

BTO 2014.043 | November 2014

BTO rapport

CFD modellering van
UV/H₂O₂ processen

BTO

CFD modellering van UV/H₂O₂ processen

BTO 2014.043 | November 2014

Opdrachtnummer

400470

Projectmanager

E. Beerendonk

Opdrachtgever

BTO - Thematisch onderzoek - Drinkwatertechnologie
van de toekomst

Kwaliteitsborger(s)

C.H.M. Hofman-Caris

Auteur(s)

B. A. Wols

Verzonden aan

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

Jaar van publicatie
2014

Meer informatie

B.A. Wols
T 030 6069 604
E bas.wols@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



BTO | November 2014 © KWR

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

Samenvatting

Organische microverontreinigingen, zoals pesticiden en medicijnresten, komen steeds meer voor in onze waterbronnen. Behandeling van het water met UV/ H₂O₂ is een van de manieren om de organische microverontreinigingen af te breken. De stoffen worden afgebroken door middel van directe fotolyse en reacties met hydroxyl radicalen, die gevormd worden door de fotolyse van peroxide. Nadeel van dit proces is echter het hoge energieverbruik (~1 kWh/m³ voor een afbraak van 90%). Optimalisatie van het proces en/of de UV-reactor kan leiden tot een lager energieverbruik.

De afbraak van organische microverontreinigingen wordt beschreven door een complex reactiemechanisme met een groot aantal (photo)chemische reacties. Hierbij worden zeer reactieve radicalen (zoals het hydroxyl radicaal) gevormd, die weer nieuwe reacties teweegbrengen. Daarnaast speelt de samenstelling van de water matrix een belangrijke rol (bijvoorbeeld de aanwezigheid van radicaalvangers als nitraat en (bi)carbonaationen). Bovendien is er een interactie tussen de (photo)chemische reacties en hydrodynamica in de UV reactor. Er is een model ontwikkeld dat de afbraak van organische microverontreinigingen door een UV/H₂O₂ reactor in allerlei water matrices kan berekenen. Dit model bestaat uit een kinetisch gedeelte, dat de (foto)chemische reacties beschrijft, en een CFD gedeelte, dat de hydrodynamica in een reactor berekent. Het kinetische model geeft informatie over de omzetting van stoffen als functie van de toegepaste UV-dosis. In een reactor is die UV-dosis echter sterk afhankelijk van de stromingscondities. Met behulp van CFD kan worden berekend hoe de dosisverdeling in de reactor is. Door deze gegevens te koppelen aan het kinetische model, kan worden voorspeld wat de omzetting van de stoffen in de reactor zal zijn.

De modellen zijn uitvoerig gevalideerd met experimenten. Laboratoriumonderzoek in een collimated beaminstallatie toonde aan dat het kinetische model de omzetting van een grote set van ongeveer 40 geneesmiddelen goed kan beschrijven. Validatie van het totale model (de combinatie van het kinetische model met CFD) in een pilotreactor toonde aan dat het model goede voorspellingen geeft van afbraak van organische microverontreinigingen.

Vervolgens is het model gebruikt om nieuwe, efficiëntere UV/H₂O₂ reactoren te ontwikkelen. Met behulp van CFD is het mogelijk om uit te rekenen wat de gevolgen van een aanpassing van het reactorontwerp zullen zijn, waarmee het reactorontwerp geoptimaliseerd kan worden. Op deze manier is een nieuwe reactor ontworpen. Het nieuwe reactorontwerp is gebouwd door Van Remmen UV Techniek en getest met de set van geneesmiddelen. Experimenten met deze reactor laten zien dat een hogere omzettingsgraad van de microverontreinigingen verkregen kan worden, zodat het energieverbruik met zo'n 30-40% omlaag zou kunnen, wat ook door het model voorspeld was.

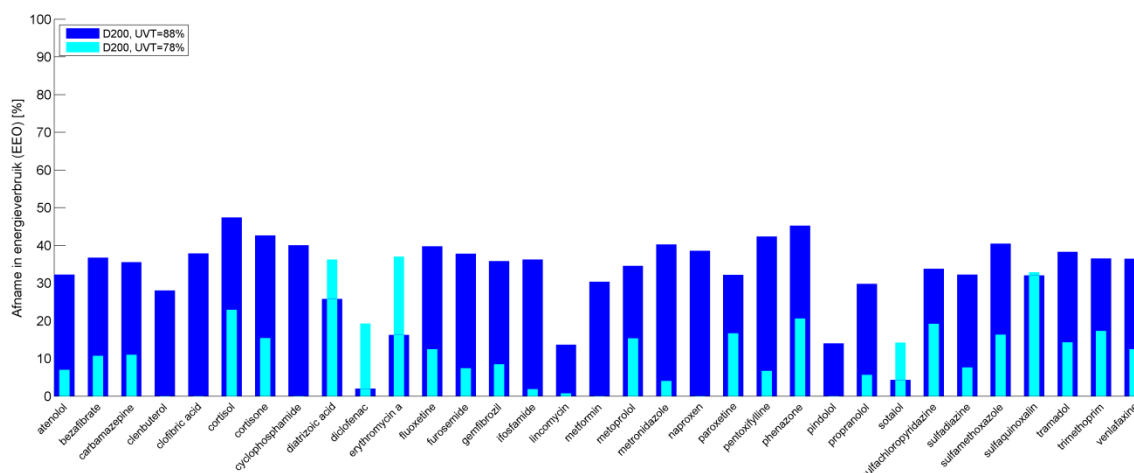
Het ontwikkelde model biedt drinkwaterbedrijven de mogelijkheid om, afhankelijk van de omstandigheden, hun procesvoering te optimaliseren, bijvoorbeeld door het energieverbruik te minimaliseren, terwijl toch een goede omzetting van organische microverontreinigingen gegarandeerd kan worden. Daarnaast is het mogelijk gebleken om betere reactoren te ontwerpen voor de omzetting van organische microverontreinigingen en/of desinfectie. Dit leidt tot een forse energiebesparing in UV/H₂O₂ processen, en maakt de toepassing van deze processen voor het verwijderen van organische microverontreinigingen in de praktijk een stuk interessanter.

BTO Managementsamenvatting

Modellering van omzetting van geneesmiddelen met UV/H₂O₂ leidt tot 40% lager energieverbruik

Auteur Dr.ir. Bas Wols

Organische microverontreinigingen komen steeds meer voor in onze waterbronnen. Behandeling van het water met UV/ H_2O_2 is een van de manieren om de organische microverontreinigingen af te breken. Nadeel van dit proces is echter het hoge energieverbruik (UV dosissen van 400-600 mJ/cm² met een energieverbruik van ~1 kWh/m³ voor een afbraak van 90%). In dit onderzoek is een model ontwikkeld om de afbraak van organische microverontreinigingen in een UV/ H_2O_2 reactor te voorspellen. Er is uitgebreid laboratoriumonderzoek uitgevoerd om alle relevante chemische reacties die plaatsvinden goed te beschrijven in een kinetisch model. Het kinetische model voorspelt de omzetting van stoffen als functie van de UV-dosis. Dit is gekoppeld aan CFD (computational fluid dynamics) modellen, die de waterstroming, en dus de UV-dosisverdeling, in de UV reactor beschrijven. Validatie van het model in een pilotreactor toont aan dat het model goed voorspelt hoe de geneesmiddelen in de reactor worden omgezet. Doordat het model goed kan voorspellen wat er in de reactor gebeurt, is het mogelijk het proces en het reactorontwerp te optimaliseren, en bijvoorbeeld het energieverbruik te minimaliseren. Verschillende ontwerpaspecten, zoals lampplaatsing, afstand lamp-buitenwand, peroxide verdeling en het optimale snelheidsprofiel zijn onderzocht. Met het CFD model is een voor UV/ H_2O_2 geoptimaliseerde reactor ontworpen. Deze is vervolgens gebouwd. Experimenten in deze reactor laten zien dat het energieverbruik, bij dezelfde omzettingsgraad van de geneesmiddelen, kan afnemen met 30-40%, zoals ook door het model voorspeld was.



Gemeten afname in energieverbruik in de geoptimaliseerde UV/H₂O₂ reactor ten opzichte van een standaard reactor (energieverbruik bepaalt als de EEO: energie die nodig is om in 1 m³ water de stoffen met 90% om te zetten)

Belang: verwijderen microverontreinigingen

Organische microverontreinigingen, zoals pesticiden en medicijnresten, komen steeds meer voor in onze waterbronnen. Behandeling

van het water met UV/ H_2O_2 is een van de

manieren om de organische
microverontreinigingen af te breken. Nadeel van
dit proces is echter het hoge energieverbruik.

Bovendien worden vaak reactoren gebruikt voor UV oxidatie, waarbij de waterstroming geoptimaliseerd is voor desinfectie. Optimalisatie van het proces en/of de UV-reactor kan leiden tot een lager energieverbruik om organische microverontreinigingen af te breken.

Aanpak: modellering van relevante processen in UV/H₂O₂ reactoren

De afbraak van organische microverontreinigingen door UV/ H₂O₂ wordt beschreven door een complex reactiemechanisme met een groot aantal (foto)chemische reacties. Moleculen zijn vaak in staat om straling met een bepaalde golflengte te absorberen. Als dit leidt tot een reactie, spreken we van fotolyse. De mate waarin dit gebeurt verschilt per microverontreiniging. Wanneer ook waterstofperoxide wordt toegevoegd, worden ook zeer reactieve radicalen (zoals het hydroxyl radicaal) gevormd. Deze radicalen veroorzaken weer nieuwe reacties. De samenstelling van de watermatrix speelt hierbij een belangrijke rol (bijvoorbeeld de aanwezigheid van radicaalvangers als nitraat en (bi)carbonaationen). Ook de keuze van de UV lamp, lage druk of middendruk, bepaalt de hoeveelheid energie die per golflengte beschikbaar is. Bovendien is er een interactie tussen de (foto)chemische reacties en de hydrodynamica in de UV reactor. Er is een model ontwikkeld dat de afbraak van organische microverontreinigingen door een UV/H₂O₂ reactor in allerlei water matrices kan berekenen. Dit model bestaat uit een kinetisch gedeelte, dat de (foto)chemische reacties beschrijft als functie van de UV-dosis, en een CFD gedeelte, dat de hydrodynamica, en daarmee de dosisverdeling, in een reactor berekent.

Resultaten: model sluit aan op praktijkdata, ingezet voor ontwikkeling betere reactor

De modellen zijn uitvoerig gevalideerd met experimenten. Laboratoriumonderzoek in een collimated beaminstallatie toonde aan dat het kinetische model de omzetting van een grote set van ongeveer 40 geneesmiddelen goed kan beschrijven. Validatie van het totale model (de

combinatie van het kinetische gedeelte en CFD) in een pilotreactor toonde aan dat het model goede voorspellingen geeft van wat er met organische microverontreinigingen in de reactor gebeurt.

Vervolgens is het model gebruikt om nieuwe, efficiëntere UV/H₂O₂ reactoren te ontwikkelen. Met behulp van CFD is het mogelijk om uit te rekenen wat de gevolgen van een aanpassing van het reactorontwerp zullen zijn. Zo kan het reactorontwerp worden geoptimaliseerd. Op deze manier is een nieuwe reactor ontworpen. Van Remmen UV Techniek heeft een reactor gebouwd (met een capaciteit van zowel 1 als 10 m³/h) volgens het nieuwe ontwerp en getest met de set van geneesmiddelen. Volgens het model kan de nieuwe reactor dezelfde omzetting van stoffen bereiken tegen een ongeveer 30-40% lager energieverbruik als een standaard reactor, die geoptimaliseerd is voor desinfectie. Experimenten met deze nieuwe reactor laten zien dat inderdaad een hogere omzettingsgraad van de geneesmiddelen verkregen kan worden, zodat het energieverbruik met zo'n 30-40% kan afnemen.

Implementatie: verbetering procesvoering en energiebesparing

Het ontwikkelde model biedt drinkwaterbedrijven de mogelijkheid om, afhankelijk van de omstandigheden, hun procesvoering te optimaliseren. Zo kan het energieverbruik worden geminimaliseerd, terwijl toch een goede omzetting van organische microverontreinigingen kan worden gegarandeerd.

Het model kan ook worden gebruikt om een inschatting te maken hoe verschillende stoffen in verschillende watertypes worden omgezet door UV/H₂O₂. Daarnaast is het mogelijk gebleken om betere reactoren te ontwerpen voor de omzetting van organische microverontreinigingen. Dit leidt tot een forse energiebesparing in UV/H₂O₂ processen en maakt de toepassing van deze processen voor het verwijderen van organische microverontreinigingen in de praktijk een stuk interessanter.

Inhoud

Samenvatting	2
BTO Managementsamenvatting	3
Inhoud	5
1 Inleiding	7
1.1 UV/ H ₂ O ₂ proces	7
1.2 Modellering	7
1.3 Reactorontwerp	8
1.4 Leeswijzer	8
2 Beschrijving model	9
2.1 Kinetisch model	9
2.2 CFD model	9
2.3 Stofeigenschappen organische microverontreinigingen	10
3 Overzicht experimenten	11
3.1 Gebruikte doelstoffen	11
3.2 Collimated beam experimenten	12
3.3 Pilot-scale experimenten	13
4 Validatie model	15
4.1 Kinetisch model LP (lage druk) UV/ H ₂ O ₂	15
4.2 Kinetisch model MP (midden druk) UV/ H ₂ O ₂	15
4.3 Invloed water matrix	16
4.4 CFD en kinetisch model LP UV/ H ₂ O ₂	16
5 Reactorontwerp	18
5.1 Ontwerprichtlijnen	18
5.2 Effect van bochten	19
5.3 Nieuw UV/ H ₂ O ₂ ontwerp	19
6 Conclusies en aanbevelingen	22
6.1 Conclusies	22
6.2 Aanbevelingen	22
7 Praktische relevantie van model	24
7.1 Relevantie voor UV-reactor leverancier	24
7.2 Relevantie voor drinkwaterbedrijven	24
7.3 Relevantie voor andere partijen	24
Referenties	26
Bijlage I Chemische reacties in het kinetische model	28
Bijlage II Overzicht meetresultaten collimated beam	30

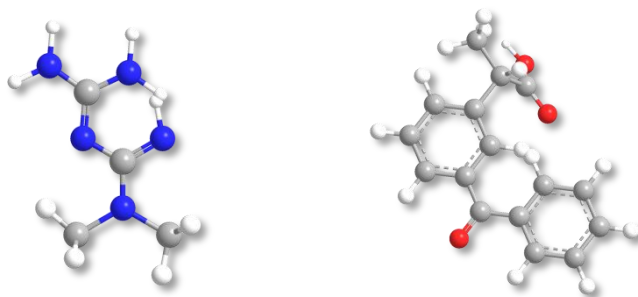
Bijlage III Validatie kinetisch model	32
Bijlage IV Validatie CFD model	39

1 Inleiding

1.1 UV/ H₂O₂ proces

Organische microverontreinigingen, zoals pesticiden en medicijnresten, komen steeds meer voor in onze waterbronnen. Behandeling van het water met UV/ H₂O₂ is een van de manieren om de organische microverontreinigingen af te breken. De stoffen worden afgebroken door middel van directe fotolyse en reacties met hydroxyl radicalen, die gevormd worden door de fotolyse van H₂O₂. De mate waarin organische microverontreinigingen worden afgebroken verschilt sterk per stofje (Figuur 1). Nadeel van het UV/ H₂O₂ proces is het hoge energieverbruik. De energie, die nodig is om een stofje met 90% af te breken ligt rond de 1 kWh/m³ (afhankelijk van stofje, lamptype en watertype, zie ook Hofman-Caris and Beerendonk, 2011). Optimalisatie van het proces en/of de UV-reactor kan leiden tot een lager energieverbruik.

Als UV bron kunnen lagedruk (LP) en middendruk (MP) lampen gebruikt worden. De LP lampen zenden straling uit op een enkele golflengte binnen het UV gebied, namelijk 254 nm, terwijl de MP lampen over het gehele bereik van 200-300 nm straling uitzenden. Dit heeft als voordeel dat sommige stoffen beter omgezet kunnen worden door MP lampen. Daarnaast wordt waterstofperoxide beter omgezet bij lage golflengtes (optimum < 200 nm) en kan nitraat ook omgezet worden < 240 nm). Beide UV bronnen zijn in dit onderzoek meegenomen.



Figuur 1 Voorbeelden van twee doelstoffen: (links) metformine, erg moeilijk af te breken met UV/ H₂O₂ en (rechts) ketoprofen, erg snel af te breken met UV/ H₂O₂

1.2 Modellering

Er is een kinetisch model voor een UV/H₂O₂ reactor opgesteld, dat zowel de fotolyse als de oxidatie door hydroxylradicalen beschrijft. Hierin zijn ook de reacties meegenomen met stoffen die in de watermatrix aanwezig zijn (bijvoorbeeld radicaalvangers als nitraat, (bi)carbonaationen en DOC). Wanneer middendruk lampen toegepast worden moet het model rekening houden met verschillende golflengtes. Het kinetische model geeft informatie over de omzetting van stoffen (medicijnen) als functie van de toegepaste UV-dosis. In een reactor is die UV-dosis echter sterk afhankelijk van de stromingscondities. Met behulp van CFD kan worden berekend hoe de dosisverdeling in de reactor is. Door deze gegevens te koppelen aan het kinetische model, kan worden voorspeld wat de omzetting van de stoffen in de reactor zal zijn.

In dit onderzoek is uitgebreid aandacht besteed aan modelvalidatie. Het kinetisch model is gevalideerd met collimated beam experimenten. In een collimated beam opstelling krijgt al het water vanwege de menging een gelijke UV dosis, zodat de hydrodynamica geen rol speelt. Collimated beam experimenten zijn uitgevoerd voor verschillende watersamenstellingen. Het CFD model in combinatie met het kinetisch model is gevalideerd met metingen in verschillende pilotreactoren.

1.3 Reactorontwerp

UV reactoren zijn meestal ontworpen voor desinfectie. Een optimale reactor voor desinfectie hoeft echter nog niet optimaal te zijn voor oxidatie. Aangezien het energieverbruik bij oxidatie een factor 10 hoger ligt dan bij desinfectie, is het interessant om reactoren specifiek voor oxidatie te ontwerpen.

Met behulp van CFD is het mogelijk om uit te rekenen wat de gevolgen van een aanpassing van het reactorontwerp zullen zijn. Hiermee kan het reactorontwerp geoptimaliseerd worden. Daarnaast is een eenvoudigere modellering uitgevoerd om verschillende ontwerpparameters op te stellen. De resultaten van de modellen zijn getoetst met praktijkmetingen.

1.4 Leeswijzer

De onderzoeksresultaten zijn gepubliceerd in internationale wetenschappelijke tijdschriften. Dit rapport geeft een beknopt overzicht van het onderzoek en verwijst naar de relevante publicaties, waarin alle onderzoeksresultaten uitvoerig en gedetailleerd beschreven staan. Hoofdstuk 2 beschrijft het model in hoofdlijnen, hoofdstuk 3 geeft een overzicht van alle uitgevoerde experimenten, zowel degene in de collimated beam als degene met de pilotreactor. De modelvalidatie staat beschreven in hoofdstuk 4, en een overzicht van het reactorontwerp is beschreven in hoofdstuk 5.

Er wordt verwezen naar de volgende publicaties:

1. Wols, B. A. and C. H. M. Hofman-Caris (2012a). "Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water." *Water Research* 46(9): 2815-2827.
2. Wols, B. A. and C. H. M. Hofman-Caris (2012b). "Modelling micropollutant degradation in UV/H₂O₂ systems: Lagrangian versus Eulerian method." *Chemical Engineering Journal* 210: 289-297.
3. Wols, B. A., C. H. M. Hofman-Caris, D. J. H. Harmsen and E. F. Beerendonk (2013). "Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/ H₂O₂." *Water Research* 47(15): 5876-5888.
4. Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2014). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/ H₂O₂ processes: A kinetic model." *Chemical Engineering Journal* 255: 334-343.
5. Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015a). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/ H₂O₂ processes: a kinetic model." *Accepted in Chemical Engineering Journal*.
6. Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, J. Wanders-Dijk, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015b). "Degradation in UV (LP)/ H₂O₂ reactors simulated by means of kinetic modelling and computational fluid dynamics (CFD)." *Submitted to Water Research*
7. Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, A.M. van Remmen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015c). "Design aspects of UV/ H₂O₂ reactors" *To be submitted*

2 Beschrijving model

2.1 Kinetisch model

De afbraak van organische microverontreinigingen wordt beschreven door een complex reactiemechanisme met een groot aantal (foto)chemische reacties. Hierbij worden zeer reactieve radicalen (zoals het hydroxyl radicaal) gevormd die weer nieuwe reacties teweegbrengen. Daarnaast speelt de samenstelling van de water matrix een belangrijke rol. In het kinetisch model staan alle relevante (foto)chemische reacties (Bijlage I). De chemische reacties worden vervolgens omgezet in wiskundige vergelijkingen, die voor ieder chemisch stofje de afbraak en/of vorming van dat stofje beschrijven. De chemische reacties kunnen met behulp van een Excel-sheet ingevoerd worden (deze Excel-sheet geeft de stoichiometrische matrix weer), die vervolgens in Matlab wordt ingelezen. In Matlab worden de wiskundige vergelijkingen (een stelsel van differentiaalvergelijkingen) opgelost. Het kinetisch model wordt uitgebreid beschreven in Wols et al. (2014) voor lagedruk lampen en in Wols et al. (2015a) voor middendruk lampen. Hierin staat ook de validatie van het model beschreven. Het kinetisch model kan toegepast worden voor een collimated beam opstelling. Hierin wordt een Petrischaal met water bestraald. Hierbij speelt de hydraulica geen rol, omdat het een ideaal geroerd vat is. Alleen de verdeling van het licht over de hoogte speelt een rol, wat wordt meegenomen in het kinetisch model. Op deze manier kan het kinetisch model gevalideerd worden met de resultaten van de uitgevoerde collimated beam experimenten.

2.2 CFD model

In een UV/ H₂O₂ reactor speelt de stroming van het water (hydrodynamica) een belangrijke rol. Met behulp van computational fluid dynamics (CFD) kan de stroming in kaart worden gebracht. Hiervoor wordt het commerciële pakket COMSOL gebruikt (versie 4.4, CFD module is nodig). Het simuleren van waterstroming is complex, zeker als de stroming turbulent is. Dit is het geval voor de meeste stromingen in UV reactoren. De turbulente waterstroming wordt met behulp van Reynolds-averaged Navier Stokes (RANS) vergelijkingen opgelost, waarbij de turbulentie opgelost wordt met een k-ε submodel. De hydraulica is in een eerder stadium uitvoerig gevalideerd voor UV reactoren (proefschrift B. Wols, 2010)

Naast de stroming, moet ook de UV intensiteit berekend worden in de reactor. Dit gebeurt in Matlab met een zelfgeschreven code op basis van modellen beschreven in de literatuur. Wij gebruiken het multiple segment source summation (MSSS) model (zie Liu et al. 2004).

Aan de hand van de berekende hydrodynamica wordt de beweging van passieve deeltjes ('particle tracking') berekend. Deze deeltjes bewegen mee met de stroming. Per deeltje wordt bijgehouden hoeveel UV licht ze opnemen als ze door de reactor bewegen. Als dit voor een groot aantal deeltjes gebeurt (bijvoorbeeld 5000), wordt een betrouwbare weergave van de UV dosis verdeling verkregen.

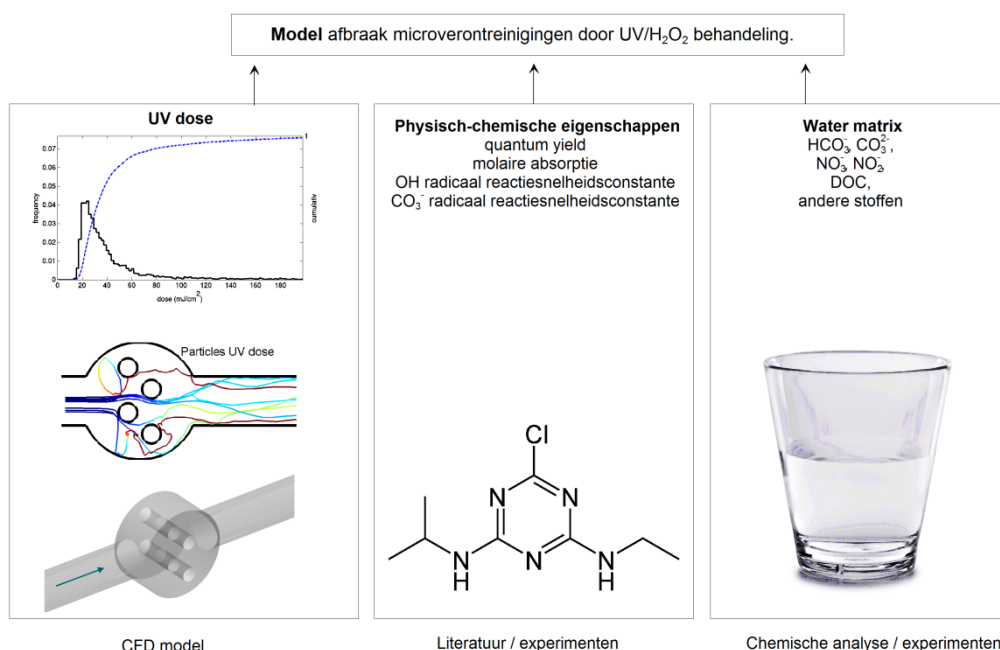
Het CFD model wordt gecombineerd met het kinetische model om de afbraak van stoffen in een UV reactor te voorspellen (Figuur 2). Dit gebeurt door het kinetische model op te lossen langs de stroomlijn van ieder deeltje en de verkregen concentraties per deeltje te middelen over alle deeltjes. De details staan beschreven in Wols et al. (2012b).

2.3 Stofeigenschappen organische microverontreinigingen

De modellering wordt gebruikt om de afbraak van een organische microverontreiniging na UV/ H₂O₂ behandeling te beschrijven. Hiervoor is een aantal eigenschappen van het stofje nodig:

- Molaire absorptie: het aantal fotonen dat door een stofje met een bepaalde concentratie over een bepaalde lengte wordt geabsorbeerd.
- Quantum yield: de fractie van het aantal geabsorbeerde fotonen dat een reactie geeft.
- OH radicaal reactieconstante: reactieconstante van een stofje met een OH radicaal. De OH radicalen zijn aselectief en reageren erg snel met allerlei stoffen in het water.
- Carbonaat radicaal reactieconstante: reactieconstante van een stofje met carbonaat radicalen. De carbonaatradicalen worden gevormd in de reactie van (bi)carbonaat met OH radicalen. De carbonaatradicalen zijn selectiever en kunnen snel reageren met sommige stoffen in het water. De reactiesnelheidsconstanten zijn een stuk lager dan voor OH radicalen (factor 100-1000 lager), maar bij hoge (bi)carbonaat concentraties kunnen ze van belang zijn.

Deze stofeigenschappen zijn niet voor ieder stofje bekend. Er is een uitgebreid literatuuronderzoek gedaan naar organische microverontreinigingen waarvoor deze stofeigenschappen wel bekend zijn. Dit overzicht is te vinden in Wols et al. (2012a). Daarnaast zijn deze stofeigenschappen voor een grote groep medicijnen bepaald met behulp van experimenten. De resultaten hiervan zijn te vinden in Wols et al. (2014) en Figuur 3.



Figuur 2 Overzicht van de (CFD) modellering.

3 Overzicht experimenten

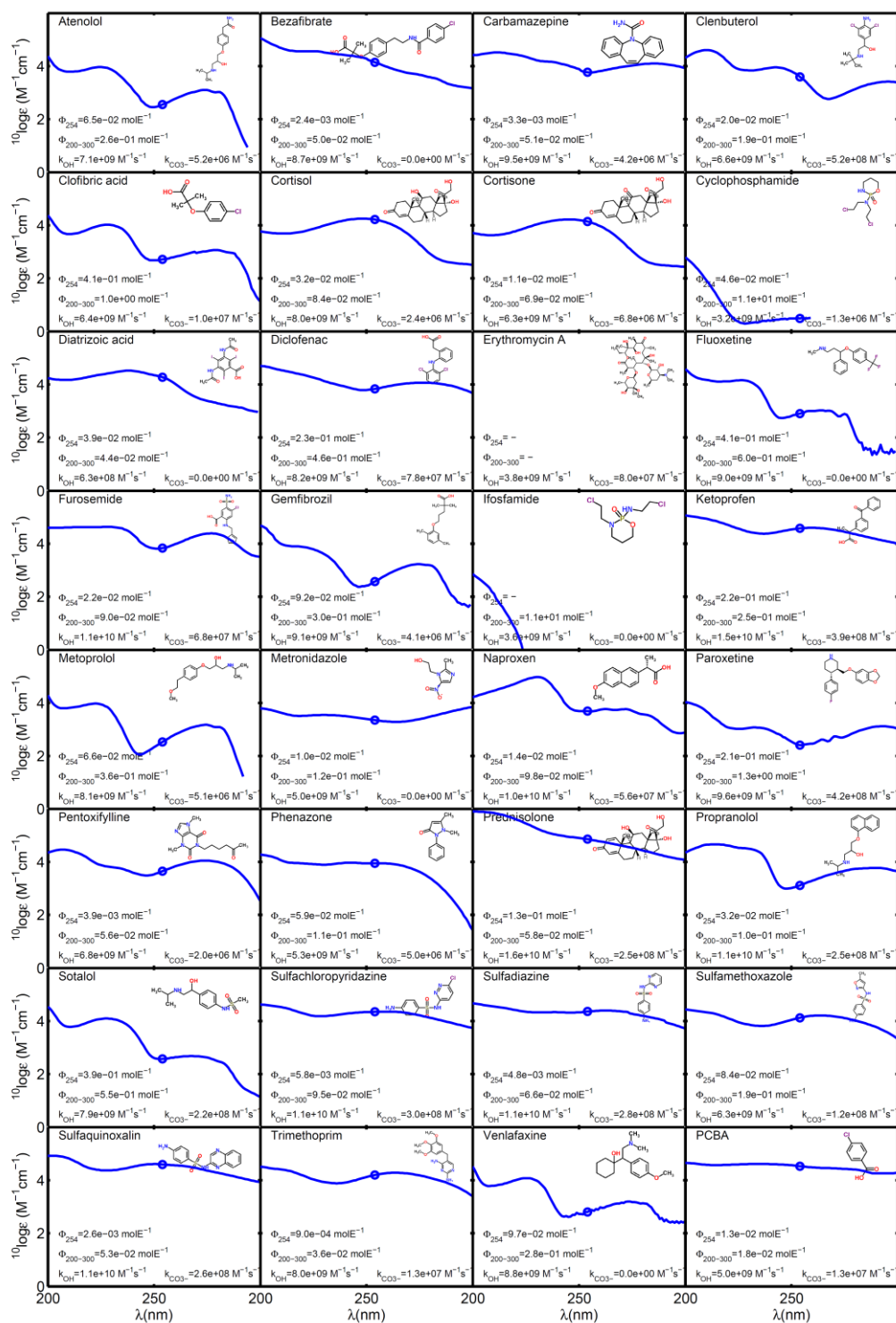
3.1 Gebruikte doelstoffen

Een groep van 35-40 medicijnen, aangevuld met pCBA en atrazine, is gebruikt als doelstof (Tabel 1). Deze stoffen kunnen in het laboratorium van KWR geanalyseerd worden met een enkele methode (m.u.v. metformine). De medicijnen zijn in eerder onderzoek geselecteerd op basis van criteria als voorkomen en persistentie in het milieu, analyseerbaarheid, en verscheidenheid in chemische samenstelling (zie Ter Laak et al., 2011). De doelstoffen worden geanalyseerd met reversed phase UHPLC (ultra high performance liquid chromatography) of normal phase (HILIC). Na filtratie zijn twee onafhankelijke UPLC-MS/MS analyses uitgevoerd, één gebaseerd op reversed phase (RP) chromatography, en een andere gebaseerd op hydrophilic interaction chromatography (HILIC). De laatste methode wordt gebruikt om sterk polaire componenten (metformine) te scheiden. De medicijnen zijn toegevoegd aan het water in concentraties van 1-10 microgram/L, afhankelijk van de onderste analysegrens, die een factor 100 lager ligt, zodat verwijdering van 99% aangetoond kan worden.

Van deze stoffen is met behulp van spectrofotometrie de molaire absorptie bepaald (zie Wols et al. (2015a)). Daarnaast zijn de (foto)chemische parameters bepaald uit experimenten in MilliQ water (zie Wols et al. (2014) en Wols et al. (2015a)). Het overzicht hiervan staat in Figuur 3.

Tabel 1 Overzicht met doelstoffen

Groep (gebruik)	Doelstof
Pijnstillers	AMPH, Diclofenac, Ketoprofen, Naproxen, Paracetamol, Phenazone
Antibiotica	Ciprofloxacin, Clindamycin, Erythromycin A, Metronidazole, Sulfachloropyridazine, Sulfadiazine, Sulfamethoxazole, Sulfaquinoxalin, Trimethoprim
Antihypertensiva	Atenolol, Metoprolol, Pentoxifylline, Pindolol, Propranolol, Sotalol
Diuretica	Furosemide
Cholesterolverlagers	Bezafibrate, Clofibril acid, Gemfibrozil
Anti-epilepticum	Carbamazepine
Antidepressiva	Fluoxetine, Paroxetine, Venlafaxine
Bronchodilatator	Clenbuterol, Salbutamol, Terbutaline
Corticosteroïde	Cortisol, Cortisone, Prednisolone
Cytostaticum	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Röntgencontrastmiddel	Diatrizoic acid
Antidiabetes	Metformin
Vitamine	Niacin
Andere	Atrazine, pCBA



Figuur 3 Overzicht van gebruikte medicijnen met gemeten absorptiespectrum en kinetische parameters (Quantum yield, Reactieconstanten met OH radicalen en carbonaat radicalen).

3.2 Collimated beam experimenten

Collimated beam experimenten zijn uitgevoerd om het kinetische model te valideren. In de collimated beam wordt een watermonster in een Petrischaal bestraald met UV. Hierbij wordt

het watermonster continu geroerd, zodat alle waterdelen evenveel UV krijgen en er geen rekening gehouden hoeft te worden met de hydraulica. Een overzicht van alle collimated beam experimenten staat in Tabel 2. Er zijn verschillende watertypen getest, meestal voor zowel de lagedruk (LP) als de middendruk (MP) lamp en meestal zonder en met 10 mg/L waterstof peroxide. Een range aan UV dosissen is gebruikt, meestal 5 UV dosissen tussen 0 en 500 (of 1000) mJ/cm², allemaal in duplo. De gebruikte doelstoffen zijn de 40 medicijnen (pharma), waaraan evt. atrazine of pCBA is toegevoegd. Bij een aantal experimenten is alleen pCBA getest. De eerste drie experimenten zijn uitvoerig gedocumenteerd in Wols et al. (2013). De experimenten met MilliQ en bicarbonaat zijn gedocumenteerd in Wols et al. (2014). De experimenten met MilliQ en nitraat zijn gedocumenteerd in Wols et al. (2015a). En de experimenten met MilliQ bij verschillende temperaturen zijn gedocumenteerd in Wols et al. (2015b).

Tabel 2 Overzicht collimated beam experimenten (NWG=drinkwater uit Nieuwegein, Maas=voorbehandeld water uit de Afgedamde Maas)

Watertype	Lamp type	H ₂ O ₂ [mg/L]	UV dosis [mJ/cm ²]	Stoffen	Bijzonderheden
MilliQ	LP, MP	0, 10	0-1000	Pharma	Troebelheid =0,2-10 NTU HCO ₃ ⁻ =150, 300 en 600 mg/L NO ₃ ⁻ =5 en 20mg/L pH=6.3, 8.3, 10.3 HCO ₃ ⁻ =150 en 300 mg/L NO ₃ ⁻ =20mg/L Temp van 6 en 28 °C
NWG	LP, MP	0, 10	0-1000	Pharma	
Maas	LP, MP	0, 10	0-1000	Pharma	
MilliQ+troeb	LP	10	0-500	pCBA	
MilliQ+HCO ₃ ⁻	LP	0, 10	0-500	pCBA	
MilliQ+NO ₃ ⁻	MP	0, 10	0-1000	pCBA	
MilliQ+HCO ₃ ⁻	LP	10		Pharma, Atrazine, pCBA	
MilliQ+NO ₃ ⁻	MP	0, 10	0-200	Pharma, Atrazine, pCBA	
MilliQ+Temp	LP	0, 10	0-300	Pharma, Atrazine, pCBA	

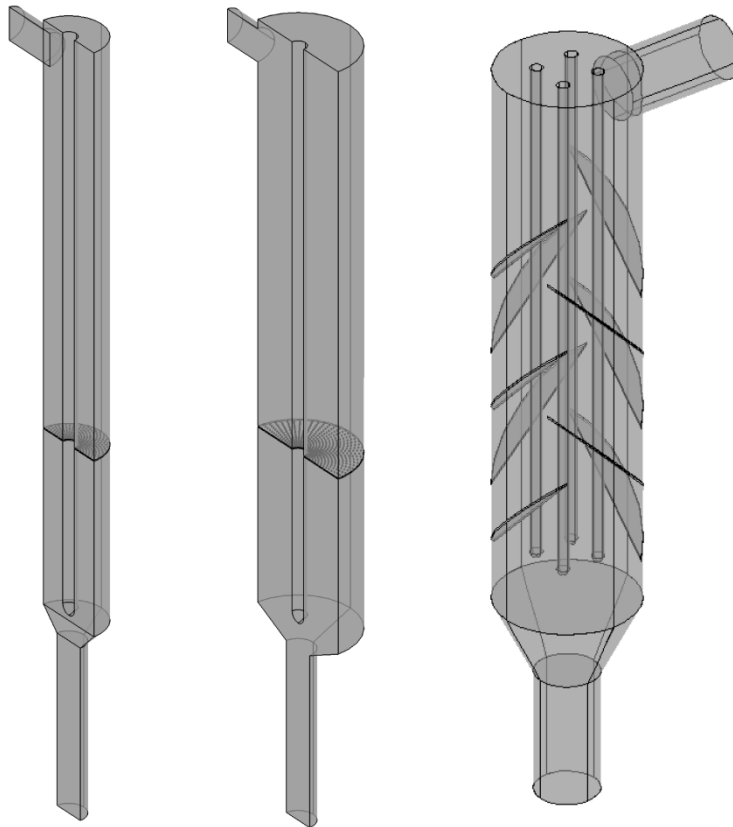
3.3 Pilot-scale experimenten

Naast de collimated beam experimenten zijn experimenten met pilotreactoren uitgevoerd (Tabel 3, Figuur 4). Er is een serie experimenten uitgevoerd op locatie Wijhe bij Van Remmen UV Techniek, en een serie experimenten op locatie Bergambacht (Dunea). Er is gebruik gemaakt van een standaard desinfectie reactor (D130), die op een 10 keer zo laag debiet draaide om de vereiste oxidatie UV dosis te halen. Vervolgens zijn twee nieuwe typen reactoren getest in Wijhe (D200 en D200b). De D200 heeft 1 flow plaat om de stroming te geleiden en de D200b heeft twee flow platen. In Bergambacht is naast de best presterende reactor in Wijhe (D200b) ook een nieuwe reactor getest, die op een 10 keer zo hoog debiet kan draaien (met daarbij 10 keer zoveel lampvermogen). De nieuwe reactoren zijn met behulp van de ontwikkelde (CFD) modellen ontworpen, en vervolgens gebouwd door Van Remmen UV Techniek.

Tabel 3 Overzicht van pilotreactor experimenten

Reactor	Locatie	Water type	Flow [m ³ /h]	UVT [%/cm]	Power [W]	H ₂ O ₂ [mg/L]
---------	---------	------------	-----------------------------	---------------	--------------	---

D130, D200, D200b	Wijhe	Voorbehandeld Wijhe	0.5;1;2	80;88	0; 90;120	0;10
D200b	Bergambacht	Maas, Maas+AKF, Maas+O ₃ /H ₂ O ₂	1	80;88	120	0;6
Nieuw	Bergambacht	Maas, Maas+AKF, Maas+O ₃ /H ₂ O ₂	10	80;88	1200	0;6



Figuur 4 Overzicht van de reactoren die gebruikt zijn in de experimenten (van links naar rechts): D130 (doorsnede op helft reactor), D200 (met enkele flow plaat, doorsnede) en Nieuw.

4 Validatie model

4.1 Kinetisch model LP (lage druk) UV/ H₂O₂

De experimenten in de collimated beam met MilliQ water (met en zonder H₂O₂) en in MilliQ met bicarbonaat zijn gebruikt om de fysisch-chemische parameters van de medicijnen te verkrijgen (zie Figuur 3). Deze parameters worden gebruikt als input voor het kinetisch model. Vervolgens is het model gevalideerd voor de metingen met de collimated beam in NWG water en Maaswater (beiden met en zonder H₂O₂). Omdat deze natuurlijke water types vrij veel (bi)carbonaat bevatten worden er ook veel carbonaat radicalen gevormd. Meenemen van de reactie van de medicijnen met deze carbonaat radicalen geeft een betere overeenkomst tussen model en meting.

De validatie is uitgebreid beschreven in Wols et al. (2014) en een overzicht van de gemeten en gemodelleerde degradaties is te vinden in Bijlage III. De afbraakconstanten uit het model komen in het algemeen goed overeen met de gemeten afbraakconstanten. Er zijn een paar uitzonderingen:

- Fotolyse van sotalol en sulfamethoxazole. Mogelijke oorzaak hiervan is het verschil in pH tussen MilliQ (pH=6, hierbij zijn de fysisch-chemische parameters bepaald) en de natuurlijke watertypes (pH=8).
- Oxidatie van clenbuterol, paroxetine and sulfaquinoxalin in NWG water. Deze stoffen hebben hoge reactiesnelheidsconstanten voor de reactie met carbonaatradicalen. Mogelijk dat de concentratie van carbonaatradicalen overschat is door het model, omdat er weinig bekend is over de reactie van carbonaatradicalen met NOM (en het afvangen van carbonaatradicalen door NOM te laag is ingeschat). Voor Maaswater lijkt de concentratie van carbonaatradicalen wel goed berekend te zijn.

4.2 Kinetisch model MP (midden druk) UV/ H₂O₂

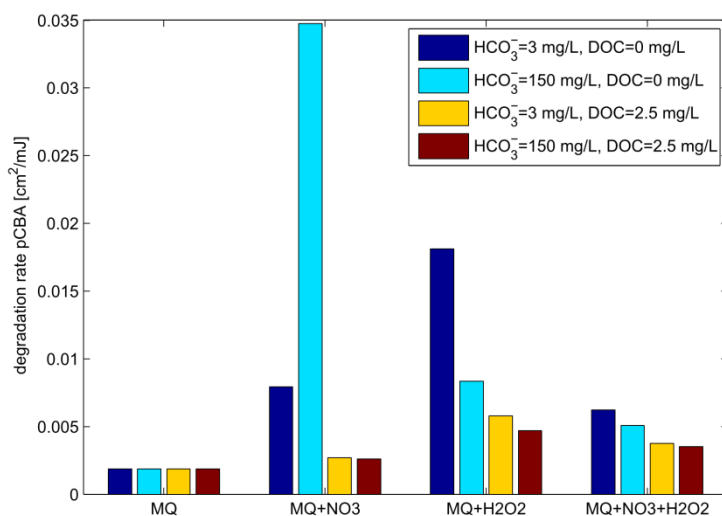
De MilliQ experimenten zijn gebruikt om de quantum yield te bepalen (een gemiddelde over het 200-300 nm bereik, zie Figuur 3). Het model is gevalideerd voor MilliQ water met nitraat, NWG en Maaswater (allen met en zonder H₂O₂).

De validatie voor MP lampen is uitgebreid beschreven in Wols et al. (2015a) en een overzicht van de gemeten en gemodelleerde degradaties is te vinden in Bijlage III. Ook hier komen de berekende afbraakconstanten in het algemeen goed overeen met de gemeten afbraakconstanten, hoewel er iets meer afwijkingen zijn tussen model en metingen:

- In MilliQ met nitraat wordt de fotolyse van nitraat redelijk goed voorspeld. Na het toevoegen van 10 mg/L H₂O₂ wordt in dit water een lagere afbraak gevonden. Dit wordt ook goed voorspeld door het model.
- Een aantal stoffen (~5 van de 35) laat afwijkingen zien tussen model en meting in natuurlijke water matrices. Met name de sulfonamides zijn moeilijk te voorspellen. Het opvallende is dat ze in NWG water overschat worden door het model en in Maas water onderschat worden door het model. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn: het gebruik van een gemiddelde quantum yield over het 200-300nm bereik, pH effecten ((foto)chemische parameters zijn bepaald bij pH=6), en/of fotolyse van DOC wat kan leiden tot andere radicalen die de stoffen afbreken (zie ook Wols et al., 2015).

4.3 Invloed water matrix

Met behulp van het kinetisch model is de invloed van de water matrix onderzocht op de degradatie van de stof pCBA. pCBA breekt met name af door de reactie met OH radicalen en ook met carbonaatradicalen. Figuur 5 laat dit zien voor de middendruk lamp. Hier is het effect van nitraatconcentraties sterk, wat veel minder het geval is bij lage druklampen, omdat fotolyse van nitraat vooral optreedt bij lagere golflengtes (<240 nm). Opvallend is dat nitraat in combinatie met (bi)carbonaat een hoge degradatie geeft vanwege de vorming van veel carbonaatradicalen. Als er DOC in het water zit, verdwijnt dit effect, omdat DOC als radicaalvanger werkt. In Wols et al. (2014) en Wols et al. (2015a) zijn de gevoeligheden van de water matrix componenten verder uitgewerkt, en is ook de invloed van alle chemische reacties in het kinetische model onderzocht.



Figuur 5 Invloed water matrix componenten op de degradatie van pCBA. Variaties in concentraties (bi)carbonaat en DOC zijn weergegeven in kleur voor MilliQ (MQ) water, MilliQ met 20 mg/L nitraat, MilliQ met 10 mg/L H₂O₂ en MilliQ met zowel 10 mg/L H₂O₂ als 20 mg/L nitraat.

4.4 CFD en kinetisch model LP UV/ H₂O₂

De gemeten afbraak van medicijnen in een UV/ H₂O₂ pilotreactor zijn vergeleken met de berekende afbraak. Dit is beschreven in Wols et al. (2015b). Omdat de temperatuur van het water tijdens de pilottesten lager was (tussen de 9°C en 15°C) dan tijdens de collimated beam testen (20 °C), zijn aparte collimated beam testen uitgevoerd om het effect van temperatuur in kaart te brengen. Hieruit bleek dat de OH radicaal reactieconstante van de medicijnen afhangt van de temperatuur (bij 6 °C wordt gemiddeld zo'n 20% lagere reactieconstante gevonden dan bij 20 °C). Dit is meegenomen in de modellering d.m.v. een Arrhenius relatie tussen de gemeten OH radicaal reactieconstantes van 6°C en 20°C.

Er is een vergelijking gemaakt tussen de gemeten en gemodelleerde afbraak van medicijnen, zowel voor de experimenten met kraanwater uit Wijhe met de D130 reactor als voor experimenten met Maaswater (wel en niet voorbehandeld met actieve kool) met de nieuwe reactor. Door de voorbehandeling van het Maaswater met actieve kool wordt de UVT verhoogd en de DOC concentratie verlaagd. Karakterisering van de DOC lieten zien dat de samenstelling van het DOC niet veranderende. De afbraak van de meeste stoffen wordt goed voorspeld door het CFD model (Bijlage IV), er is wederom een paar afwijkingen:

- Fotolyse van sotalol en sulfamethoxazole.

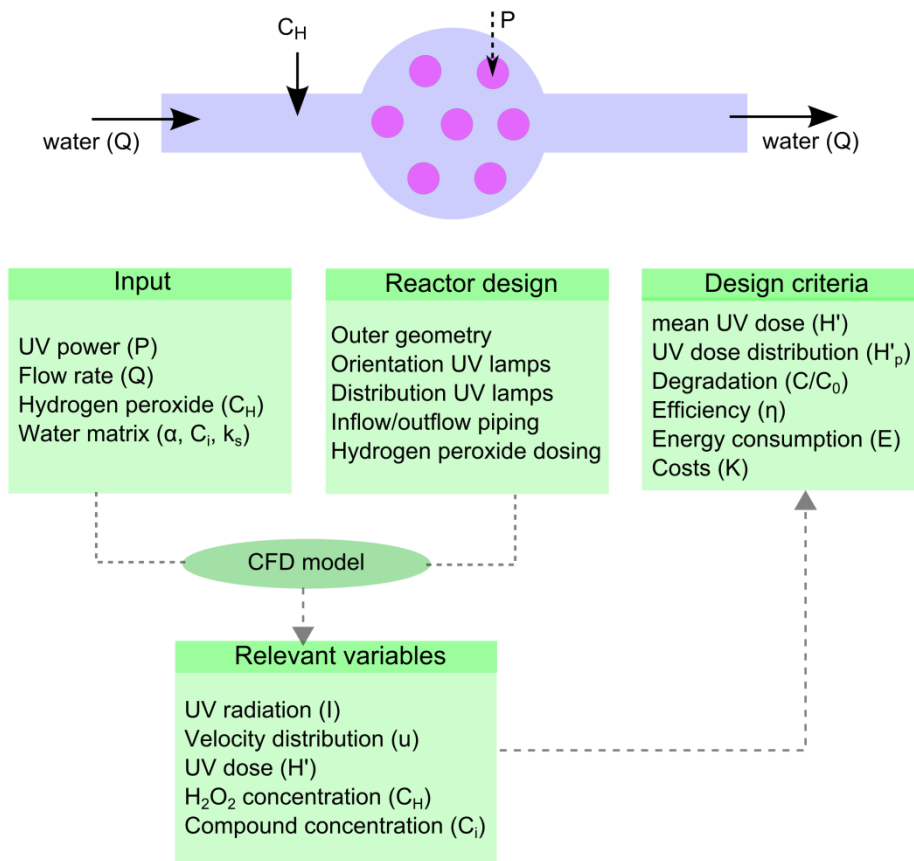
- Een overschatting van de afbraak van clenbuterol, paroxetine en een aantal sulfonamides. Dit is in lijn met de afwijkingen die eerder zijn gevonden in de validatie van het kinetische model.

Uit de validatie blijkt dat het CFD model in combinatie met het kinetisch model goed toegepast kan worden voor verschillende reactoren en verschillende watersamenstellingen. Kijkend naar de omzettingspercentages van de stoffen, dan voorspelt het CFD model de omzetting van de meeste medicijnen binnen een marge van 5% (absoluut) goed (zie de boxplots in Bijlage IV).

5 Reactorontwerp

5.1 Ontwerprichtlijnen

Er is een aantal parameters onderzocht die van belang zijn voor het ontwerp van een reactor. Figuur 6 geeft een overzicht van alle relevante zaken met betrekking tot reactorontwerp. Een reactor wordt gevoed met water, vermogen voor de UV lampen en H₂O₂. Het water heeft een bepaalde waterkwaliteit (UV transmissie, doelstoffen, achtergrondstoffen, etc). Verschillende ontwerpcriteria kunnen een rol spelen: gemiddelde UV dosis, UV dosisverdeling, afbraak van doelstoffen, efficiëntie van de reactor, energieverbruik en/of kosten. Met behulp van het CFD model kunnen deze bepaald worden. Hier kijken we specifiek naar de efficiëntie van de reactor, die aangeeft hoeveel energie er nodig is om doelstoffen af te breken ten opzichte van een theoretisch optimum.



Figuur 6 Overzicht van ontwerpfilosofie voor UV/ H₂O₂ reactoren.

Er is een versimpeld 1D model opgesteld om een aantal ontwerpparameters te onderzoeken (zie ook Wols et al., 2015c). Hiermee is ook het theoretische optimum voor een UV/ H₂O₂ reactor bepaald. Dit leidt tot de volgende uitdrukking voor de optimale gemiddelde UV dosis:

$$H_{mean} = \frac{P}{Q\alpha}, \text{ met } \alpha = \frac{\ln(T_{10,W})}{0.01[m]}$$

En de volgende uitdrukking voor de maximale degradatie:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \frac{P}{Q\alpha}$$

Hiermee kan met behulp van het vermogen (P), debiet (Q) en UV absorptie (α) eenvoudig de gemiddelde dosis en/of degradatie bepaald worden. Voor de degradatie is dan wel de k nodig. Die kan uit het kinetische model gehaald worden of uit collimated beam experimenten. De efficiëntie is vervolgens gedefinieerd als de werkelijke degradatie ten opzichte van de maximale degradatie.

Met het versimpeld model zijn een aantal ontwerpaspecten onderzocht:

- Snelheidsprofiel: een snelheidsprofiel dat dezelfde vorm heeft als het UV stralingsprofiel geeft de hoogste efficiëntie. Dit is echter moeilijk om in de praktijk te bewerkstelligen.
- Dikte waterlaag (afstand quartz buis tot buitenwand): hier is een optimum te vinden dat afhangt van de UV transmissie en mate van degradatie. Een grotere afstand leidt tot een hogere gemiddelde UV dosis, omdat er meer licht in de reactor blijft (minder verlies aan de wand); dit gaat echter ten koste van de dosisverdeling. Voor UV oxidatie geldt dat het optimum ongeveer ligt op $3/\alpha$. Dit komt bij een UV transmissie van 80% neer op 13 cm en bij 90% op 28 cm. Dit leidt tot grotere reactoren dan voor UV desinfectie.
- Aantal lampen: meer lampen leidt tot een meer gelijkmatige UV stralingsverdeling en daarmee tot een hogere efficiëntie.
- Diameter quartz-buis: een grotere quartz-buis diameter heeft alleen effect bij een 1 lamps-configuratie, omdat dit leidt tot een meer gelijkmatige UV stralingsverdeling. Bij meerdere lampen heeft een grotere quartz-buis weinig effect. Daarnaast zal de absorptie van het quartz groter worden bij grotere buizen, wat niet meegenomen is in de analyse.
- H₂O₂ verdeling: in de meeste gevallen geeft een uniforme verdeling van H₂O₂ in de reactor de hoogste efficiëntie.

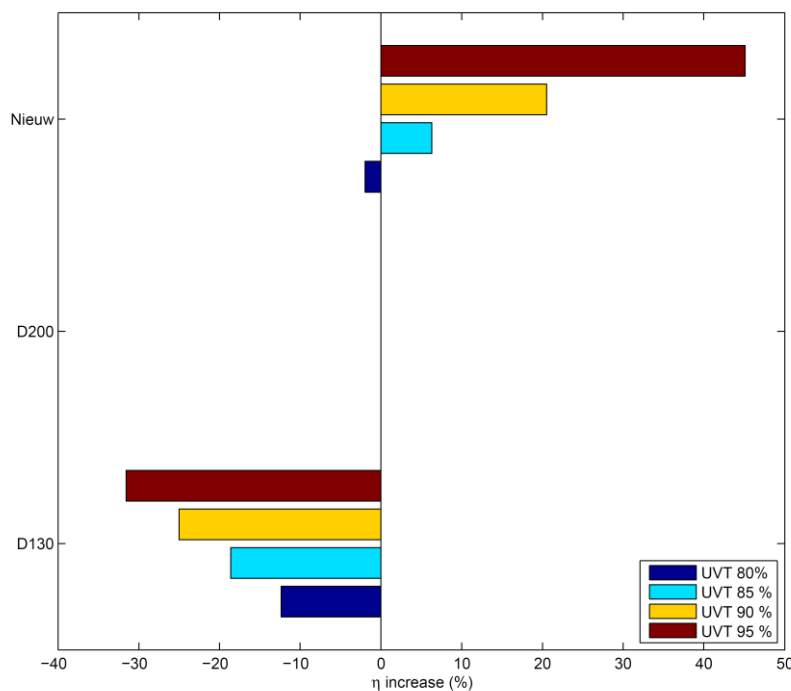
5.2 Effect van bochten

Bochten voor de reactor kunnen het stromingsgedrag in de reactor beïnvloeden. Voor twee verschillende reactoren is daarom het effect van verschillende configuraties van bochten met CFD onderzocht. Dit is gedaan voor de D130 reactor van Van Remmen en voor de KWR pilotreactor (zie Wols, 2010). De bochten hadden nauwelijks effect op de prestaties van de D130 reactor ten opzichte van een rechte instroom. Omdat deze reactor een stromingsplaat met kleine gaatjes heeft om de stroming te beïnvloeden, is het effect van een ander instroomprofiel snel teniet gedaan. Voor de KWR pilotreactor had een bocht wel invloed op de prestaties van de reactor. Het effect was echter, afhankelijk van de richting van de bocht, negatief of positief. Bij de ene bochtrichting wordt een kortsluitstroom net verergerd en bij een andere richting juist verbeterd. Er kan dus gesteld worden dat het effect van bochten per reactor verschilt, en niet per definitie de prestaties verslechtert (waar meestal van uitgegaan wordt). Daarom is het aan te bevelen om per specifieke situatie het effect van een bepaalde bocht in kaart te brengen.

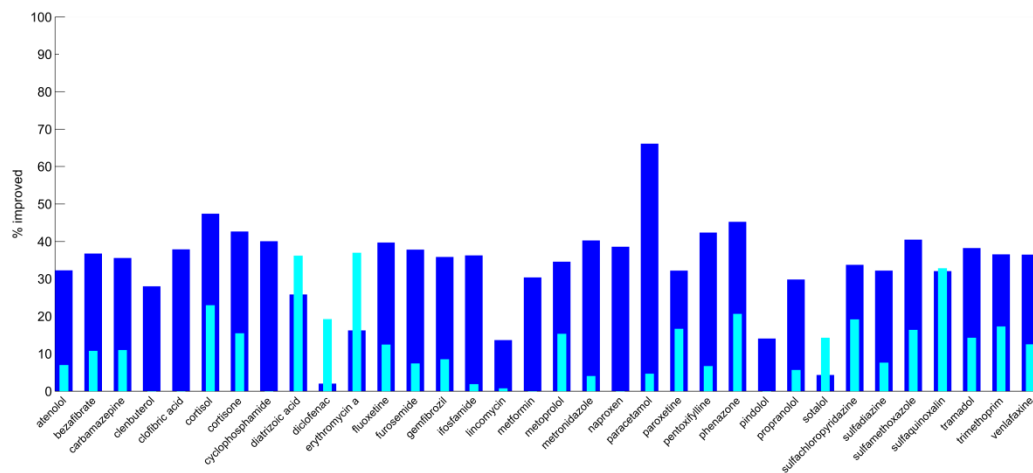
5.3 Nieuw UV/ H₂O₂ ontwerp

Op basis van de opgestelde ontwerprichtlijnen, zijn nieuwe ontwerpen voor UV/ H₂O₂ reactoren bedacht. Dit is opgeschreven in Wols et al. (2015c). Met behulp van het CFD model zijn deze ontwerpen doorgerekend en geoptimaliseerd. Vervolgens zijn deze ontwerpen

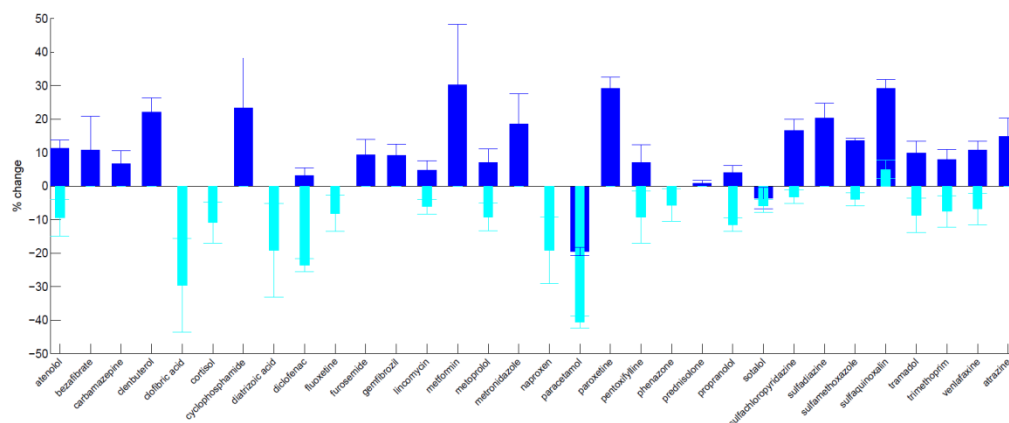
(pilot-scale) gebouwd, getest in de praktijk en vergeleken met standaard ontwerpen voor UV desinfectie reactoren. Dit is gedaan in twee stappen: allereerst een verbetering van een 1-lamps UV reactor, D200 (1 m³/h), en vervolgens een 4-lamps UV reactor, genaamd Nieuw (10 m³/h). De resultaten voor verschillende UV transmissies staan in Figuur 7. Voor de eerste reactor voorspelden de modellen een verbetering van 20-30%, in het UVT bereik van 85-90%. Uit de experimenten volgt dat deze verbeteringen voor veel stoffen inderdaad gehaald wordt (Figuur 8). Voor de tweede reactor voorspelden de modellen een verdere verbetering van zo'n 10-20% bij hogere UVTs. Uit de experimenten blijkt dat deze verbetering voor de meeste stoffen ook gehaald wordt (Figuur 8 voor D200 t.o.v D130 en Figuur 9 reactor Nieuw t.o.v. D200).



Figuur 7 Verandering van de efficiëntie van de nieuwe reactorontwerpen. Verschil ten opzichte van de verbeterde reactor (D200 als referentie). De waarden van de slechter presterende D130 laat dus ook meteen de verbetering zien van de D200 t.o.v. de D130. De tweede reactor 'Nieuw' laat de verdere verbetering t.o.v de D200 zien.



Figuur 8 Gemeten procentuele verbetering in log degradatie voor het nieuwe reactorontwerp (D200) ten opzichte van de standaard reactor (D130), voor een hoge UVT (donkerblauw) en lagere UVT (lichtblauw). Metingen zijn uitgevoerd in kraanwater uit Wijhe.



Figuur 9 Effect van de volgende optimalisatie. Gemeten procentuele verbetering van het nieuwe reactorontwerp (Nieuw) ten opzichte van de verbeterde reactor (D200b), voor Maaswater na behandeling met AKF (hoge UVT, donkerblauw) en Maaswater (lagere UVT, lichtblauw).

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

In dit onderzoek is een model ontwikkeld om de afbraak van organische microverontreinigingen in een UV/ H₂O₂ reactor te voorspellen voor verschillende watersamenstellingen. In eerste instantie is een kinetisch model ontwikkeld. Laboratoriumonderzoek in een collimated beaminstallatie toonde aan dat het kinetische model de omzetting van een grote set geneesmiddelen goed kan beschrijven. Vervolgens is het kinetisch model gekoppeld aan CFD simulaties. Validatie van het totale model (de combinatie van het kinetische model met CFD) in een pilotreactor toont aan dat het model goede voorspellingen geeft van wat er met organische microverontreinigingen in de reactor gebeurt.

Doordat het model goed kan voorspellen wat er in de reactor gebeurt, is het mogelijk het proces te optimaliseren, en bijvoorbeeld het energieverbruik te minimaliseren.

Het ontwikkelde model is gebruikt om het ontwerp van UV/ H₂O₂ reactoren te verbeteren. Allereerst is het theoretisch optimum bepaald. De hoogst haalbare gemiddelde UV dosis kan eenvoudig bepaald worden met behulp van het lampvermogen, debiet en UV transmissie. Hiermee zijn verschillende ontwerpaspecten, zoals lampplaatsing, afstand lamp-buitenwand, peroxide verdeling en optimale snelheidsprofiel onderzocht. Met het CFD model is een geoptimaliseerde reactor ontworpen. Deze is vervolgens gebouwd. Experimenten in deze reactor laten zien dat de omzettingsgraad van de microverontreinigingen toeneemt met 30-40% bij eenzelfde energieverbruik, zoals ook door het model voorspeld was. Zodoende kan met de nieuwe reactoren eenzelfde omzetting gehaald worden met 30-40% lager energieverbruik (ten opzichte van standaard reactoren die geoptimaliseerd zijn voor desinfectie).

6.2 Aanbevelingen

Het model kan ingezet worden voor andere onderzoeksdoeleinden, bijvoorbeeld in het onderzoek naar nevenproducten. Omdat het model concentraties van allerlei radicalen en achtergrondstoffen berekent, kan beter onderzocht worden welke stoffen mogelijk een rol spelen in de vorming van ongewenste nevenproducten, of om reactoren slimmer te sturen.

Andere chemische reacties kunnen eenvoudig aan het model worden toegevoegd, zodat het model ook gebruikt kan worden voor andere AOP technieken, zoals UV/TiO₂, ozon, ozon/peroxide, UV/ozon, etc. Daarnaast kan het model aangepast worden voor andere water matrices, zoals afvalwater en industrieel water.

In het kader van de verplichte Analyse Microbiologische Veiligheid Drinkwater (AMVD) wordt een 'desinfecterende functie' aan de UV reactor toegekend terwijl AOP niet als 'desinfectie techniek' wordt ingezet. Omdat de reactoren specifiek zijn geoptimaliseerd voor UV oxidatie, kan dit gevolgen hebben voor de desinfectie. De invloed van de optimalisatie op de desinfecterende werking van de reactor is daarom van belang om te onderzoeken.

De volgende aanbevelingen voor meer wetenschappelijk onderzoek volgen uit het project:

- Fotolyse met middendruklampen van DOC kan leiden tot de vorming van DOC-radicalen die omzetting van organische microverontreinigingen kunnen initiëren. Dit

is niet meegenomen in het model. In water met hoge concentraties DOC kan dit, afhankelijk van de samenstelling van het DOC en de doelstof, mogelijk leiden tot extra afbraak (omgekeerd kan de hogere DOC concentraties de afbraak van stoffen d.m.v. OH radicalen weer verminderen).

- Afvangen van radicalen door DOC. In het model is rekening gehouden met de reactie van OH radicalen en carbonaat radicalen met DOC. Door deze 'scavenging' zijn er minder radicalen beschikbaar voor afbraak van de doelstoffen. De reactiesnelheden zullen echter afhangen van de samenstelling van het DOC. Door het DOC te karakteriseren en per DOC fractie de 'scavenging' te bepalen kan het model breder toepasbaar zijn voor watertypen met sterk verschillende soorten DOC (zoals afvalwater).
- Effecten van temperatuur. In het model is voorlopig alleen rekening gehouden met een temperatuurafhankelijke reactiesnelheidsconstante van OH radicalen met doelstoffen. In hoeverre andere reacties in het proces temperatuurafhankelijk zijn en in welke mate is nog niet goed bekend.
- In dit onderzoek is een overzicht gemaakt van de (foto)chemische parameters voor zo'n 100 stoffen. Daarnaast zijn deze parameters bepaald voor zo'n 35 medicijnen. Deze (foto)chemische parameters zijn nodig in het model om tot een voorspelling van de afbraak te komen. Er zijn nog veel stoffen, waarvoor deze parameters nog niet bekend zijn, en er komen ook weer nieuwe stoffen op de markt die in de toekomst problemen kunnen geven. Voor een bredere toepassing van het model is het nuttig om de (foto)chemische parameters van deze stoffen te bepalen.
- De (foto)chemische parameters kunnen ook bepaald worden aan de hand van statistische relaties (QSARs), die een verband leggen tussen de chemische samenstelling van de stof en de (foto)chemische parameters. Voor reactieconstanten van stoffen met OH radicalen lijkt dit redelijk succesvol te kunnen worden toegepast (Kusic et al., 2009; Wols en Vries, 2012), voor de andere parameters zijn de voorspelling nog onnauwkeurig. Met aanvullend onderzoek kunnen deze (foto)chemische parameters mogelijk nauwkeuriger bepaald worden.

7 Praktische relevantie van model

7.1 Relevantie voor UV-reactor leverancier

Op basis van de modellen, die in dit onderzoek zijn ontwikkeld, zijn door Van Remmen UV Techniek nieuwe typen reactoren gebouwd, die veel efficiënter zijn in geavanceerde oxidatieprocessen dan de reactoren die tot nu toe hiervoor werden toegepast. Dat betekent dat het voor klanten veel voordeliger is om dergelijke reactoren in te zetten, dan de conventionele, eigenlijk voor desinfectie ontworpen, reactoren. Dit biedt de bouwer een belangrijk concurrentievoordeel.

7.2 Relevantie voor drinkwaterbedrijven

Drinkwaterbedrijven zien zich steeds meer geconfronteerd met de aanwezigheid van allerlei organische microverontreinigingen in hun bronnen. Niet alleen worden er steeds meer stoffen aangetroffen, ook hun concentraties nemen duidelijk toe. Daarom zijn diverse bedrijven op zoek naar alternatieve zuiveringsmethoden of een uitbreiding van bestaande processen. Hoewel vaak verwijdering van stoffen de voorkeur geniet, is dit niet altijd in de praktijk toepasbaar. Zo kunnen niet alle bedrijven op een goede manier het concentraat afvoeren, dat bij membraanfiltratie vrijkomt, en is actieve kool vaak niet echt geschikt om bepaalde verontreinigingen (zoals veel medicijnen) te verwijderen. In die gevallen is geavanceerde oxidatie, bijvoorbeeld met behulp van een UV/H₂O₂ proces, een interessante optie. Het grote nadeel van een UV/H₂O₂ proces is echter dat het relatief veel energie vraagt. De benodigde hoeveelheid energie hangt onder meer af van de samenstelling van de watermatrix, en die kan, bijvoorbeeld afhankelijk van het seizoen, veranderen. Omdat tot nu toe niet duidelijk was hoe groot die effecten zijn, wordt er in de praktijk voor gekozen een relatief hoge UV dosis toe te passen, zodat zeker alle verontreinigingen in voldoende mate worden afgebroken.

Met behulp van het model kunnen de prestaties van een UV/H₂O₂ reactor voorspeld worden, waarbij rekening gehouden kan worden met omstandigheden als de samenstelling van de watermatrix, reactorontwerp, benodigde afbraak voor bepaalde doelstoffen en de temperatuur. Dit biedt drinkwaterbedrijven de mogelijkheid om hun procesvoering te optimaliseren en de sturing van de reactoren te verbeteren. Zo kunnen ze bijvoorbeeld het energieverbruik minimaliseren, terwijl toch een goede omzetting van organische microverontreinigingen gegarandeerd kan worden.

Daarnaast is het mogelijk gebleken om betere reactoren te ontwerpen voor de omzetting van organische microverontreinigingen en/of desinfectie. Hoewel de ontwerpfilosofie in principe ook toegepast kan worden voor desinfectie, zijn de reactoren in dit onderzoek specifiek ontworpen voor UV oxidatie. Voor desinfectie geldt dat de reactoren ook gevalideerd moeten zijn volgens specifieke protocollen (bijv. DVGW of USEPA), wat niet bestaat voor UV oxidatie. Metingen met organische microverontreinigingen in de geoptimaliseerde UV oxidatie reactoren laten zien dat een forse energiebesparing mogelijk is. Dit maakt de toepassing van deze UV/H₂O₂ processen voor het verwijderen van organische microverontreinigingen in de praktijk een stuk interessanter.

7.3 Relevantie voor andere partijen

Het model kan worden uitgebreid, zodat het toepasbaar wordt voor andere (geavanceerde) oxidatieprocessen en/of watermatrices. Daarmee kan het ook worden ingezet bij de behandeling van andere typen water, zoals communaal of industrieel afvalwater. Door

optimalisatie van de processen en/of reactoren kan ook hier een veel hogere efficiëntie bereikt worden.

Referenties

Liu, D., J. J. Ducoste, S. Jin and K. Linden (2004). "Evaluation of Alternative Fluence Rate Distribution Models." *Aqua - Journal of Water Supply: Research and Technology* 53(6): 391-408.

Hofman-Caris, C. H. M. and E. F. Beerendonk (2011). New concepts of UV/H₂O₂ oxidation. BTO 2011.046, KWR Watercycle Research Institute.

ter Laak, T., B. Hofs, C. de Jongh, B. A. Wols and C. H. M. Hofman-Caris (2011). Selecting relevant pharmaceuticals and metabolites for monitoring, risk assessment and removal efficiency studies, version 1. BTO 2011.100(s).

Kusic, H., B. Rasulev, D. Leszczynska, J. Leszczynski and N. Koprivanac (2009). "Prediction of rate constants for radical degradation of aromatic pollutants in water matrix: A QSAR study." *Chemosphere* 75(8): 1128-1134.

Wols, B.A. (2010), "CFD in drinking water treatment", proefschrift

Wols, B. A. and D. Vries (2012). "On a QSAR approach for the prediction of priority compound degradation by water treatment processes." *Water Science & Technology* 66(7): 1446-1453.

Wols, B. A. and C. H. M. Hofman-Caris (2012a). "Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water." *Water Research* 46(9): 2815-2827.

Wols, B. A. and C. H. M. Hofman-Caris (2012b). "Modelling micropollutant degradation in UV/H₂O₂ systems: Lagrangian versus Eulerian method." *Chemical Engineering Journal* 210: 289-297.

Wols, B. A., C. H. M. Hofman-Caris, D. J. H. Harmsen and E. F. Beerendonk (2013). "Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/ H₂O₂." *Water Research* 47(15): 5876-5888.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2014). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/ H₂O₂ processes: A kinetic model." *Chemical Engineering Journal* 255: 334-343.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015a). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/ H₂O₂ processes: a kinetic model." *Accepted in Chemical Engineering Journal*.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, J. Wanders-Dijk, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015b). "Degradation in UV (LP)/ H₂O₂ reactors simulated by means of kinetic modelling and computational fluid dynamics (CFD)." *Submitted to Water Research*

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, A.M. van Remmen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015c). "Design aspects of UV/ H₂O₂ reactors" *To be submitted*

Bijlage I Chemische reacties in het kinetische model

Table 2: Reaction scheme used in the kinetic modelling.

Reactions	Rate constants (M ⁻¹ s ⁻¹)	Reference
1 H ₂ O ₂ + <i>hν</i> → 2 •OH	Fig. 2	Volman and Chen (1959)
2 NO ₃ ⁻ + <i>hν</i> → ONOO ⁻	Fig. 2	Mark et al. (1996)
3 NO ₃ ⁻ + H ₂ O + <i>hν</i> → NO ₂ [•] + OH [•] + OH ⁻	Fig. 2	Goldstein and Rabani (2007)
4 NO ₂ ⁻ + H ₂ O + <i>hν</i> → NO [•] + OH [•] + OH ⁻	Fig. 2	Goldstein and Rabani (2007)
5 M _i + <i>hν</i> → ?	Fig. 1	lit./meas.
1 H ₂ O ₂ ⇌ HO ₂ ⁻ + H ⁺ (pKa=11.6)	1 · 10 ¹⁰ , 2.51 · 10 ⁻²	Perry et al. (1981)
2 HO ₂ [•] ⇌ O ₂ ^{•-} + H ⁺ (pKa=4.8)	1 · 10 ¹⁰ , 1.58 · 10 ⁵	Perry et al. (1981)
3 H ₂ CO ₃ ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺ (pKa=6.35)	1 · 10 ¹⁰ , 4.5 · 10 ³	Mazellier et al. (2002)
4 HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺ (pKa=10.35)	1 · 10 ¹⁰ , 4.5 · 10 ⁻¹	Mazellier et al. (2002)
5 H ₂ O ⇌ OH ⁻ + H ⁺ (pKa=16.0 *)	1 · 10 ¹⁰ , 1.14 · 10 ⁻⁶	
6 ONOOH ⇌ ONOO ⁻ + H ⁺ (pKa=6.6)	1 · 10 ¹⁰ , 2.5 · 10 ³	Coddington et al. (1999)
7 ONOO ⁻ ⇌ NO [•] + O ₂ ^{•-}	0.017s ⁻¹ , 5.0 · 10 ⁹	Coddington et al. (1999)
8 NO ₂ [•] + NO [•] ⇌ N ₂ O ₃	1.1 · 10 ⁹ , 8.4 · 10 ⁴ s ⁻¹	Coddington et al. (1999)
9 2NO ₂ [•] ⇌ N ₂ O ₄	4.5 · 10 ⁸ , 6.9 · 10 ³ s ⁻¹	Coddington et al. (1999)
1 •OH + HO ₂ ⁻ → HO ₂ [•] + OH ⁻	7.5 · 10 ⁹	Christensen et al. (1982)
2 •OH + O ₂ ^{•-} → O ₂ + OH ⁻	7.0 · 10 ⁹	Beck (1969)
3 •OH + HO ₂ [•] → H ₂ O + O ₂	6.6 · 10 ⁹	Sehested et al. (1968)
4 •OH + •OH → H ₂ O ₂	5.5 · 10 ⁹	Buxton et al. (1988)
5 •OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ [•] + H ₂ O	2.7 · 10 ⁷	Buxton et al. (1988)
6 HO ₂ [•] + O ₂ ^{•-} → HO ₂ ⁻ + O ₂	9.7 · 10 ⁷	Bielski et al. (1985)
7 HO ₂ [•] + HO ₂ [•] → H ₂ O ₂ + O ₂	8.3 · 10 ⁵	Bielski et al. (1985)
8 HO ₂ [•] + H ₂ O ₂ → •OH + H ₂ O + O ₂	3.0	Koppenol et al. (1978)
9 O ₂ ^{•-} + H ₂ O ₂ → •OH + OH ⁻ + O ₂	0.13	Weinstein and Bielski (1979)
10 •OH + CO ₃ ²⁻ → CO ₃ ^{•-} + OH ⁻	3.9 · 10 ⁸	Buxton et al. (1988)
11 •OH + HCO ₃ ⁻ → CO ₃ ^{•-} + H ₂ O	8.5 · 10 ⁶	Buxton et al. (1988)
12 CO ₃ ^{•-} + HO ₂ ⁻ → CO ₃ ²⁻ + HO ₂ [•]	3.0 · 10 ⁷	Draganic et al. (1991)
13 CO ₃ ^{•-} + H ₂ O ₂ → HCO ₃ ⁻ + HO ₂ [•]	8 · 10 ⁵	Neta et al. (1988)
14 CO ₃ ^{•-} + OH [•] → products	3.0 · 10 ⁹	Crittenden et al. (1999)
15 CO ₃ ^{•-} + O ₂ ^{•-} → CO ₃ ²⁻ + O ₂	6.5 · 10 ⁸	Neta et al. (1988)
16 CO ₃ ^{•-} + CO ₃ ^{•-} → products	3.0 · 10 ⁷	Huie and Clifton (1990)
17 •OH + DOC → ?	2.0 · 10 ⁸	Katsoyiannis et al. (2011)
18 CO ₃ ^{•-} + DOC → ?	3.4 · 10 ⁶	Canonica et al. (2005)
19 ONOOH → 0.7HNO ₃ + 0.3OH [•] + 0.3NO ₂ [•]	0.8s ⁻¹	Coddington et al. (1999)
20 N ₂ O ₃ + H ₂ O → 2H ⁺ + 2NO ₂ ⁻	2 · 10 ³ s ⁻¹	Coddington et al. (1999)
21 N ₂ O ₄ + H ₂ O → 2H ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻	1 · 10 ³ s ⁻¹	Coddington et al. (1999)
22 N ₂ O ₃ + ONOO ⁻ → NO ₂ ⁻ + 2NO ₂ [•]	3 · 10 ⁸	Coddington et al. (1999)
23 OH [•] + NO ₂ ⁻ → NO ₂ [•] + OH ⁻	1 · 10 ¹⁰	Coddington et al. (1999)
24 NO ₂ [•] + O ₂ ^{•-} → O ₂ + NO ₂ ⁻	4.5 · 10 ⁹	Coddington et al. (1999)
25 NO ₂ [•] + HO ₂ [•] → O ₂ + NO ₂ ⁻ + H ⁺	1.8 · 10 ⁹	Coddington et al. (1999)
26 ONOO ⁻ + •OH → O ₂ ^{•-} + NO ₂ ⁻ + H ⁺	4.8 · 10 ⁹	Coddington et al. (1999)
27 CO ₃ ^{•-} + NO ₂ [•] → NO ₃ ⁻ + CO ₂	1 · 10 ⁹	Goldstein and Czapski (1998)
28 M _i + •OH → x DOC + ?	<i>k</i> _{OH}	lit./meas.
29 M _i + CO ₃ ^{•-} → x DOC + ?	<i>k</i> _{CO3}	lit./meas.

* Calculated from a pK_w of 14.2 (at 20°C) after correction with concentration of H₂O (55.6 mol/L)

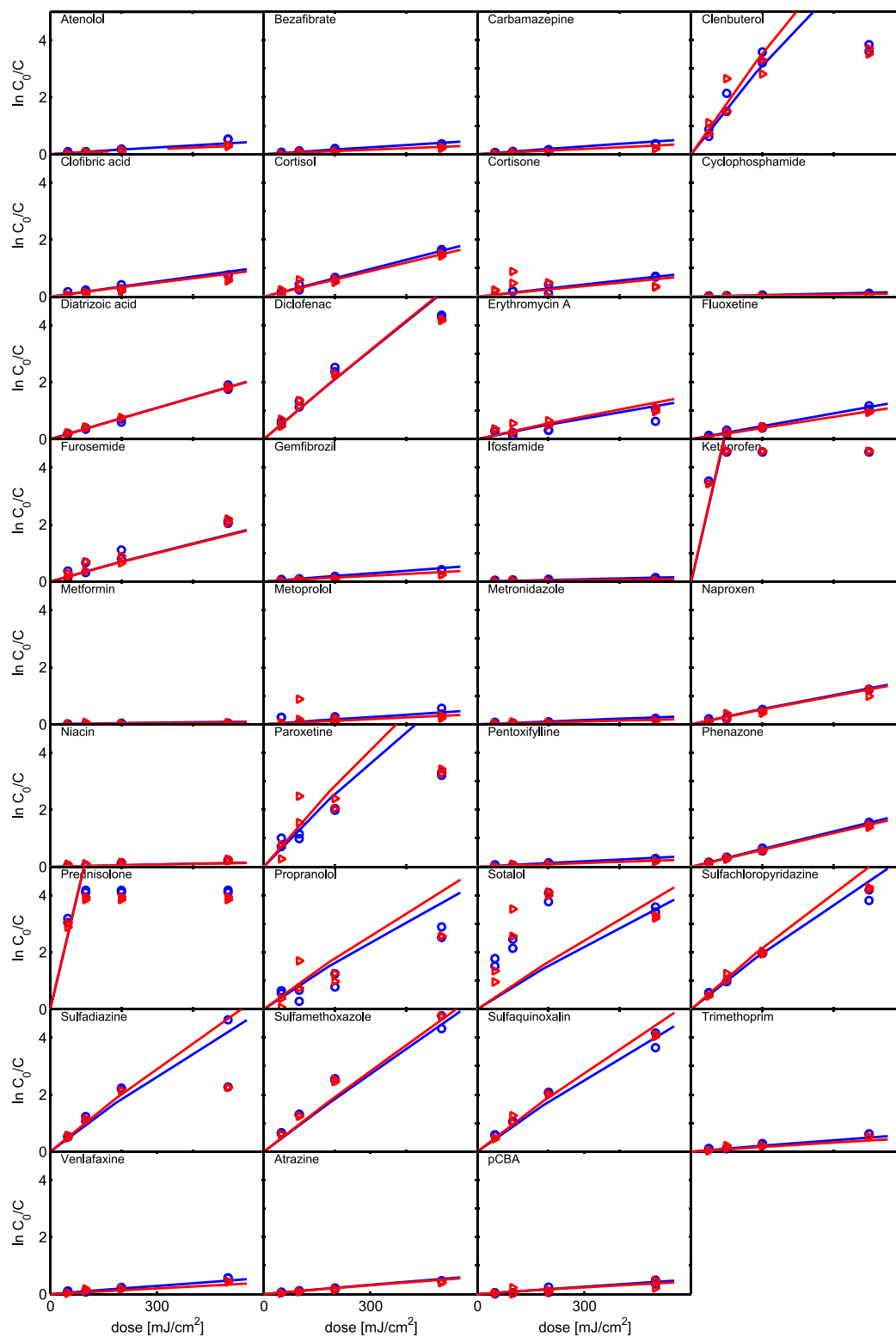
Bijlage II Overzicht meetresultaten collimated beam

Degradatieconstante k (*10⁴) [cm²/mJ] op basis van UV dosis:

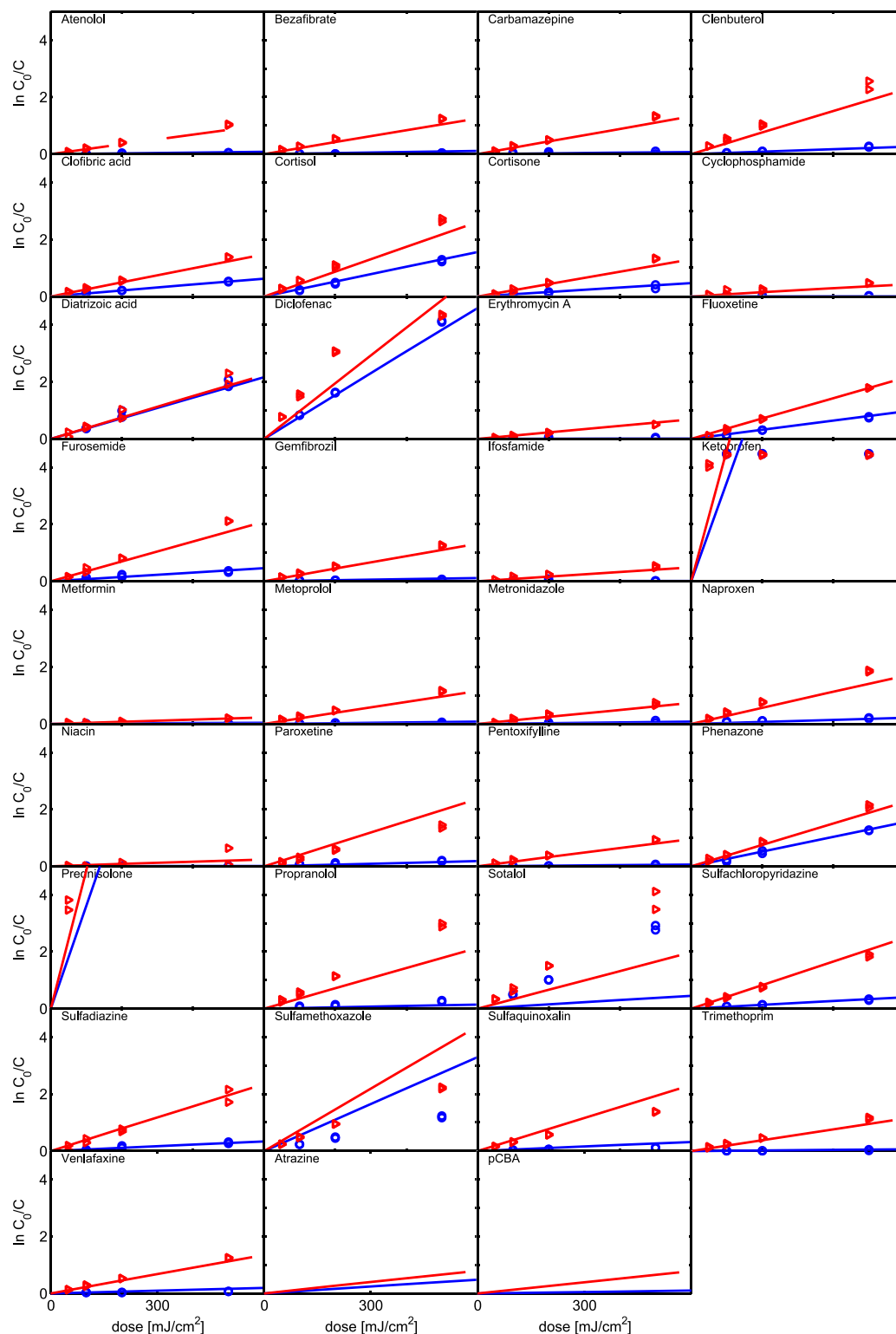
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k * dose$$

Lamp type	LP	LP	LP	MP	MP	MP	LP	LP	LP	MP	MP	MP
Water type	MilliQ	NWG	Meuse	MilliQ	NWG	Meuse	MilliQ	NWG	Meuse	MilliQ	NWG	Meuse
H2O2 (mg/L)	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10
amph	2	1	7	54	74	393	212	85	78	302		338
atenolol	1	0	1	30	10	20	192	26	21	309	50	37
bezafibrate	2	1	1	42	18	26	237	32	25	364	62	46
carbamazepine	1	0	1	31	8	26	257	34	26	390	59	46
clenbuterol	4	3	5	62	51	348	176	56	50	255	190	308
clindamycin	1	1	2	26	20	157	243	53	40	353	107	123
clofibric acid	10	10	10	122	88	80	184	32	28	372	125	90
cortisol	27	27	25	34	17	34	244	60	54	329	60	48
cortisone	8	8	7	24	8	17	184	33	25	265	38	30
cy clophosphamide	0	-0	-0	11	2	6	90	11	9	126	16	14
diatrizoic acid	37	46	41	28	30	23	53	49	43	42	30	30
diclofenac	79	79	82	270	180	445	281	127	153	442	310	426
dimethylaminophenazone	151	144	392	414	427	415						
erythromycin a	0	1	0	14	8	11	98	17	10	193	33	15
fluoxetine	16	15	16	114	76	68	249	46	35	422	108	83
furosemide	8	6	7	80	39	151	312	57	41	484	116	113
gemfibrozil	2	1	1	43	8	22	247	31	25	386	56	47
guany lurea	4		-1	1			1		0	4		
ifosfamide	0	-0	-0	13	3	8	101	12	10	150	21	15
ketoprofen	423	428	444	430	432	446	833	823	809	871	636	621
lincomycin	1	1	3	28	34	228		79	47	518		165
metformin	1		-0	4			37		4	55		
metoprolol	1	0	1	36	15	26	217	28	23	337	60	46
metronidazole	1	1	2	18	5	13	134	19	14	202	28	24
naproxen	3	3	4	80	56	133	277	48	38	450	148	114
niacin	1	1	-2	6	2		43	10	7	61	14	7
paracetamol	2	1	9	54	99	364	194	20	92	295		350
paroxetine	2	3	4	73	20	114	234	34	28	384	80	93
penicillin v	13		15	81		53						
pentoxifylline	1	1	1	22	5	17	187	23	19	279	38	31
phenazone	27	27	25	37	23	29	171	46	42	247	53	45
pindolol	4	6	19	376	160	519		94	173	311	383	916
prednisolone	454	452	509	391	408	461	888	890	723	722	440	453
propranolol	2	2	4	54	68	301	286	95	56	445		223
salbutamol	1	2	4	38	42	343		22	30	260	117	190
sotalol	7	44	51	80	83	308	177	91	71	301		156
sulfachloropyridazine	6	4	6	85	38	342	279	51	38	401	167	199
sulfadiazine	5	6	6	67	42	358	293	64	37	397	139	201
sulfamethoxazole	57	26	24	110	51	302	228	58	47	362	85	169
sulfaquinoxalin	5	1	2	79	28	309	288	32	28	432	84	163
terbutaline	1	5	36	50	282	377						
trimethoprim	1	0	0	25	7	24	220	29	23	335	49	42
venlafaxine	2	1	1	38	16	41	232	31	25	371	67	56

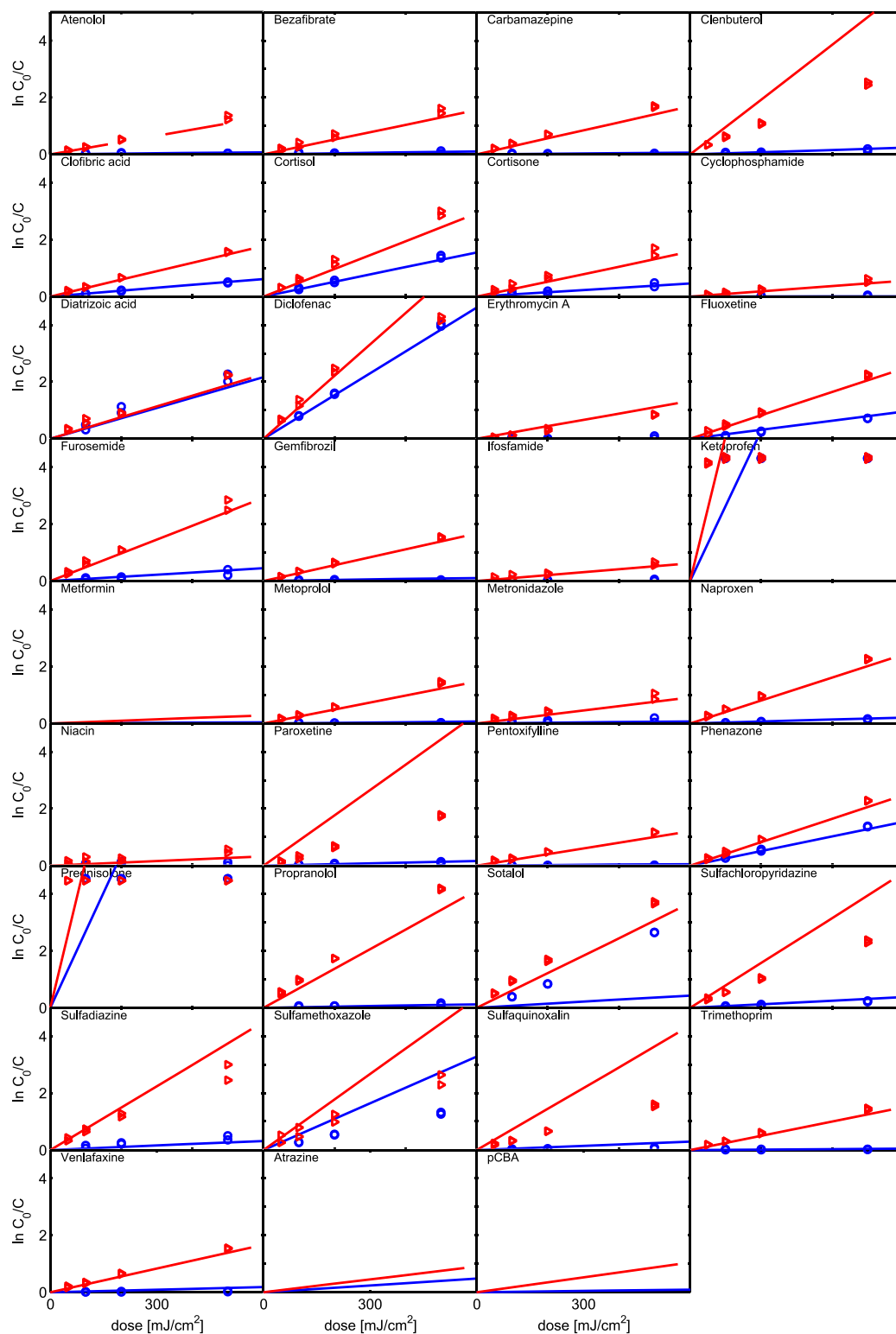
Bijlage III Validatie kinetisch model



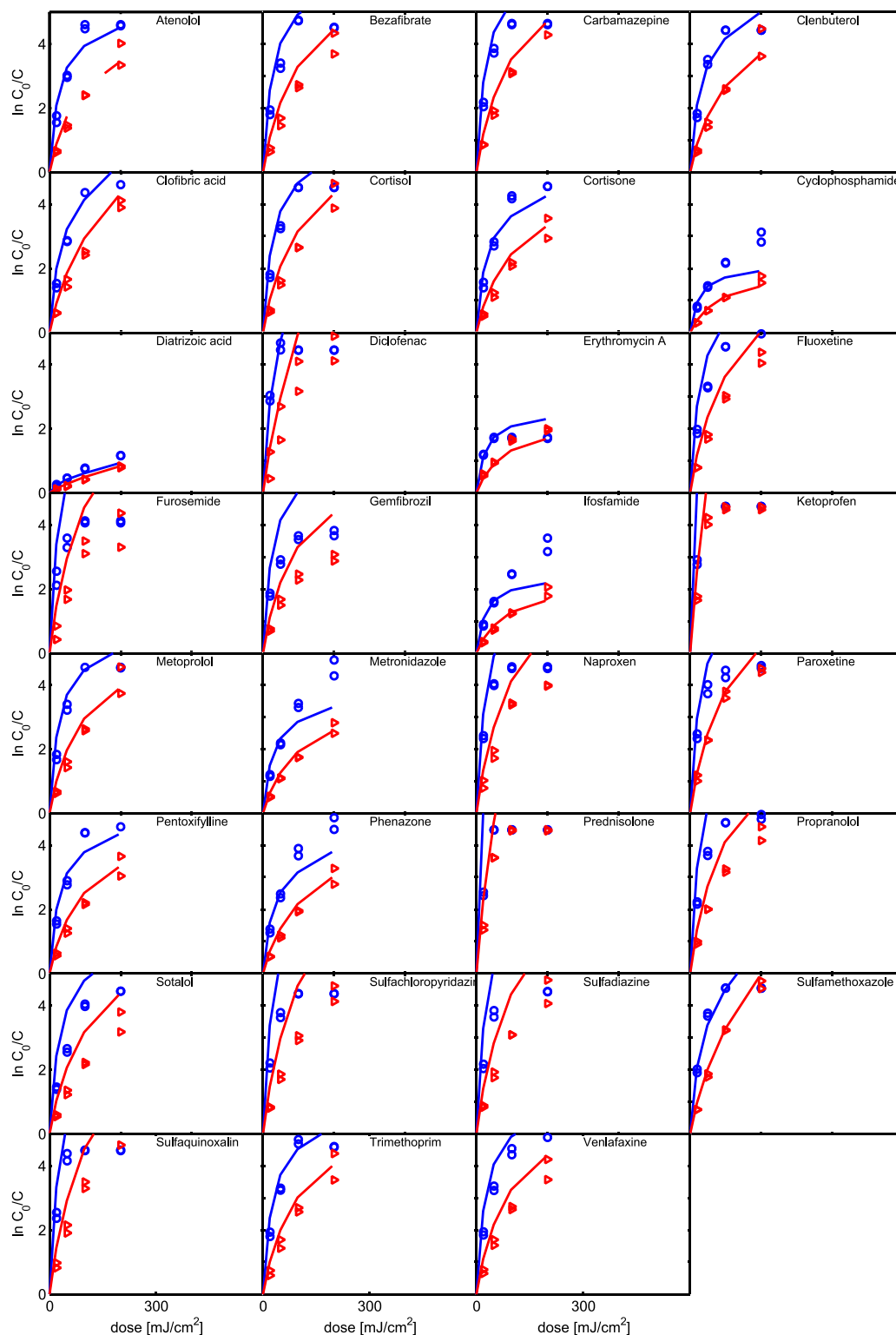
Figuur 10 Validatie van kinetisch model voor LP UV/ H₂O₂. Log degradatie van medicijnen gemeten (punten) en gemodelleerd (lijnen) voor een collimated beam opstelling. MilliQ met (bi)carbonaat (pH=10.2), 150 mg/L (bi)carbonaat (blauwe lijnen en blauwe cirkels) en 300 mg/L (bi)carbonaat (rode lijnen en rode driehoeken).



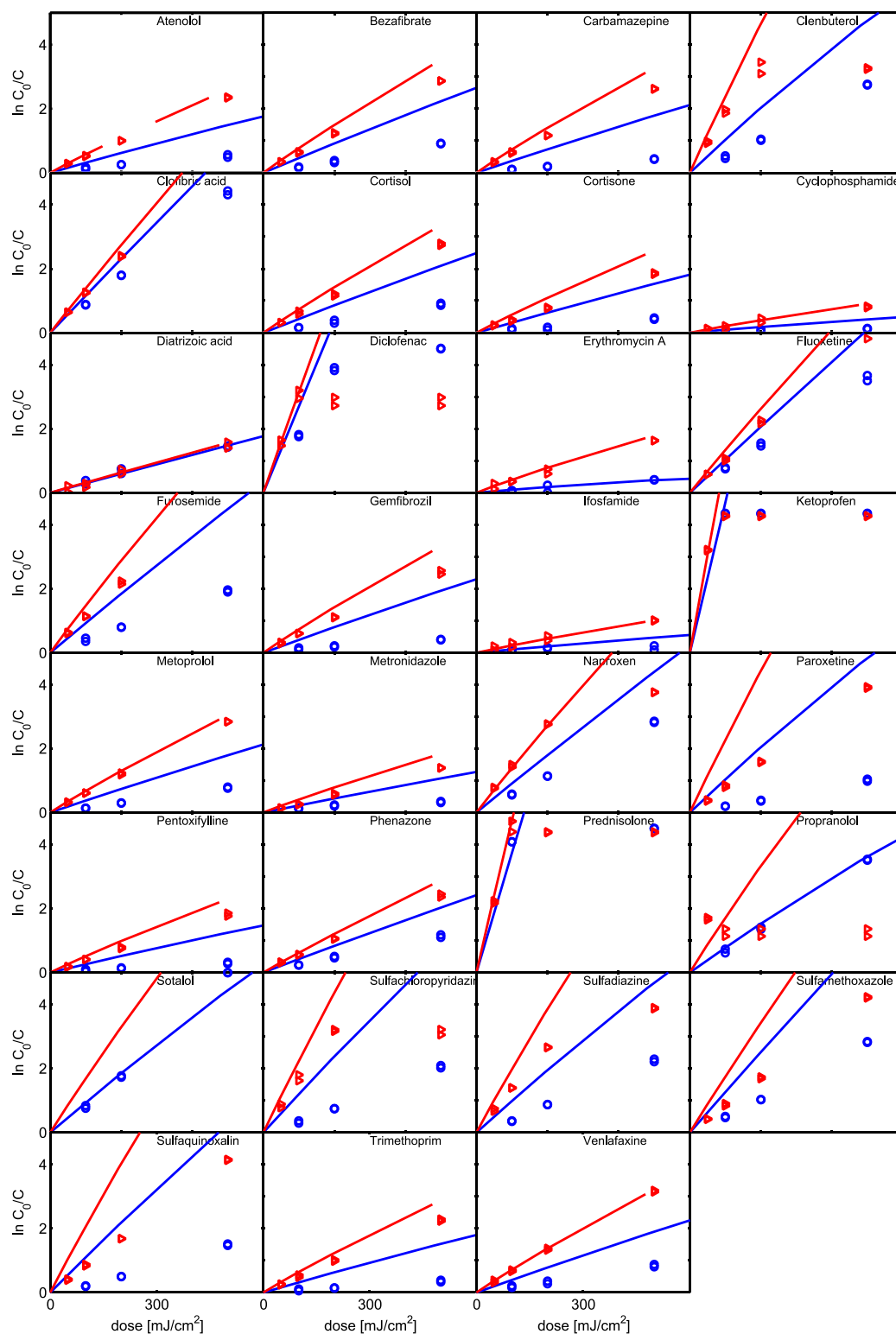
Figuur 11 Validatie van kinetisch model voor LP UV/ H_2O_2 . Log degradatie van medicijnen gemeten (punten) en gemodelleerd (lijnen) voor een collimated beam opstelling. Maaswater, zonder H_2O_2 (blauwe lijnen en blauwe cirkels) en Maaswater met 10 mg/L H_2O_2 (rode lijnen en rode driehoeken).



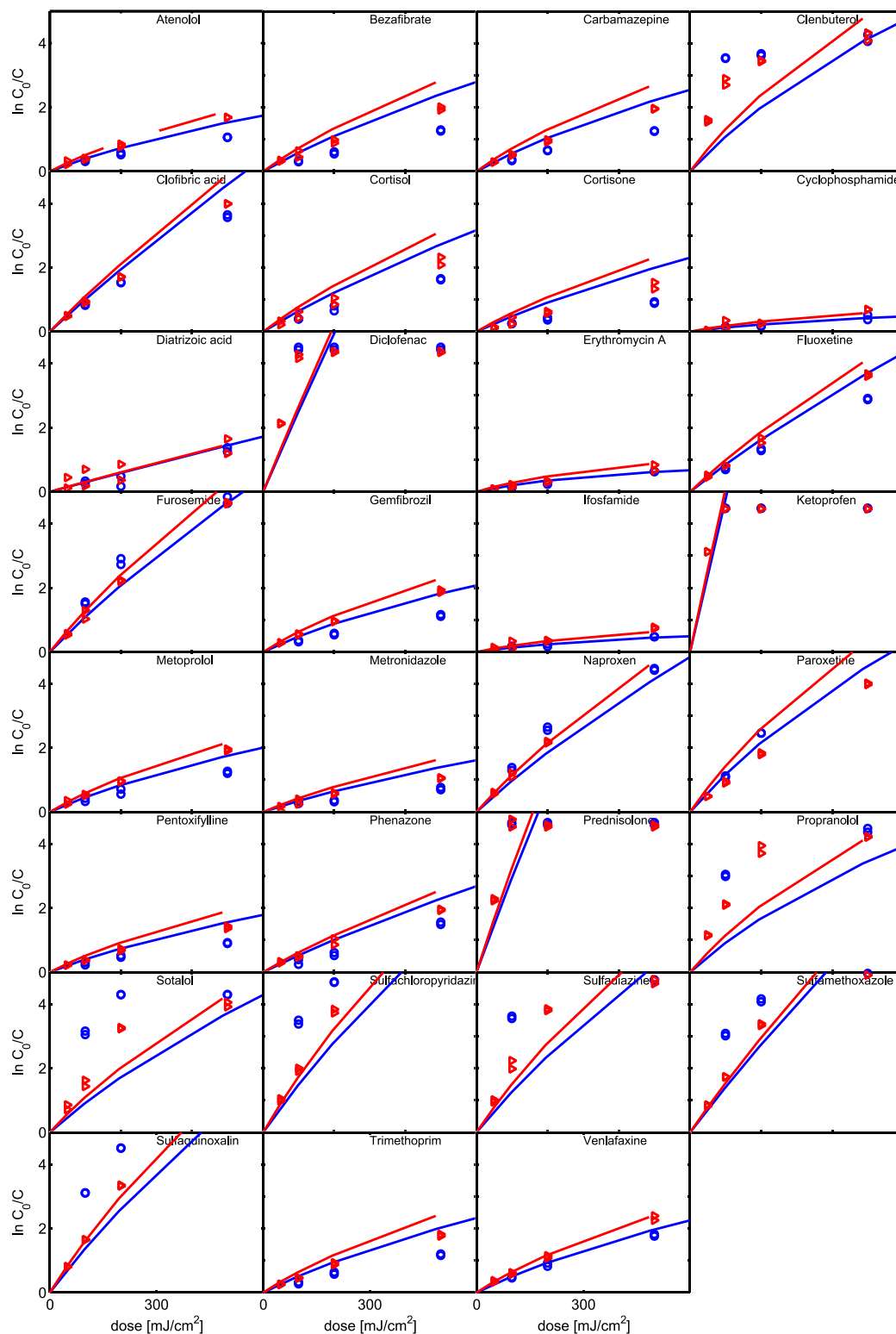
Figuur 12 Validatie van kinetisch model voor LP UV/ H₂O₂. Log degradatie van medicijnen gemeten (punten) en gemodelleerd (lijnen) voor een collimated beam opstelling. NWG water zonder H₂O₂ (blauwe lijnen en blauwe cirkels) en NWG water met 10 mg/L H₂O₂ (rode lijnen en rode driehoeken).



Figuur 13 Validatie van kinetisch model voor MP UV/ H₂O₂. Log degradatie van medicijnen gemeten (punten) en gemodelleerd (lijnen) voor een collimated beam opstelling. MilliQ met 20 mg/L NO₃⁻ (blauwe lijnen en blauwe cirkels), MilliQ met 20 mg/L NO₃⁻ en 10 mg/L H₂O₂ (rode lijnen en rode driehoeken).

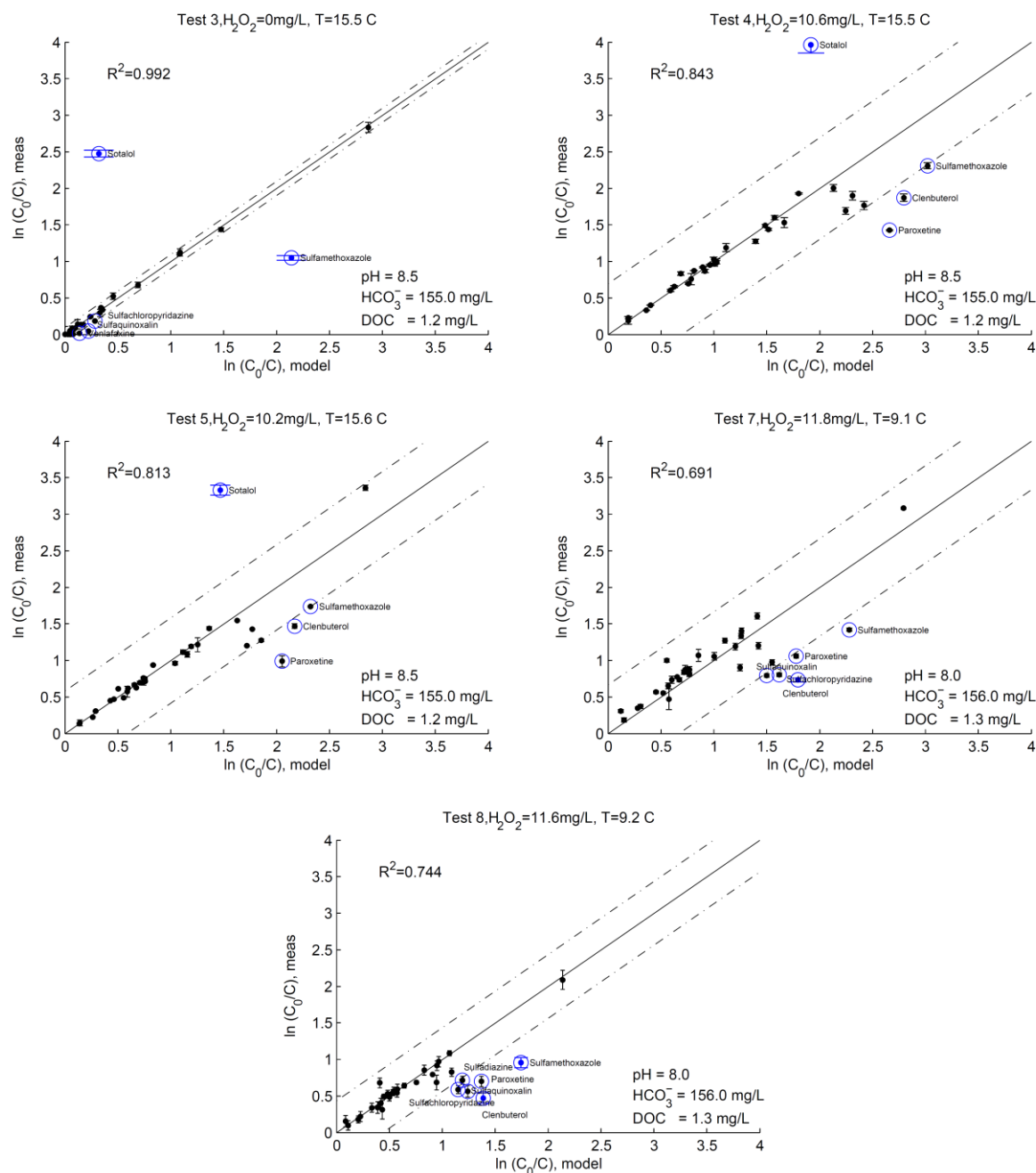


Figuur 14 Validatie van kinetisch model voor MP UV/ H₂O₂. Log degradatie van medicijnen gemeten (punten) en gemodelleerd (lijnen) voor een collimated beam opstelling. NWG water (blauwe lijnen en blauwe cirkels), NWG water met 10 mg/L H₂O₂ (rode lijnen en rode driehoeken).

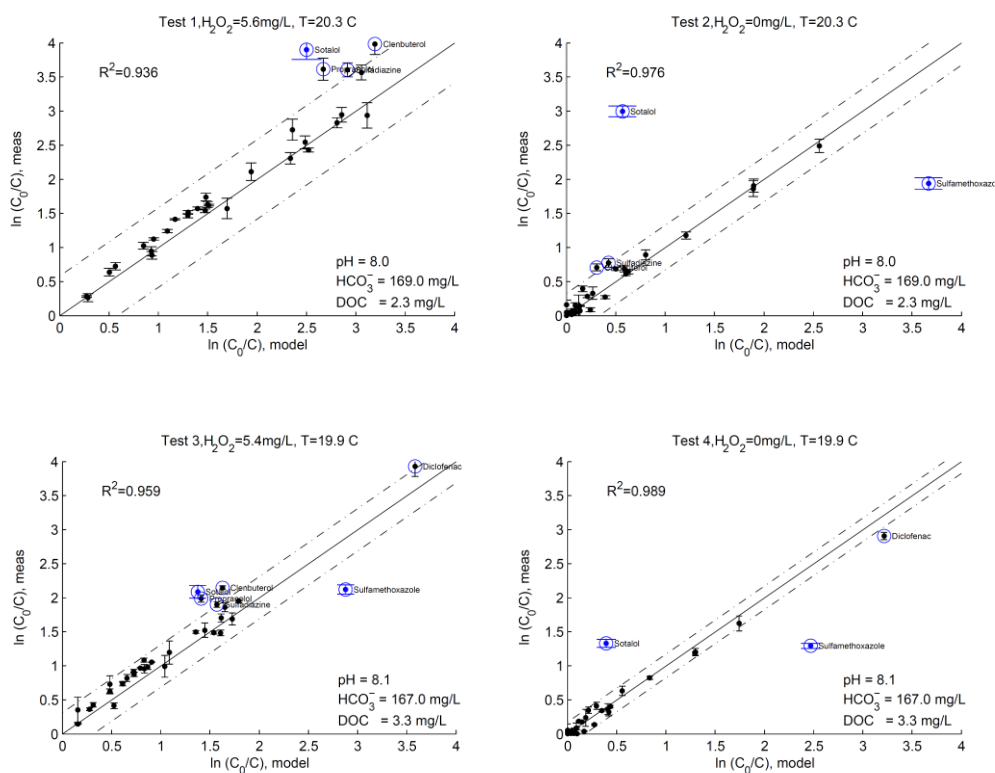


Figuur 15 Validatie van kinetisch model voor MP UV/ H₂O₂. Log degradatie van medicijnen gemeten (punten) en gemodelleerd (lijnen) voor een collimated beam opstelling. Maaswater (blauwe lijnen en blauwe cirkels), Maaswater met 10 mg/L H₂O₂ (rode lijnen en rode driehoeken).

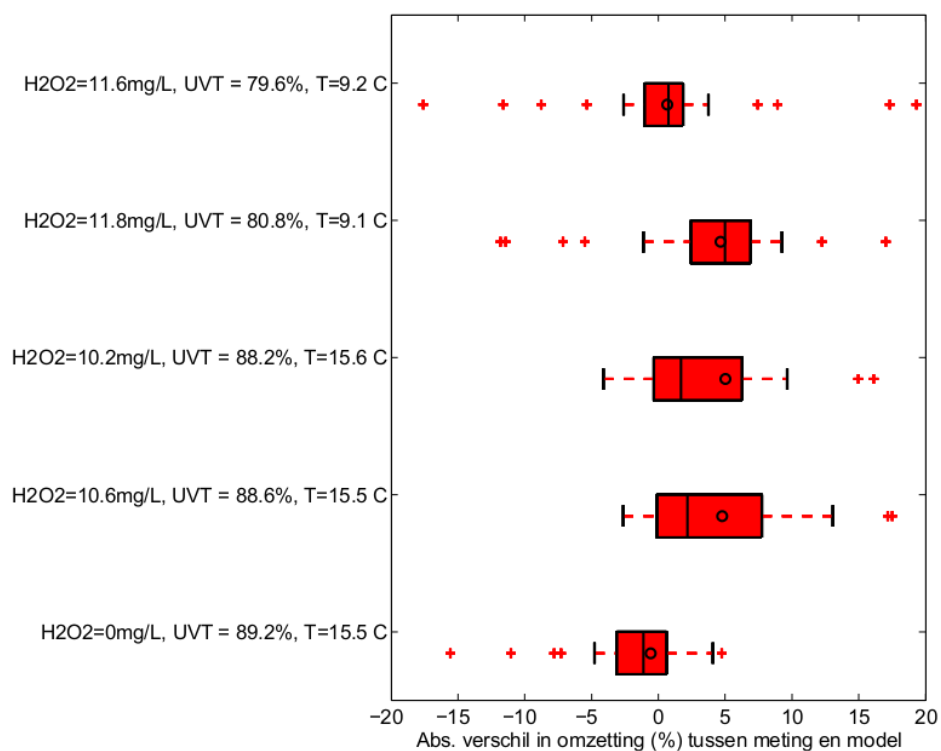
Bijlage IV Validatie CFD model



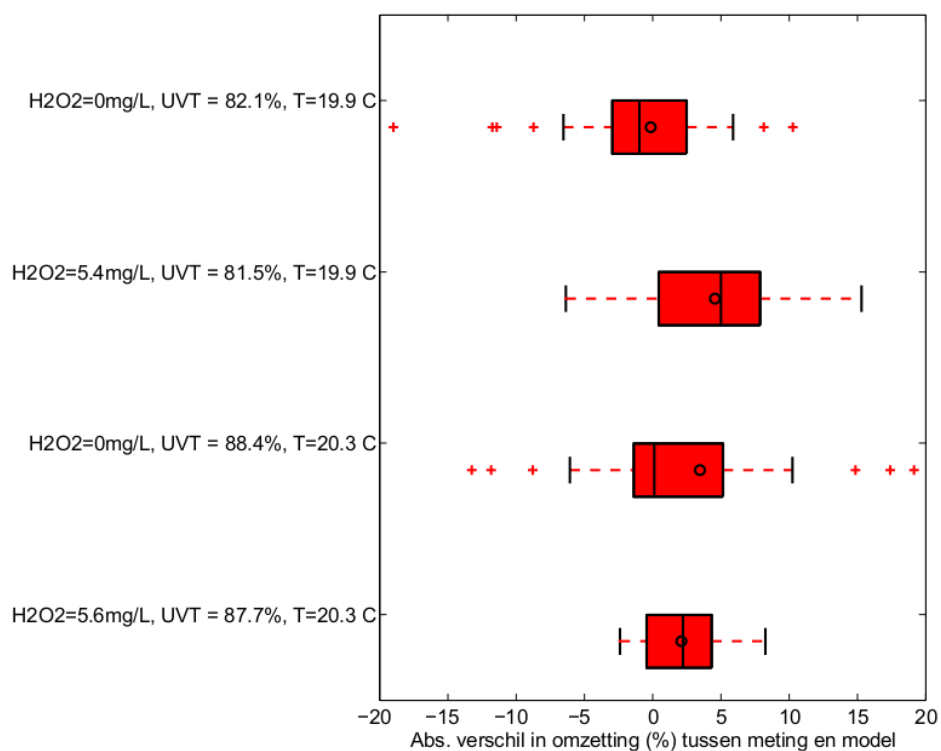
Figuur 16 Gemeten en gemodelleerde log degradatie van de medicijnen in de D130 UV/ H₂O₂ pilotreactor met voorbehandeld kraanwater uit Wijhe. Test 3: alleen UV, test 4: UV/ H₂O₂, test 5: UV/ H₂O₂ met verlaagd lampvermogen, test 7: UV/ H₂O₂ met verlaagde UVT (van 88% naar 80%), test 8: UV/ H₂O₂ met verlaagd lampvermogen en verlaagde UVT.



Figuur 17 Gemeten en gemodelleerde log degradatie van de medicijnen in een UV/ H₂O₂ pilotreactor met Maaswater. Test 1: UV/ H₂O₂ met Maaswater voorbehandeld met AKF (hoge UVT), test 2: alleen UV met Maaswater voorbehandeld met AKF (hoge UVT), test 3: UV/ H₂O₂ met Maaswater (lagere UVT), test 4: alleen UV met Maaswater (lagere UVT).



Figuur 18 Boxplot van absoluut verschil in omzettingspercentages tussen de metingen en het CFD model in de D130 UV/ H₂O₂ pilotreactor, samengevat voor alle medicijnen. De rode box geeft de range aan van het eerste kwartiel tot het derde kwartiel, met daarin de mediaan (rechte streep) en gemiddelde (cirkel). De strepen geven de data aan die nog geen uitschieters zijn. De rode plussen zijn de uitschieters (meer dan 1.5 keer de afstand van eerste tot derde kwartiel)



Figuur 19 Boxplot van absoluut verschil in omzettingspercentages tussen de metingen en het CFD model in de Nieuwe UV/ H₂O₂ pilotreactor, samengevat voor alle medicijnen. De rode box geeft de range aan van het eerste kwartiel tot het derde kwartiel, met daarin de mediaan (rechte streep) en gemiddelde (cirkel). De strepen geven de data aan die nog geen uitschieters zijn. De rode plussen zijn de uitschieters (meer dan 1.5 keer de afstand van eerste tot derde kwartiel)