

14 maart 2015

Afbreken van geneesmiddelen kan met veel minder energie

Bas Wols, Roberta Hofman-Caris, Erwin Beerendonk en Danny Harmsen (KWR Watercycle Research Institute), Ton van Remmen (Van Remmen UV Techniek)

Microverontreinigingen, zoals geneesmiddelen en pesticiden, komen steeds meer voor in waterbronnen. Behandeling in een UV/H₂O₂-reactor is een manier om ze af te breken, maar dit vraagt veel energie. KWR Watercycle Research Institute heeft in samenwerking met Wetsus modellen ontwikkeld waarmee proces en reactor verbeterd kunnen worden. De verbeterde reactoren zijn gebouwd door Van Remmen UV Techniek; ze gebruiken 30 tot 40 procent minder energie voor hetzelfde resultaat.

Samenvatting

In opdracht van de drinkwaterbedrijven heeft KWR Watercycle Research Institute in samenwerking met Wetsus een model ontwikkeld om de afbraak van organische microverontreinigingen in een UV/H₂O₂-reactor te voorspellen voor verschillende watersamenstellingen. Dit model bestaat uit twee delen: een kinetisch model dat de omzetting voorspelt als functie van de UV-dosis, en een CFD-model, dat de dosisverdeling in de reactor berekent.

Validatie van het totale model in een pilotreactor toont aan dat het model goede voorspellingen oplevert van wat er met organische microverontreinigingen in de reactor gebeurt. Met behulp van het model kan worden voorspeld wat de invloed van bepaalde omstandigheden op de omzetting van de microverontreinigingen zal zijn. Hierdoor kunnen de condities worden geoptimaliseerd, wat leidt tot een minimaal energieverbruik bij een gegarandeerde omzettingsgraad.

Het model is ook gebruikt om het ontwerp van UV/H₂O₂-reactoren te verbeteren. Experimenten in dergelijke reactoren laten zien eenzelfde omzetting gehaald kan worden met 30 tot 40 procent lager energieverbruik.

Veel drinkwaterbronnen bevatten resten van geneesmiddelen. In het oppervlaktewater zitten steeds meer medicijnen en de concentraties worden hoger, terwijl ook in grondwater al geneesmiddelen worden aangetroffen. Door de vergrijzing en door klimaatveranderingen zullen de concentraties naar verwachting verder toenemen. De zuiveringsprocessen zijn daarop niet goed voorbereid. Daarom breiden sommige drinkwaterbedrijven hun zuiveringen al uit, andere onderzoeken de mogelijkheden. Membraanprocessen en (geavanceerde) oxidatie (zoals UV/H₂O₂-processen) spelen hierbij een belangrijke rol.

UV/H₂O₂-processen zijn gebaseerd op fotolyse. Dat is het optreden van een reactie van een molecuul op het moment dat het (UV-)straling absorbeert. Op deze manier zijn bepaalde organische microverontreinigingen in water af te breken. Niet alle moleculen zijn hiervoor echter gevoelig. Het toevoegen van waterstofperoxide (H₂O₂) is dan een oplossing. Als waterstofperoxide wordt toegevoegd, valt dit door fotolyse uit elkaar in twee hydroxylradicalen, en die reageren erg goed met een breed scala aan stoffen.

Processen die gebruik maken van dergelijke hydroxylradicalen worden 'geavanceerde oxidatieprocessen' genoemd. Zo kunnen microverontreinigingen als geneesmiddelen effectief worden afgebroken. De precieze samenstelling van het water, de zogeheten watermatrix, speelt hierin echter een belangrijke rol. Zo kan bijvoorbeeld de aanwezigheid van radicaalvangers, als nitraat en (bi)carbonaationen, de oxidatie door middel van hydroxylradicalen hinderen. Het verloop van de reacties hangt af van de UV-dosis die de moleculen krijgen, en die is weer afhankelijk van de stromingscondities in een reactor.

Er is een model ontwikkeld dat de afbraak van organische microverontreinigingen door een UV/H₂O₂-reactor in allerlei watersamenstellingen kan berekenen. Dit model bestaat uit een kinetisch gedeelte, dat de (foto)chemische reacties als functie van de UV-dosis beschrijft, en een CFD-gedeelte (CFD = computational fluid dynamics), dat de hydrodynamica in een reactor berekent. Met behulp van CFD kan worden vastgesteld hoe de dosisverdeling in de reactor is. Door deze gegevens te combineren, kan worden voorspeld wat de omzetting van de stoffen in de reactor zal zijn.

Met behulp van modellen is het ook mogelijk om uit te rekenen wat de gevolgen van een aanpassing van het reactorontwerp zullen zijn. Hiermee kan het reactorontwerp geoptimaliseerd worden.

Modellen

Hoe een molecuul wordt omgezet, hangt sterk af van de eigenschappen van dat molecuul, en van de omstandigheden (zoals de samenstelling van de watermatrix). Dit kan experimenteel worden vastgesteld, maar dat is erg kostbaar. Door gebruik te maken van modellen kan worden bepaald hoe de omzetting zal verlopen, zonder dat altijd dure analyses en experimenten nodig zijn. Bovendien kunnen veranderingen in de watermatrix of aanpassingen van een UV-reactor relatief eenvoudig aangebracht worden, zonder nieuwe meetcampagnes te doen.

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 watermatrix een belangrijke rol. In het kinetisch model zijn alle relevante (foto)chemische reacties opgenomen. Hieronder vallen ook de (onbedoelde) reacties van stoffen die in de watermatrix

aanwezig zijn, zoals nitraat en waterstofcarbonaat. Op deze manier kan worden berekend wat de omzetting van de stofjes is als functie van de UV-dosis.

In de praktijk worden zowel lagedruk (LP) als middendruk (MP) UV-lampen gebruikt, en het model kan voor beide systemen worden toegepast. Voor het model is een aantal eigenschappen van het stofje nodig, zoals reactieconstanten, en parameters die de fotolyse beschrijven. Er is een overzicht gemaakt van in de literatuur bekende gegevens, en dat is aangevuld met eigen experimenten.

In een UV/H₂O₂-reactor speelt de stroming van het water (hydrodynamica) een belangrijke rol. Met behulp van computational fluid dynamics (CFD) kan die stroming in kaart gebracht worden. Hiervoor wordt het commerciële pakket COMSOL gebruikt (versie 4.4). Het simuleren van waterstroming is complex, zeker omdat de stroming in UV-reactoren turbulent is.

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.

Met behulp van deze modellen wordt berekend hoeveel straling een 'pakketje' water ontvangt als het door de reactor stroomt. Door dit voor een groot aantal deeltjes uit te rekenen (bijvoorbeeld 5.000), wordt een weergave van de UV-dosisverdeling in de reactor verkregen.

Door het kinetische model, dat de omzetting van stofjes als functie van de UV-dosis berekent, te combineren met het CFD-model, dat de UV-dosisverdeling door de reactor beschrijft, kun je de afbraak van stoffen in een UV-reactor te voorspellen.

Experimenten

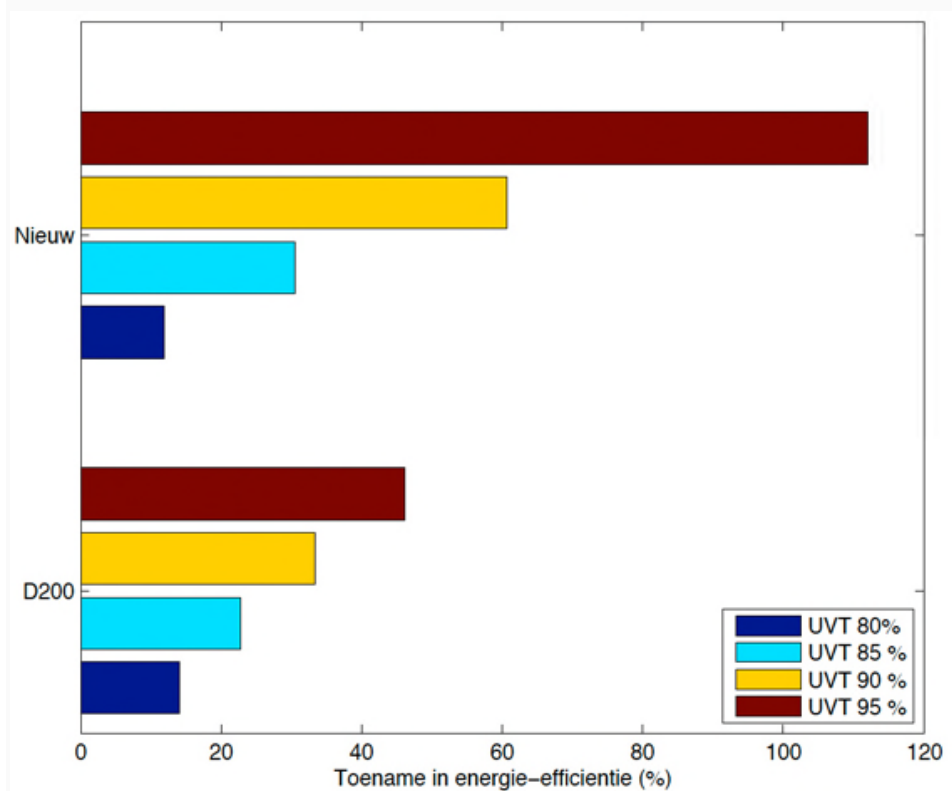
Het onderzoek richtte zich specifiek op geneesmiddelen, en hiervoor werd een groep van 35–40 geneesmiddelen gebruikt. Deze set werd aangevuld met pCBA (omdat dit specifiek met radicalen reageert) en atrazine (een stof waarvan in de literatuur heel veel bekend is). De geneesmiddelen zijn geselecteerd op basis van criteria als vóórkomen en persistentie in het milieu, analyseerbaarheid, en verscheidenheid in chemische samenstelling. De doelstoffen werden geanalyseerd met reversed phase UHPLC (ultra high performance liquid chromatography) of normal phase (HILIC).

In het laboratorium is het kinetische model gevalideerd in verschillende typen water. Vervolgens zijn experimenten uitgevoerd in een pilotreactor. Hiervoor werd een standaard desinfectie reactor (D130) van Van Remmen UV Techniek gebruikt, die op een tien keer zo laag debiet draaide om de vereiste oxidatie UV-dosis te halen. Dit is de normale gang van zaken bij UV/H₂O₂-processen, waarvoor tot nu toe geen aparte reactoren gebouwd werden.

In het laboratorium bleek dat het belangrijk is ook de invloed van (bi)carbonaat op de reacties in het model te verwerken. Het model voorspelde de afbraak van geneesmiddelen goed, zowel voor lagedruk als middendruk lampen.

De gemeten afbraak van geneesmiddelen in een UV/H₂O₂-pilotreactor is vergeleken met de berekende afbraak. Hierbij bleek dat ook de invloed van de watertemperatuur in het model moest worden meegenomen.

Uit de validatie blijkt dat de combinatie van het CFD-model met het kinetisch model de omzetting van de meeste geneesmiddelen in de UV/H₂O₂-pilotreactor binnen een marge van 5 procent goed voorspelt.



Door het model voorspelde verbetering in omzetting van geneesmiddelen, ten opzichte van de standaard desinfectie reactor (D130)

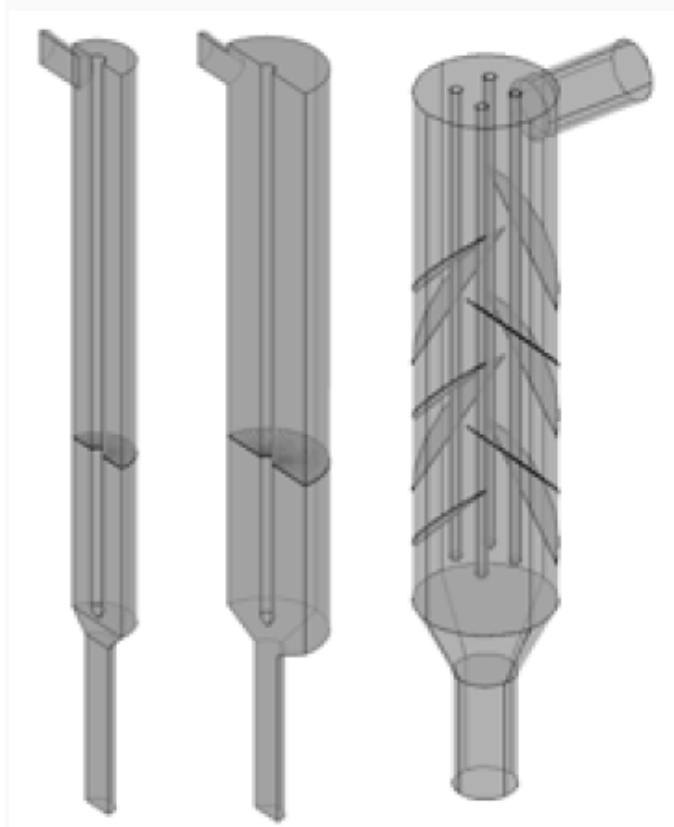
Deze presteert duidelijk minder dan een speciaal gemaakt ontwerp voor oxidatie (D200).

Deze is vervolgens verder geoptimaliseerd voor de hogere UV transmissies, wat leidt tot een verdere verbetering (Nieuw).

Reactorontwerp

Het is ook mogelijk om met het model het effect van veranderingen in het reactorontwerp door te rekenen. Het gaat hierbij om bijvoorbeeld de plaatsing van de lampen, de afstand van de lamp tot de buitenwand, het optimale snelheidsprofiel en de verdeling van de peroxide. Op die manier kan een reactor worden ontworpen die speciaal is geoptimaliseerd voor UV/H₂O₂-processen.

Dergelijke reactoren zijn gebouwd door Van Remmen UV Techniek. Eerst werd een verbeterde 1-lamps UV reactor, D200 (1 kubieke meter per uur) en vervolgens een verdere optimalisatie resulterend in een 4-lamps UV reactor, genaamd Nieuw (10 kubieke meter per uur). Vervolgens is gekeken welke omzetting hierin wordt behaald met dezelfde hoeveelheid energie. Voor de D200 reactor werd inderdaad zoals voorspeld een verbetering van 20–30% in de omzetting bereikt. Voor de tweede reactor bleek een voorspelde verdere verbetering van zo'n 10 tot 20 procent te kloppen.



Van links naar rechts de drie reactoren: D130, D200 en Nieuw

Dit betekent dat door gebruik te maken van geoptimaliseerde reactoren dezelfde omzetting kan worden bereikt bij een 30 tot 40 procent lager energieverbruik. Dit maakt de toepassing van UV/H₂O₂-processen voor het verwijderen van organische microverontreinigingen in de praktijk een stuk interessanter.

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.

Afname in energieverbruik door het verbeterde reactorontwerp (D200) ten opzichte van een standaard desinfectiereactor (D130) bij 90 procent omzetting van de verschillende stoffen (de zogenoemde EEO: electric energy per order)

Dit artikel is ook gepubliceerd in het kenniskatern van H₂O, Water Matters (editie 1, maart 2015), online te vinden via www.vakbladh2o.nl/watermatters.

Literatuur

1. 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.
2. 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).
3. Wols, B. A. and C. H. M. Hofman–Caris (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research* 46(9): 2815–2827.
4. 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.
5. 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.