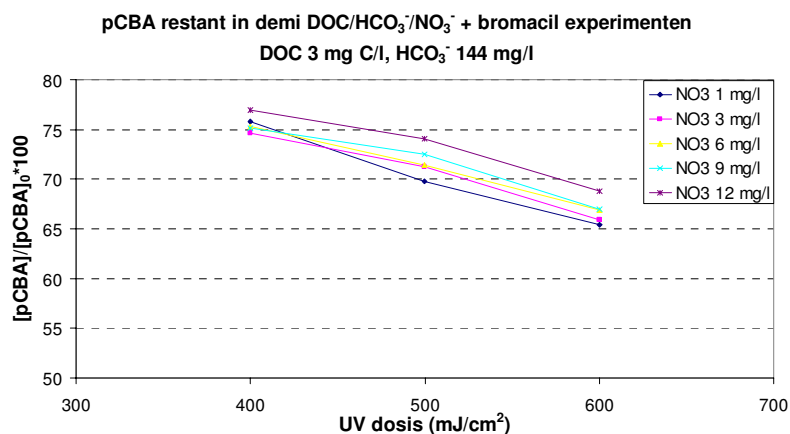
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H_2O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
D DHN blanco	-	-	6,49	1,84	-
D 400/6 DH N1	9:45:00	9:45:11	6,49	1,84	0,150
D 500/6 DH N1	12:10:00	12:10:16	6,49	1,84	0,189
D 600/6 DH N1	14:37:00	14:37:06	6,49	1,84	0,216
D DHN blanco 2	-	-	6,93	4,00	-
D 400/6 DH N3	9:45:00	9:45:05	6,93	4,00	0,325
D 500/6 DH N3	12:10:00	12:10:05	6,93	4,00	0,356
D 600/6 DH N3	14:37:00	14:37:06	6,93	4,00	0,418
D DHN blanco 3	-	-	6,26	6,92	-
D 400/6 DH N6	9:45:00	9:45:07	6,26	6,92	0,472
D 500/6 DH N6	12:10:00	12:10:05	6,26	6,92	0,548
D 600/6 DH N6	14:37:00	14:37:11	6,26	6,92	0,645
D DHN blanco 4	-	-	6,31	10,6	-
D 400/6 DH N9	9:45:00	9:45:06	6,31	10,6	0,517
D 500/6 DH N9	12:10:00	12:10:13	6,31	10,6	0,646
D 600/6 DH N9	14:37:00	14:37:09	6,31	10,6	0,785
D DHN blanco 5	-	-	6,85	13,4	-
D 400/6 DH N12	9:45:00	9:45:13	6,85	13,4	0,624
D 500/6 DH N12	12:10:00	12:10:12	6,85	13,4	0,726
D 600/6 DH N12	14:37:00	14:37:20	6,85	13,4	0,883

De gemeten UV absorptie voor de verschillende NO_3^- concentraties in demiwater. De berekening van de bestralingstijden is gebaseerd op de absorptie bij $\text{NO}_3^- = 1 \text{ mg/l}$.



Resultaten

	pCBA (μM)	pCBA over (%)		pCBA (μM)	pCBA over (%)
D DHB rN Blanco	1,87	100	D DHB rN Blanco 4	1,90	100
D 400/6 DHB r N1	1,42	75,78	D 400/6 DHB r N9	1,42	75,12
D 500/6 DHB r N1	1,30	69,79	D 500/6 DHB r N9	1,37	72,48
D 600/6 DHB r N1	1,22	65,41	D 600/6 DHB r N9	1,27	66,96
D DHB rN Blanco 2	1,88	100	D DHB rN Blanco 5	1,91	100
D 400/6 DHB r N3	1,40	74,60	D 400/6 DHB r N12	1,47	76,96
D 500/6 DHB r N3	1,34	71,29	D 500/6 DHB r N12	1,41	74,03
D 600/6 DHB r N3	1,24	65,93	D 600/6 DHB r N12	1,31	68,76
D DHB rN Blanco 3	1,90	100			
D 400/6 DHB r N6	1,43	75,28			
D 500/6 DHB r N6	1,36	71,41			
D 600/6 DHB r N6	1,27	66,92			



Het verloop van de resultaten is vergelijkbaar met de resultaten van de demi DOC/HCO₃⁻/NO₃⁻ experimenten zonder bromaciltoevoeging (bijlage I-8.8). De pCBA omzetting bij het experiment met bromaciltoevoeging lager, omdat bromacil eveneens reageert met OH radicalen. Helaas is bromacil opgelost in methanol, waardoor het verschil in pCBA omzetting tussen het experiment met en het experiment zonder bromaciltoevoeging geen aanduiding is voor de hoeveelheid radicalen die verbruikt is door bromacil.

In dit experiment zijn geen bromacilomzettingen gemeten.

Bijlage I-8.10: IJsselmeer NO_3^- experimenten

5/6 december 2005

Aanmaak stockoplossingen

$p\text{CBA}$

Stock: 44,4 mg/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H_2O_2

Stock: 35% H_2O_2

Verdunnen stock tot 5000 mg H_2O_2 /l (1 ml 35% H_2O_2 en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

NO_3^-

Stock: 500 mg NO_3 /l (171 mg NaNO_3 en 250 ml demiwater)

Het IJsselmeerwater bevatte reeds 3 mg NO_3 /l. De concentraties stock die aan 500 ml monster zijn toegevoegd om de gewenste NO_3 concentraties te verkrijgen zijn aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
3 mg/l NO_3	0
6 mg/l NO_3	3
9 mg/l NO_3	6
12 mg/l NO_3	9

Na_2SO_3

Stock: 3000 mg/l (25 ml met 75 mg)

Verdunnen 10 ml stock met 5 ml demiwater.

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

Meetgegevens

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H_2O_2 concentraties gemeten.

NO_3^- concentraties 3 + 6 mg/l. Intensiteit midden lamp: 1,013 mW/cm². petrifactor 0,940

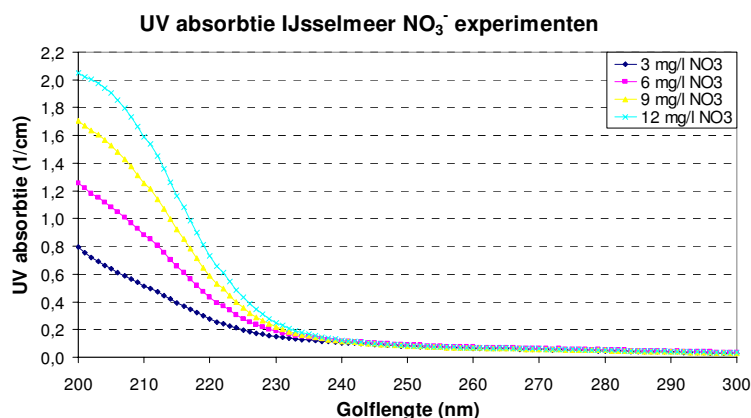
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H_2O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
IJ N blanco					<0,05
IJ 400/6 N3	8:24:00	8:24:19	6,50	3,12	0,224
IJ 500/6 N3	10:31:00	10:31:07	6,50	3,12	0,279
IJ 600/6 N3	12:37:00	12:37:20	6,50	3,12	0,326
IJ 400/6 N6	8:24:00	8:24:13	5,89	6,19	0,335
IJ 500/6 N6	10:31:00	10:31:16	5,89	6,19	0,370
IJ 600/6 N6	12:37:00	12:37:10	5,89	6,19	0,430

De blanco is genomen van de serie met $\text{NO}_3 = 3$ mg/l.

NO₃ concentraties 9 + 12 mg/l. Intensiteit midden lamp: 1,010 mW/cm². petrifactor 0,928

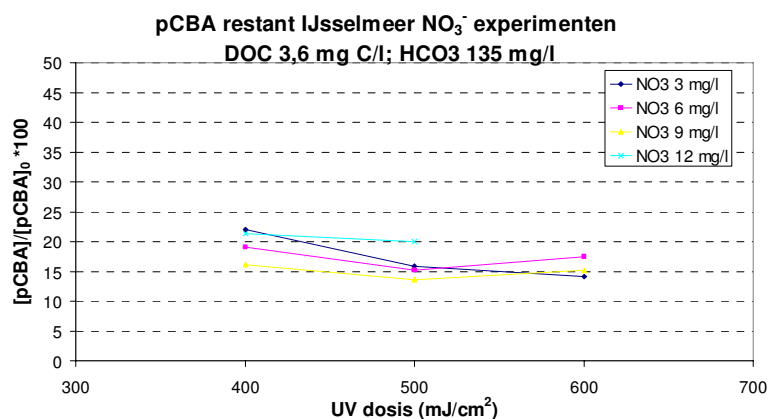
	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
IJ 400/6 N9	8:24:00	8:24:03	6,07	9,50	0,364
IJ 500/6 N9	10:31:00	10:31:39	6,07	9,50	0,432
IJ 600/6 N9	12:37:00	12:37:00	6,07	9,50	0,507
IJ 400/6 N12	8:24:00	8:24:16	6,12	13,10	0,392
IJ 500/6 N12	10:31:00	10:31:03	6,12	13,10	0,467
IJ 600/6 N12	12:37:00	12:37:11	6,12	13,10	0,566

De gemeten UV absorbtie voor de verschillende NO₃ concentraties in het IJsselmeerwater. De berekening van de bestralingstijden is gebaseerd op de absorptie bij NO₃= 3mg/l.



Resultaten

	pCBA (μM)	pCBA over (%)
IJ N blanco	310	100
IJ 400/6 N3	68	21,94
IJ 500/6 N3	49	15,81
IJ 600/6 N3	44	14,19
IJ 400/6 N6	59	19,03
IJ 500/6 N6	47	15,16
IJ 600/6 N6	54	17,42
IJ 400/6 N9	50	16,13
IJ 500/6 N9	42	13,55
IJ 600/6 N9	47	15,16
IJ 400/6 N12	66	21,29
IJ 500/6 N12	62	20
IJ 600/6 N12		



Deze resultaten vertonen een ander verloop dan verwacht. De pCBA omzettingen bij NO₃⁻ = 3 mg/l zouden het grootst moeten zijn. Vervolgens zou de pCBA omzetting moeten afnemen bij toenemende nitraatconcentratie, zoals ook is waargenomen bij de demi NO₃⁻ en demi NO₃⁻/HCO₃⁻/DOC experimenten (bijlage I-8.7 en I-8.8).

De percentages zoals gepresenteerd in de grafiek zijn echter gebaseerd op één blanco meting (van de NO₃⁻ = 3 mg/l oplossing). Bij blanco metingen van het demi NO₃⁻ experiment is gebleken dat de gemeten pCBA concentratie +/- 20% kan afwijken van de beoogde concentratie. Dit kan zijn veroorzaakt door meetonnauwkeurigheden en/of verschillen in werkelijke pCBA concentraties bij het aanmaken van de oplossingen. Een afwijking van 20% in de pCBA concentratie kan resulteren in een afwijking van maximaal 5 eenheden ($[pCBA]/[pCBA]_0 \cdot 100$) in de gepresenteerde resultaten. Dit geeft een afwijking van maximaal 0,4 eenheden in de OH-ct (Ms) (zie hoofdstuk 5 hoofdrapport).

Bijlage I-8.11: IJsselmeer NO_3^- + bromacil experimenten

7 december 2005

Aanmaak stockoplossingen

pCBA

Stock: 44,4 mg/500 ml.

Hiervan 1,8 ml toevoegen aan 500 ml monster.

H_2O_2

Stock: 35% H_2O_2

Verdunnen stock tot 5000 mg H_2O_2 /l (1 ml 35% H_2O_2 en 70 ml demiwater)

Vervolgens 0,6 ml toevoegen aan 500 ml monster

NO_3

Stock: 500 mg NO_3 /l (171 mg NaNO_3 en 250 ml demiwater)

Het IJsselmeerwater bevatte reeds 3 mg NO_3 /l. De concentraties stock die aan 500 ml monster zijn toegevoegd om de gewenste NO_3 concentraties te verkrijgen zijn aangegeven in onderstaande tabel.

Gewenste concentratie	ml stock toevoegen
3 mg/l NO_3	0
6 mg/l NO_3	3
9 mg/l NO_3	6
12 mg/l NO_3	9

Bromacil

Stock: 1,038 mg/ml.

Verdunnen 300 μl stock en 100 ml demi.

Hiervan 3,2 ml toevoegen aan 500 ml monster

Na_2SO_3

Stock: 3000 mg/l (25 ml met 75 mg)

Verdunnen 10 ml stock met 5 ml demiwater.

Hiervan 0,5 ml toevoegen aan 55 ml bestraald monster

Meetgegevens

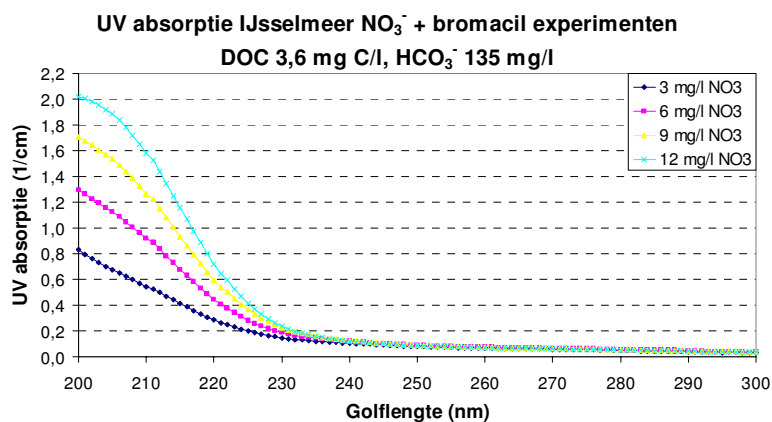
Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H_2O_2 concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: $1,009 \text{ mW/cm}^2$. petrifactor 0,932

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H_2O_2 (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
IJ N blanco					<0,05
IJ 400/6 Br N3	8:33:00	8:33:06	6,56	3,46	0,345
IJ 500/6 Br N3	10:41:00	10:41:06	6,56	3,46	0,394
IJ 600/6 Br N3	12:49:00	12:49:11	6,56	3,46	0,465
IJ 400/6 Br N6	8:33:00	8:33:10	6,42	6,96	0,417
IJ 500/6 Br N6	10:41:00	10:41:39	6,42	6,96	0,540
IJ 600/6 Br N6	12:49:00	12:49:17	6,42	6,96	0,595
IJ 400/6 Br N9	8:33:00	8:33:29	6,53	10,4	0,503
IJ 500/6 Br N9	10:41:00	10:41:14	6,53	10,4	0,617
IJ 600/6 Br N9	12:49:00	12:49:24	6,53	10,4	0,713
IJ 400/6 Br N12	8:33:00	8:33:16	6,19	13,2	0,550
IJ 500/6 Br N12	10:41:00	10:41:13	6,19	13,2	0,705
IJ 600/6 Br N12	12:49:00	12:49:20	6,19	13,2	0,780

De blanco is genomen van de oplossing met $\text{NO}_3^- = 12 \text{ mg/l}$.

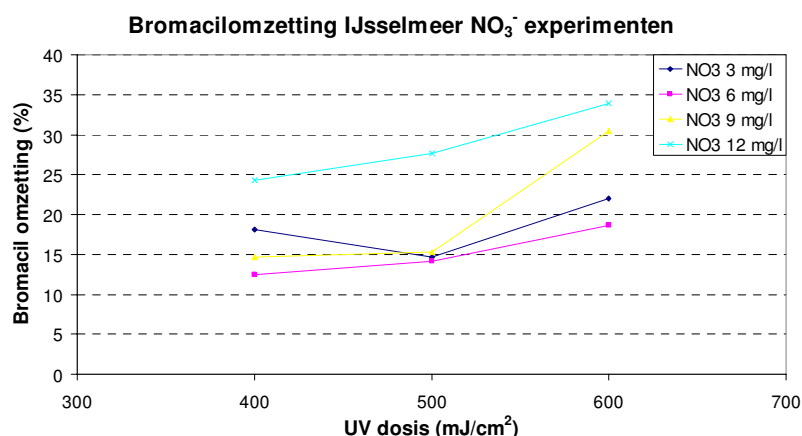
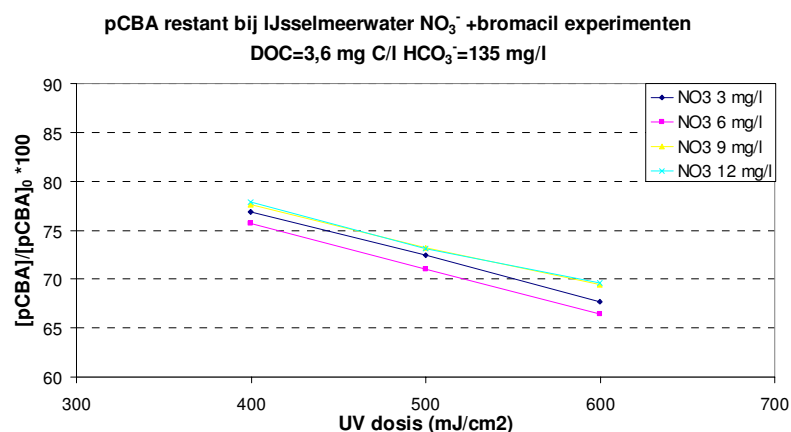
De gemeten UV absorptie voor de verschillende NO_3^- concentraties in het IJsselmeerwater. De berekening van de bestralingstijden is gebaseerd op de absorptie bij $\text{NO}_3^- = 3 \text{ mg/l}$.



Resultaten

	pCBA ($\mu\text{g/l}$)	pCBA over (%)	bromacil ($\mu\text{g/l}$)	bromacil omzetting (%)
IJ N blanco	1,88	100	17,7	0
IJ 400/6 Br N3	1,45	76,90	14,5	14,5
IJ 500/6 Br N3	1,36	72,48	15,1	15,1
IJ 600/6 Br N3	1,27	67,72	13,8	13,8
IJ 400/6 Br N6	1,42	75,70	15,5	15,5
IJ 500/6 Br N6	1,34	71,02	15,2	15,2
IJ 600/6 Br N6	1,25	66,47	14,4	14,4

	pCBA ($\mu\text{g/l}$)	pCBA over (%)	bromacil ($\mu\text{g/l}$)	bromacil omzetting (%)
IJ 400/6 Br N9	1,46	77,66	15,1	15,1
IJ 500/6 Br N9	1,38	73,20	15,0	15,0
IJ 600/6 Br N9	1,31	69,44	12,3	12,3
IJ 400/6 Br N12	1,47	77,92	13,4	13,4
IJ 500/6 Br N12	1,38	73,16	12,8	12,8
IJ 600/6 Br N12	1,31	69,60	11,7	11,7



De pCBA omzetting bij deze experimenten is aanzienlijk kleiner dan bij de IJsselmeer NO_3^- experimenten zonder bromaciltoevoeging. Het verschil in pCBA omzetting met en zonder toevoeging van bromacil is ook groter bij de IJsselmeerexperimenten dan bij de demi DOC/ HCO_3^- / NO_3^- experimenten. Dit verschil kan gedeeltelijk verklaard worden doordat de resultaten in de IJsselmeerexperimenten een grotere afwijking kunnen hebben, omdat uitgegaan is van slechts één blanco meting. Verder zijn de DOC en HCO_3^- concentraties alleen gemeten bij de IJsselmeer NO_3^- experimenten. De IJsselmeer NO_3^- + bromacil experimenten zijn in dezelfde week uitgevoerd als de IJsselmeer NO_3^- experimenten.

De gevonden bromacilomzettingen zijn eveneens gebaseerd op één blanco meting. Verder was de bromacil opgelost in methanol, wat een verstoring geeft in de gevonden resultaten.

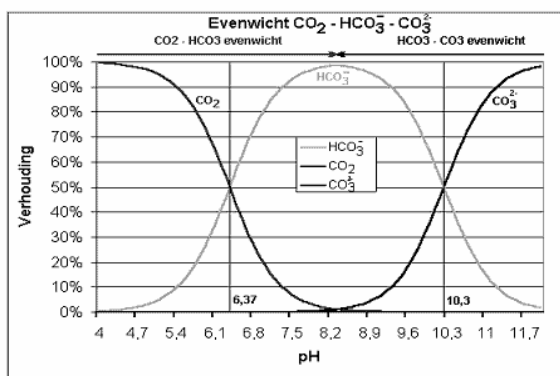
Bijlage I-9: OH[•] verbruik HCO₃⁻, CO₃²⁻, DOC, H₂O₂ en NO₃⁻

HCO₃⁻/CO₃²⁻

Bij de toevoeging van HCO₃⁻ aan demiwater verandert het koolzuurevenwicht (figuur 1) en stijgt de pH (zie tabel 1). De CO₃²⁻ concentraties zijn berekend met model voor kalk-koolzuurevenwicht (Stimela; www.stimela.com), waarbij is uitgegaan van een Ca concentratie van 1*10⁻¹⁶, een temperatuur van 18°C en de gemeten pH en toegevoegde hoeveelheid HCO₃⁻. Voor de bepaling van de oorspronkelijk aanwezige HCO₃⁻ concentratie in het demiwater is uitgegaan van de gemeten pH en de verzadigingsconcentratie van CO₂ in water bij 18°C (≈0,48 mg/l, of 0,011 mM).

Tabel 1: HCO₃⁻ en CO₃²⁻ concentraties bij experimenten

HCO ₃ ⁻ toegevoegd (mg/l)	HCO ₃ ⁻ in water (mM)	pH	EGV (mS/cm2)	I.S. (mmol/l)	CO ₃ ²⁻ (mM)
0	0,0014	5,5	1,3*10 ⁻³	0,0002	1,8*10 ⁻⁸
100	1,64	7,9	14,2	2,3	0,006
160	2,62	8,1	21,7	3,5	0,016



Figuur 1: Koolzuurevenwicht

De invloed van HCO₃⁻ en CO₃²⁻ op OH[•] radicaal verbruik kan bepaald worden met

$$-\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = (k_{HCO_3^-} * [HCO_3^-] + k_{CO_3^{2-}} * [CO_3^{2-}]) * [OH^{\bullet}] \quad (1)$$

met

$$k_{HCO_3^-} = 8,5 * 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{CO_3^{2-}} = 3,9 * 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Met de concentraties van HCO₃⁻ en CO₃²⁻ zoals aangegeven in tabel 1 kan de invloed van beide parameters op het OH[•] radicaal verbruik worden vastgesteld (tabel 2)

Tabel 2: Invloed HCO₃⁻ en CO₃²⁻ op OH radicaal verbruik

HCO ₃ ⁻ toegevoegd (mg/l)	k _{HCO₃⁻} * [HCO ₃ ⁻] (s ⁻¹)	k _{CO₃²⁻} * [CO ₃ ²⁻] (s ⁻¹)	Totaal (s ⁻¹)
0	11,9	7,0*10 ⁻³	11,9
100	1,4*10 ⁴	2,3*10 ³	1,6*10 ⁴
160	2,2*10 ⁴	6,2*10 ³	2,8*10 ⁴

Uit tabel 2 blijkt dat HCO₃⁻ dominant is voor het OH[•] radicaal verbruik in de uitgevoerde experimenten. Bij een hogere pH zou de CO₃²⁻ een meer bepalende rol kunnen gaan spelen.

DOC

De invloed van DOC op $\text{OH}^\bullet$ radicaal verbruik kan sterk verschillen tussen de diverse soorten organische verbindingen. De reactieconstante kan variëren van 10^7 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sharpless e.a. 2003a). Voor natuurlijk materiaal van Zwitserse meren is een k_{DOC} van $1,7 \cdot 10^4 (\text{mg/l DOC})^{-1} \text{ s}^{-1}$ vastgesteld en voor natuurlijk materiaal van diverse waterlichamen in Noord-Amerika is een k_{DOC} bepaald van $2,3 \cdot 10^4 (\text{mg/l DOC})^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Liao en Gurol 1995).

Het radicaalverbruik door DOC kan bepaald worden met de volgende formule:

$$-\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = k_{\text{DOC}} * [\text{DOC}] * [\text{OH}^\bullet] \quad (2)$$

Als een k_{DOC} van $1,7 \cdot 10^4 (\text{mg/l DOC})^{-1} \text{ s}^{-1}$ wordt aangenomen, dan is bij een DOC concentratie van 3 mg/l $k_{\text{DOC}} * [\text{DOC}] = 5,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Voor HCO_3^- geldt: $k_{\text{HCO}_3^-} * [\text{HCO}_3^-] = 1,4 \cdot 10^4$ bij 100 mg/l HCO_3^- . DOC kan kennelijk een maatgevende rol spelen in het $\text{OH}^\bullet$ radicaal verbruik. Bij de aangenomen waarde van k_{DOC} geeft $k_{\text{DOC}} * [\text{DOC}]$ een hoge waarde, waardoor DOC in eerste instantie een efficiënte $\text{OH}^\bullet$ radicaal verbruiker lijkt. Omdat grote variaties (maximale verschil factor 1000, Sharpless e.a. 2003a) mogelijk zijn in de k waarde, is de gevonden waarde voor $k_{\text{DOC}} * [\text{DOC}]$ zeer indicatief.

H_2O_2

Voor het radicaalverbruik door H_2O_2 kan de volgende formule worden gebruikt

$$-\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} * [\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{OH}^\bullet] \quad (3)$$

met

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bij een peroxideconcentratie van 0,17 mM (6 mg/l) volgt dat $k_{\text{H}_2\text{O}_2} * \text{H}_2\text{O}_2 = 4,6 \cdot 10^3$. Het OH verbruik door H_2O_2 wordt geschat op ongeveer 33 % van het OH radicaal verbruik door HCO_3^- , en ongeveer 9% van dat van DOC (zie tabel 3).

NO_2^-

Voor het radicaalverbruik door NO_2^- geldt een formule die gelijksoortig is aan formule 2 en 3. Hierbij is $k_{\text{NO}_2^-} = 1 \cdot 10^{10}$.

Bij een concentratie van 250 $\mu\text{g/l}$ NO_2^- (maximale gemeten waarde gemeten bij 12 mg/l NO_3^-) volgt dat $k_{\text{NO}_2^-} * [\text{NO}_2^-] = 5,4 \cdot 10^4$. Dit is vergelijkbaar met de waarde die gevonden is bij 3 mg/l DOC.

Tabel 3: OH verbruik door H_2O_2 , HCO_3^- en DOC

	Concentratie (mg/l)	Concentratie (mM)	k ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Concentratie*k (s^{-1})
H_2O_2	6	0,17	$2,7 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^3$
HCO_3^-	100	1,64	$8,5 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^4$
NO_2^-	0,25	0,005	$1 \cdot 10^{10}$	$5,4 \cdot 10^4$
DOC	3		$1,7 \cdot 10^4 ((\text{mg/l DOC})^{-1} \text{ s}^{-1})$	$5,1 \cdot 10^4$

Bijlage I-10: UV absorptie H₂O₂, NO₃⁻ en DOC

In bijlagen I-8.5 en I-8.7 zijn de absorptiespectra gegeven van demiwater met verschillende DOC respectievelijk NO₃⁻ concentraties. Hieruit blijkt dat NO₃ een totaal ander absorptiespectrum heeft als DOC. NO₃ beïnvloedt vooral de UV absorptie bij golflengten lager dan 230 nm, terwijl DOC invloed heeft op UV absorptie in het gehele spectrum.

De *absorptiecoëfficiënt* ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) van H₂O₂ is hoog bij lagere golflengten lager dan 240 nm (zie ook paragraaf 1.5 in het hoofdrapport). De *absorptie van photonen* door H₂O₂ hangt af van de concentratie H₂O₂, de afstand die het UV licht in het watermonster aflegt, en de uitgezonden hoeveelheid photonen. Bij de gebruikte middendruk UV lamp is de uitgezonden hoeveelheid photonen vooral hoog bij 255 en 265 nm (zie figuur 3 bijlage I-2), en is relatief laag bij golflengten lager dan 220 nm.

De invloed van de UV absorptie van de watermatrix op de hoeveelheid geabsorbeerde photonen door H₂O₂ kan als volgt bepaald worden (Bolton 2001):

Per golflengte zijn de absorptiecoëfficiënt (ϵ_λ , in $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) van H₂O₂ en de UV absorptie (cm^{-1}) van de watermatrix bekend.

De totale UV absorptie van H₂O₂ wordt bepaald door de absorptiecoëfficiënt te vermenigvuldigen met de concentratie en de afstand die het UV licht in het watermonster heeft afgelegd. Bij de demiwaterexperimenten is een H₂O₂ concentratie van 6 mg/l (0,18 mM) gehanteerd en de afgelegde afstand in het watermonster was 2,23 cm.

De totale UV absorptie van de watermatrix wordt gevonden door de gemeten absorptie (cm^{-1}) te vermenigvuldigen met de afgelegde afstand (2,23 cm).

De relatieve photonenstroom van de UV lamp is per golflengte bekend (zie figuur 3 bijlage I-2). De hoeveelheid photonen die geabsorbeerd worden kan worden bepaald met de volgende formule:

$$N_a = N_{rel} * (1 - 10^{-A_\lambda})$$

waarbij

N_a=hoeveelheid photonen geabsorbeerd (relatief) (-)

N_{rel}=uitgezonden photonenstroom (relatief) (-)

A_λ=totale absorptie watermatrix (-)

De hoeveelheid photonen die door H₂O₂ worden geabsorbeerd kunnen uiteindelijk worden bepaald met:

$$N_{a, H_2O_2} = N_a * \frac{A_\lambda(H_2O_2)}{A_\lambda(water)}$$

waarbij

N_{a, H₂O₂} = hoeveelheid photonen geabsorbeerd door H₂O₂ (relatief) (-)

A_λ(H₂O₂)=totale absorptie H₂O₂ (-)

A_λ(water)=totale absorptie watermatrix (-)

In tabel 1 is een berekening opgenomen waar de door het water en door H₂O₂ geabsorbeerde hoeveelheid photonen worden bepaald. In dit voorbeeld is uitgegaan van een demiwateroplossing met 1 mg/l DOC en 6 mg/l (0,18 mM) H₂O₂.

Tabel 1: Berekening hoeveelheid geabsorbeerde photonen H₂O₂

Golflengte (nm)	$\epsilon_{\lambda} \text{H}_2\text{O}_2$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	UV absorptie water (cm ⁻¹)	$A_{\lambda}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (-)	$A_{\lambda}(\text{water})$ (-)	N_{rel}	N_{a}	$N_{\text{a, H}_2\text{O}_2}$
202	180	0,13818	0,071	0,308	24,138	12,265	2,292
207	158	0,11064	0,062	0,247	33,080	14,337	2,886
212	132	0,09861	0,052	0,220	42,068	16,714	3,194
217	110	0,08732	0,043	0,195	49,380	17,842	3,245
222	90	0,07827	0,035	0,175	52,127	17,251	2,910
227	72	0,07653	0,028	0,171	49,579	16,111	2,294
232	58	0,07889	0,023	0,176	44,523	14,829	1,703
237	43	0,07938	0,017	0,177	42,877	14,353	1,252
242	33	0,07418	0,013	0,165	18,599	5,891	0,429
247	27	0,06636	0,011	0,148	44,374	12,813	0,858
252	19	0,05755	0,007	0,128	61,137	15,642	0,861
257	14	0,05259	0,006	0,117	157,434	37,257	1,672
262	10	0,04887	0,004	0,109	52,012	11,543	0,402
267	9	0,0454	0,004	0,101	100,335	20,864	0,705
272	7	0,0423	0,003	0,094	29,342	5,729	0,163
277	5	0,03957	0,002	0,088	24,551	4,514	0,098
282	3	0,0361	0,001	0,081	59,006	9,984	0,144
287	2	0,03386	0,001	0,076	20,979	3,348	0,035
292	1	0,03126	0,000	0,070	24,286	3,602	0,020
297	1	0,0294	0,000	0,066	70,173	9,833	0,059
Σ					1000	264,72	25,22

Deze berekening is uitgevoerd voor de overige concentraties van de demi-DOC experimenten en de demi-NO₃⁻ experimenten. De hoeveelheid geabsorbeerde photonen door de watermatrix (N_{a}) en door de waterstofperoxide ($N_{\text{a, H}_2\text{O}_2}$) worden in onderstaande tabel aangegeven als een percentage van de uitgezonden hoeveelheid photonen (N_{rel}).

Tabel 2: Percentage photonen geabsorbeerd, totale watermatrix en H₂O₂

	$N_{\text{a}}/N_{\text{rel}}$ (%)	$N_{\text{a, H}_2\text{O}_2}/N_{\text{rel}}$ (%)
DOC 1 mg C/l	26,5	2,5
DOC 2 mg C/l	43,7	2,3
DOC 3 mg C/l	57,3	2
DOC 4 mg C/l	67,3	1,7
DOC 5 mg C/l	70,5	1,6
NO ₃ 1 mg/l	11,7	2,3
NO ₃ 3 mg/l	21,3	2,1
NO ₃ 6 mg/l	27,8	1,8
NO ₃ 9 mg/l	31,6	1,6
NO ₃ 12 mg/l	32,6	1,4

Uit tabel 2 blijkt dat bij de gebruikte DOC en NO₃ concentraties de invloed van de UV absorptie op de hoeveelheid photonen die H₂O₂ kan absorberen voor beiden vergelijkbaar is. Wel worden met DOC in totaal meer photonen afgevangen. Dit komt voornamelijk door de relatief hoge UV absorptie van DOC bij hogere golflengten, waar meer photonen worden uitgezonden (255 en 265 nm). De invloed hiervan op de photonenabsorptie van H₂O₂ is gering, omdat H₂O₂ weinig photonen absorbeert in die golflengten.

Bijlage II-1.1: Metingen MTBE

nummer onttrekkingsput

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	ruw	rein
28-8-2003																17,2			
24-9-2003		<0,1	0,22															1,98	
15-10-2003											0,1								
20-10-2003																22,6			
19-11-2003	0,126	<0,1													<0,1			<0,1	
27-11-2003								<0,1				<0,1							
28-11-2003			0,22	<0,1	0,1	<0,1											<0,1		
3-12-2003						<0,1		<0,1					<0,1						
5-12-2003									0,1	0,2						19,3			
11-12-2003													<0,1						
9-2-2004																		0,11	<0,1
6-4-2004																		<0,1	<0,1
14-9-2004	0,136	<0,1								0,2						19,4		<0,1	
24-9-2004																		<0,1	
17-11-2004																		<0,1	<0,1
29-11-2004	0,833	0,43								0,6						18,6		0,4	
20-1-2005																		<0,1	<0,1
9-2-2005	0,164	0,11									0,3					15,2			
11-4-2005																			
28-6-2005	0,123	<0,1								0,2						<0,1		<0,1	<0,1
6-7-2005																			
13-7-2005																14,2		2,01	0,89
21-7-2005																		1,62	0,97
26-7-2005																		2,34	0,85
3-8-2005																		2,19	0,87
10-8-2005																		1,8	0,88
17-8-2005																		1,65	0,76
24-8-2005																		0,11	0,54
29-8-2005																		0,11	0,11
12-9-2005																		0,12	0,1
18-10-2005																27,3		<0,1	<0,1
23-11-2005																10,6		1,69	0,99
29-11-2005	0,189																	1,8	0,84
9-12-2005		<0,1									0,1					14,5			
14-12-2005																		1,83	1,09
18-1-2006																		1,61	1,17
14-2-2006																		1,57	0,95
13-3-2006																		1,71	1,07

6-7-2005

	MTBE (µg/l)
ruwwater	2
na 1e filtratie	1,6
na torenbel.	1,2
na 2e filtratie	1,2
na aktief kool	0,8
reinwater	0,89

18-10-2005

	MTBE (µg/l)
ruwwater	1,69
na 1e filtratie	1,42
na torenbel.	1,13
na 2e filtratie	
na aktief kool	0,91
reinwater	0,99

Bijlage II-1.2: MTBE omzetting door beluchting en AK filtratie bij de Hooge Boom

6-7-2005				
locatie	MTBE (ug/l)	absolute omz. (%)	relatieve omz. (%)	
ruwwater	2	0	0	
na 1e filtratie	1,6	20	20	
na torenbeluchter	1,2	40	25	
na 2e filtratie	1,2	40	0	
na aktief kool	0,8	60	33	
reinwater	0,89	56	-11	
Verwijdering per beluchting-/AK filtratiestap				
20% absoluut				
21-7-2005				
locatie	MTBE (ug/l)	absolute omz. (%)		
ruwwater	2,34	0		
reinwater	0,85	63		
Schatting verwijdering per beluchting-/AK filtratiestap				
20% absoluut				
24-8-2005				
locatie	MTBE (ug/l)	absolute omz. (%)		
ruwwater	0,11	0		
reinwater	0,105	5		
Schatting verwijdering per beluchting-/AK filtratiestap				
1,7% absoluut				
MTBE concentratie is in dit geval al voldoende laag				
18-10-2005				
locatie	MTBE (ug/l)	absolute omz. (%)	relatieve omz. (%)	
ruwwater	1,69	0	0	
na 1e filtratie	1,42	16	16	
na torenbeluchter	1,13	33	20	
na 2e filtratie				
na aktief kool	0,907	46	20	
reinwater	0,993	45	-9	
Verwijdering per beluchting-/AK filtratiestap				
15-16% absoluut				
18-1-2006				
locatie	MTBE (ug/l)	absolute omz. (%)		
ruwwater	1,61	0		
reinwater	1,17	27		
Schatting verwijdering per beluchting-/AK filtratiestap				
9% absoluut				

Absolute omzetting: gerelateerd aan ruwwaterconcentratie
 Relatieve omzetting: gerelateerd aan influentconcentratie processtap

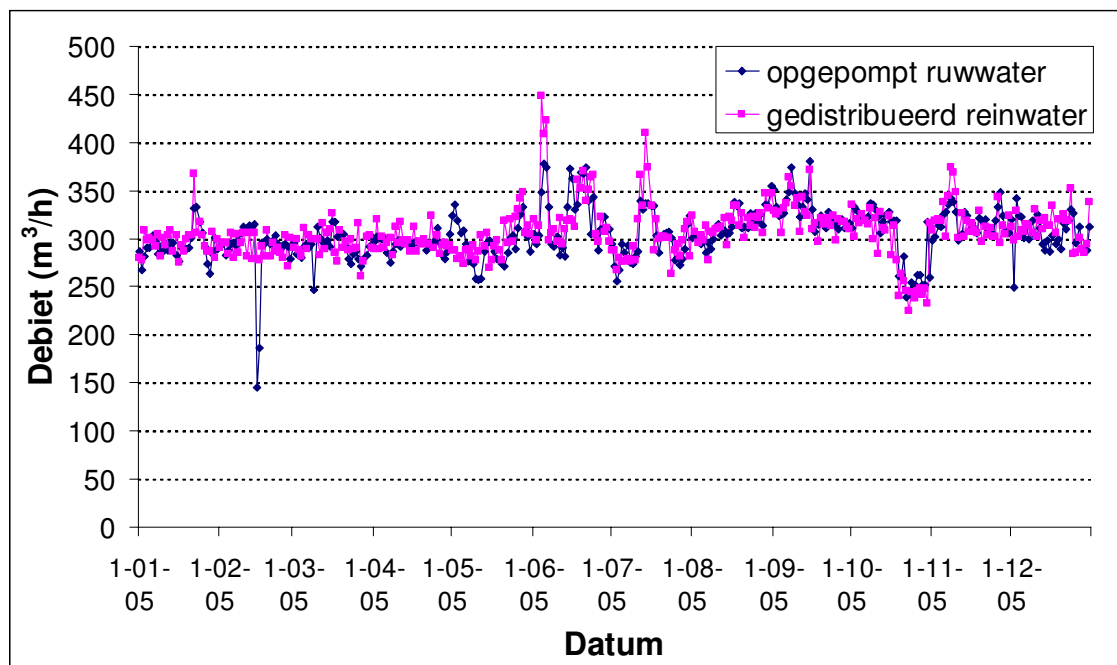
Bijlage II-1.3: Benodigde energiedosis voor MTBE omzetting

	Concentratie MTBE ruwwater (ug/l)	Benodigde omzetting (%)	Energiedosis (kWh/m3)
20-1-2005	<0,1	0	0
11-4-2005	<0,1	0	0
6-7-2005	2,01	50	0,66
13-7-2005	1,62	38	0,47
21-7-2005	2,34	57	0,78
26-7-2005	2,19	54	0,73
3-8-2005	1,8	44	0,56
10-8-2005	1,65	39	0,49
17-8-2005	0,114	0	0
24-8-2005	0,11	0	0
29-8-2005	0,116	0	0
12-9-2005	<0,1	0	0
18-10-2005	1,69	41	0,51
23-11-2005	1,8	44	0,56
14-12-2005	1,83	45	0,58

Voetnoot: De benodigde omzetting wordt behaald bij aangegeven energiedosis en een H₂O₂ dosis van 20 mg/l.

Bijlage II-2: Debiet zs De Hooge Boom

Onderstaande grafiek (figuur 1) is opgesteld uit de gemeten debieten van het opgepompte water in 2005 (daggemiddelden).



Figuur 1: Gemiddelde dagdebieten opgepompt/gedistribueerd water

In de maanden juni, juli en september moet rekening gehouden met hogere gemiddelde dagdebieten. Eind oktober is het gemiddeld dagdebiet laag. Het jaargemiddelde bedraagt $306 \text{ m}^3/\text{h}$.

Voor het ontwerp wordt gebruik gemaakt van de ruwwaterdebieten om het debiet door de zuivering te bepalen. In figuur 1 zijn in februari een minimumdebiet van $150 \text{ m}^3/\text{h}$ voor ruwwater waargenomen. Dit minimumdebiet wordt niet meegenomen omdat het waarschijnlijk een incident is. Voor het ontwerp worden een minimumdebiet van $240 \text{ m}^3/\text{h}$ en een maximumdebiet van $380 \text{ m}^3/\text{h}$ aangehouden.

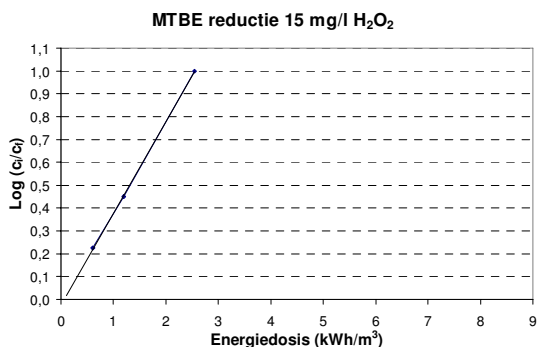
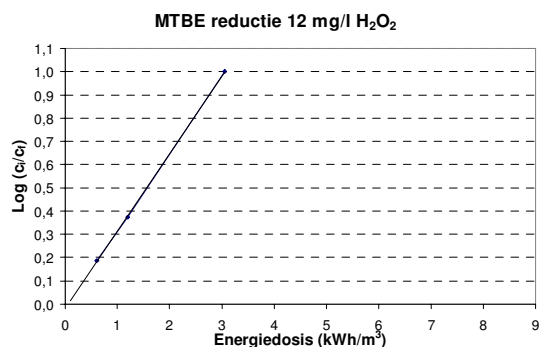
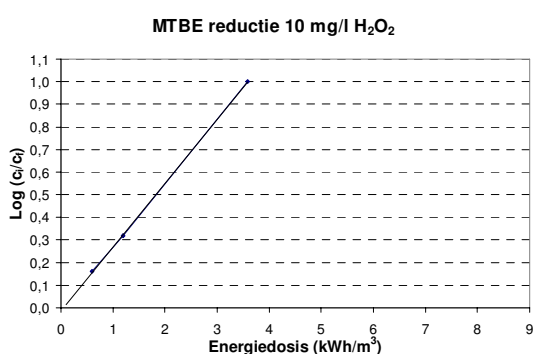
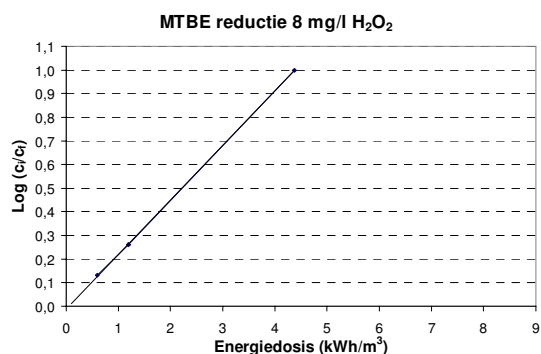
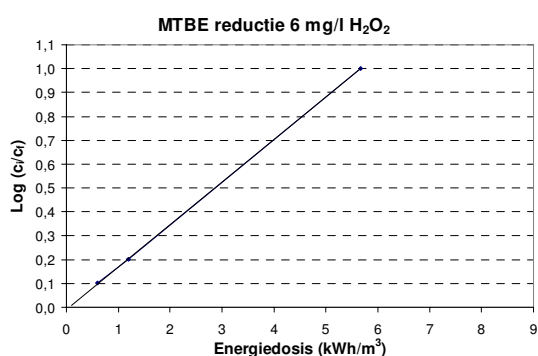
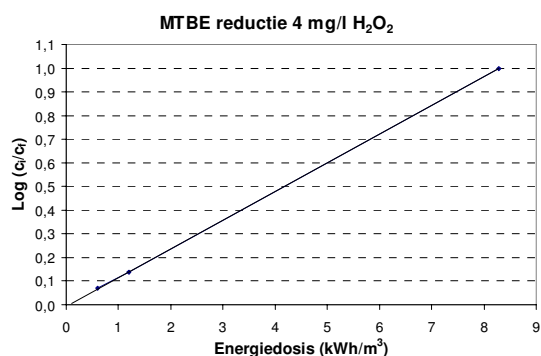
Bijlage II-3.1: Modelberekeningen MTBE omzetting

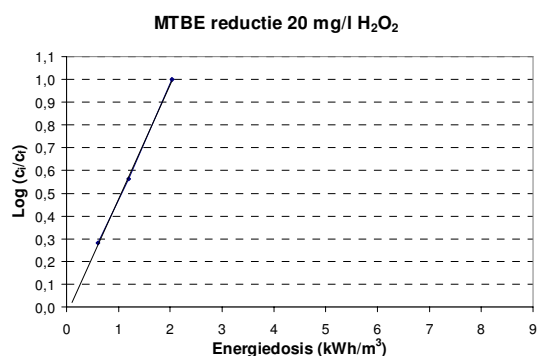
In tabel 1 zijn basisgegevens opgenomen voor MTBE omzetting in Kamerikwater. Deze gegevens zijn bepaald met een model van Trojan Technologies.

Tabel 1: Basisgegevens MTBE omzetting

H ₂ O ₂ dosis (mg/l)	MTBE omzetting bij verschillende energiedoses (%)	
	1,2 kWh/m ³	0,6 kWh/m ³
4	27,23	14,69
6	37,13	20,71
8	45,24	25,99
10	52,05	30,76
12	57,68	34,95
15	64,51	40,43
20	72,65	47,69

Per H₂O₂ dosis zijn de MTBE reducties bekend bij 3 energiedoses (EE/O = 90% reductie). Deze reducties kunnen in logeenheden uitgezet worden tegen de energiedosis voor elke specifieke H₂O₂ dosering.



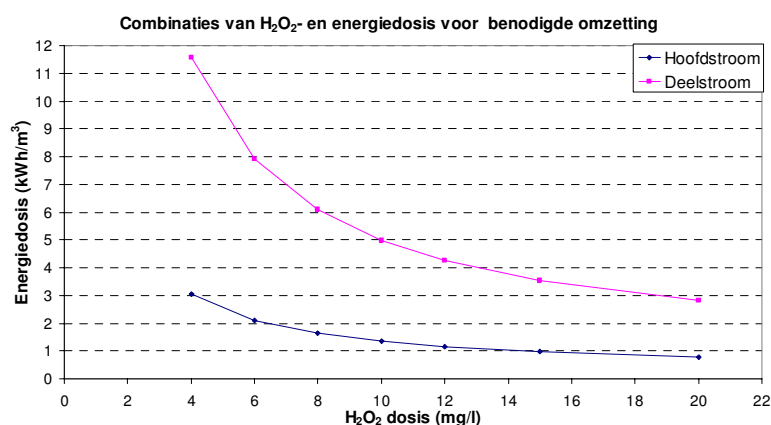


Een gewenste MTBE reductie tot 1 µg/l in het reinwater kan verkregen worden door het behandelen van de hoofdstroom of van de deelstroom van put 16.

De maximale MTBE concentratie in de hoofdstroom is 2,34 µg/l (zie bijlage II-1.1), wat resulteert in een benodigde MTBE omzetting van $(1 - (1/2,34)) * 100 = 57\%$ ($\log c_i/c_f = 0,366$).

De maximale MTBE concentratie in de deelstroom is 27,4 µg/l. Om dit terug te brengen tot 1 µg/l is een MTBE omzetting van $(1 - (1/27,3)) * 100 = 96\%$ nodig ($\log c_i/c_f = 1,398$).

Om tot de benodigde reductie te komen kunnen voor hoofdstroom en deelstroombehandeling de combinaties van energiedosis en H₂O₂ dosis worden toegepast die zijn aangegeven in onderstaande figuur.



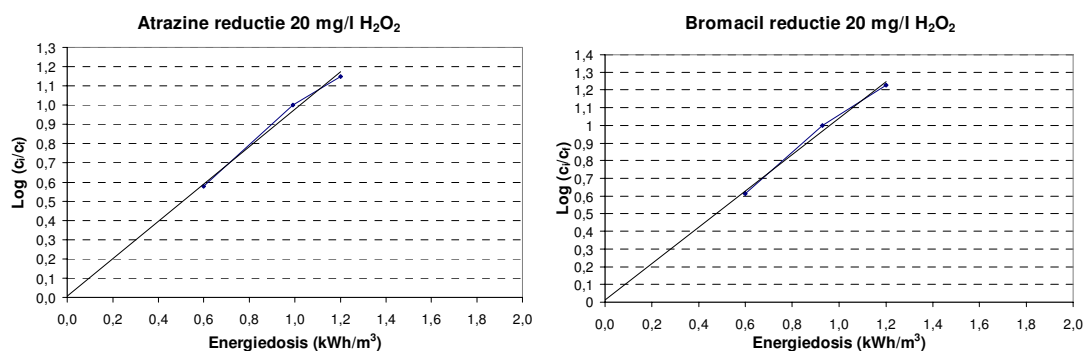
Bijlage II-3.2: Modelberekeningen atrazine en bromacil omzetting

Voor Kamerikwater worden de atrazine- en bromacil omzetting bepaald bij de procescondities zoals toegepast voor MTBE behandeling op hoofdstroom. Hierbij geldt dat de energiedosis $0,78 \text{ kWh/m}^3$ bedraagt, en de H_2O_2 dosis 20 mg/l . De basisgegevens in tabel 1 zijn bepaald met een model van Trojan Technologies.

Tabel 1: Basisgegevens omzetting atrazine en bromacil bij $20 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$

Microverontreiniging	MTBE omzetting bij verschillende energiedoses (%)	
	$1,2 \text{ kWh/m}^3$	$0,6 \text{ kWh/m}^3$
Atrazine	93,0	73,5
Bromacil	94,1	75,7

De atrazine- en bromacilreducties zijn bekend bij 3 energiedoses (EE/O = 90% reductie). Deze reducties kunnen in logeenheden uitgezet worden tegen de energiedosis.



Bij een energiedosis van $0,78 \text{ kWh/m}^3$ worden de volgende omzettingen behaald

Tabel 2: Atrazine en bromacilomzettingen bij $0,78 \text{ kWh/m}^3$ en $20 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$

	Log (c _i /c _f)	Omzetting (%)
Atrazine	0,763	82,8
Bromacil	0,814	84,7

Bijlage II-4.1: Kamerik MTBE experimenten

8/9 november 2005

Aanmaak stockoplossingen

MTBE

Stock: 0,385 ml 99% MTBE (2,85 mg/l) in 100 ml demiwater. Vervolgens verdunnen factor 1000 (0,5 ml van deze oplossing toevoegen aan 500 ml demiwater).

Hiervan 0,7 ml toevoegen aan 200 ml Kamerikwater (Genomen na 1^e filtratiestap: monsterpunt PMK-RF01Z) en gemengd. Wanneer op deze wijze 2 l monsterwater is verkregen, wordt het geheel eveneens gemengd. De MTBE concentratie is nu 10 µg/l.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Vervolgens stock verdunnen voor de verschillende concentraties(zie onderstaande tabel), en van deze verdunningen 0,2 ml toevoegen aan 58 ml demiwater.

	ml stock	ml demi
H ₂ O ₂ 5 mg/l	0,5	136
H ₂ O ₂ 10 mg/l	1	136
H ₂ O ₂ 15 mg/l	1	90
H ₂ O ₂ 20 mg/l	1	67

Na₂SO₃

De toevoeging van Na₂SO₃ is gebaseerd op de H₂O₂ concentratie die *voor* het bestralen aanwezig was. Stock: 7000 mg/l (350 mg Na₂SO₃ oplossen in 50 ml demiwater)

Vervolgens stock verdunnen voor de verschillende concentraties(zie onderstaande tabel), en van deze verdunningen 0,5 ml toevoegen aan 55 ml demiwater.

	ml stock	ml demi
H ₂ O ₂ 5 mg/l	2,4	7,6
H ₂ O ₂ 10 mg/l	4,7	5,1
H ₂ O ₂ 15 mg/l	7,1	2,8
H ₂ O ₂ 20 mg/l	9,6	0,4

Meetgegevens

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

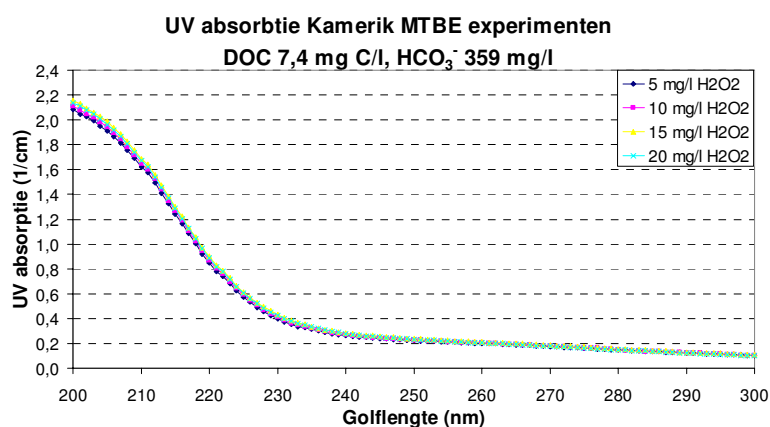
H₂O₂ concentraties 5 + 10 mg/l. Intensiteit midden lamp: 1,048 mW/cm². petrifactor 0,937

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
KM blanco					0,068
K 400/5 M	12:44:00	12:44:34	4,45	9,83	0,634
K 600/5 M	19:06:00	19:06:29	4,54	10,10	0,893
K 800/5 M	25:27:00	25:27:29	4,83	10,00	1,140
K 1000/5 M	31:49:00	31:49:20	4,52	10,10	1,380
K 400/10 M	12:47:00	12:47:27	10,81	10,20	0,648
K 600/10 M	19:11:00	19:11:18	10,96	5,50	0,887
K 800/10 M	25:35:00	25:35:30	9,77	10,80	1,090
K 1000/10 M	31:59:00	31:59:23	9,53	10,30	1,250

H₂O₂ concentraties 15 + 20 mg/l. Intensiteit midden lamp: 1,058 mW/cm². petrifactor 0,914

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
K 400/15 M	12:08:00	12:08:18	14,49	11,20	0,642
K 600/15 M	18:11:00	18:11:13	14,75	11,20	0,823
K 800/15 M	24:15:00	24:14:31	14,45	11,50	0,992
K 1000/15 M	30:19:00	30:19:13	13,84	11,70	1,270
K 400/20 M	11:57:00	11:57:17	20,00	0,19	0,577
K 600/20 M	17:55:00	17:55:31	20,16	11,80	0,821
K 800/20 M	23:54:00	23:54:26	19,26	11,40	0,990
K 1000/20 M	29:52:00	29:52:13	20,2	11,70	1,220

De absorptie waarop de berekening van de bestralingstijden is gebaseerd is weergegeven in onderstaande grafiek

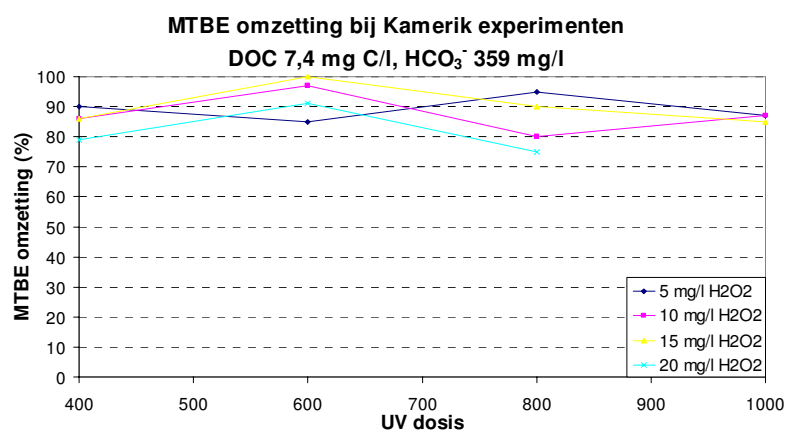


Hieruit is duidelijk op te maken dat de invloed van H₂O₂ en MTBE op de UV absorptie verwaarloosbaar is ten opzichte van de UV absorptie van het Kamerikwater.

Resultaten

	MTBE (µg/l)	Omzetting (%)
K 400/5 M	1	90
K 600/5 M	1,5	85
K 800/5 M	0,5	95
K 1000/5 M	1,3	87
K 400/10 M	1,4	86
K 600/10 M	0,35	97
K 800/10 M	2	80
K 1000/10 M	1,3	87

	MTBE (µg/l)	Omzetting (%)
K 400/15 M	1,4	86
K 600/15 M	0,002	100
K 800/15 M	1	90
K 1000/15 M	1,5	85
K 400/20 M	2,1	79
K 600/20 M	0,9	91
K 800/20 M	2,5	75
K 1000/20 M		



Deze resultaten geven geen duidelijk beeld van de invloed van de UV dosis of H₂O₂ dosis op de MTBE omzetting.

MTBE is een vluchtige stof. Omdat de monsters uitvoerig gemengd zijn, kan het mogelijk zijn dat de aanvangstconcentratie voor de bestraling lager was dan de berekende waarde van 10 µg/l. Er is bij dit experiment geen blanco bepaling uitgevoerd om deze berekende MTBE concentratie te controleren. Om deze reden kunnen de berekende omzettingpercentages hoger zijn dan in werkelijkheid.

Bijlage II-4.2 demi MTBE experimenten

31 oktober 2005

Aanmaak stockoplossingen:

MTBE

Stock: 0,385 ml 99% MTBE in 100 ml demiwater. Vervolgens verdunnen factor 1000 (0,5 ml van deze oplossing toevoegen aan 500 ml demiwater).

Hiervan 0,2 ml toevoegen aan 57 ml demiwater voor een concentratie van 10 µg/l.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Vervolgens stock verdunnen voor de verschillende concentraties(zie onderstaande tabel), en van deze verdunningen 0,2 ml toevoegen aan 57 ml demiwater.

	ml stock	ml demi
H ₂ O ₂ 5 mg/l	1	277
H ₂ O ₂ 10 mg/l	1	138
H ₂ O ₂ 15 mg/l	1	92
H ₂ O ₂ 20 mg/l	1	69

Na₂SO₃

De toevoeging van Na₂SO₃ is gebaseerd op de H₂O₂ concentratie die *voor* het bestralen aanwezig was.

Stock: 7000 mg/l (350 mg Na₂SO₃ oplossen in 50 ml demiwater)

Vervolgens stock verdunnen voor de verschillende concentraties(zie onderstaande tabel), en van deze verdunningen 0,5 ml toevoegen aan 55 ml demiwater.

	ml stock	ml demi
H ₂ O ₂ 5 mg/l	2,4	7,6
H ₂ O ₂ 10 mg/l	4,7	5,1
H ₂ O ₂ 15 mg/l	7,1	2,8
H ₂ O ₂ 20 mg/l	9,6	0,4

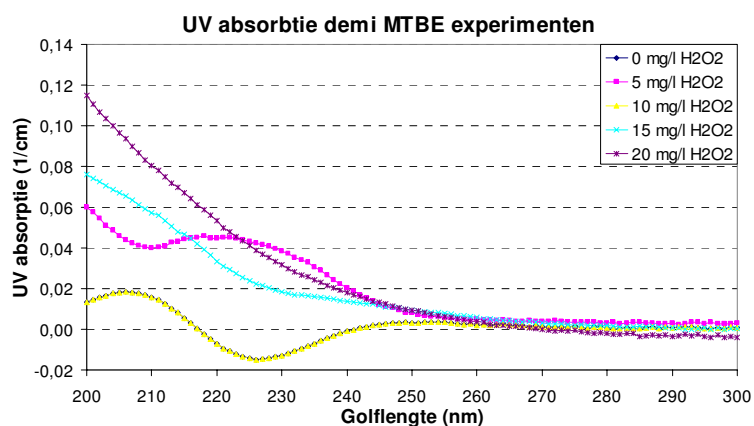
Meetgegevens

Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 1,050 mW/cm². petrifactor 0,923

	berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
D 400/0 M	6:14:00	6:14:25	
D 600/0 M	9:20:00	9:20:09	
D 800/0 M	12:27:00	12:27:29	
D 1000/0 M	15:34:00	15:34:28	
D 600/5 M	9:43:00	9:43:18	5,07
D 600/10 M	9:20:00	9:20:35	9,80
D 600/15 M	9:40:00	9:40:20	15,27
D 600/20 M	9:46:00	9:46:21	19,56

Bij elke H₂O₂ concentratie (0/5/10/15/20) is de UV absorptie gemeten en de bestralingstijd berekend op basis van de UV absorptie.



Een hogere H₂O₂ dosis heeft vooral effect op de UV absorptie in de lagere golflengten.

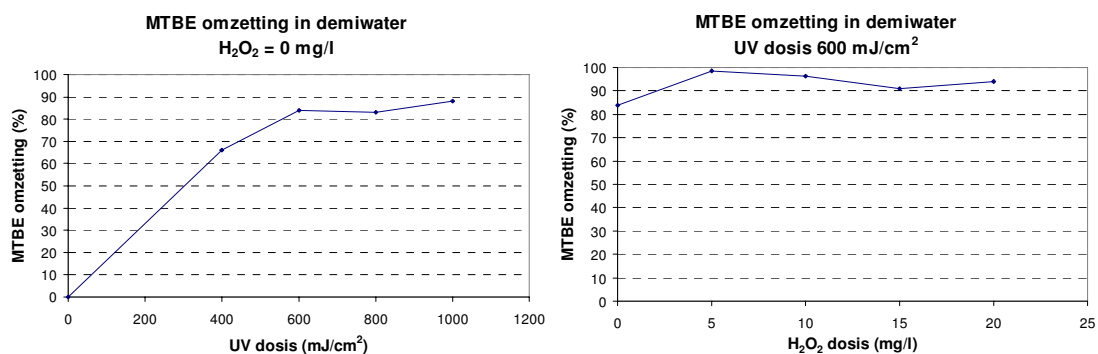
Per abuis is voor de berekening van de bestralingstijd bij een H₂O₂ dosis van 10 mg/l gebruik gemaakt van dezelfde UV absorptie als bij de bestralingsreeks zonder H₂O₂ dosis.

De verwachte UV absorptie bij een dosering van 10 mg/l zal waarschijnlijk vergelijkbaar zijn met de gemeten UV absorptie bij 15 mg/l.

Met de UV absorptie bij 15 mg/l en bij de huidige toegepaste bestralingstijd is een netto UV dosis geleverd van 580 mJ/cm².

Resultaten

	MTBE (µg/l)	Omzetting MTBE (%)
D 0/0 M	10	0
D 400/0 M	3,4	66
D 600/0 M	1,6	84
D 800/0 M	1,7	83
D 1000/0 M	1,2	88
D 600/0 M	1,6	84
D 600/5 M	0,13	98,7
D 600/10 M	0,37	96,3
D 600/15 M	0,9	91
D 600/20 M	0,6	94



Uit de resultaten blijkt dat MTBE omzetting hoog is als geen H₂O₂ wordt toegevoegd, en lijkt H₂O₂ meer als een polishing stap te fungeren. Het is onwaarschijnlijk dat dit wordt veroorzaakt door fotolyse (Stefan et al. 2000). Mogelijk is dit veroorzaakt door vervluchtiging van MTBE tijdens het experiment. Opgemerkt moet worden dat de monsters aangemaakt zijn per 57 ml. De blanco van deze experimenten (0/0) geeft zodoende aan van welke orde grootte de MTBE concentratie was voor het bestralen, maar is geen werkelijke blanco meting voor de bestralingsreeks.

Bijlage II-4.3: Kamerik MTBE experimenten 2

30 november/1 december 2005

Aanmaak stockoplossingen

MTBE

Stock: 400 mg/l (in deze concentratie aanwezig bij HWL).

Verdunnen stock factor 100 (1ml stock en 100 ml demiwater). Meng voorzichtig, om eventuele vervluchtiging van MTBE te voorkomen. Voeg hiervan vervolgens 2,5 ml toe aan 500 ml monster. Dit brengt de MTBE concentratie van de oplossing op 20 µg/l.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 5000 mg H₂O₂/l (1 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater)

Vervolgens voor de gewenste H₂O₂ concentraties de volgende hoeveelheden toevoegen aan 500 ml monster

	ml stock 5000 mg H ₂ O ₂ /l
H ₂ O ₂ 5 mg/l	0,5
H ₂ O ₂ 10 mg/l	1
H ₂ O ₂ 15 mg/l	1,5
H ₂ O ₂ 20 mg/l	2

Na deze bestralingen is geen Na₂SO₃ toegevoegd.

Meetgegevens

De bestralingen zijn verdeeld over 2 dagen. Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

H₂O₂ concentraties 5 + 10 mg/l. Intensiteit midden lamp: 1,027 mW/cm². petrifactor 0,941

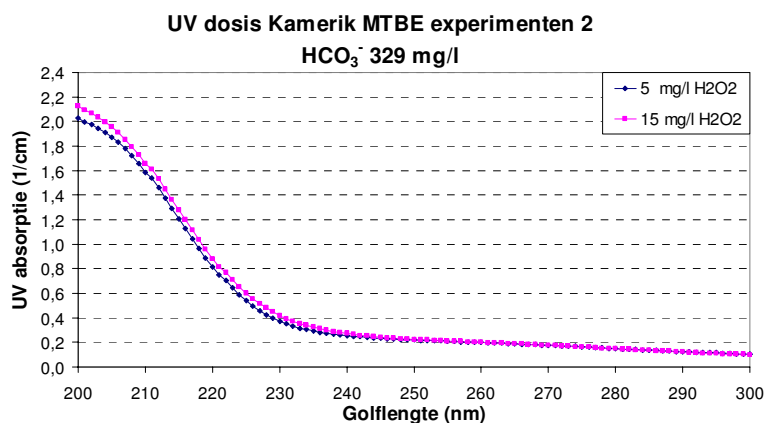
	Berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
K 400/5 M	11:43:00	11:43:21	5,341
K 600/5 M	17:34:00	17:34:12	5,341
K 800/5 M	23:25:00	23:25:10	5,341
K 1000/5 M	29:17:00	29:17:16	5,341
K 400/10 M	11:43:00	11:43:20	10,59
K 600/10 M	17:34:00	17:34:16	10,59
K 800/10 M	23:25:00	23:25:10	10,59
K 1000/10 M	29:17:00	29:17:23	10,59

H₂O₂ concentraties 15 + 20 mg/l. Intensiteit midden lamp: 1,004 mW/cm². petrifactor 0,948

	Berekende bestralingstijd	gemeten bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
K 400/15 M	12:02:00	12:02:13	16,74
K 600/15 M	18:03:00	18:03:10	16,74
K 800/15 M	24:05:00	24:05:17	16,74
K 1000/15 M	30:06:00	30:06:16	16,74
K 400/20 M	12:02:00	12:02:13	20,20
K 600/20 M	18:03:00	18:03:07	20,20
K 800/20 M	24:05:00	24:05:03	20,20
K 1000/20 M	30:06:00	30:06:13	20,20

De gemeten H₂O₂ concentraties bij 20 mg H₂O₂/l waren niet direct te meten omdat de waarden boven de detectiegrens lagen. De waarde van 20,2 H₂O₂/l is gevonden door het monster een factor 2 te verdunnen en de gemeten H₂O₂ concentratie (10,1 mg/l) met 2 te vermenigvuldigen.

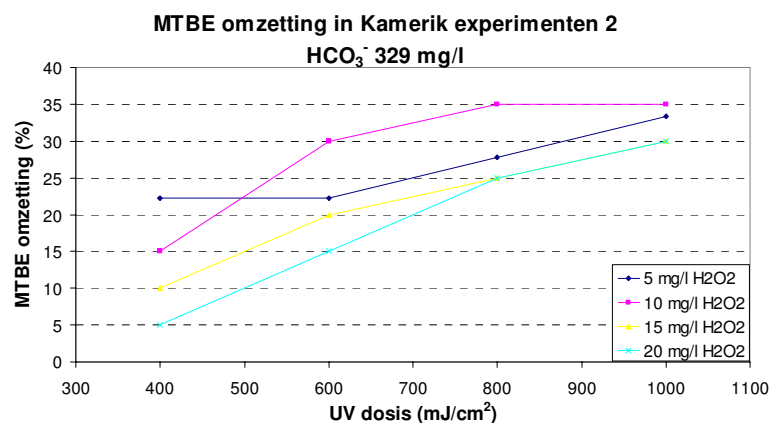
De UV absorptie waarop de bestralingstijd is gebaseerd is slechts twee keer gemeten, omdat uit eerdere Kamerik MTBE experimenten bleek dat de invloed van een hogere H₂O₂ dosis op UV absorptie minimaal is. Onderstaande grafiek geeft de gemeten UV absorptie weer.



De DOC van het Kamerikwater is niet bepaald a.g.v. het niet ontvangen van de monsterfles.

Resultaten

	MTBE (µg/l)	Omzetting MTBE (%)		MTBE (µg/l)	Omzetting MTBE (%)
K M blanco	18,0	0,0	K 400/15 M	18,0	10,0
K 400/5 M	14,0	22,2	K 600/15 M	16,0	20,0
K 600/5 M	14,0	22,2	K 800/15 M	15,0	25,0
K 800/5 M	13,0	27,8	K 1000/15 M	14,0	30,0
K 1000/5 M	12,0	33,3	K 400/20 M	19,0	5,0
K 400/10 M	17,0	15,0	K 600/20 M	17,0	15,0
K 600/10 M	14,0	30,0	K 800/20 M	15,0	25,0
K 800/10 M	13,0	35,0	K 1000/20 M	14,0	30,0
K 1000/10 M	13,0	35,0			



De blanco is gemeten bij de oplossing met 5 mg/l H₂O₂. In beginsel is slechts één blanco bepaling gedaan. Verwacht werd dat deze waarde representatief zou zijn voor de overige 3 oplossingen, omdat de bereidingswijze identiek is.

Het is echter onwaarschijnlijk dat de overige oplossingen oorspronkelijk ook 18 µg/l MTBE bevatten. Bij 10 mg/l H₂O₂ is de MTBE concentratie in dat geval nauwelijks afgenomen bij een UV dosis van 400 mJ/cm² (17 µg/l), en bij de concentraties 15 en 20 mg/l H₂O₂ zijn zelfs gelijke en hogere concentraties MTBE waargenomen. Omdat de beginconcentraties bij deze oplossingen niet gemeten is, is uitgegaan van de berekende MTBE concentratie van 20 µg/l als beginconcentratie.

Uit de grafiek blijkt dat de MTBE omzetting in Kamerikwater aanzienlijk lager is dan in demiwater. De maximale MTBE omzetting is 35%.

Verder blijkt dat een hogere H₂O₂ dosis zelfs een afname van H₂O₂ kan veroorzaken. Dit is mogelijk omdat H₂O₂ eveneens als OH radicaal verbruiker kan optreden.

De resultaten moeten als indicatief worden aangemerkt, omdat onvoldoende blanco metingen zijn uitgevoerd.

Bijlage II-4.4: Kamerik MTBE experimenten 3

29/30 maart 2006

Aanmaak stockoplossingen

MTBE

Stock: 400 mg/l (in deze concentratie aanwezig bij HWL).

Verdunnen stock factor 100 (1ml stock en 100 ml demiwater). Meng voorzichtig, om eventuele vervluchtiging van MTBE te voorkomen. Voeg hiervan vervolgens 1,2 ml toe aan 500 ml monster. Dit brengt de MTBE concentratie van de oplossing op 10 µg/l.

H₂O₂

Stock: 35% H₂O₂

Verdunnen stock tot 5000 mg H₂O₂/l (1 ml 35% H₂O₂ en 70 ml demiwater). Mengen in 100 ml maatkolf. Vervolgens verdunnen stock tot 1000 mg/l (10 ml 1000 mg H₂O₂/l stock op 40 ml demiwater). Om de gewenste H₂O₂ concentraties te verkrijgen zij de volgende hoeveelheden toegevoegd aan 350 ml monster

	ml stock 1000 mg H ₂ O ₂ /l	ml stock 5000 mg H ₂ O ₂ /l
H ₂ O ₂ 5 mg/l	1,8	
H ₂ O ₂ 10 mg/l	3,5	
H ₂ O ₂ 20 mg/l	7	
H ₂ O ₂ 50 mg/l		3,5

Na₂SO₃

Alleen toegevoegd aan bestraalde monsters met 50 mg H₂O₂/l

Stock 16670 mg Na₂SO₃/l. (167,1 mg Na₂SO₃ op 100 ml demiwater)

Hiervan 0,5 ml oplossing aan 55 ml bestraald water

Meetgegevens

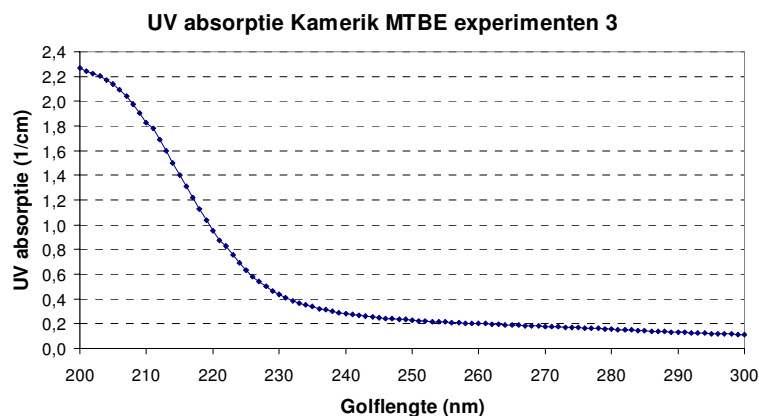
Bij aanmaak en bestraling zijn de volgende bestralingstijden gehandhaafd en de volgende H₂O₂ concentraties gemeten.

Intensiteit midden lamp: 0,968 mW/cm². petrifactor 0,943

	berekende bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)		berekende bestralingstijd	H ₂ O ₂ (mg/l)
0/0	0	0	0/20	0	20,72
1000/0	0:29:05	0	1000/20	0:29:05	20,72
1500/0	0:43:37	0	1500/20	0:43:37	20,72
2000/0	0:58:10	0	2000/20	0:58:10	20,72
0/5	0	4,56	0/50	0	48,21
1000/5	0:29:05	4,56	1000/50	0:29:05	48,21
1500/5	0:43:37	4,56	1500/50	0:43:37	48,21
2000/5	0:58:10	4,56	2000/50	0:58:10	48,21
0/10	0	10,25			
1000/10	0:29:05	10,25			
1500/10	0:43:37	10,25			
2000/10	0:58:10	10,25			

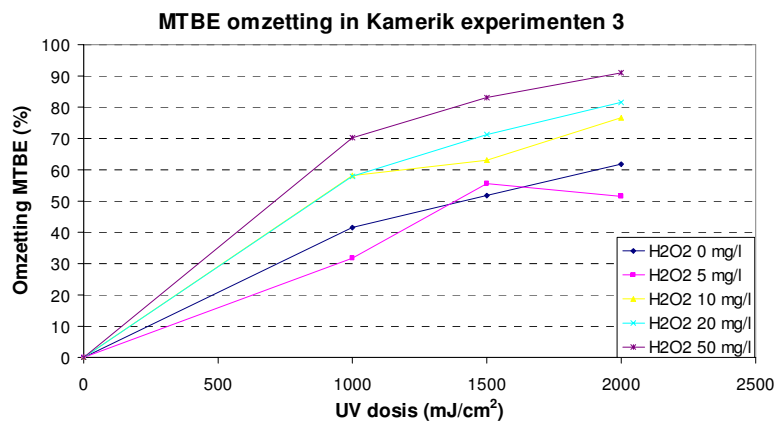
De H_2O_2 concentraties bij 20 en 50 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{l}$ waren niet direct te meten omdat de waarden boven de detectiegrens lagen. De meetwaarde bij 20 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{l}$ is gevonden door het monster een factor 2 te verdunnen (5 ml monster + 5 ml demi; mengen in 10 ml maatkolf). De meetwaarde bij 50 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{l}$ is gevonden door het monster een factor 5 te verdunnen (2 ml monster + 8 ml demi; mengen in 10 ml maatkolf).

De UV absorptie van het Kamerikwater is weergegeven in onderstaande grafiek



Resultaten

	MTBE ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Omzetting MTBE (%)		MTBE ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Omzetting MTBE (%)
0/0	7,01	0	0/20	6,95	0
1000/0	4,1	41,5	1000/20	2,93	57,8
1500/0	3,38	51,5	1500/20	1,99	71,3
2000/0	2,68	61,4	2000/20	1,29	81,4
0/5	5,95	0	0/50	5,48	0
1000/5	4,06	31,8	1000/50	1,63	70,3
1500/5	2,64	55,6	1500/50	0,934	82,9
2000/5	2,89	51,4	2000/50	0,491	91,0
0/10	6,37	0			
1000/10	2,67	58,1			
1500/10	2,35	63,1			
2000/10	1,49	76,6			



De resultaten van deze serie Kamerik MTBE experimenten geven aan dat bij 0 mg/l H_2O_2 de MTBE omzetting aanzienlijk is. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door vervluchtiging van MTBE, omdat fotolytische omzetting van MTBE laag is (Stefan et al. 2000)(zie ook bijlage II-4.2). Een hogere H_2O_2 dosis geeft een hogere MTBE omzetting, maar heeft relatief minder effect bij hogere doseringen.

De MTBE omzettingen bij 0 en 5 mg/l H_2O_2 wijken af van de verwachte waarden. Mogelijk is er sprake geweest van een verwisseling van de meetreeksen 0 en 5 mg/l H_2O_2 of van de blanco metingen van deze reeksen.

Bijlage II-5: UV reactoren

Berekening aantal reactoren - model

Met de uitkomsten van het model (zie tabel 1) kan het benodigde aantal UV reactoren worden bepaald.

Tabel 1: Combinaties van energiedosis en H₂O₂ dosis voor MTBE verwijdering

H ₂ O ₂ dosis (mg/l)	Energiedosis (kWh/m ³) hoofdstroom	Energiedosis (kWh/m ³) deelstroom
4	3,06	11,56
6	2,11	7,91
8	1,63	6,09
10	1,34	4,99
12	1,16	4,26
15	0,97	3,54
20	0,78	2,83

Als voorbeeld wordt het aantal reactoren bij een H₂O₂ dosis van 4 mg/l uitgewerkt:
Voor hoofdstroom (380 m³/h) respectievelijk deelstroom (45 m³/h) is een energiedosis van 3,06 respectievelijk 11,56 kWh/m³ nodig. Het benodigde vermogen voor hoofdstroombehandeling is dan $3,06 \cdot 380 \approx 1163$ kW en voor deelstroombehandeling $11,56 \cdot 45 \approx 520$ kW. Voor de berekening van het benodigde aantal reactoren uitgegaan van een lampvermogen van 80% aan het einde van de levensduur.

De 16L30 reactor bevat 16 UV lampen met een vermogen van 11,7 kW elk. Het totale reactorvermogen aan het eind van de levensduur is $11,7 \cdot 0,8 \cdot 16 \approx 150$ kW.

Voor behandeling van de hoofdstroom zijn dan $1163/150 (=7,75) = 8$ reactoren nodig en voor behandeling van de deelstroom $520/150 (=3,47) = 4$ reactoren.

Kostenafweging

In onderstaande tabel zijn de globale kosten aangegeven van de verschillende combinaties van H₂O₂- en energiedosis voor 57% en 96% omzetting van MTBE. De kosten van elektriciteit en H₂O₂ zijn berekend voor een periode van een jaar. Verder zijn de investeringskosten van de installatie weergegeven. De gebruikte eenheidsprijzen zijn weergegeven in bijlage II-20.

Tabel 2: Mogelijke combinaties voor hoofdstroombehandeling en bijbehorende kosten

H ₂ O ₂ dosering (mg/l)	aantal reactoren	tankvolume H ₂ O ₂ opslag (l)	Kosten (euro)					
			Energie	H ₂ O ₂	UV reactoren	H ₂ O ₂ opslag	Totaal exploitatie	Totaal investering
4	8	1840	909.348	6.912	2.800.000	22.998	916.260	2.822.998
6	6	2760	625.887	10.368	2.100.000	34.498	636.255	2.134.498
8	4	3680	484.775	13.824	1.400.000	45.997	498.599	1.445.997
10	4	4600	399.356	17.280	1.400.000	57.496	416.636	1.457.496
12	3	5520	343.325	20.736	1.050.000	68.995	364.061	1.118.995
15	3	6900	287.379	25.920	1.050.000	86.244	313.299	1.136.244
20	2	9199	232.519	34.560	700.000	114.992	267.079	814.992

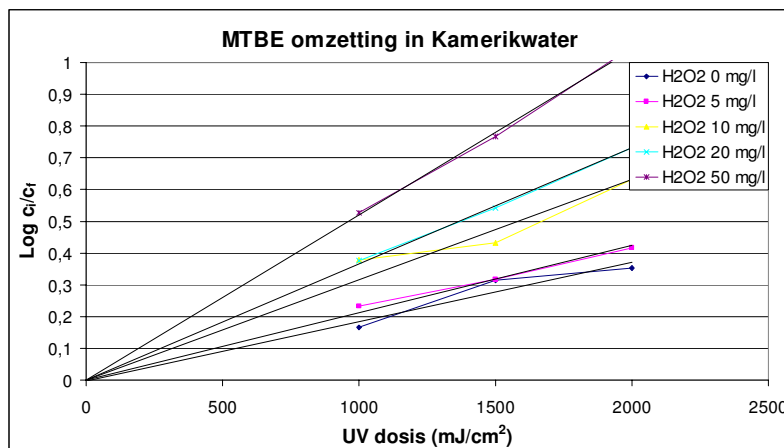
Tabel 3: Mogelijke combinaties voor deelstroombehandeling en bijbehorende kosten

H ₂ O ₂ dosering (mg/l)	aantal reactoren	tankvolume H ₂ O ₂ opslag (l)	Kosten (euro)					
			Energie	H ₂ O ₂	UV reactoren	H ₂ O ₂ opslag	Totaal exploitatie	Totaal investering
4	4	218	501.378	1.009	1.400.000	2.723	502.387	1.402.723
6	3	327	342.923	1.514	1.050.000	4.085	344.437	1.054.085
8	2	436	264.163	2.018	700.000	5.447	266.182	705.447
10	2	545	216.320	2.523	700.000	6.809	218.843	706.809
12	2	654	184.873	3.027	700.000	8.170	187.900	708.170
15	1	817	153.469	3.784	350.000	10.213	157.253	360.213
20	1	1089	122.754	5.046	350.000	13.617	127.800	363.617

Uit deze tabellen blijkt dat de energiekosten een dominante invloed hebben op de exploitatiekosten, en de aanschaf van UV reactoren een dominante invloed heeft op de investeringskosten (beiden in de range 86-98%), indien alleen van de kosten wordt uitgegaan die in tabel 1 en 2 zijn weergegeven. Het alternatief met een H₂O₂ dosering van 20 mg/l is wat betreft kosten voor beide alternatieven het meest geschikte alternatief.

Berekening aantal reactoren – experimenten

Om het model te verifiëren zijn ook experimenten uitgevoerd waarbij de MTBE omzetting is gemeten bij verschillende UV- en H₂O₂ doses. De resultaten hiervan zijn opgenomen in bijlage II-4.4. Deze resultaten zijn in onderstaande grafiek uitgezet in een logomzetting.

Figuur 1: MTBE omzetting in Kamerikwater bij diverse UV- en H₂O₂ doses

Een MTBE omzetting van 57% komt overeen met een logomzetting van 0,366 en een MTBE omzetting van 96% komt overeen met een logomzetting van 1,398. Met figuur 1 kan voor elke H₂O₂ dosis bepaald worden wat de benodigde UV dosis is om de betreffende logomzettingen te halen.

Voor de experimenten is de toegediende hoeveelheid UV straling uitgedrukt in een UV dosis. Om het benodigde aantal UV reactoren te bepalen is het nodig om de UV dosis (mJ/cm²) uit te drukken in een energiedosis (kWh/m³). De relatie tussen energiedosis en UV dosis is niet eenduidig, en hangt af van factoren als de waterkwaliteit en lampleeftijd.

Met behulp van curve-fitting is de verhouding tussen UV dosis en energiedosis bepaald. In dit specifieke geval is een verhouding gevonden van 1000 mJ/cm² = 1,18 kWh/m³.

In tabel 4 zijn de combinaties van H₂O₂- en UV dosis weergegeven, waarbij de benodigde MTBE omzetting in hoofdstroom en in deelstroom wordt bereikt. Via de energiedosis is dit te vertalen in een benodigd aantal reactoren

Tabel 4: Mogelijke combinaties voor hoofdstroom en deelstroombehandeling

H ₂ O ₂ dosis	Hoofdstroom			Deelstroom		
	UV dosis (mJ/cm ²)	Energie dosis (kWh/m ³)	Aantal reactoren	UV dosis (mJ/cm ²)	Energie dosis (kWh/m ³)	Aantal reactoren
0	3100	3,66	10	13419	15,8	5
5	1600	1,89	5	6763	7,98	3
10	885	1,04	3	4325	5,10	2
20	876	1,03	3	3456	4,07	2
50	731	0,86	2	2798	3,30	1

Deze gegevens komen redelijk overeen met de waarden die uit het model zijn verkregen (tabel 2 en 3). Over het algemeen zijn de MTBE omzettingen bij de experimenten lager, en ook lijkt voor hoofdstroombehandeling een H₂O₂ dosis hoger dan 10 mg/l H₂O₂ relatief weinig effect te hebben.

In grote lijnen ondersteunen de resultaten van de experimenten de modelberekeningen. Voor het verdere ontwerp wordt uitgegaan van de resultaten van de modelberekeningen.

Bijlage II-6.1: H₂O₂ opslag

H₂O₂ algemeen

Waterstofperoxide is een heldere, kleurloze stof met een karakteristieke geur. Het is in elke gewenste concentratie oplosbaar in water.

H₂O₂ ontleeft in water en zuurstof. Deze ontleding is beperkt (~2%/jaar) bij normale temperaturen. De ontleding versnelt bij hogere temperaturen en geeft een 2,2 keer snellere ontleding bij elke 10°C temperatuurstijging van 20-100 °C. Bij deze ontleding komt ook warmte vrij, wat kan leiden tot een versnelling van het ontledingsproces. Om dit tegen te gaan worden stabilisatoren toegevoegd bij de H₂O₂ productie.

Ook organische stoffen en zware metalen versnellen de ontleding.

H₂O₂ zelf is niet ontvlambaar, maar de vrijgekomen zuurstof bij de ontleding van H₂O₂ kan verbranding van andere materialen bevorderen.

Materialen

De materialen die gebruikt kunnen worden voor de benodigde opslagtank, doseerleidingen en pomp zijn aluminium, roestvast staal of kunststoffen als HDPE en PTFE. Het aluminium en roestvast staal dienen eerst gepassiveerd te worden. Hierbij wordt een beschermende laag gecreëerd, waardoor een versnelde ontleding van H₂O₂ door reactie met het metaal wordt voorkomen. De H₂O₂ opslag in dit ontwerp wordt geconstrueerd uit gepassiveerd roestvast staal.

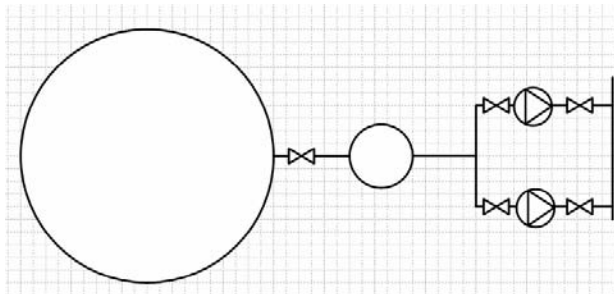
Veiligheidsmaatregelen H₂O₂ opslag

De opslag van H₂O₂ dient in ieder geval aan onderstaande veiligheidsvoorschriften te voldoen. Deze maatregelen zijn gedestilleerd uit de richtlijnen voor H₂O₂ opslag (Cefic website, 2001).

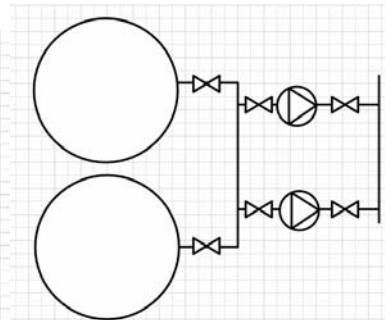
- De opslagtank dient geventileerd te worden om drukopbouw (zuurstofgas) tijdens ontleding te voorkomen. Ook moet een noodontluchting worden geïnstalleerd.
- Eventuele H₂O₂ morsingen moeten opgevangen en afgevoerd kunnen worden. Het volume van de opvang moet 110% van het opgeslagen volume H₂O₂ zijn, zodat in noodgevallen een volledige opslagtank geleegd kan worden.
- Er dient een verdunwaterinstallatie aanwezig te zijn om de geloosde H₂O₂ te verdunnen voordat het naar de riolering wordt afgevoerd
- De opslagtank dient voorzien te zijn van een overstort, om overvulling van de opslagtank te voorkomen
- Per opslagtank dienen temperatuurmeters geïnstalleerd te worden, zodat een gevaarlijke situatie vroegtijdig kan worden gealarmeerd.
- Plaatsing van de opslagtanks is bij voorkeur in de open lucht. Bij plaatsing in een gebouw moet rekening gehouden worden met goede ventilatie
- De opslag moet 7,5 m verwijderd zijn van brandbare materialen
- Er wordt een veiligheidsafstand ten opzichte van andere gebouwen aangehouden van 3,5 m om de schade te beperken bij het barsten van een opslagtank door overdruk.
- Ter plaatse van de H₂O₂ opslag dienen een veiligheidsdouche en een oogdouche aangebracht te worden.

H₂O₂ opslag

Voor de H₂O₂ opslagtanks zijn twee configuraties onderzocht (zie figuren 1 en 2). Het benodigde opslagvolume bedraagt 10 m³, waarbij 22 dagen bij maximaal debiet gedoseerd kan worden. Verder wordt een ijzeren voorraad van 4 dagen aangehouden om bij een verkeerde levering nog voldoende buffer aanwezig te hebben voordat een nieuwe levering H₂O₂ binnenkomt. Daarnaast wordt ook 10% extra volume aangehouden voor de H₂O₂ opslag, welke dient als veiligheid tegen overvullen, en als opvang voor vrijkomend zuurstof bij H₂O₂ decompositie.



Figuur 1: Enkele tank met dagtank



Figuur 2: Twee opslagtanks

Enkele tank met dagtank

Het volume van de hoofdtank is, inclusief de ijzeren voorraad, $10+2 = 12 \text{ m}^3$. Met een vrij volume van 10 % komt het totale volume op 13 m^3 .

Bij een enkele tank is het noodzakelijk om een dagtank te plaatsen. Deze tank is noodzakelijk omdat:

- Het mogelijk is om de hoofdtank te vullen zonder dat dit effect heeft op de dosering
- De dagtank een barrière vormt tussen het proceswater en de opgeslagen H₂O₂. Bij eventuele terugstroom van proceswater zal de H₂O₂ voorraad in de dagtank verontreinigd worden, maar blijft de opgeslagen H₂O₂ in de hoofdtank onaangetast

De H₂O₂ kan per 10 m^3 geleverd worden. Bij een gemiddeld debiet ($308 \text{ m}^3/\text{h}$) betekent dit dat elke 27 dagen een levering plaats moet vinden.

Twee opslagtanks

Bij twee opslagtanks wordt uitgegaan van een opslagvolume van 5 m^3 per tank. Inclusief 10% vrij volume is dit ongeveer 6 m^3 per tank. Het doseerprincipe werkt als volgt:

- Tank 1 en 2 zijn gevuld. Uit tank 1 wordt H₂O₂ gedoseerd aan het proceswater
- Tank 1 is leeg, uit tank 2 wordt H₂O₂ gedoseerd aan het proceswater
- Tank 1 wordt bijgevoerd

Omdat met een gevulde tank onder maximumcondities 11 dagen gedoseerd kan worden, wordt tevens voldaan aan de eis van 4 dagen ijzeren voorraad.

H₂O₂ wordt per 5 m^3 aangeleverd. Bij een gemiddeld debiet betekent dit dat elke 13 dagen een levering moet plaatsvinden.

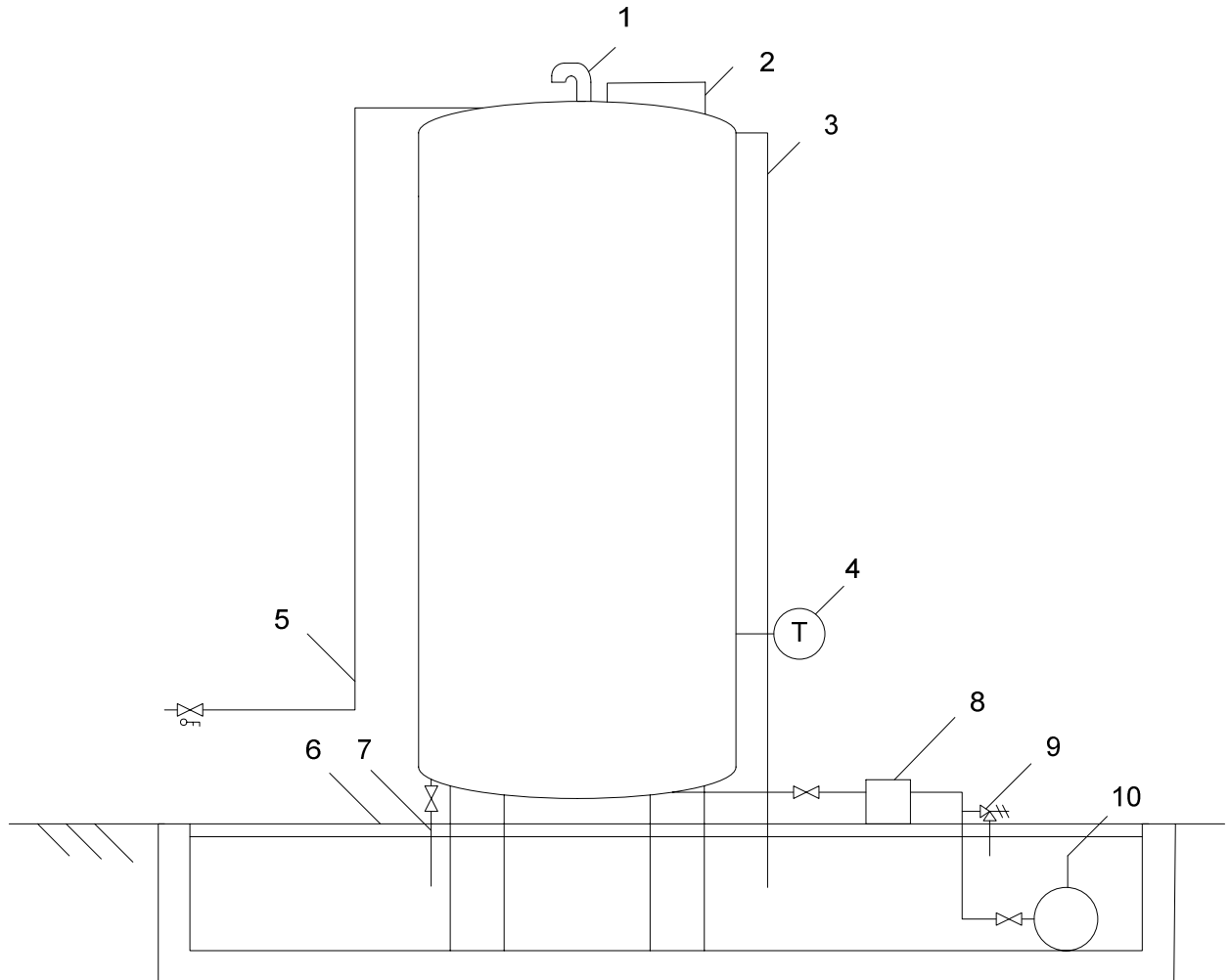
Keuze configuratie

Bij twee opslagtanks is sprake van betere redundantie. Bij het systeem met een enkele tank en een dagtank, zal verontreiniging van het H₂O₂ in de dagtank weliswaar geen consequenties hebben voor de opgeslagen hoeveelheid in de hoofdtank, maar dosering zal pas weer plaats kunnen vinden als de dagtank gereinigd en gevuld is. Bij twee opslagtanks kan bij verontreiniging van het H₂O₂ in de doseertank overgeschakeld worden op de tweede tank, zodat de dosering niet onderbroken wordt. Wel kan een groter volume H₂O₂ verontreinigd worden.

De bijvulprocedure is eenvoudiger bij twee tanks. Zodra een tank leeg is kan een nieuwe H_2O_2 worden besteld. In het geval van een enkele tank zal rekening gehouden moeten worden met het huidige volume H_2O_2 in de tank en het huidige doseerdebiet.

Wat betreft levering is een enkele tank gunstiger. Hierbij vindt eens in de 27 dagen een levering plaats t.o.v. eens in de 13 dagen bij twee tanks. Verder is het economischer om grotere hoeveelheden H_2O_2 ineens te bestellen, omdat leveringen dan in een zo volledig mogelijk gevulde vrachtwagen kunnen plaatsvinden. Leveringen van zowel 10 m^3 als 5 m^3 zijn zo klein dat hiervoor kleine vrachtwagens (“dedicated transport”) ingezet moeten worden. Redundantie is belangrijk voor de H_2O_2 opslag, zeker als het UV/ H_2O_2 proces in hoofdstroombehandeling ook gebruikt gaat worden als universele barrière. Gekozen wordt voor het alternatief met twee opslagtanks, waarbij hogere kosten voor transport worden geaccepteerd.

Bijlage II-6.2: Principeschets H₂O₂ opslag



- 1: Ventilatievoorziening + filter
- 2: Noodontluchting
- 3: Overstort
- 4: Meting temperatuur + alarmering
- 5: Aanvoerleiding H₂O₂ (te vergrendelen)
- 6: Lekrooster
- 7: Noodafvoer H₂O₂
- 8: Doseerpomp
- 9: Veiligheidsklep en ontluchting
- 10: Leiding naar UV reactoren

Bijlage II-7.1 Biologisch actief kool filters

Keuze filtertype

Voor actief koolfiltratie kunnen verschillende technieken worden gebruikt. Hier wordt een keuze gemaakt tussen downflow-, upflow-, en drukfiltratie.

Downflowfiltratie

De drijvende kracht bij filtratie in het algemeen is het verschil in drukhoogte tussen filterinfluent en filtereffluent.

Bij downflowfiltratie kan het filtratie plaatsvinden door druk (vaste benedenwaterstand, variabele bovenwaterstand) of door zuiging (variabele benedenwaterstand, vaste bovenwaterstand). Indien filtratie door zuiging toegepast wordt, kunnen door vervuiling negatieve drukken in het filterbed ontstaan. Dit kan leiden tot versnelde toename van de weerstand van het filterbed.

Indien het filter teruggespoeld wordt, zal stratificatie optreden. Dit kan leiden tot vuilopvang in vooral de bovenste lagen van het filter (de fijne korrelfractie). Dit geeft een snellere weerstandsopbouw dan wanneer het volledige filterbed gebruikt wordt.

Upflowfiltratie

Upflowfiltratie heeft als voordeel dat het filterbed zo volledig mogelijk wordt gebruikt voor vuilopvang, dankzij de stratificatie van het bed tijdens bedrijfsvoering. Fluidisatie van het filterbed moet voorkomen worden, om verslechtering van de effluentkwaliteit te voorkomen. Fluidisatie treedt op wanneer het drukverlies de waarde $H_{\max}$ bereikt, zoals berekend in onderstaande formule:

$$H_{\max} = (1 - p) \cdot L \cdot \frac{(\rho_f - \rho_w)}{\rho_w}$$

Voor F400 actief kool geldt $\rho_f = 1450 \text{ kg/m}^3$ en $p = 0,4$. Hieruit volgt $H_{\max} = 0,27 \cdot L$.

De schoonbedweerstand wordt berekend met de formule van Carman Kozeny:

$$H_0 = 180 \cdot \frac{\nu}{g} \cdot \frac{(1 - p_0)^2}{p_0^3} \cdot \frac{\nu}{d_\lambda^2} \cdot L$$

Bij $\nu = 1,376 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ en $d = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ geldt dat $H_0 = 141,4 \cdot \nu \cdot L$. De maximaal toe te passen snelheid is dan $(0,27/141,4) \cdot 3600 = 6,8 \text{ m/h}$.

Dit is de maximaal toepasbare snelheid in optimale condities. Indien het bed vervuild neemt deze snelheid verder af. Verder kan eerder vervuiling van de spoelkoppen optreden, waardoor de weerstand verder toe kan nemen. Ook zal bij de omzetting van H_2O_2 op het actief kool zuurstofvorming plaatsvinden. Bij upflowfiltratie kunnen de zuurstofbellen de bedopbouw verstoren.

Drukfiltratie

Bij drukfiltratie wordt filtratie in een gesloten systeem onder hoge druk uitgevoerd. Dit heeft als voordeel dat onderdruk niet op zal treden, en dat hoge filtratiesnelheden toegepast kunnen worden omdat filterbedweerstand geen belemmering vormt. Het proces kan op praktisch elke hoogte in de zuivering worden toegepast en er is geen extra pompfase nodig voor opvolgende zuiveringsstappen.

Nadelen zijn dat inspectie van het filterbed lastig is, en dat het systeem gevoelig is voor drukveranderingen (tijdens stroomstoring of terugspoelen).

Keuze

Downflowfiltratie heeft de voorkeur boven de alternatieven. Het is minder gevoelig voor drukveranderingen als drukfiltratie, en periodieke inspectie van het filterbed is eenvoudiger. Omdat de actief koolfilters maatgevend zijn voor de opvoerhoogte van de nieuw aan te leggen pompfase, is het niet noodzakelijk om drukfilters aan te leggen. De toepassing van

upflowfilters wordt beperkt door de lage toepasbare filtersnelheid, welke wordt veroorzaakt door de relatief lage dichtheid van kool en de kleine korrelfractie. Bovendien kan het vrijgekomen zuurstof van de H_2O_2 omzetting de bedopbouw verstoren.

Globale dimensionering filters

Bepaling filtratiesnelheid

Er wordt een minimale EBCT van 25 minuten aangehouden. Om de benodigde EBCT te handhaven bij het ontwerpdebiet van $380 \text{ m}^3/\text{h}$, is een koolvolume van $(25/60) \cdot 380 = 158 \text{ m}^3$ nodig. Het benodigde oppervlak en beddiepte hangen af van de toegepaste filtratiesnelheid. (zie tabel 1). De weerstand is bepaald uit figuur 1. Bij $v=2,5 \text{ m/h}$ is de drukval geschat op 15 mbar/m.

Tabel 1: Filterconfiguratie bij diverse filtratiesnelheden

Snelheid (m/h)	2,5	5	10	15	20
Oppervlak (m^2)	152	76	38	25	19
Bedhoogte (m)	1,04	2,1	4,2	6,3	8,4
Weerstand (m)	0,15	0,36	1,2	2,7	4,8
Opvoerhoogte pomp (m)	1,19	2,46	5,4	9,0	13,2

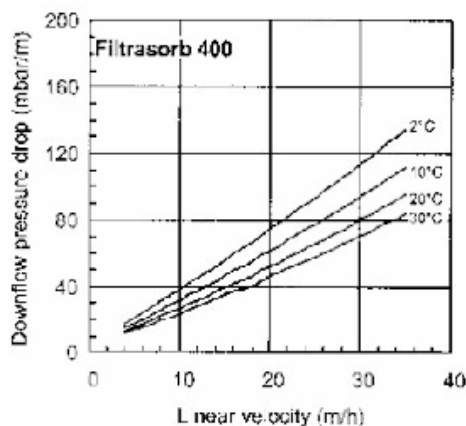
De filtratiesnelheid heeft relatief weinig invloed op AOC omzetting (Chaudhary e.a. 2003). Verder wordt aangenomen dat over de gehele bedhoogte de afbraak van AOC en H_2O_2 gelijk is, zodat het gebruikte bedoppervlak zuiveringstechnisch geen rol speelt.

De hoogte van de koolfilters wordt geschat op de bedhoogte plus 2 m extra constructiehoogte voor de filterkelder en als constructiehoogte om variabele bovenwaterstanden te kunnen handhaven. Dit geeft globaal de kosten zoals weergegeven in tabel 2. De constructiekosten van het filter zijn geschat op € 500/ m^3 . De exploitatiekosten zijn de pompkosten, waarbij de netto contante waarde (NCW) berekend is voor 30 jaar (zie bijlage II-7.3).

Tabel 2: Globale kosten koolfilters

Oppervlak (m^2)	152	76	38	25	19
Constructiehoogte (m)	3,04	4,1	6,2	8,3	10,4
Investeringskosten (€)	231.040	155.800	117.800	103.750	98.800
Exploitatiekosten (€)	23.159	47.891	105.140	170.958	257.024
Totale kosten (€)	254.199	203.691	222.940	274.708	355.824

Uit deze globale kostenberekening is op te maken dat een filtratiesnelheid van 5 m/h economisch het meest aantrekkelijk is.



Figuur 1: Drukverliescurven

Bepaling aantal filters

Gekozen is voor een filtratiesnelheid van 5 m/h. De benodigde bedhoogte voor een EBCT van 25 minuten is bij deze snelheid is 2,1 m en het totale filteroppervlak is 76 m² (zie tabel 1)

Tabel 3 geeft voor verschillende filteraantallen de afname van de EBCT bij uitschakeling van een filter (voor bv. terugspoelen) en het benodigde oppervlak per filter voor behandeling van 380 m³/h.

Tabel 3: Invloed filteraantal op EBCT en filteroppervlak

Aantal filters	1	2	3	4	5
Oppervlak/filter 380 m ³ /h (m ²)	76	38	25,3	19	15,2
EBCT uitval 1 filter (min)	0	12,6	16,8	18,9	20,2

Er wordt gekozen om 3 filters van 25,3 m² aan te leggen. Bij de aanleg van 3 filters is het mogelijk om bij het buiten bedrijf zijn van een filter voor bijvoorbeeld intensief onderhoud, nog steeds filterspoelingen uit te kunnen voeren. Ook is het aantal regelkleppen meer beperkt dan bij hogere filteraantallen. De EBCT neemt tijdens het spoelen af, maar de invloed hiervan op AOC gehalten in het reinwater is klein en verschilt weinig tussen de alternatieven (zie kader). In het kader is zeer globaal geschat wat het effect van verkorting van de EBCT is. Dit effect zal voor het definitief ontwerp nader onderzocht moeten worden.

Om de af te leggen afstand van het spoelwater te beperken wordt gekozen voor een maximale breedte van 3 m. De lengte van de filters is dan 8,4 m.

Kader: Invloed verkorting EBCT op stijging AOC.

Voorbeeldberekening 3 filters

Debiet=380 m³/h

De AOC vorming tijdens het UV/H₂O₂ proces wordt geschat op 150 µg ac-C/l¹⁾.

Voor biologische stabiliteit moet deze waarde teruggebracht worden tot 15 µg ac-C/l.

Bij de aanname dat deze omzetting precies gehaald wordt bij 25 minuten contacttijd, en bij een lineair verband tussen EBCT en AOC verwijdering, is de AOC omzetting (135/25=)5,4 µg ac-C/l per minuut EBCT. Bij uitschakeling van 1 filter is daalt de EBCT naar (106,26*60/380)=17 min. De AOC concentratie in het effluent is dan (150-17*5,4=)58 µg ac-C/l.

Een filter wordt eens in de 18 dagen gespoeld, en de spoeltijd is 21 minuten (zie bijlage II-7.2). Er wordt dan ((21/60)*380=)133 m³ water geproduceerd met een AOC concentratie van 58 µg ac-C/l.

Bij 3 filters wordt eens in de (18/3=)6 dagen een filter gespoeld. Hierbij wordt (6*24*380=)54720 m³ water geproduceerd met een AOC van 15 µg ac-C/l. De hoeveelheid water met een te hoog AOC gehalte is dan ((133/54720)*100=)0,2% van het totale volume water.

Debiet=308 m³/h (gemiddeld debiet)

De EBCT neemt af tot (106,26*60/308=)21 min. De AOC concentratie in het effluent is dan (150-21*5,4=) 37 µg ac-C/l. Het percentage van het totale volume water blijft ongewijzigd.

Debiet=240 m³/h (minimaal debiet)

De EBCT is (106,26*60/240=)27 min. De AOC omzetting is in dit geval voldoende

Voorbeeldberekening 5 filters

Debiet 380 m³/h

Bij 1 filter in spoeling is de EBCT (127,68*60/380=)20 min. De AOC concentratie in het effluent is dan (150-20*5,4=)42 µg ac-C/l. Bij 5 filters wordt eens in de (18/5=)3,6 dagen een spoeling uitgevoerd. Hierbij wordt 3,6*24*380=32832 m³ water geproduceerd met een AOC concentratie van 15 µg ac-C/l. De hoeveelheid water met een te hoog AOC gehalte is dan ((133/32832)*100=)0,4% van het totale volume water.

1) Welling e.a. "Deelrapport biologische stabiliteit en de verstoppingspotentie" als onderdeel van "Onderzoek toepasbaarheid geavanceerde-oxidatie (d.m.v. H₂O₂ + O₃) en AKF, naar verwijdering bestrijdingsmiddelen ten behoeve van productie bedrijf "Heemskerk" ". Rapport Kiwa en PWN, 1997

Filterregeling

Bovenwaterstand

Voor de filterregeling wordt gekozen om een vrije bovenwaterstand voor de filters toe te passen. De voordelen hiervan zijn

- Negatieve drukken kunnen niet voorkomen in het filterbed
- Er is geen regelapparatuur nodig
- Het is visueel handig. (Eventueel versnelde) drukopbouw kan visueel worden waargenomen.

Het nadeel is een hogere filterconstructie, wat extra kosten met zich meebrengt.

De schoonbedweerstanden die het water ondervindt bij minimum en maximum debiet zijn bepaald met figuur 1.

Tabel 4: Maximale en minimale schoonbedweerstand snelfilter

	Maximale weerstand 380 m ³ /h	Minimale weerstand 240 m ³ /h
Snelheid (m/h)	5	3,1
Weerstand (mWk)	0,34	0,32

Benedenwaterstand

Om droogval van een filter te voorkomen, wordt de drukhoogte van het filtereffluent vastgesteld op het peil van bovenkant bed. Dit kan gerealiseerd worden door een overstort aan de effluentzijde aan te brengen ter hoogte van dit peil.

De minimaal benodigde breedte is te berekenen met onderstaande formule:

$$d^3 = Q^2 / g * B^2$$

Waarbij

d=hoogte waterniveau boven overstortrand (m)

Q=debiet (m³/s)

g = zwaartekrachtversnelling (9,81 m/s²)

B =breedte (m)

Om het beschikbare verval in het filter zoveel mogelijk te benutten, dient de opstuwing van het water (in de formule: d) bij de overstort klein te zijn. Als deze op 0,1 wordt gesteld bij maximaal debiet (380 m³/h), dan is de benodigde breedte van de overstort 1,07 m. Voor de 3 filters wordt een gemeenschappelijke droogvalbeveiliging aangelegd.

Hydraulisch gelijkmatige verdeling influent

Het debiet wordt gelijkmatig over de filters verdeeld d.m.v. een verdeelgoot, van waaruit het water met een overstort naar de filters stroomt (zie figuur 2).

Om een hydraulisch gelijkmatige verdeling te verkrijgen mag het wrijvingsverlies in de verdeelgoot tussen twee filters niet hoger zijn dan 10 mm². Het wrijvingsverlies in open waterlopen kan bepaald worden met de formule van Manning:

$$Q = 1/n * A * R^{2/3} * i^{1/2}$$

Waarbij

n= ruwheidsfactor (s/m^{1/3})

A= nat oppervlak (m²)

R=hydraulische straal (m)

i=verhang

R=A/P met P=natte omtrek (m)

De afstand tussen twee filters is 3 meter. Het verhang is dan $(0,01/3=) 0,0033$ Voor beton kan n op 0,011 gesteld worden. Het debiet is $380 \text{ m}^3/\text{h}$ ($0,106 \text{ m}^3/\text{s}$).

Hieruit volgt dat $A \cdot R^{2/3} = 0,020$. A en R zijn beide uit te drukken in de breedte en de hoogte van de goot, en een aantal combinaties is mogelijk (zie tabel 5).

Hierbij wordt gekozen voor een hoogte van 0,5 m en een breedte van 0,97 m. Bij deze combinatie is het materiaalverbruik het kleinst, wanneer uitgegaan wordt van een wanddikte van 0,1 m. Ook is het natte oppervlak van de doorsnede het kleinst, zodat de statische belasting van het proceswater in de verdeelgoot bij deze combinatie het kleinst is.

Tabel 5: Toe te passen hoogten en breedten verdeelgoot voor $A \cdot R^{2/3} = 0,020$

Hoogte (m)	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
Breedte (m)	1,29	0,97	0,84	0,76	0,71	0,68	0,66
Nat oppervlak doorsnede (m^2)	0,516	0,485	0,504	0,532	0,568	0,612	0,66
Materiaaloppervlak doorsnede (m^2)	0,209	0,197	0,204	0,216	0,231	0,248	0,266

Omdat de filters voorzien worden van proceswater, neemt het debiet in de aanvoergoot over de lengte af. Om hiervoor te corrigeren worden de breedte en de hoogte van de goot aangepast. Hierbij worden de stroomsnelheid en de b/h verhouding constant genomen.

Tabel 6: Hoogte en breedte verdeelgoot

	L = 0-3 m Q = $380 \text{ m}^3/\text{h}$	L = 3-6 m Q = $253 \text{ m}^3/\text{h}$	L = 6-10 m Q = $127 \text{ m}^3/\text{h}$
Hoogte	0,5	0,41	0,29
Breedte	0,97	0,79	0,56

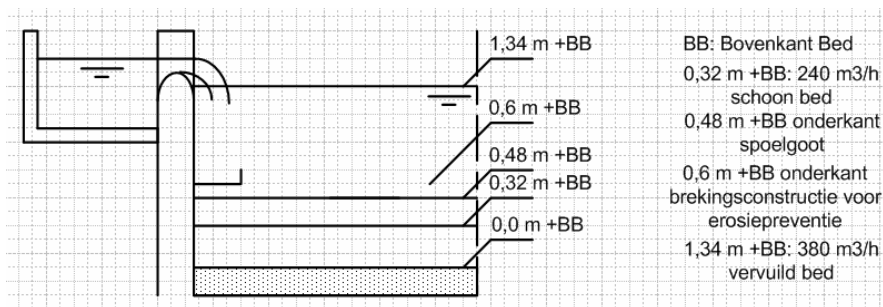
Constructiepeilen

De minimale en maximale weerstanden die berekend zijn onder “bovenwaterstand” gaan in principe alleen uit van schoonbedweerstand. Het filter zal echter vervuilen, waardoor de weerstand toeneemt. De bijdrage van de vervuiling aan de weerstandsopbouw is onbekend, maar wordt geschat op maximaal 1 mWk. Dit brengt de maximale bovenwaterstand op 1,34 m boven filterbed. De overstortrand van de inlaatconstructie dient zich net boven dit niveau te bevinden, om volkomen afvoer te garanderen. Voor deze minimale vrijboordhoogte wordt 0,05 m genomen (conform spoelgoten, zie bijlage II-7.2)

De minimale waterstand is 0,32 m boven filterbed. De maximale valhoogte van het inkomende water is dan $(1,39 - 0,32 =) 1,07 \text{ m}$. Indien als vuistregel wordt aangenomen dat de waterdiepte minimaal $2/3$ van de valhoogte is³⁾ om bederosie te voorkomen, dan is een waterstand van tenminste 0,71 m boven het filterbed nodig. De minimale benedenwaterstand zal moeten worden verhoogd, of er is een constructie nodig om de energie van het vallende water te dissiperen.

De filterregeling in het huidige ontwerp gaat uit van een vaste benedenwaterstand, welke met een overstort wordt gerealiseerd. Bij het verhogen van de minimale benedenwaterstand in het filter zal dan de overstorthoogte verhoogd moeten worden. Dit heeft tot gevolg dat er minder verval beschikbaar is voor drukopbouw door filterbedvervuiling. Om deze reden wordt gekozen voor een constructie die de energie van het vallende water dissipeert. Deze constructie wordt aangebracht ter hoogte van de spoelgoten, om bij het terugspoelen de bedexpansie lokaal niet te beïnvloeden. Figuur 2 geeft een visueel overzicht van de verschillende waterstanden en constructiepeilen.

3) ontleend aan vuistregel ontwerp cascadebeluchting. Van Dijk e.a. “Drinkwater 1 technologie” dictaat TU Delft 2001



Figuur 2: Minimum/maximum waterpeilen en constructiepeilen spoelgoot en brekingsconstructie

De spoelwaterleidingen liggen onder maaiveld. Om ervoor te zorgen dat deze leidingen zonder bochtstukken aangesloten kunnen worden op het filter, wordt ervoor gekozen de bodem van de filtraatkelder op 1 m beneden maaiveld aan te brengen. Ook levert dit een besparing op voor de constructiehoogte van de ondersteuningsconstructie voor de cascaden. Indien wordt aangenomen dat de aanlegkosten voor het filter beneden maaiveld 1,5 keer de aanlegkosten boven maaiveld zijn, dan kunnen deze kosten geschat worden op $1,5 * € 500/\text{m}^3 = € 750/\text{m}^3$. In totaal zijn de extra aanlegkosten dan $(750-500) * 25,3 * 1 * 3 = € 18.975$. De jaarlijkse pompkosten worden geschat met de ontwerpformule:

$$4 * \Delta H * P_{\text{kwh}} * Q_{\text{jaar}} * 10^{-3} \quad 4)$$

met

ΔH = opvoerhoogte (mWk)

P_{kwh} = energieprijns per kWh (€)

Q_{jaar} = debiet op jaarbasis (m^3/jaar)

Bij $P_{\text{kwh}} = € 0,11$ en $Q_{\text{jaar}} = 2,7 * 10^6$ zijn de jaarlijkse pompkosten voor een ophoogte van 1 m € 1.188. De Netto contante waarde over 30 jaar is € 19.471 (zie bijlage II-7.3).

Met deze berekening lijkt het goedkoper om het filter nog lager aan te leggen. Deze berekeningen zijn echter zeer globaal, en ook is het mogelijk dat er geen lineair verband bestaat tussen ondergrondse aanlegkosten en aanlegdiepte. Voor het definitief ontwerp zal een meer gedetailleerde kostenbepaling opgesteld moeten worden.

Verder is voor de filterbodem een dikte van 0,25 m en voor de fundering een dikte van 0,5 m aangenomen. De hoogte van de filterkelder wordt op 0,8 m gesteld i.v.m. toegankelijkheid voor onderhoud. Voor de hoogte van de waterstand boven de overstortrand van de verdeelgoot wordt 0,05 m aangehouden.

Tabel 7: Constructiepeilen

Waterstand verdeelgoot	3,59 m +NAP
Overstortrand verdeelgoot	3,54 m +NAP
Maximale bovenwaterstand 380 m^3/h ; vervuild bed	3,49 m +NAP
Minimale bovenwaterstand 240 m^3/h ; schoon bed	2,47 m +NAP
Bovenkant spoelgoot	2,88 m +NAP
Bovenkant bed	2,15 m +NAP
Onderkant bed	0,05 m +NAP
Onderkant filtraatkelder	1,00 m -NAP
Onderkant fundering	1,50 m -NAP

Bijlage II-7.2: Filterspoeling

Looptijd filters

Voor de berekening van de terugspoelfrequentie wordt aangenomen dat vuilopbouw door zwevend stof de bepalende factor is.

De troebelheid van het koolfilterinfluent is 0,44 FTU. Voor de relatie tussen troebelheid en zwevend stofgehalte bestaat nog geen universele relatie. Voor deze berekening de volgende relatie aangehouden:

$$\text{Log (zwevende stof (mg/l))} = 0,878 \cdot \text{log(troebelheid (FTU))} + 0,3 \quad ^1$$

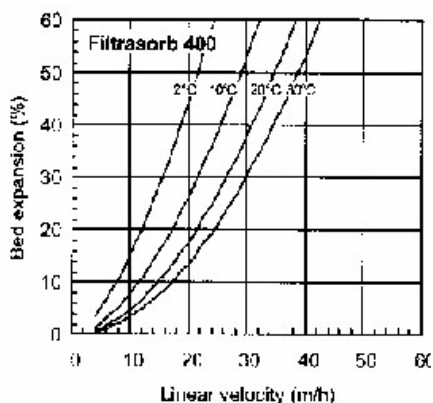
Bij deze relatie is het zwevende stofgehalte in het influent 0,97 mg/l.

Een vuistregel is dat een filter 4 kg zwevende stof kan bevatten per m³ filter ²⁾.

Per filter kan $(16 \cdot 4,2 \cdot 4 \cdot 10^6 =) 2,7 \cdot 10^8$ mg zwevende stof worden opgevangen. Er kan dan $(2,7 \cdot 10^8 / 0,97 =) 2,8 \cdot 10^8$ l gefiltreerd worden, wat bij het maximumdebiet overeenkomt met een looptijd van $(2,8 \cdot 10^8 / (640 \cdot 24) =) 18$ dagen.

Terugspoel debieten

Bij het terugspoelen wordt een bedexpansie van 20% nagestreefd. Volgens figuur 1 is hiervoor bij 12 °C een terugspoelsnelheid van 18 m/h voor nodig. De geëxpandeerde bedhoogte is $2,1 \cdot 1,2 = 2,52$ m. Om het spoelwaterverlies te beperken wordt ervoor gekozen om de afstand tussen spoelgoot en geëxpandeerd bed te minimaliseren. Wanneer als richtlijn wordt aangehouden dat het filter tenminste 2,5 keer doorspoeld moet worden, dan is de benodigde spoeltijd $2,52 \cdot 60 \cdot 2,5 / 18 \approx 21$ minuten. Per spoeling is dan $25,3 \cdot 18 \cdot 21 / 60 = 159$ m³ water nodig.



Figuur 1: Bedexpansiecurven

Het spoelreservoir dat momenteel gebruikt wordt is gedimensioneerd op het spoelwaterverbruik van de eerste filtratiestap en de carry over filters.

De 5 droogfilters van de eerste filtratiestap hebben een oppervlak van 28 m², een spoelsnelheid van 23 m/h voor 6 minuten en een spoelsnelheid van 58 m/h voor 7 minuten. Per filterspoeling wordt dan $28 \cdot (23 \cdot 6 / 60 + 58 \cdot 7 / 60) = 253$ m³ spoelwater verbruikt. De filters hebben een looptijd van 31 uur.

1) Christensen e.a. "Continuous turbidity monitoring and regression analysis to estimate total suspended solids and fecal coliform bacteria loads in real time". URL: <http://ks.water.usgs.gov/Kansas/pubs/reports/vgc.fisc.html>

2) De Jong e.a. "Verkenningen zuiveringstechnieken en krw" rapport Stowa 2005.

URL: http://www.wetterskipfryslan.nl/files/2762/stowa_2005_28_lr.pdf

De 3 carry over filters hebben een oppervlak van 18 m^2 , een spoelsnelheid van 26 m/h en een spoeltijd van 18 minuten. Het spoelwaterverbruik is dan $18 \cdot 26 \cdot 18/60 = 140 \text{ m}^3$. De filters hebben een looptijd van 4 dagen.

In onderstaande tabel zijn de gegevens het terugspoelen van de filters samengevat.

Tabel 1: Overzicht filterspoelingen

	Aantal filters	Spoelwater verbruik (m^3)	Terugspoeltijd (min)	Looptijd (dagen)
Droogfilters	5	253	13	1,3
C-O filters	3	140	18	4
BAK filters	3	159	21	18

Filterbodem

De filterbodem moet tijdens terugspoelen voldoende weerstand bieden om een gelijkmatige verdeling van het spoelwater te bewerkstelligen. Hiervoor wordt de volgende formule gehanteerd:

$$H_{\text{bottom}} = 0,6 \cdot H_{\text{bed}} \cdot p_e / (3 - 2,2 p_e) + \frac{1}{2} \cdot v / dv \cdot dH$$

Waarbij

H_{bottom} = weerstand filterbodem

H_{bed} = weerstand filterbed in gefluidiseerde toestand

p_e = porositeit bij fluidisatie

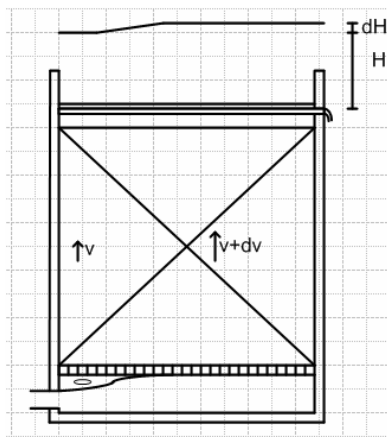
v = spoelsnelheid (m/s)

dv = variatie spoelsnelheid (m/s)

dH = variatie drukhoogte (m) (zie figuur 2)

en

$$H_{\text{bed}} = (1 - p) \cdot L \cdot (\rho_f - \rho_w / \rho_w)$$



Figuur 2: Drukverdeling bij terugspoelen

Met een oorspronkelijke porositeit van het kool van 40%, oorspronkelijke bedhoogte van 2,1 m en dichtheid van 1425 kg/m^3 , is $H_{\text{bed}} = 0,54 \text{ m}$.

Indien verder worden gesteld dat $p_e = 48\%$, $dv = 3\%$ ($0,03 \cdot v$) en $dH = 0,05 \text{ m}^3$, dan is

$H_{\text{bottom}} = 0,91 \text{ m}$.

Spoelgoten

Bij het ontwerp van de spoelgoten worden minimale afstanden tussen spoelgoot en geëxpandeerd bed gehanteerd. Deze zijn:

- 0,05 m onderkant spoelgoot-bovenkant geëxpandeerd bed
- 0,25 m bovenkant spoelgoot-bovenkant geëxpandeerd bed
- 0,05 m vrijboord in spoelgoot

Voor een horizontale, rechthoekige spoelgoot met vrije afstroom geldt voor het verhang (zie figuur 4):

$$h_1 = \sqrt{3} \cdot h_2$$

$$h_2 = \sqrt[3]{\frac{Q^2}{g \cdot b^2}}$$

Waarbij

Q=spoeldebiet (m³/s)

b= breedte spoelgoot

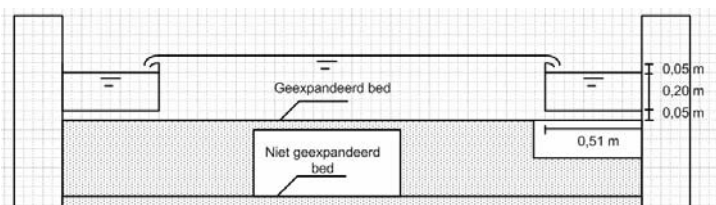
Gekozen wordt om twee spoelgoten te plaatsen per filter. Deze spoelgoten worden geplaatst langs de filterwanden, en zijn eenvoudiger te ondersteunen dan een centrale spoelgoot. Ook is het filter toegankelijker voor onderhoud, en wordt het stroomprofiel tijdens het in bedrijf zijn van het filter minder verstoord.

Het spoeldebiet per goot is (18*25,3/2=) 228 m³/h (0,06 m³/s). De verschillende hoogte/breedte combinaties die toegepast kunnen worden voor de spoelgoot zijn weergegeven in tabel 2. De minimaal toe te passen hoogte is (0,25-0,05=)0,20 m. h₁ is hierbij 0,15 m.

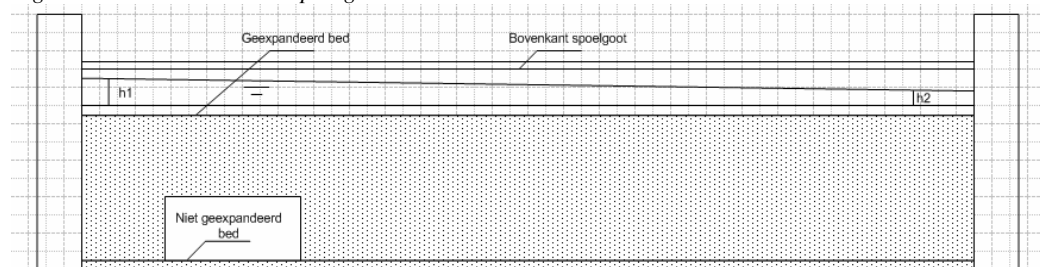
Tabel 2: Combinaties lengte/breedte spoelgoot

Hoogte	0,2	0,25	0,3	0,35
Breedte	0,79	0,51	0,37	0,28

Er wordt gestreefd naar een zo laag mogelijke hoogte, om het spoelwatergebruik te beperken. Om het filterbed voor inspectie en onderhoud toegankelijk te houden, wordt gekozen voor een breedte van 0,51 m, wat bij twee spoelgoten overeenkomt met 1,02 m (≈1/3 totale breedte filterbed).



Figuur 3: Dwarsdoorsnede spoelgoot

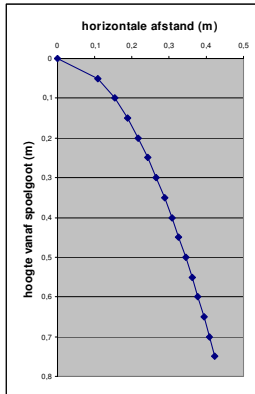


Figuur 4: Verhang in spoelgoot

Afvoer spoelwater

Het spoelwater dat afkomstig is uit de twee spoelgoten dient eerst opgevangen te worden voordat het via een spoelwaterleiding afgevoerd kan worden.

Bij de gekozen breedte van de filterspoelgoot is $h_2=0,115$ m. De horizontale snelheid van het water is dan $v=Q/A=228/(0,115*0,51)=3887$ m/h = 1,08 m/s. De baan die het vallende water bij het verlaten van de spoelgoot volgt is weergegeven in figuur 5.



Figuur 5: Afgelegde baan water uit spoelgoot

Om de horizontale snelheid bij het contactoppervlak van het vallende water met het water dat wordt afgevoerd te beperken, mag hoek a niet te klein zijn (zie figuur 6). Gekozen wordt voor een minimale valhoogte van 0,2 meter, waarbij hoek $a=63^\circ$.

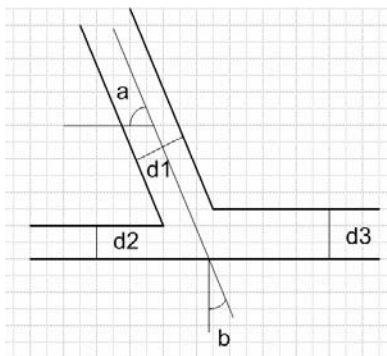
Bij behoud van energie geldt dat de snelheid in de doorsneden 1, 2 en 3 gelijk zijn, en geldt

$$d_1=d_2+d_3. \text{ Hierbij } d_2 = \frac{1}{2}d_1(1 - \sin b) \text{ en } d_3 = \frac{1}{2}d_1(1 + \sin b)^4.$$

Hoek b is $(180-90-63)=27^\circ$, waaruit volgt dat met $d_1=0,115$ m, $d_2=0,03$ m en $d_3=0,08$ m. 27% van het inkomende water gaat door doorsnede 2 en 73% gaat door doorsnede 3.

Door d_2 gaat nu een debiet van $0,27*228 = 61,6$ m³/h. De beschikbare breedte hiervoor is 0,22 m (zie figuur 7). Bij een afvoersnelheid van 1 m/s is het doorstroomde oppervlak $A=Q/v=61,6/3600=0,017$ m³. De hoogte van de waterspiegel bij doorsnede 2 is dan $(0,017/0,22)=0,07$ m.

Om een gelijkmatige afvoer te krijgen wordt gestreefd naar een gelijk waterpeil over de breedte van de afvoergoot. Een debiet van $0,73*228=166$ m³/h heeft bij 1 m/s een doorstroomd oppervlak van $(166/3600)=0,046$ m³. Bij een hoogte van 0,07 m is de benodigde breedte $(0,046/0,07)=0,66$ m.



Figuur 6: Straal tegen vlakke wand



Figuur 7: Afmetingen spoelgoot

4) Battjes, J.A., "Vloeistofmechanica". Collegedictaat TU Delft 2002

Bijlage II-7.3: NCW pompkosten

Voor de Netto Contante Waarde in jaar n geldt:

$$NCW_n = I * \frac{(1+i)^n}{(1+r)^n}$$

waarbij

i=inflatie (3%)

r=rente (8%)

De exploitatiekosten voor de pompen wordt verondersteld elk jaar gelijk te zijn, en wordt bepaald met

$$I = 4 * \Delta H * P_{kwh} * Q_{jr} * 10^{-3}$$

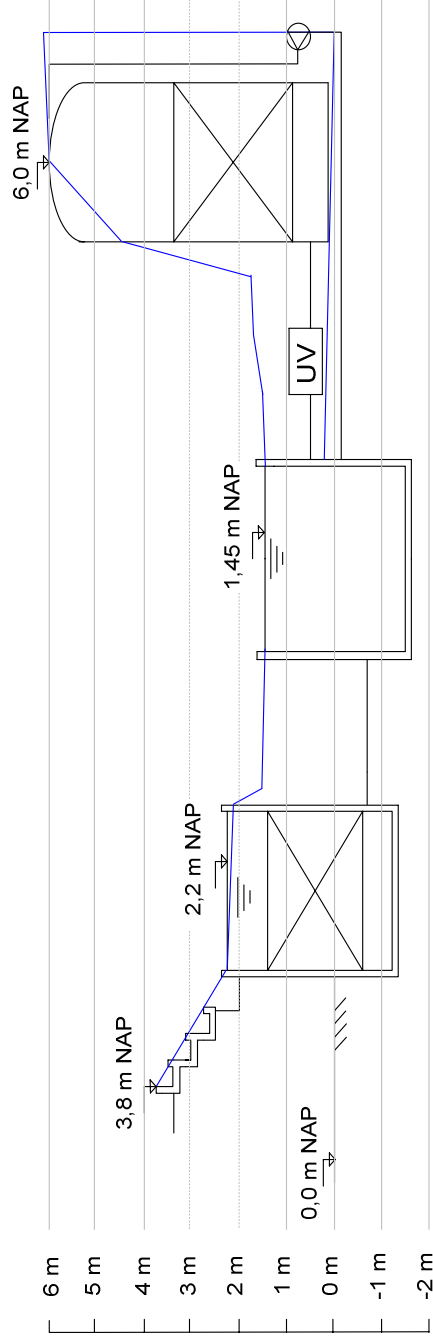
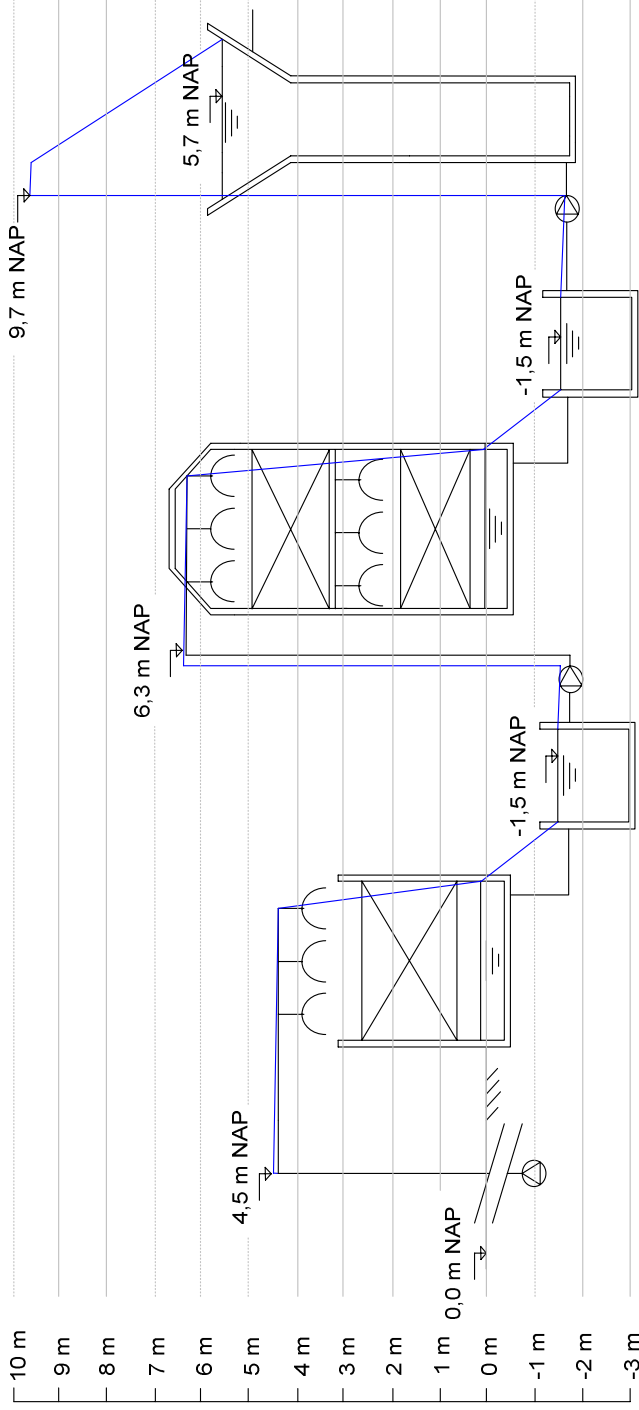
waarbij

ΔH =opvoerhoogte (m) (waarden tabel 1, bijlage II-7.1)

P_{kwh} = energieprijis (€ 0,11/kWh)

Q_{jr} = jaardebiet ($2,7 * 10^6 \text{ m}^3$)

Jaar (n)	Filtratiesnelheid					Opvoerhoogte 1 m
	2,5 m/h	5 m/h	10 m/h	15 m/h	20 m/h	
0	€ 1.413	€ 2.922	€ 6.415	€ 10.692	€ 15.682	€ 1.188
1	€ 1.348	€ 2.787	€ 6.118	€ 10.197	€ 14.956	€ 1.133
2	€ 1.285	€ 2.658	€ 5.835	€ 9.725	€ 14.264	€ 1.081
3	€ 1.226	€ 2.535	€ 5.565	€ 9.275	€ 13.603	€ 1.031
4	€ 1.169	€ 2.417	€ 5.307	€ 8.845	€ 12.973	€ 983
5	€ 1.115	€ 2.305	€ 5.061	€ 8.436	€ 12.373	€ 937
6	€ 1.063	€ 2.199	€ 4.827	€ 8.045	€ 11.800	€ 894
7	€ 1.014	€ 2.097	€ 4.604	€ 7.673	€ 11.254	€ 853
8	€ 967	€ 2.000	€ 4.390	€ 7.318	€ 10.733	€ 813
9	€ 922	€ 1.907	€ 4.187	€ 6.979	€ 10.236	€ 775
10	€ 880	€ 1.819	€ 3.993	€ 6.656	€ 9.762	€ 740
11	€ 839	€ 1.735	€ 3.808	€ 6.348	€ 9.310	€ 705
12	€ 800	€ 1.654	€ 3.632	€ 6.054	€ 8.879	€ 673
13	€ 763	€ 1.578	€ 3.464	€ 5.773	€ 8.468	€ 641
14	€ 728	€ 1.505	€ 3.304	€ 5.506	€ 8.076	€ 612
15	€ 694	€ 1.435	€ 3.151	€ 5.251	€ 7.702	€ 583
16	€ 662	€ 1.369	€ 3.005	€ 5.008	€ 7.345	€ 556
17	€ 631	€ 1.305	€ 2.866	€ 4.776	€ 7.005	€ 531
18	€ 602	€ 1.245	€ 2.733	€ 4.555	€ 6.681	€ 506
19	€ 574	€ 1.187	€ 2.606	€ 4.344	€ 6.372	€ 483
20	€ 548	€ 1.132	€ 2.486	€ 4.143	€ 6.077	€ 460
21	€ 522	€ 1.080	€ 2.371	€ 3.951	€ 5.795	€ 439
22	€ 498	€ 1.030	€ 2.261	€ 3.768	€ 5.527	€ 419
23	€ 475	€ 982	€ 2.156	€ 3.594	€ 5.271	€ 399
24	€ 453	€ 937	€ 2.056	€ 3.428	€ 5.027	€ 381
25	€ 432	€ 893	€ 1.961	€ 3.269	€ 4.794	€ 363
26	€ 412	€ 852	€ 1.870	€ 3.118	€ 4.572	€ 346
27	€ 393	€ 813	€ 1.784	€ 2.973	€ 4.361	€ 330
28	€ 375	€ 775	€ 1.701	€ 2.836	€ 4.159	€ 315
29	€ 357	€ 739	€ 1.623	€ 2.704	€ 3.966	€ 300
Σ	€ 23.159	€ 47.891	€ 105.140	€ 175.239	€ 257.024	€ 19.471



Benaming:		
Hydraulische lijn zs. De Hooge Boom; huidige situatie		
Formaat:	Schaal:	nvt
A 3		
Bijlage:		II-9.1

Bijlage II-9.2 Berekening drukverlies in huidige zuiveringsstappen

Drukverlies droogfilter, torenbeluchter en cascade

Bij het droogfilter, de torenbeluchter en de cascade doorstroomt het water de zuiveringsstap onder vrij verval. Het drukverlies is gelijk aan dit verval en bedraagt voor deze zuiveringsstappen:

Droogfilter: 4,2 m

Torenbeluchter: 6,2 m

Cascade: 1,3 m

Drukverlies pelletreactor

De weerstand bij upflow wordt berekend met de volgende formule:

$$H_{\max} = (1-p) \cdot L \cdot \frac{(\rho_f - \rho_w)}{\rho_w} \quad [1]$$

Waarbij

$H_{\max}$ =maximaal drukverlies (m)

L=bedhoogte (M)

p=porositeit

ρ_f =dichtheid filtermateriaal (kg/m^3)

ρ_w =dichtheid water (1000 kg/m^3)

CaCO_3 heeft een dichtheid van 2750 kg/m^3 . Wanneer het bed in rust is, is aangenomen dat de porositeit 40% is. Hieruit volgt dat $H_{\max} = ((2750-1000)/1000) \cdot (1-0,4) \cdot L = 1,05 \cdot L$

Het maximaal debiet waar de installatie op is ontworpen is $180 \text{ m}^3/\text{h}$. Met een oppervlakte van $1,54 \text{ m}^2$ komt dit overeen met een snelheid van $180/1,54 \text{ m}^2 = 116,9 \text{ m/h}$ ($=0,032 \text{ m/s}$).

De expansie kan vervolgens berekend worden met onderstaande formule:

$$v^{1,2} = \frac{g}{130 \cdot v^{0,8}} \cdot \left(\frac{\rho_f - \rho_w}{\rho_w} \right) \cdot \frac{p_e^3}{(1-p_e)^{0,8}} \cdot d^{1,8} \quad [2]$$

Waarbij

P_e = porositeit geëxpandeerd bed.

Bij een kinematische viscositeit van $1,376 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ en een korreldiameter van 1 mm volgt uit deze formule dat $p_e^3/(1-p_e)^{0,8} = 0,62$. p_e is dan 0,65.

Wanneer geen materiaal wordt uitgespoeld geldt:

$(1-p_0) \cdot L_0 = (1-p_e) \cdot L_e$.

De lengte van de pelletreactor is 7,4 m. Als uitgangspunt wordt genomen dat bij het ontwerpdebiet van $180 \text{ m}^3/\text{h}$ het bed maximaal expandeert tot 7,0 m, dan is de bedhoogte in rust gelijk aan $((1-0,65) \cdot 7,0)/(1-0,4) = 4,1 \text{ m}$.

Het maximale drukverlies is dan $1,05 \cdot 4,1 = 4,3 \text{ m}$.

Drukverlies carry over filter

De weerstand van een schoon filterbed kan berekend worden met onderstaande formule (Carman-Kozeny)

$$H_0 = 180 \cdot \frac{v}{g} \cdot \frac{(1-p_0)^2}{p_0^3} \cdot \frac{v}{d_\lambda^2} \cdot L \quad [3]$$

waarbij

H_0 = schoonbedweerstand (m)

v = kinematische viscositeit (m^2/s)

g = zwaartekrachtversnelling ($9,81 \text{ m/s}^2$)

p_0 = porositeit

v = snelheid (m/s)

d_λ = hydraulische diameter (m)

L = bedhoogte (m)

De carry-over filters hebben een bedhoogte van 1,7 m. De bedvulling is zand, waarvan wordt aangenomen dat de porositeit 40% is en de hydraulische diameter 2,5 mm.

De watertemperatuur is 12 °C. Bij deze temperatuur is de kinematische viscositeit $1,376 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

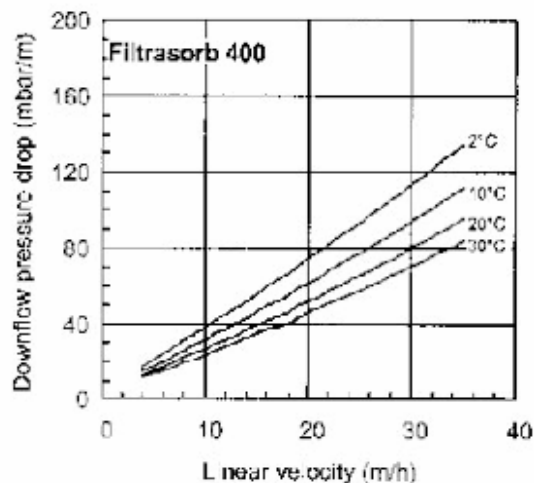
Een carry-over filter heeft een maximaal debiet van $240 \text{ m}^3/\text{h}$ en een oppervlakte van 18 m^2 .

De maximale snelheid is dan $240/18 = 13,3 \text{ m/h}$ ($= 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$).

Invullen van deze waarden geeft een schoonbedweerstand van 0,14 m.

Drukverlies (huidig) actief kool filter

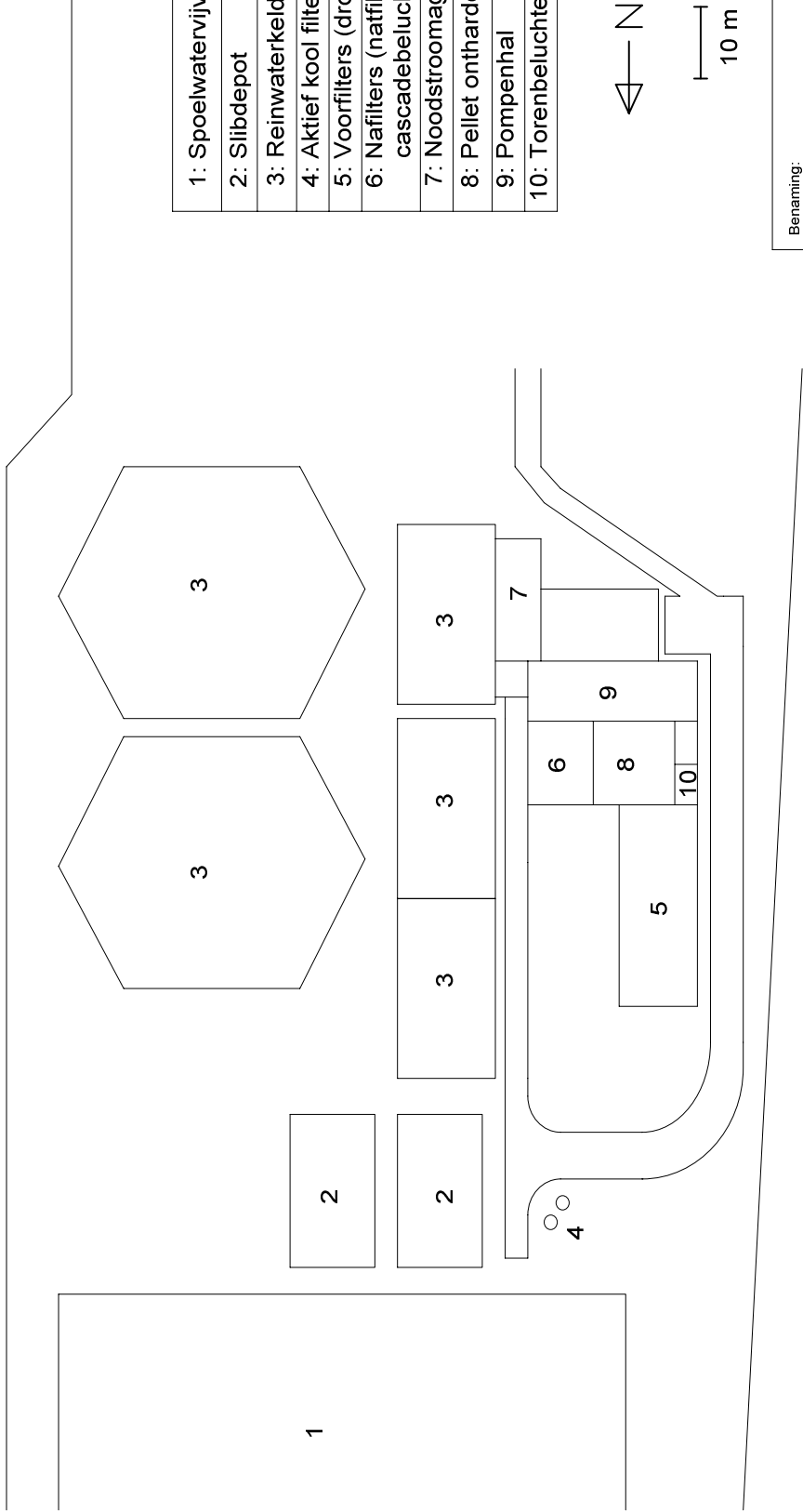
Voor de berekening van het drukverlies over de huidige actief koolfiltratie kan gebruik gemaakt worden van figuur 1. Deze curven gelden voor het type actief kool dat gebruikt wordt (filtrisorb 400; chemviron)



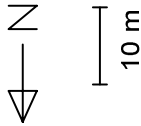
Figuur 1: Drukverliescurven

Het maximaal debiet door een actief koolfilter is $120 \text{ m}^3/\text{h}$. Het oppervlakte van een actief koolfilter is $7,55 \text{ m}^2$, waardoor de maximale snelheid gelijk is aan $120/7,55 = 15,9 \text{ m/h}$.

De watertemperatuur is 12 °C. Het drukverlies is dan ongeveer 48 mbar/m. Bij een bedhoogte van 2,6 m komt dit overeen met $48/100 \cdot 2,6 = 1,2 \text{ m}$.



1: Spoelwatervijver
2: Slibdepot
3: Reinwaterkelders
4: Aktief kool filters
5: Voorfilters (droogfiltratie)
6: Nafilters (natfiltratie)+ cascadebeluchting
7: Noodstroomaggregaat
8: Pellet onthanders
9: Pompenhal
10: Torenbeluchters



Benaming: Plattegrond zs. De Hooge Boom; huidige situatie		
	Formaat: A 3	Schaal: 1:680
	Bijlage: II-10	

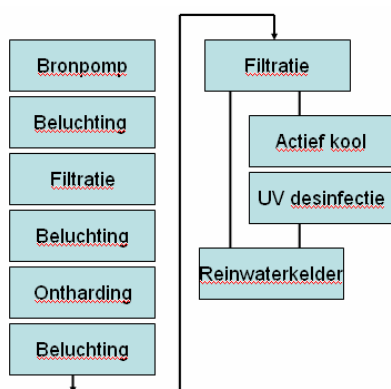
Bijlage II-11: Plaatsing UV/H₂O₂ installatie

De waterkwaliteit op de verschillende plaatsen in de zuivering is weergegeven in onderstaande tabel. De waterkwaliteitsgegevens die een belangrijke invloed hebben op het UV/H₂O₂ proces zijn NO₃⁻, HCO₃⁻ en TOC. Daarnaast spelen de ijzer- en calciumconcentratie een rol omdat ze neerslag kunnen veroorzaken op het lampoppervlak.

Tabel 1: Waterkwaliteitsgegevens zs. De Hooge Boom (2004)

parameter	eenheid	Ruw (gem)	Rein (gem)	na 1e filtratiestap	na toren-beluchting	na carry-over filters
temperatuur	°C	12	12	12	12	12
zuurgraad	pH	7,1	7,9			
troebelheid	FTE	6,53	0,31	0,32		0,44
ijzer	mg/l Fe	8,26	0,016	0,086		0,026
mangaan	mg/l Mn	0,49	<0,002	0,02		<0,002
calcium	mg/l Ca	111,7	38,2			38
magnesium	mg/l Mg	16,9	15,6			
Ammonium	mg/l NH ₄	3,68	<0,04	0,37		<0,04
nitraat	mg/l NO ₃ ⁻	<0,5	11,9	11,3		12,55
waterstofcarbonaat	mg/l HCO ₃ ⁻	379	219		330	223
carbonaat	mg/l CO ₃ ²⁻	0,28	0,89			1,04
TOC	mg/l C	8,06	5,86	6,91		6,43

In principe zijn er 6 plaatsen mogelijk om het UV/H₂O₂ proces in te voegen in de bestaande zuivering (zie figuur 1) als de eis wordt gehandhaafd dat de installatie wordt gevolgd door de actief kool filtratiestap. Van deze plaatsingsmogelijkheden is plaatsing na de 1^e en 3^e beluchtingsstap niet uitvoerbaar, omdat betreffende beluchtingssystemen (sproeibeluchting resp. cascadebeluchting) vlak boven de filters zijn geconstrueerd.



Figuur 1: Zuiveringsschema zs. De Hooge Boom

Na de eerste filtratiestap

Bij plaatsing na de eerste filtratiestap zijn de troebelheid en het ijzergehalte verlaagd ten opzichte van de ruwwatergehaltenes.

De nitraatconcentratie is toegenomen a.g.v. de omzetting van NH_4^+ in de filters. De oxidatiereacties van NH_4^+ en Mn^{2+} zijn zuurvormend. Dit zuur reageert met het HCO_3^- in het water, waardoor de HCO_3^- concentratie afneemt.

Ook is de concentratie TOC afgenomen door biochemische omzetting in het filter.

Na de tweede beluchtingstap

De NO_3^- , HCO_3^- en TOC concentraties zullen na de tweede beluchtingstap gelijk zijn aan de concentraties na de eerste filtratiestap. De pH van het water zal toenemen als gevolg van CO_2 verwijdering door beluchting.

Na de ontharding

Tijdens het onthardingsproces wordt HCO_3^- omgezet tot CO_3^{2-} , wat vervolgens neerslaat als CaCO_3 . Na de onthardingsreactor zal de HCO_3^- concentratie lager zijn.

De troebelheid is toegenomen als gevolg van CaCO_3 deeltjes in het effluent van de ontharder (Carry-over). Door de pH stijging is de CO_3^{2-} concentratie hoger na ontharding. CO_3^{2-} is een sterkere OH verbruiker dan HCO_3^- . De toename van de CO_3^{2-} concentratie is klein, zodat verwacht wordt dat HCO_3^- een meer maatgevende invloed zal hebben op het OH verbruik.

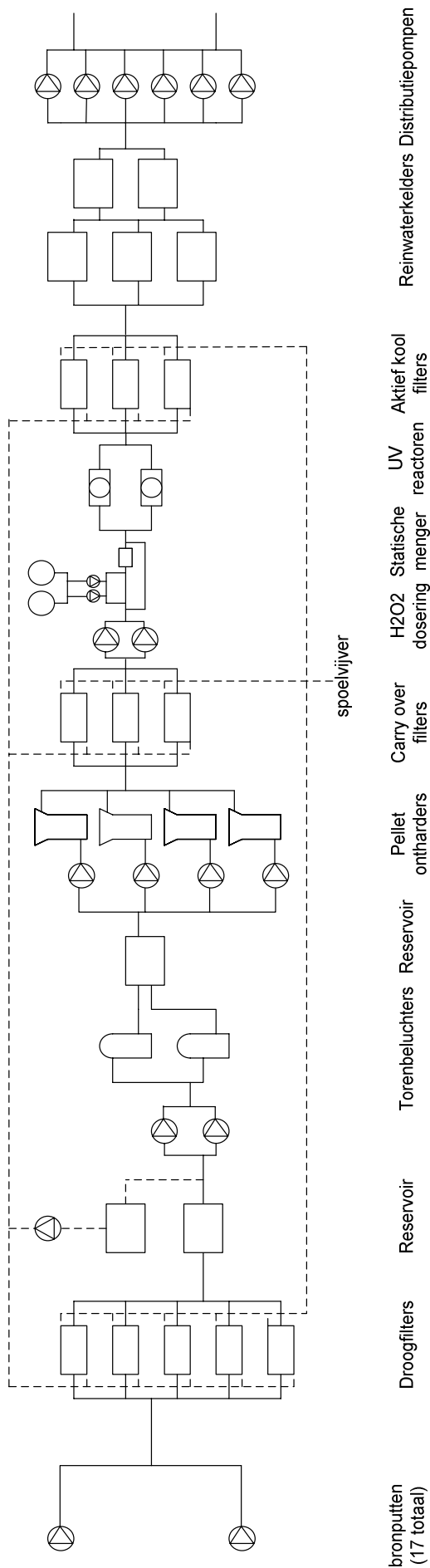
Plaatsing na de carry-over filters

In de carry-overfilters vindt, net als in de eerste filtratiestap, omzetting plaats van NH_4^+ naar NO_3^- en afvang van ijzervlokken. In dit geval gaat het om kleine veranderingen, omdat het grootste deel van de ammonium en ijzer al is omgezet in de eerste filtratiestap.

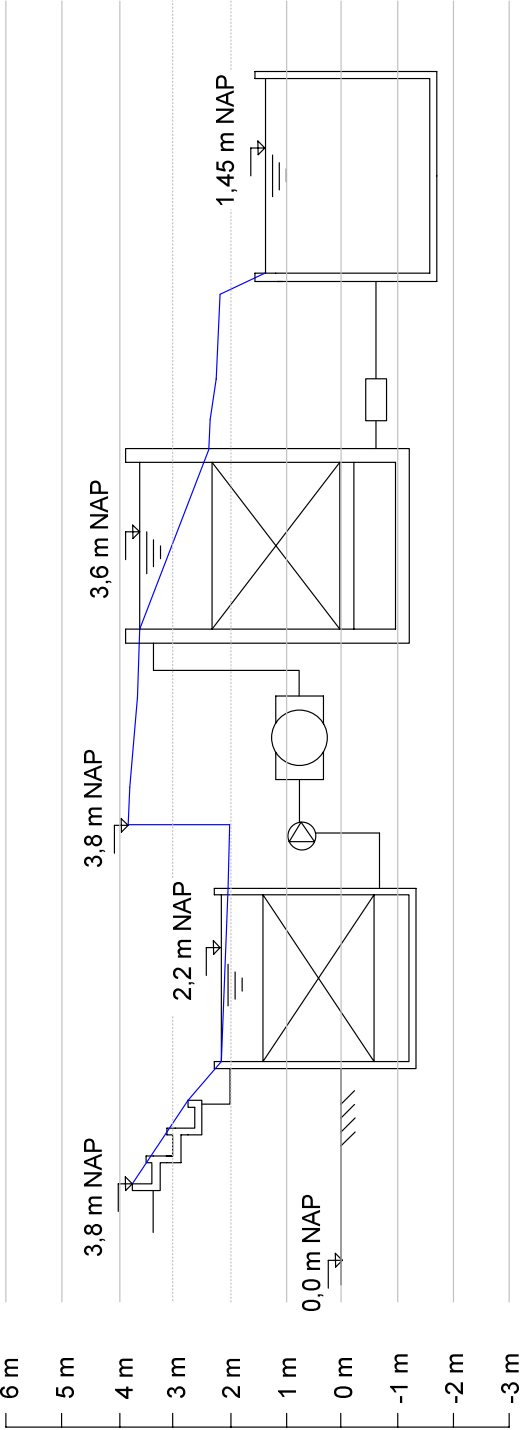
De TOC concentratie zal ook afnemen en de troebelheid neemt af door afvang van de CaCO_3 deeltjes.

Van deze locaties, is de plaatsing na de ontharding minder geschikt door het toegenomen gehalte zwevende stof als gevolg van gevormde ijzervlokken en carry over.

De drie meest geschikte posities zijn plaatsing voor na eerste filtratiestap, na de tweede beluchtingsstap en na de carry over filters.



Benaming: Waterloopschema zs. De Hooge Boom; nieuwe situatie			Formaat: A 3	Schaal: nvt
			Bijlage: II-12	



Benaming: Hydraulische lijn zs. De Hooge Boom; nieuwe situatie			Formaat: A 3	Schaal: nvt
			Bijlage: II-13.1	

Bijlage II-13.2 Berekening drukverlies UV/H₂O₂ installatie

Bij het ontwerp van de actief koolfilters (bijlage II-7) is het waterpeil in de verdeelgoot van de filters vastgesteld op 3,59 m +NAP. Om te bepalen wat de benodigde opvoerhoogte is van de nieuw aan te leggen pompfase is wordt in deze bijlage een grove schatting gemaakt van het verlies in drukhoogte in de UV/H₂O₂ installatie en de aanvoerleiding.

Aanvoerleiding - rechte leiding

Voor het wrijvingsverlies in rechte leidingen wordt de formule van Darcy-Weisbach toegepast:

$$\Delta H = \lambda \frac{L \cdot v^2}{D \cdot 2 \cdot g}$$

met

L=pijplengte (m)

D=pijpdiameter (m)

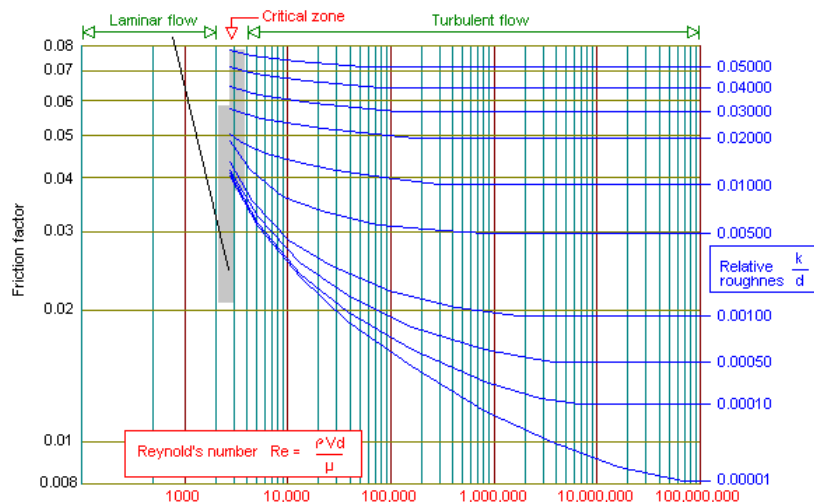
v=snelheid (m/s)

g=zwaartekrachtversnelling (9,81 m/s²)

λ=frictiecoëfficiënt (-)

Bepaling λ

De frictiefactor wordt bepaald uit het “Moody-diagram”. Voor deze bepaling moeten het Reynoldsgetal en de relatieve ruwheid berekend worden.



De ruwheid (k) voor staal is gesteld op 0,05 mm. De dynamische viscositeit van water (μ) bij 10 °C = 0,0013 Ns/m² en de dichtheid van water (ρ) is 1000 kg/m³.

De aanvoerleiding heeft een leidingdiameter van 0,4 m. Bij een maximaal debiet van 380 m³/h is de snelheid in de leiding $v=Q/A=0,10/0,12= 0,84$ m/s

Het Reynoldsgetal is dan $(1000 \cdot 0,84 \cdot 0,4)/0,0013=258.461$. Bij een relatieve ruwheid van $k/d=0,05/400=0,00012$ is $\lambda \approx 0,017$

Wrijvingsverliezen

De lengte van de aanvoerleiding bedraagt 54 m (exclusief leidingwerk in UV/H₂O₂ gebouw).

Bij een diameter van 0,4 m, een snelheid van 0,84 m/s en een λ van 0,017 is het wrijvingsverlies 0,08 m.

Aanvoerleiding - bochtverliezen

In de bochten van de aanvoerleiding treedt een verlies in drukhoogte op. Dit drukhoogteverlies kan berekend worden met:

$$\Delta H = \xi \frac{v^2}{2 \cdot g}$$

met

ξ = verliescoëfficiënt (-)

De aanvoerleiding bevat twee bochten van 90° en twee bochten van 45°. Voor een 90° bocht kan de lokale verliescoëfficiënt (ξ) op 0,5 worden gesteld, en voor een bocht van 45° wordt ξ gesteld op 0,3¹⁾.

De bochtverliezen in de aanvoerleiding zijn dan $2 \cdot (0,5 + 0,3) \cdot (0,84^2 / 2 \cdot 9,81) = 0,06$ m.

Reactoren

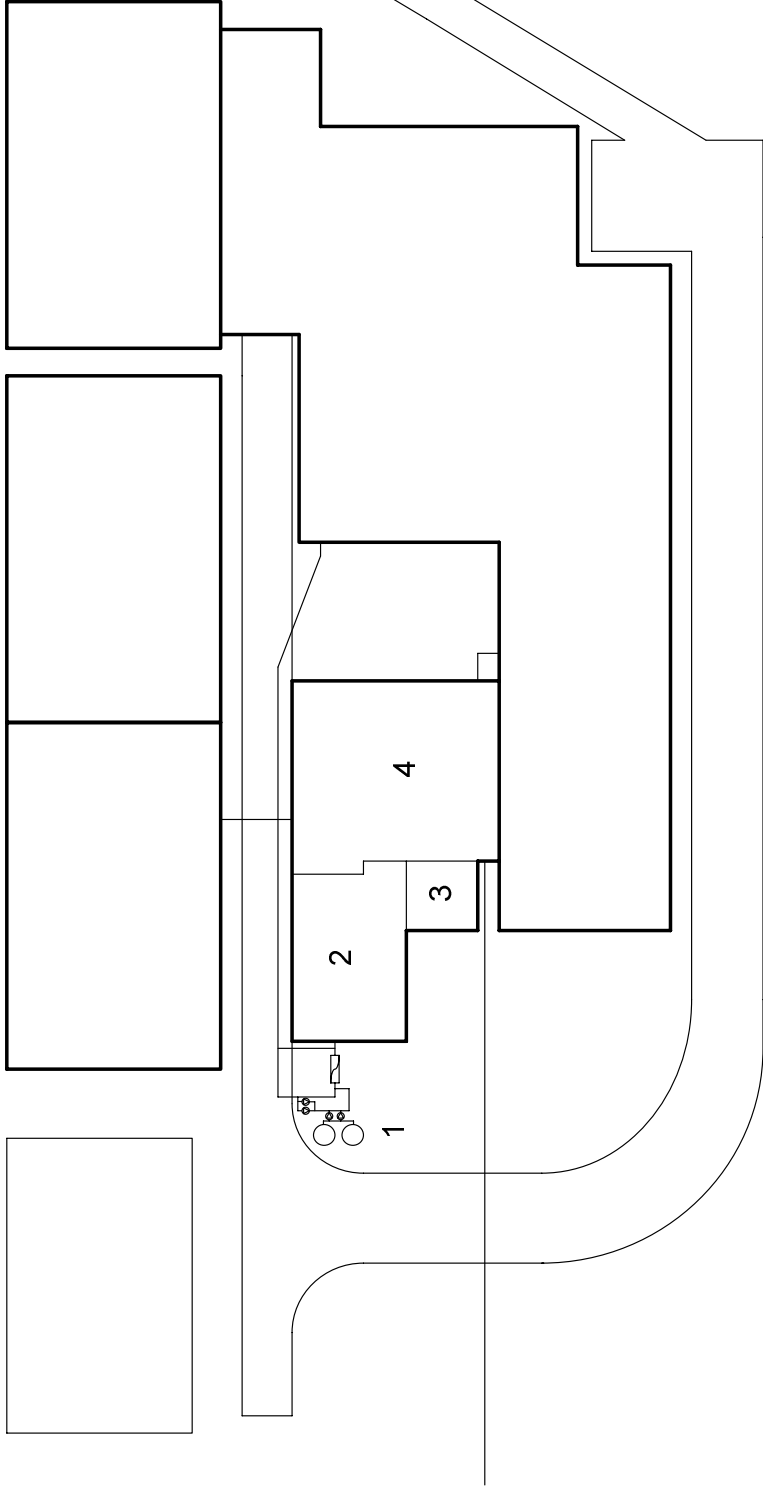
Het verlies in de reactoren wordt geschat op 0,1 m per reactor. Het wrijvingsverlies in het leidingwerk in het UV/H₂O₂ gebouw wordt verwaarloosd.

Totaal verlies

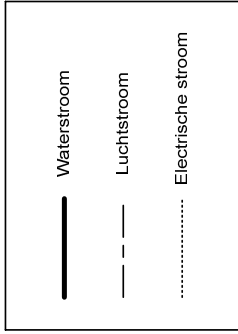
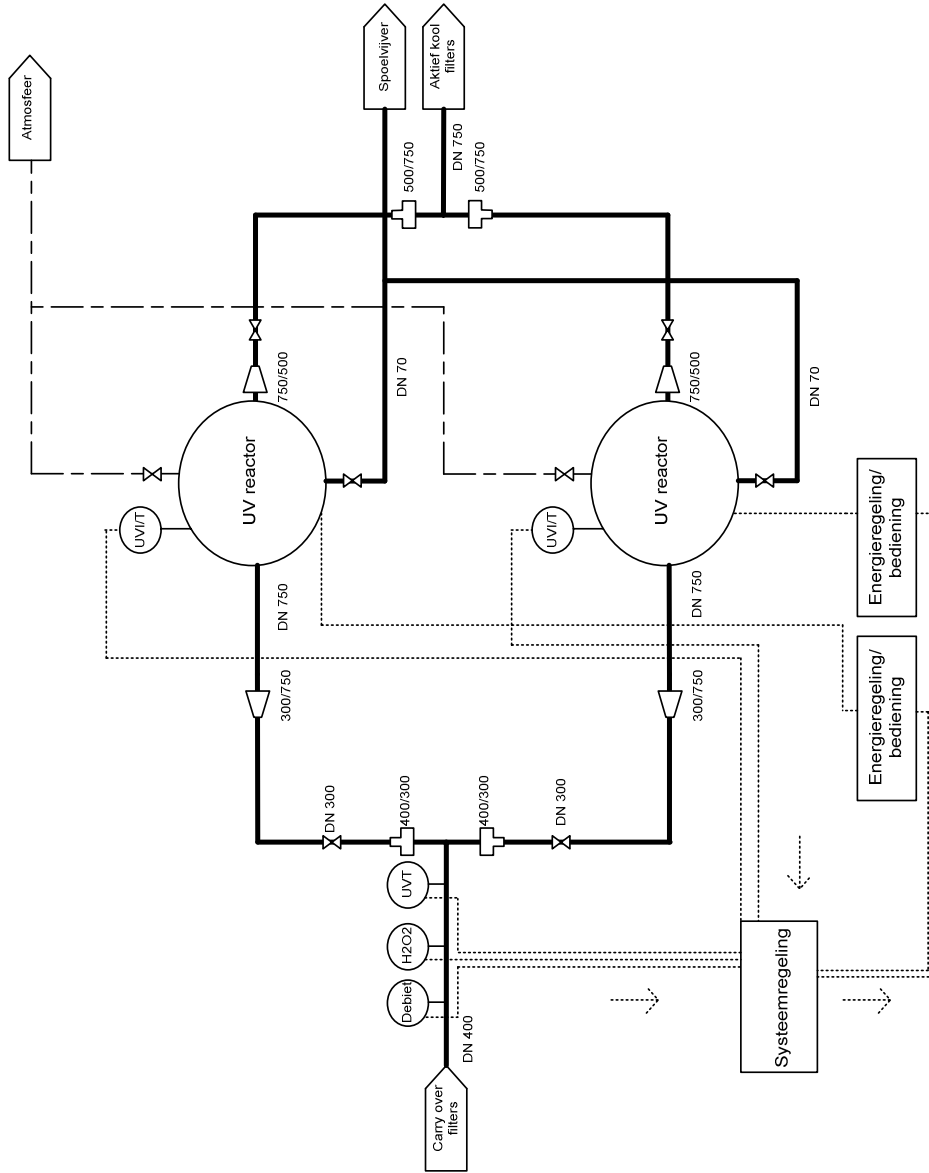
Het totale verlies in drukhoogte in de UV/H₂O₂ installatie en de aanvoerleiding is $0,1 + 0,06 + 0,08 = 0,24$ m.

1) J.A. Battjes, "Vloeistofmechanica". Collegedictaat TU Delft, 2002

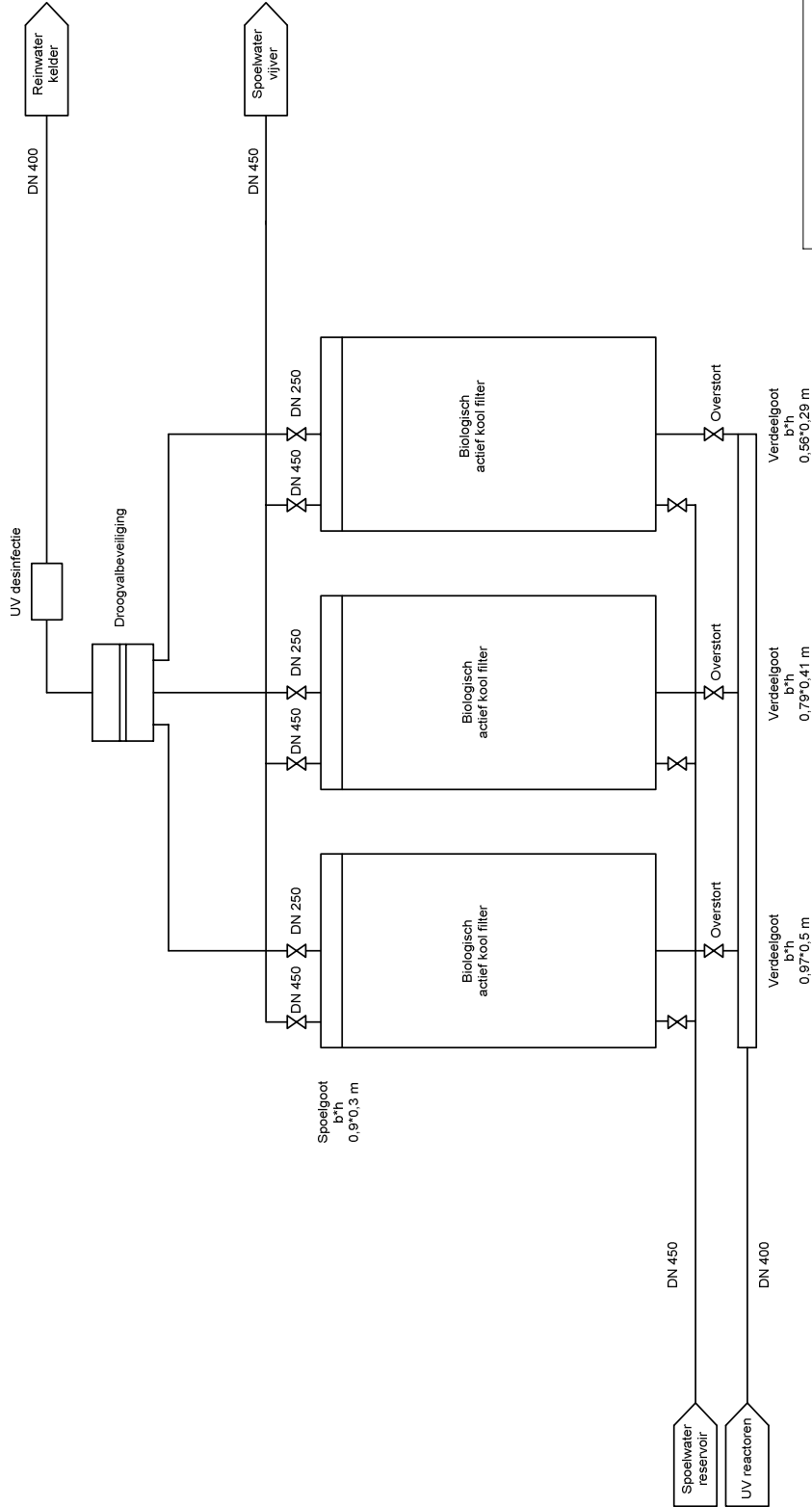
- | |
|--|
| 1: H2O2 opslag en dosering |
| 2: UV reactoren |
| 3: Energievoorziening en systeemregeling
UV reactoren |
| 4: Biologisch actief koolfilters |



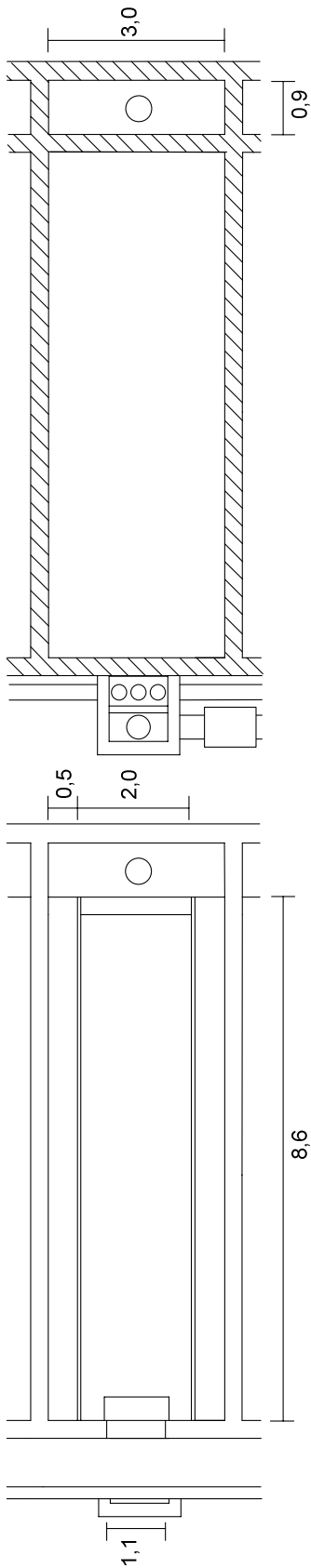
Benaming: Plattegrond zs. De Hooge Boom; nieuwe situatie			Formaat: A 3	Schaal: 1:330
			Bijlage: II-14	



Benaming: P&ID UV reactoren		
Formaat: A 3	Schaal: nvt	
	Bijlage: II-16	

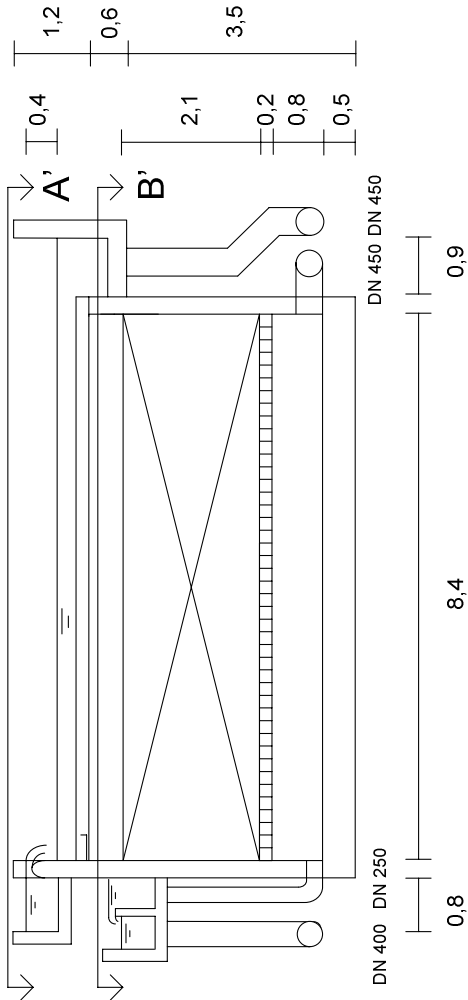


Benaming:		
P&ID Biologisch actief koolfilters		
Formaat:	A 3	Schaal: nvt
Bijlage:		II-17

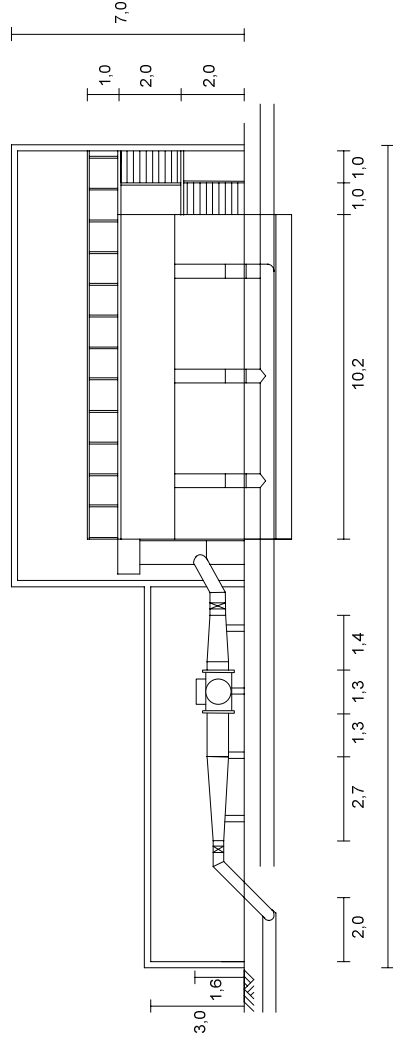
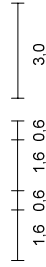
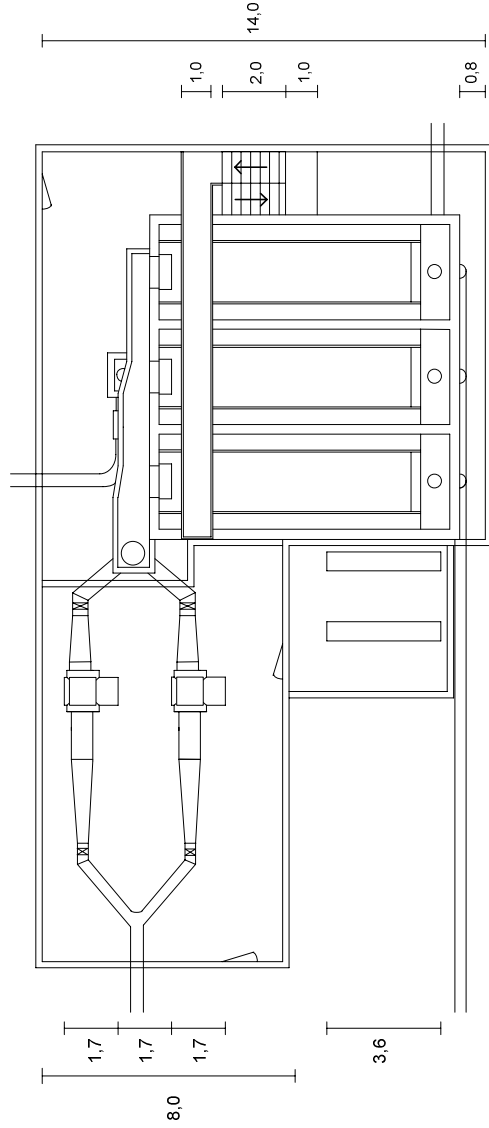


Bovenaanzicht A A'

Doorsnede B B'



Benaming:		
Schets opbouw biologisch actief koolfilter		
Formaat:	A 3	Schaal: 1:70
Bijlage:	II-18	



Benaming:		
Schets UV/koolfiltergebouw		
Formaat:	Schaal:	II-19
A 3	1:135	
Bijlage:		

Bijlage II-20 Kostenraming

Deze kostenraming geeft een ruwe indicatie van de investeringskosten en exploitatiekosten van de UV/H₂O₂ installatie en de actief kool filtratie. De gebruikte (eenheids)prijzen zijn gebaseerd op globale kentallen zoals gehanteerd door DHV en prijzen van vergelijkbare installaties. Hieronder volgen enkele specifieke aannamen:

Investeringskosten:

H₂O₂ opslag: 3 maal bouwkosten aluminiumtank 10 m³ (prijsverhoging voor uitvoering in gepassiveerd rvs en veiligheidsmaatregelen)

Aktief koolfilter/stuk

- Filterwand: $(2*8,5*5+2*3*5)*€ 221/m^2$
- Filterbodem: $(8,5*3)*€ 450/m^2$ – schatting 3X kosten vloer
- Fundering: $(8,5*3)*€ 140/m^2$

Exploitatiekosten:

Onderhoud: 0,5% bouwkosten civiel, 2% bouwkosten werktuikbouw, 10% inrichtingskosten

UV lampen: Lampleeftijd 5000 uur.

Afschrijvingen: Afschrijvingen civiel in 30 jaar. Afschrijvingen werktuigbouw in 15 jaar.

Voor de exploitatiekosten van de UV/H₂O₂ installaties zijn twee scenario's opgenomen:

- 1) Maximale energiedosis/H₂O₂ dosis voor het volledige jaar.
- 2) Gemiddelde energiedosis zoals aangegeven in bijlage II-1.3. UV/H₂O₂ installatie alleen inschakelen indien nodig.

In het tweede scenario wordt er vanuit gegaan dat tijdig vastgesteld kan worden of de UV/H₂O₂ ingeschakeld moet worden of niet. Ook wordt aangenomen dat de meetreeks in bijlage II-1.3 representatief is voor een jaar.

Tabel 1 en 2 geven de investeringskosten en de jaarlijkse exploitatiekosten voor scenario 1. Scenario 2 heeft alleen invloed op de exploitatiekosten voor de UV/H₂O₂ installatie. Deze kosten zijn opgenomen in tabel 3.

Tabel 1: Kosten actief kool

Aktief Kool

<i>investeringskosten</i>	hoeveelheid	eenheidsprijs	kosten
bouwkosten			
aktief koolfilter	3 stuks	€ 41.700/stuk	€ 125.100
leidingwerk	55 m DN 400	€ 580/m	€ 31.900
gebouw	1225 m ³	€ 250/m ³	€ 306.250
vers actief kool	159 m ³	€ 750/m ³	€ 119.250
uitvoering	6% bouwkosten		€ 27.795
bouwenrente	6% bouwkosten		€ 27.795
inrichtingskosten	1% bouwkosten		€ 4.633
bijkomende kosten			
voorbereiding en begeleiding	20% bouw+inr. Kosten		€ 93.577
subtotaal			€ 736.299

rente en afschrijving (annuitair)	€ 33.655
--	-----------------

<i>exploitatiekosten</i>	hoeveelheid	eenheidsprijs	kosten
onderhoud			€ 2.780
bedrijfskosten (bediening/kwaliteitsbewaking)	4% investeringskosten		€ 29.452
subtotaal			€ 32.231

Tabel 2: Kosten UV en H₂O₂ scenario 1

<i>investeringskosten</i>	hoeveelheid	eenheidsprijs	kosten
bouwkosten			
UV reactor	2 stuks	€ 350.000/stuk	€ 700.000
H ₂ O ₂ opslagtank	2*6 m3	€ 45.000/stuk	€ 90.000
pompen	2 stuks	€ 5.000/stuk	€ 10.000
doseerpompen	2 stuks	€ 1.500/stuk	€ 3.000
statische menger	1 stuk	€ 8.000/stuk	€ 8.000
leidingwerk	85 m DN 400	€ 580/m	€ 33.640
gebouw	354 m3	€ 250/m3	€ 88.500
uitvoering	6% bouwkosten		€ 55.988
bouwrente	6% bouwkosten		€ 55.988
inrichtingskosten	1% bouwkosten		€ 9.331
bijkomende kosten			
voorbereiding en begeleiding	20% bouw+inr. Kosten		€ 188.494
subtotaal			€ 1.242.942

rente en afschrijving investeringen (annuitair)	€ 89.648
--	----------

<i>exploitatiekosten</i>	hoeveelheid	eenheidsprijs	kosten
energie			
UV lampen	2,11*10 ⁶ kWh/jaar	€ 0,11/kWh	€ 231.660
pompen	23.760 kWh/jaar	€ 0,11/kWh	€ 2.614
H ₂ O ₂ (35%)	54.000 kg	€ 0,68/kg	€ 36.720
Onderhoud			
algemeen			€ 16.414
UV lampen	56 stuks/jaar	€ 470/stuk	€ 26.320
bedrijfskosten (bediening/kwaliteitsbewaking)	4% investeringskosten		€ 49.718
subtotaal			€ 363.446

Tabel 3: Exploitatiekosten UV en H₂O₂ scenario 2

<i>exploitatiekosten</i>	hoeveelheid	eenheidsprijs	kosten
energie			
UV lampen	0,96*10 ⁶ kWh/jaar	€ 0,11/kWh	€ 105.138
pompen	23.760 kWh/jaar	€ 0,11/kWh	€ 2.614
H ₂ O ₂ (35%)	32400 kg	€ 0,68/kg	€ 22.032
Onderhoud			
algemeen			€ 16.276
UV lampen	34 stuks/jaar	€ 470/stuk	€ 15.980
bedrijfskosten (bediening/kwaliteitsbewaking)	4% investeringskosten		€ 48.226
subtotaal			€ 210.266

Tabel 4: Totaal investeringen en exploitatie scenario 1

Totaal investeringen	€ 1.979.241
Totaal rente+afschrijving (jaarlijks)	€ 123.303

Totaal exploitatie	€ 395.677
---------------------------	-----------

Tabel 5: Totaal investeringen en exploitatie scenario 2

Totaal investeringen	€ 1.979.241
Totaal rente+afschrijving (jaarlijks)	€ 123.303

Totaal exploitatie	€ 242.497
---------------------------	-----------

Als wordt aangenomen dat het geleverde volume drinkwater over een periode van 30 jaar gelijk blijft, dan is de kostprijsstijging van een m³ drinkwater per scenario:

Scenario 1: $(€ 123.303 + € 395.677) / 2,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3 = € 0,19/\text{m}^3$

Scenario 2: $(€ 123.303 + € 242.497) / 2,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3 = € 0,14/\text{m}^3$

