

Een toekomst voor Advanced Oxidation Processes (AOP)?

Elk proces dat gericht is op de vorming van hydroxylradicalen in water behoort tot de AOP-processen (Advanced Oxidation Processes). Hydroxylradicalen zijn niet-selectieve en zeer krachtige oxidantia die kunnen gebruikt worden voor de afbraak van bijna alle organische contaminanten in water en dit tot zeer lage concentraties. Het belangrijkste toepassingsgebied voor AOP is de vernietiging van specifieke en moeilijk biologisch afbreekbare polluenten uit grond-, oppervlakte- en industrieel afvalwater.

Het hydroxylradicaal $\cdot\text{OH}$ is het meest krachtige gekende oxidans na fluorine. De reactiesnelheidsconstante voor de oxidatie van moleculen zoals benzeen, toluen, chloorbenzeen, trichloorethyleen, ... met het hydroxylradicaal verloopt bijvoorbeeld beduidend (109) sneller dan met ozon. De oxidatiesnelheid is voornamelijk afhankelijk van de radicaalconcentratie, de zuurstofconcentratie en de pollutconcentratie. De radicaalconcentratie wordt op zijn beurt beïnvloed door parameters als pH, temperatuur en de aanwezigheid van bepaalde ionen. Zo is bijvoorbeeld het bicarbonaation een efficiënte radicaalvanger, die het AOP-proces negatief beïnvloedt.

Tabel 1. Oxidatiepotentiaal van enkele oxidantia

species	oxidatiepotentiaal (V)
fluorine	3.03
hydroxylradicaal	2.80
atomaire zuurstof	2.42
ozon	2.07
waterstofperoxide	1.78
permanganaat	1.68
hypochlorig zuur	1.49

De voorbije jaren is heel wat onderzoek verricht naar de reactiemechanismen en toepassingsmogelijkheden van deze technieken. Er werden ook honderden pilot- en full-scale installaties gebouwd. Afhankelijk van het feit of al dan niet gebruik wordt gemaakt van UV, wordt onderscheid gemaakt tussen fotochemische en niet-fotochemische AOP-processen. Hieronder worden de belangrijkste processen kort toegelicht en wordt het toepassingsgebied van AOP samengevat.

Tabel 2. Overzicht van de belangrijkste AOP-processen

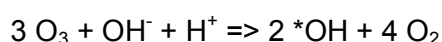
	proces
niet-fotochemische processen	ozonisatie bij hoge pH (> 8.5)
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3 + katalysator
	Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
	ultrasoon
	radiolyse (irradiatie)

	microgolf cavitatie
	laser excitatie
fotocchemische processen	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	foto-Fenton/Fenton-like
	fotocatalytische oxidatie (UV/TiO ₂)

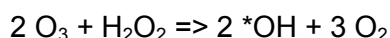
► Niet-fotocchemische AOP-processen

Er zijn een aantal methoden bekend om hydroxylradicalen te vormen zonder gebruik te maken van lichtenergie, waaronder:

1) Ozonisatie bij hoge pH, waarbij volgende reactie optreedt:

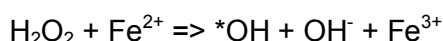


2) Belangrijker is het peroxon proces, dat kan worden samengevat via volgende reactie:



3) Het gebruik van katalysatoren om ozonisatiereacties te versnellen. Deze techniek wordt bijvoorbeeld toegepast voor de verwijdering van chloorbenzeenverbindingen uit afvalwater, waarbij Mn(II) en Fe(II) als katalysatoren worden gebruikt. Ook granulair actieve kool wordt hier voor bepaalde toepassingen als katalysator ingezet.

4) Tenslotte wordt hier het klassieke Fenton's proces vermeld:

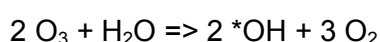
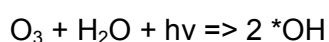
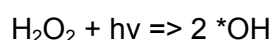


Dit reeds lang gekende proces kent opnieuw veel interesse, onder meer wegens de lage kostprijs van de chemicaliën en de milieuvriendelijkheid van waterstofperoxide. De optimale pH situeert zich tussen 3 en 6.

► Fotocchemische AOP-processen

Directe fotolyse/foto-oxidatie van een pollutant kan enkel optreden als het invallend UV-licht wordt geabsorbeerd door de pollutant. Bij een belangrijk aantal AOP-processen wordt UV echter voornamelijk ingezet om via fotolyse van een toegediend oxidans de vorming van hydroxylradicalen te bekomen. De laatste jaren werden trouwens ook vacuüm UV-lampen (< 190 nm) ontwikkeld, waardoor zelfs water zal dissociëren in hydroxyl- en waterstofradicalen.

Binnen de fotocchemische AOP-processen onderscheiden we ondermeer de processen H₂O₂/UV, O₃/UV en O₃/H₂O₂/UV:



Toepassingsgebieden voor H₂O₂/UV in de praktijk zijn bijvoorbeeld de verwijdering van 2-20 mg/l trichloorethyleen uit grondwater. Voor een grondwaterdebiet van 15 m³/h werd meer dan 99 % verwijdering bekomen in 50 s bij een H₂O₂-concentratie van 50 mg/l en met een 30 kW UV-lamp. Andere succesvolle toepassingen zijn beschreven voor ondermeer 1,4-dioxaan, tetrahydrofuraan, vinylchloride, benzeen, chloorbenzeen, xyleen....

Ten slotte onderscheiden we de fotokatalytische oxidatie (UV/TiO₂) waarbij voornamelijk TiO₂ als katalysator wordt toegepast vanwege zijn hoge fotokatalytische activiteit. Toepassingsmogelijkheden zijn aangetoond voor gechlorideerde verbindingen, aromaten, dioxinen...

► Toepassingsgebied en kost van AOP

Het belangrijkste toepassingsgebied voor AOP is de vernietiging van specifieke en moeilijk biologisch afbreekbare pollutanten uit grond-, oppervlakte- en industrieel afvalwater en dan voornamelijk bij COD-concentraties beneden 1 à 5 g/l. Terwijl voor de verwijdering van geur en smaak uit drinkwater een voldoende effect kan worden bekomen met ozonisatie op zich, is voor de verwijdering van specifieke micro-polluenten (pesticiden, organochloorverbindingen) uit drinkwater de combinatie O₃/H₂O₂ en O₃/UV zowel economisch als technisch meer aangewezen.

Het rendement van een bepaald AOP voor een bepaalde pollutant is veelal moeilijk te voorspellen, zodat het bijna altijd noodzakelijk is om labo- en piloottests uit te voeren. In sommige gevallen kan het economisch en technisch interessant zijn om AOP te combineren met andere milieutechnologieën. In combinatie met een biologische zuiveringsinstallatie kunnen AOP-systemen bijvoorbeeld zorgen voor een verhoging van de biodegradeerbaarheid (AOP vóór de biologie) of als polishing stap (AOP na de biologie), bijvoorbeeld bij de zuivering van stortwater.

AOP-processen zijn duur, zowel in investeringskost als in werkingskost. In Tabel 3 wordt de werkingskost voor een aantal AOP vergeleken.

Tabel 3. *Vergelijking van de werkingskost van enkele AOP*

AOP	kost voor het oxidans	kost voor UV
O ₃ /UV	hoog	medium
O ₃ / H ₂ O ₂	hoog	-
H ₂ O ₂ /UV	medium	hoog
fotokatalytische oxidatie	zeer laag	medium-hoog

► Besluit

Als besluit kan worden gesteld dat een grote toekomst kan wegliggen voor deze AOP binnen de milieuproblematiek. De grote doorbraak vereist echter nog heel wat bijkomend onderzoek en voornamelijk een verdere vermindering van de werkingskost. Dit kan onder meer gerealiseerd worden door gebruik te maken van de energie uit het zonlicht en de inzet van (betere) katalysatoren waardoor de chemicaliënkost verder kan worden verminderd.