A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles vary in size and are distributed across the page, with some larger circles acting as hubs.

Bedrijfstakonderzoek  
BTO 2020.063 | November 2020

**Voorspelling en  
validatie van de  
verwijdering van  
organische  
microverontreinigingen  
uit water; deel 2:  
oxidatieve processen**

Bedrijfstakonderzoek

**KWR**

Bridging Science to Practice



# Rapport

## Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 2: oxidatieve processen

**BTO 2020.063 | November 2020**

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

### Opdrachtnummer

402045/030

### Projectmanager

Erwin Beerendonk

### Opdrachtgever

BTO - Bedrijfsonderzoek

### Auteurs

Roberta Hofman-Caris, Bas Wols

### Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

### Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

### Keywords

microveorntreinigingen, QSPRs, drinkwaterzuivering, actieve kool, (geavanceerde) oxidatie, membraanfiltratie

### Jaar van publicatie

2020

### Meer informatie

dr. ir. C.H.M. Hofman-Caris

T 0653198167

E roberta.hofman-caris@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

The logo for KWR (Knowledge and Water Research Institute) consists of the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font.

November 2020 ©

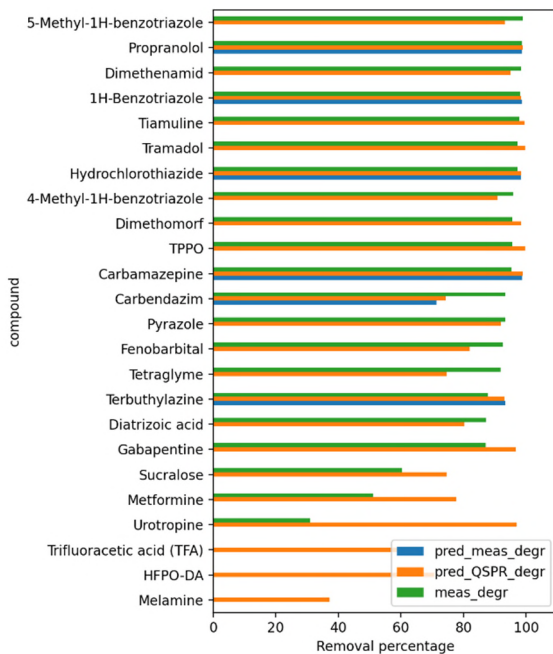
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen,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

# BTO *Managementsamenvatting*

## *Afbraak OMV door middel van (geavanceerde) oxidatie redelijk tot goed voorspelbaar met kinetische modellen*

**Auteurs** dr.ir. Roberta Hofman-Caris, dr.ir. Bas Wols

In dit onderzoek zijn kinetische modellen ontwikkeld waarmee de afbraak van organische microverontreinigingen (OMV) door (geavanceerde) oxidatie kan worden voorspeld. Hierbij is ook rekening gehouden met de invloed van de watermatrix. Voor fotolyse door UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> en O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen kan een redelijke tot goede voorspelling worden verkregen. De bruikbaarheid van deze modellen is gecontroleerd aan de hand van bestaande experimentele data. Voor deze modellen zijn reactieparameters nodig, die meestal experimenteel moeten worden bepaald. Omdat dit erg duur is, zijn in dit project QSPRs ontwikkeld (Quantitative Structure Property Relationships), waarmee op basis van de moleculaire structuur van een component de voorspelling van dergelijke reactieparameters mogelijk is. Door de voorspelde parameters in de kinetische modellen in te vullen, is ook voor onbekende stoffen voorspelbaar in welke mate deze zijn te oxideren. Dit is gecontroleerd aan de hand van bestaande, onafhankelijke meetwaarden. Voor waterbedrijven betekenen deze resultaten dat in de (nabije) toekomst veel efficiënter en goedkoper onderzoek kan worden gedaan naar de toepassing van (geavanceerde) oxidatie voor verwijdering van nieuwe OMV uit drinkwater.



*Afbraak van OMV in snelfiltraat van Dunea met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MD-lamp). Voorspelde afbraak op basis van kinetisch model met experimentele parameters (blauw), kinetisch model op basis van QSPR (oranje), en werkelijke afbraak (groen).*

**Belang: vooraf inschatten of oxidatie effectief is voor verwijdering OMV**

Drinkwaterbedrijven worden steeds vaker geconfronteerd met de aanwezigheid van onbekende organische microverontreinigingen (OMV). Hiervoor zijn verschillende

behandelingsopties met oxidatie mogelijk, maar het is vooraf vaak niet te zeggen welke het effectiefst is. Experimenteel onderzoek om dit vast te stellen is erg duur. Met de hier ontwikkelde methode is een betrouwbare voorspelling mogelijk, waarmee het onderzoek kan worden toegespitst op

een beperkt aantal veelbelovende opties. Dit maakt het onderzoek efficiënter en goedkoper.

#### Aanpak: ontwikkeling kinetische modellen en QSPRs

Voor UV en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen waren al eerder kinetische modellen ontwikkeld, en in het huidige project is dat ook gedaan voor geavanceerde oxidatieprocessen waarbij ozon een rol speelt (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en UV/O<sub>3</sub>). Hiervoor zijn experimenteel bepaalde reactieparameters gebruikt (uit eigen onderzoek en uit de literatuur). Vervolgens zijn op basis van experimentele data QSPRs ontwikkeld om die reactieparameters te kunnen voorspellen aan de hand van de moleculaire structuur van een stof. Deze berekende relaties zijn toegepast in de kinetische modellen, waarna met behulp van onafhankelijke, experimentele data, gecontroleerd is in hoeverre de voorspellingen over de afbraak van OMV in verschillende watermatrices juist waren.

#### Resultaten: redelijke tot goede voorspellingen voor verschillende processen

Kinetische modellen voor UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> en O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen laten in de meeste gevallen een goede overeenkomst zien tussen voorspelde en gemeten afbraak van OMV in verschillende watermatrices. Ook voorspellingen met behulp van QSPRs leiden in de meeste gevallen tot redelijke tot goede resultaten. Verbetering van de modellen is mogelijk door de QSPRs verder te trainen met behulp van extra data of een verdere optimalisatie van het statistische model en te baseren op meer experimentele data. Voor UV/O<sub>3</sub>-processen waren in de literatuur onvoldoende experimentele data beschikbaar om de modellen te testen.

#### Toepassing: voorspelling van OMV-afbraak in drinkwater

De modellen voor (geavanceerde) oxidatie kunnen een redelijke tot goede voorspelling geven of een OMV op die manier effectief uit water kan worden verwijderd. Hoewel zeker nog voor verbetering vatbaar, kan in de ( nabije) toekomst hierdoor veel efficiënter en goedkoper onderzoek worden gedaan naar de toepassing van (geavanceerde) oxidatie voor verwijdering van nieuwe OMV uit drinkwater.

#### Het Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water* (BTO-2020.063).

Dit rapport is deel 2 uit deze serie van vier rapporten. Deel 1 gaat over stofselectie (BTO 2020.056), deel 3 over membraanprocessen (BTO 2020.066), en deel 4 over adsorptie op actieve kool.

#### Meer informatie

dr. ir. C.H.M. Hofman-Caris  
T 0653198167  
E roberta.hofman-caris@kwrwater.nl

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands



# Bedrijfsparagraaf

In de bedrijfsparagraaf wordt de relevantie van het onderzoek voor de drinkwaterbedrijven beschreven. Kennis en inzicht in de verwijdering van organische microverontreinigingen is om meerdere redenen relevant voor drinkwaterbedrijven:

## *Nieuwe stoffen in het nieuws*

Er is een toename van OMV in bronnen voor drinkwater. Door verbeterende analysetechnieken worden deze in steeds lagere concentraties gedetecteerd. De laatste jaren is er bijna elk jaar wel een “nieuwe” microverontreiniging die het nieuws haalt of in ieder geval in een deel van waterwereld voor opschudding zorgt. Op dergelijke momenten worden er direct dure meetcampagnes gestart om te kunnen uitzoeken of, en in welke mate, een dergelijke stof door onze zuiveringen wordt verwijderd en dus of deze microverontreiniging uiteindelijk in het drinkwater terecht komt. Het zou een geweldige stap vooruit zijn als we op basis van stoffeigenschappen al direct met een grote mate van waarschijnlijkheid kunnen zeggen in welke mate een dergelijke microverontreiniging door onze zuiveringen zal worden verwijderd. Dit onderzoek draagt bij aan de ontwikkeling van die tool.

## *Keuze over innamestops of bijschakelen zuivering*

Voor onbekende nieuwe stoffen is het lastig in te schatten wanneer we dan daadwerkelijk extra zuiveringstechnieken in moeten zetten, en ook hoe goed die dan werken. We hebben behoefte aan een duidelijke, volledige en nauwkeurige voorspellingstool. Dit kan helpen bij de inschatting hoe goed de aanwezige processen werken, of een extra zuiveringstechniek moet worden toegepast, of dat het beter is over te gaan tot een innamestop. Dit is relevant voor de drinkwaterbedrijven of we de inname MOETEN staken, of KUNNEN staken.

## *Voorkómen, verwijderen, chemisch omzetten*

Bescherming van de bron is belangrijk om ervoor te zorgen dat ongewenste stoffen zo min mogelijk aanwezig zijn in het oppervlakte- of grondwater bestemd voor de productie van drinkwater. Als dat niet of in beperkte mate mogelijk is en de stoffen toch in het ruwwater aanwezig zijn, wordt door veel bedrijven ingezet op verwijdering van de desbetreffende stoffen. Alleen wanneer ook verwijdering onvoldoende mogelijk is, zal overwogen worden zuiveringsstappen in te zetten die deze stoffen omzetten. Deze aanpak (waar mogelijk stoffen niet omzetten, maar inzetten op bronbescherming en verwijdering) wordt gehanteerd uit voorzorg, omdat het bij omzetting mogelijk is ongewenste (en onbekende) stoffen te vormen met toxische eigenschappen.

## *Voorzorgsprincipe*

Vanuit het voorzorgsprincipe is het van belang om te weten wat er op ons afkomt: wat er niet in onze bronnen komt hoeven we er ook niet uit te halen, en hoe eerder we inzicht hebben wat er op ons afkomt des te meer tijd we hebben om te kunnen reageren. Indien de zuivering uitgebreid moet worden, is het van belang om te weten hoe de verschillende zuiveringsprocessen de relevante stoffen kunnen omzetten. Een voorspellingsmodel voor verwijdering van (organische) microverontreinigingen met verschillende zuiveringstechnieken in diverse watermatrices kan de drinkwaterbedrijven hierbij ondersteunen.

# Samenvatting

Drinkwaterbedrijven zien zich regelmatig geconfronteerd met de aanwezigheid van “nieuwe” organische microverontreinigingen (OMV). Soms gaat het om echt nieuwe verbindingen, maar soms ook om stoffen die al langere tijd in het water voorkomen, maar nu pas geanalyseerd kunnen worden. Om vast te stellen of deze verwijderd kunnen worden in de bestaande zuivering, of om te bepalen welke additionele zuiveringstechniek het effectiefst zou zijn om dergelijke OMV te verwijderen, zijn meestal kostbare experimenten nodig. Indien het mogelijk zou zijn om vooraf met enige zekerheid te kunnen voorspellen hoe deze OMV zich in een zuiveringsproces gedragen, zou dat een forse besparing, zowel in geld als in tijd, betekenen. Dit geldt zeker ook voor (geavanceerde) oxidatieprocessen, het onderwerp van dit rapport, dat het vierde deel is uit de serie over het ontwikkelen van modellen voor veel toegepaste of nieuwe behandelingstechnieken voor drinkwater (filtratie over actieve kool, membraanfiltratie en dus ook (geavanceerde) oxidatie).

De afgelopen jaren heeft KWR kinetische modellen ontwikkeld waarmee afbraak van OMV door UV-fotolyse en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kan worden berekend en voorspeld. Deze modellen zijn gebaseerd op reactieparameters als quantum yield, reactiesnelheidsconstanten en molaire absorptie, die vaak experimenteel bepaald zijn. Deze parameters zijn niet alleen gemeten door KWR, maar vaak ook gerapporteerd in de literatuur (Wols and Hofman-Caris 2012). De voorspelde afbraak bleek een heel goede overeenkomst te vertonen met experimentele data, maar het feit dat de waarden van de benodigde parameters niet altijd beschikbaar zijn beperkt de toepassing van de modellen. Dit probleem kan worden opgelost door het opstellen van QSPRs: Quantitative Structure Property Relationships. Hierbij wordt aan de hand van een uitgebreide dataset een statistisch verband uitgerekend tussen de moleculaire structuur van een stof en bijvoorbeeld die reactieparameters. Door deze berekende reactieparameters in te vullen in de kinetische modellen, kan worden voorspeld hoe een stof zich zal gedragen in een zuiveringsproces. Voor het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces gaf dit goede resultaten, maar voor fotolyse was de overeenkomst tussen voorspelling en experimentele data iets minder accuraat. Mogelijk was dit een gevolg van onvoldoende kennis over het gedrag van een stof in de aangeslagen toestand (dus na absorptie van een foton).

In het huidige project zijn de kinetische modellen voor UV-fotolyse en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen verfijnd, en ontwikkeld voor op ozon gebaseerde processen. Dit leverde voor een breed scala aan OMV redelijke tot goede overeenkomsten op voor zowel middendruk als lagedruk UV-lampen in verschillende matrices (milli-Q, drinkwater uit Nieuwegein en snelfiltraat van Dunea) en voor O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in het water van Dunea. Voor UV/O<sub>3</sub> kon het model echter niet gecontroleerd worden met data uit de literatuur, omdat die niet beschikbaar bleken te zijn.

Daarnaast zijn QSPRs ontwikkeld en verbeterd voor bovengenoemde processen. Voor het O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces zijn de resultaten redelijk goed, met uitzondering van de resultaten voor carbendazim, wat ook een onderschatting van de afbraak tijdens UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen laat zien. Waarschijnlijk heeft dit te maken met een te lage reactiesnelheidsconstante voor de reactie met hydroxylradicalen. QSPRs geven geen heel goede voorspelling voor fotolyse, wat waarschijnlijk wordt veroorzaakt doordat het lastig is het gedrag van stoffen in een aangeslagen toestand te voorspellen. Toch zijn de resultaten voor een UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces met MD-lampen redelijk (maar met name de afbraak van perfluorverbindingen wordt overschat). Het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces op basis van LD-lampen lijkt sterker af te wijken van de gemeten data, maar mogelijk hangt dit samen met het feit dat de experimentele data zijn verkregen in een proces waarbij O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als voorbehandeling werd toegepast, waardoor de DOC- HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentratie lager kunnen zijn geweest dan waarvan het model uitging. Er zijn geen gegevens beschikbaar over deze parameters direct na de voorbehandeling, maar vóór het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces.

De conclusie is dat we met de modellering van (geavanceerde) oxidatieprocessen op de goede weg zijn. Voor verschillende processen kunnen redelijke tot goede voorspellingen worden gedaan van de afbraak van een brede

range aan OMV in verschillende matrices. De modellen kunnen nog verbeterd worden door de QSPRs te beter te trainen met behulp van extra data of een verdere optimalisatie van het statistische model, en door gebruik te maken van een uitgebreidere set experimentele data.



# Inhoud

<b>Rapport</b>	<b>0</b>
<b>Bedrijfsparagraaf</b>	<b>2</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud5</b>	
<b>1 Algemene introductie</b>	<b>6</b>
1.1 Achtergrond	6
1.2 Leeswijzer	7
<b>2 Geavanceerde oxidatieprocessen</b>	<b>9</b>
2.1 Op ozon gebaseerde processen	9
<b>3 Aanpak</b>	<b>11</b>
3.1 Bestudeerde processen	11
3.2 Werking van het model	11
3.3 Input voor model	22
3.4 Validatiemetingen	22
3.5 Achtergrond data	22
<b>4 Resultaten en discussie</b>	<b>24</b>
4.1 Vergelijking van kinetische metingen met het fotokinetische model	24
4.1.1 Fotolyse bij LD- en MD-lampen, in verschillende watermatrices	24
4.1.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> processen	29
4.1.3 Op ozon gebaseerde oxidatieprocessen	36
4.1.4 Algemene discussie	40
4.1.5 Bromaatvorming	41
4.2 Modellen gebaseerd op QSPRs	41
4.2.1 Bepaling van de QSPRs	41
4.2.2 Resultaten QSPRs	43
<b>5 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>50</b>
5.1 Conclusies	50
5.2 Aanbevelingen	50
<b>6 Referenties</b>	<b>51</b>
I Literatuurdata voor modellering	58

# 1 Algemene introductie

## 1.1 Achtergrond

Bronnen voor drinkwater bevatten steeds hogere concentraties (organische) microverontreinigingen, en bovendien neemt het aantal stoffen, dat wordt aangetroffen, alsmaar toe. Een aantal jaar geleden werd al becijferd dat het wereldwijd om een jaarlijkse vracht van 300 miljoen ton zou gaan (Schwarzenbach, Escher et al. 2006). De afgelopen jaren is er wereldwijd uitgebreid onderzoek gedaan naar diverse technologieën om dergelijke verontreinigingen te verwijderen, en ook in Nederland, bijvoorbeeld in het kader van het Bedrijfstakonderzoek, zijn diverse projecten uitgevoerd. Technologieën die in dit kader zijn onderzocht, zijn bijvoorbeeld filtratie over granulaire actieve kool, toevoeging van poederkool, geavanceerde oxidatie (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ultrafiltratie, nanofiltratie en omgekeerde osmose. Van tientallen stoffen is inmiddels bekend hoe ze zich in dergelijke processen gedragen. Voor nieuwe c.q. onbekende stoffen is het soms mogelijk om op basis van structuurvergelijkingen en ervaring te voorspellen welke verwijderingstechniek effectief zou kunnen zijn, maar in veel gevallen zijn toch experimenten nodig om echt uitsluitsel te kunnen geven.

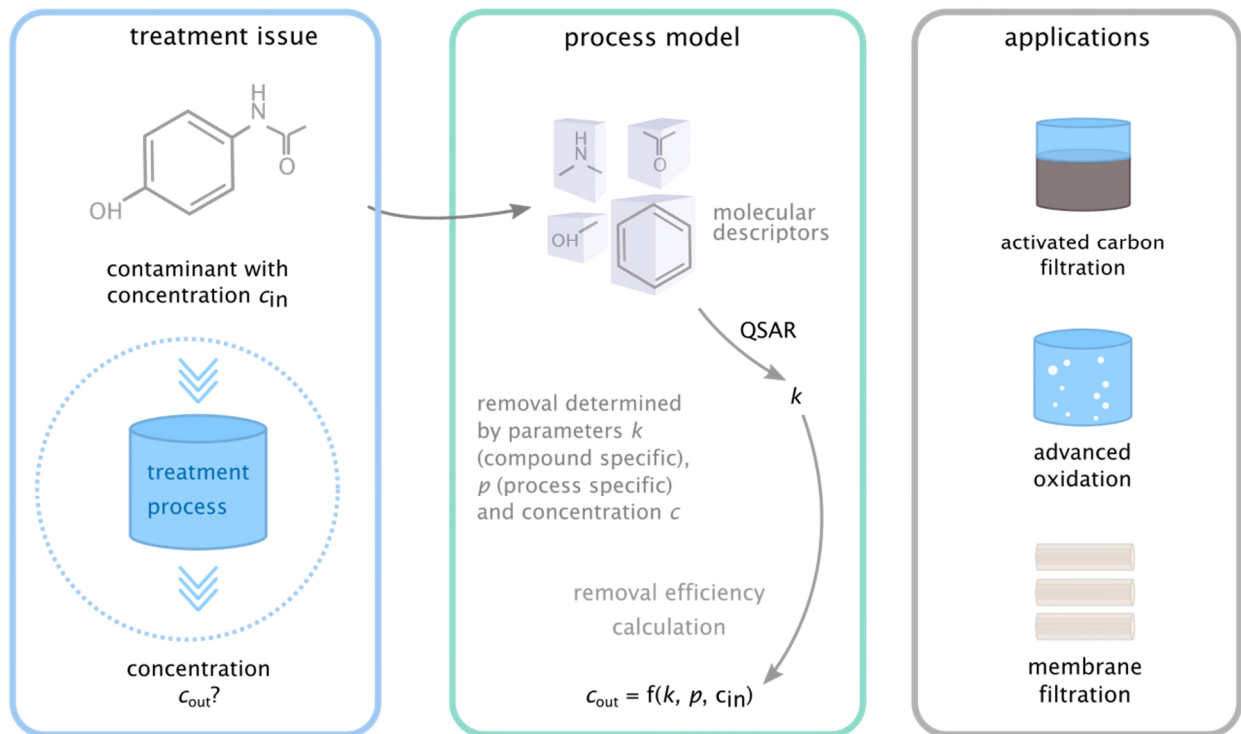
Dergelijke experimenten zijn erg duur, en het zou dus zeker een voordeel zijn als betrouwbaardere voorspellingen gedaan zouden kunnen worden. In dit verband lijken QSARs en/of QSPRs een oplossing te kunnen bieden. “QSARs” zijn “Quantitative Structure Activity Relationships” en “QSPR” staat voor “Quantitative Structure Property Relationship”. Het betekent dat er gezocht wordt naar een statistisch verband tussen de moleculaire structuur van een stof en zijn gedrag in bepaalde situaties. Die moleculaire structuur wordt wiskundig beschreven aan de hand van diverse parameters, waaronder afmetingen, aanwezigheid van functionele groepen, molmassa, enzovoort. Dergelijke verbanden kunnen alleen op een betrouwbare manier worden verkregen, als ze gebaseerd worden op een groot aantal experimentele gegevens. Daarnaast is een onafhankelijke set gegevens nodig om te controleren of een ontwikkelde QSPR ook inderdaad voldoet voor andere situaties of stoffen. Dit betekent dat er een grote set goed gedocumenteerde data nodig is, om een betrouwbare QSPR te kunnen ontwikkelen, en goede voorspellingen te kunnen doen.

Bij KWR is eerder al onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van QSPRs voor nanofiltratie en geavanceerde oxidatie (Verliefde, Cornelissen et al. 2005, Wols and Vries 2012, Vries, Wols et al. 2013, Vries, Wols et al. 2017). Er is echter nog meer onderzoek nodig, om betrouwbare voorspellingen te kunnen doen voor allerlei waterbehandelingstechnieken. In dit onderzoek is gekeken of de modellen voor membraanfiltratie kunnen worden uitgebreid met andere typen membranen. Hiermee zouden de modellen zowel voor traditioneel spiraal gewonden membranen ook voor LBL (“layer by layer”) holle vezel-membranen kunnen worden toegepast.

Adsorptieparameters van organische microverontreinigingen op actieve kool zijn in een eerder onderzoek gemodelleerd, maar hierbij kon nog geen rekening worden gehouden met de concurrentie die in de praktijk altijd optreedt door Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) (Hofman-Caris, Korevaar et al. 2018). In het huidige project is gepoogd die effecten wel mee te nemen. Die resultaten zijn beschreven in deel 4 uit deze serie.

Wereldwijd worden er verschillende geavanceerde oxidatieprocessen toegepast in de drinkwaterzuivering. In Nederland wordt wel UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toegepast, maar in het buitenland zijn op ozon gebaseerde processen gangbaarder. Fotolyse door UV-straling en oxidatie door hydroxylradicalen, die ontstaan door fotolyse van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, is reeds eerder deels gemodelleerd. Door tevens reacties die plaatsvinden onder invloed van ozon te modelleren, is het ook mogelijk geavanceerde oxidatieprocessen als O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>3</sub>/UV te modelleren. Dit laatste is onderdeel van het huidige onderzoeksproject en wordt beschreven in dit rapport.

Een overzicht van de toegepaste modelbenadering die voor alle behandelingsmethoden is gebruikt, is gegeven in Figuur 1.



Figuur 1: modelbenadering voor alle waterbehandelingsprocessen

Het idee is dus om met behulp van software de stoffeigenschappen van moleculen te bepalen (de zogenaamde "descriptoren"). Een statistisch model legt vervolgens verband tussen deze stoffeigenschappen en een eigenschap of reactieconstante in een proces. Voor een nieuwe stof kunnen dan de stoffeigenschappen berekend worden, en daarmee kan de eigenschap of reactieconstante voor die stof worden voorspeld. Met behulp van het procesmodel leidt dit tot een voorspelde verwijdering van de stof in een zuiveringsproces.

Dit rapport beschrijft de QSPR-modellering die is toegepast voor oxidatieve processen, en dan met een focus op processen waarin ozon een rol speelt.

## 1.2 Leeswijzer

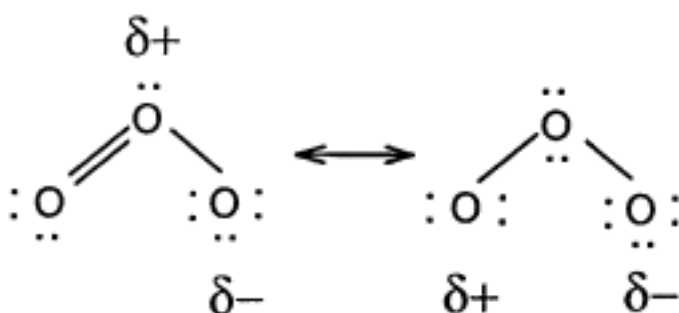
Dit rapport is het tweede deel van een serie over het voorspellen van het effect van zuiveringstechnieken voor water, en de validatie van de gebruikte modellen. In dit rapport worden ozonatieprocessen ontrafeld, en gemodelleerd aan de hand van in de literatuur gevonden reactieconstanten. Voorspellingen met behulp van dit kinetische model worden vergeleken met data die op labschaal zijn verkregen. Vervolgens is geprobeerd om met behulp van QSPRs reactieconstanten te voorspellen op basis van de moleculaire structuur van stoffen. Door deze constanten toe te passen in het kinetische model werden voorspellingen van omzettingen verkregen, die ook weer werden vergeleken met experimentele data.

Het project is begeleid door een groep drinkwaterexperts, die bestond uit Jantinus Bruins (WLN), Liesbeth Verdickt (De Watergroep), Menno van Leenen (Oasen), René van der Aa (Waternet), Rinnert Schurer (Evides) en David de Ridder (Evides).

## 2 Geavanceerde oxidatieprocessen

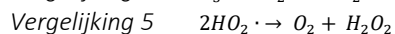
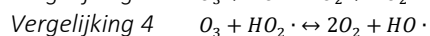
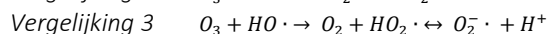
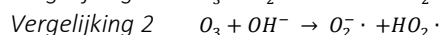
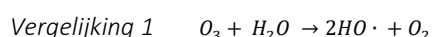
### 2.1 Op ozon gebaseerde processen

Ozon is een bijzonder reactief molecuul, waarvan de resonantie-structuren zijn weergegeven in Figuur 2.



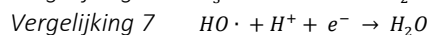
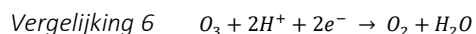
Figuur 2: Resonantiestructuren van ozon (Kasprzyk-Hordern, Ziótek et al. 2003)

Vanwege deze structuren kan ozon reageren als een dipool, een elektrofiel of een nucleofiel reagens, waardoor het een effectieve oxidator is voor bepaalde verbindingen. In water is het bijzonder onstabiel. De halfwaardetijd van ozon varieert van enkele seconden tot enkele minuten, afhankelijk van de pH, de temperatuur, en de concentratie aan organische en anorganische stoffen in het water (Kasprzyk-Hordern, Ziótek et al. 2003). De ontleding van ozon verloopt volgens Vergelijking 1 t/m Vergelijking 5:



Deze reacties kunnen worden belemmerd door de aanwezigheid van radicaalvangers als  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  en  $HPO_4^{2-}$ , en de aanwezigheid van DOC. Ook de pH speelt hierin een rol.

De oxidatiepotentiala van ozon (zie Vergelijking 6) is  $E^0 = 2,07$  V. Dit is iets lager dan die van hydroxylradicalen (zie Vergelijking 7), waarvoor geldt  $E^0 = 2,33$  V.



Ozon is een veel toegepaste oxidator. Alleen ozon is vaak al erg effectief om verschillende stoffen om te zetten, al is ozon als oxidator selectiever dan hydroxylradicalen. Ozon reageert namelijk vooral met elektron-rijke molecuulgroepen. Tweede orde reactiesnelheidsconstanten met verschillende organische micro's variëren vaak meer dan tien orden van grootte ( $10^{10}$ ). Vaak wordt ozon dan ook gecombineerd met iets anders, om op die manier

een “geavanceerd oxidatieproces” (AOP) te bewerkstelligen. Een AOP wordt gekenmerkt doordat oxidatie vooral plaatsvindt door hydroxylradicalen, die onder invloed van ozon gevormd kunnen worden. Een bekende route is via de pH: onder basische omstandigheden ontstaan hydroxylradicalen door reactie met ozon (Ikehata and El-Din 2005), maar andere opties zijn UV/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Zoals al eerder vermeld in de inleiding heeft KWR als eens onderzoek gedaan naar QSPRs voor UV en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen. Door nu ook reacties van ozon te modelleren en deze modellen te combineren, kan voor een heel breed scala aan AOP worden voorspeld hoe de verwijdering zal verlopen.

Bij KWR zijn eerder kinetische modellen ontwikkeld voor UV en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen, waarmee de omzetting van bepaalde OMV kan worden voorspeld. In deze modellen wordt ook de invloed van de watermatrix meegenomen, en de resultaten waren over het algemeen vrij goed, zowel voor LD- als voor MD UV-lampen (Wols and Hofman-Caris 2012, Wols, Hofman-Caris et al. 2013, Wols, Harmsen et al. 2014, Wols, Harmsen et al. 2015, Wols, Harmsen et al. 2015, Wols, Harmsen et al. 2015). Om deze modellen te kunnen toepassen, moet men wel beschikken over bepaalde reactieparameters, zoals de molaire absorptie, reactiesnelheidsconstanten en quantum yield<sup>1</sup>. Deze moeten experimenteel bepaald worden, en daardoor zijn de modellen niet direct bruikbaar voor de voorspelling van het gedrag van een niet eerder bestudeerde OMV. Indien deze parameters ook berekend/voorspeld zouden kunnen worden op basis van de moleculaire beschrijving van een dergelijke OMV aan de hand van een QSPR, zouden de modellen veel breder toepasbaar zijn. In eerste instantie zijn de uitkomsten van modelberekeningen vergeleken met die van bekende experimentele gegevens om de kinetische modellen op te stellen. Vervolgens is geprobeerd QSPRs op te stellen voor de reactieparameters, en die gegevens te gebruiken in de kinetische modellen. Ook de resultaten van deze berekeningen zijn vergeleken met beschikbare experimentele data, die niet zijn gebruikt voor het trainen van de QSPRs.

---

<sup>1</sup> Molaire absorptie is de hoeveelheid stralingsenergie die een mol van een stof kan opnemen. Dit hangt sterk af van de golflengte.

De reactiesnelheidsconstante (k) is een maat voor de snelheid waarmee een stof reageert. Bij een UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces is de omzetting bijvoorbeeld  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k * H'$ , waarin C<sub>0</sub> de beginconcentratie van een stof in water is, C de concentratie, H' de UV-dosis, en k de reactiesnelheidsconstante.

De quantum yield geeft aan hoeveel radicalen er gemiddeld worden gevormd door absorptie van één foton.

## 3 Aanpak

### 3.1 Bestudeerde processen

De volgende geavanceerde oxidatieprocessen zijn meegenomen in de modellering:

- UV
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- UV/O<sub>3</sub>
- UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Organische microverontreinigingen kunnen tijdens de processen afgebroken worden op de volgende manieren:

- Directe UV fotolyse
- Reactie van stoffen met OH radicalen
- Reactie van stoffen met O<sub>3</sub>
- Reactie van stoffen met CO<sub>3</sub> radicalen

De OH radicalen worden gevormd door:

- Directe fotolyse van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wat OH radicalen genereert die reageren met allerlei stoffen in het water.
- Reactie van O<sub>3</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Directe fotolyse van O<sub>3</sub> in de water matrix leidt tot diverse radicalen, die weer OH radicalen kunnen vormen.

De OH radicalen reageren met de meeste stoffen in het water (niet alleen OMV, maar ook NOM). Vanwege deze competitie zijn er minder OH radicalen beschikbaar voor de reactie met OMV's. De reacties met (bi)carbonaat en DOC zijn hierin de belangrijkste concurrerende reacties.

De CO<sub>3</sub> radicalen worden gevormd door reactie van OH radicalen met (bi)carbonaat. De CO<sub>3</sub> radicalen zijn een stuk minder reactief dan OH radicalen (gemiddeld een factor 100 lager), maar in water met hoge concentraties (bi)carbonaat kan de concentratie CO<sub>3</sub> radicalen vrij hoog worden, zodat deze reacties van belang zijn. Daarnaast kunnen er andere radicalen gevormd worden, hiervan zijn de reactieconstanten met OMV zeer beperkt bekend. Door alle relevante chemische reacties in het model op te nemen kunnen bovengenoemde geavanceerde oxidatieprocessen allemaal meegenomen worden. Door het kiezen van de initiële concentraties van stoffen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) en door wel of niet UV-straling mee te nemen, wordt het juiste oxidatieproces doorgerekend.

Verder is een literatuuronderzoek uitgevoerd om kinetische parameters te vinden van ozonreacties met allerlei organische verbindingen onder verschillende omstandigheden.

### 3.2 Werking van het model

Reactieschema's

De (photo)chemische reacties zijn beschreven in onderstaand reactieschema (Figuur 3). Aan de hand van de chemische reacties wordt een stochiometrische matrix gemaakt: een tabel met alle chemische stoffen in het water als kolom en alle reacties als rij, waarbij de getallen (negatief of positief) aangeven of een stof weg reageert of juist

gevormd wordt. Vervolgens wordt voor iedere stof een differentiaalvergelijking opgesteld, die de concentratie van die stof oplost over de tijd als functie van reacties met andere stoffen of door fotolyse. Reacties met andere stoffen zijn meestal tweede-orde reacties, fotolysereacties zijn eerste-orde reacties. De differentiaalvergelijking voor fotolyse en reactie van stof C met stof C<sub>2</sub> is als volgt:

$$\text{Vergelijking 8} \quad dC/dt = \phi * \text{ext} * C * I + k * C * C_2$$

Waarbij het eerste gedeelte fotolyse is (met  $\phi$  als quantum yield, ext als molaire absorptie en I als UV-radiantie) en het tweede gedeelte de reactie tussen stof C en C<sub>2</sub> met reactieconstante k.

In geval van UV-straling wordt gewerkt met een gemiddelde dosis, die gelijk is aan de gemiddelde radiantie vermenigvuldigd met de reactietijd. Voor UV-reactoren in de praktijk zal er altijd sprake zijn een UV-dosisverdeling in de reactor, omdat de stroming en de verdeling van UV-licht kunnen verschillen over de reactor. Er zijn echter CFD-berekeningen nodig om dit nauwkeurig uit te rekenen. Omdat de gewenste afbraakpercentages voor oxidatie rond de 80-90% liggen zijn de resultaten minder gevoelig voor de UV-dosisverdeling dan resultaten voor desinfectie, waarbij vaak 3-4 log inactivatie gewenst is. Op die manier bepalen bij oxidatie de lage UV-doses minder sterk de uiteindelijke afbraak en kan gewerkt worden met een gemiddelde dosis (ter vergelijking als bij desinfectie 1% van het water geen UV krijgt dan kan nooit meer dan 2 log inactivatie gehaald worden).

Bij lage druk (LD) UV-lampen wordt slechts één golflengte uitgezonden: 253,7 nm. Voor middendruk (MD) UV-lampen moet er echter rekening gehouden worden met een afhankelijkheid van de golflengte, omdat die lampen een spectrum tussen 200 en 300 nm uitzenden. Zowel de lampintensiteit, absorptie van het water, molaire absorptie en quantum yield van de stof hangen af van de golflengte. In het model kan de gebruiker een over de golflengtes gemiddelde dosis opgeven, dit is dus een optelsom van alle golflengtes ( $\Sigma_{\lambda}$ ). Vervolgens wordt de UV-intensiteit per golflengte teruggerekend aan de hand van een standaard lampintensiteitsprofiel ( $S_{\lambda}$ ).

$$\text{Vergelijking 9} \quad I_{\lambda} = S_{\lambda} * I_{\text{gem}} / U_{\lambda}$$

Waarbij  $U_{\lambda}$  de energie van een foton is bij golflengte  $\lambda$  en  $I_{\text{gem}}$  de gemiddelde UV-radiantie. De  $I_{\lambda}$  wordt vermenigvuldigd met de quantum yield en molaire absorptie om de fotolyseconstante te krijgen voor een stof (zie vergelijking 10):

$$\text{Vergelijking 10} \quad dC/dt = \Sigma_{\lambda}(\phi * \text{ext} * I) * C + k * C * C_2$$

De quantum yield ( $\phi$ ) is het gemiddeld aantal reacties dat door één foton in gang wordt gezet. Dit is afhankelijk van de golflengte, en moet in principe dus gesommeerd worden over alle golflengtes ( $\Sigma_{\lambda}$ ). Die informatie is echter niet altijd beschikbaar, en in dat geval kan met een gemiddeld verloop over 200-300 nm van QY worden gewerkt. Een vergelijkbare situatie doet zich voor bij de molaire absorptie, die afhankelijk is van de golflengte. Indien die data niet beschikbaar zijn, kan een correctie worden uitgevoerd, waarbij de absorptie bij 254 nm wordt vermenigvuldigd met een "standaard verloop over 200 – 300 nm" (wat voor geneesmiddelen eerder gemeten is).

Voor ozon en waterstofperoxide wordt gewerkt met een opgeloste concentratie van ozon of waterstofperoxide op  $t=0$ . Voor ozon kan echter ook worden uitgegaan van ozongas, waarbij het model dan berekent hoeveel ozon er in het water oplost (zie regels 8 en 9 in Figuur 3). Het model rekent vervolgens de afname van deze concentraties over de tijd uit.



De invloed van NOM in de reacties wordt geschat op basis van eerdere metingen, waarbij wordt uitgegaan van een soort gemiddelde invloed. Dit betreft de reacties van ozon, OH radicalen en  $\text{CO}_3$  radicalen met NOM. Die reactiesnelheden kunnen echter in werkelijkheid afhangen van de samenstelling van het NOM, en daardoor in meer of mindere mate afwijken van wat berekend wordt.

Photolysis reactions							rate	unit	ref	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			f>	2	OH_rad_					
O <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	f>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>		Baxendale and Wilson, 1957	
C <sub>target</sub>			f>							
Reactions										
O <sub>3</sub>	+	C <sub>target</sub>	>					1,00E+06	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten, 2003
OH_rad_	+	C <sub>target</sub>	>					0,00E+00	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten, 2003
CO <sub>3</sub> _rad_	+	C <sub>target</sub>	>					0,00E+00	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten, 2003
O <sub>3</sub> g			>		O <sub>3</sub>			0,00E+00	s <sup>-1</sup>	allow for gas transfer (dC/dt=k(Cg-C))
O <sub>3</sub>			>					0,00E+00	s <sup>-1</sup>	allow for gas transfer (dC/dt=k(Cg-C))
O <sub>3</sub>	+	OH <sup>-</sup>	>		HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	O <sub>2</sub>	120	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
O <sub>3</sub>	+	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	>		O <sub>3</sub> _rad_	+	HO <sub>2</sub> _rad_	2,20E+06	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
HO <sub>2</sub> _rad_			>		O <sub>2</sub> _rad_	+	H <sup>+</sup>	1,58E+05	s <sup>-1</sup>	Beltran et al., 1998
O <sub>2</sub> _rad_	+	H <sup>+</sup>	>		HO <sub>2</sub> _rad_			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Beltran et al., 1998
O <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub> _rad_	>		O <sub>3</sub> _rad_	+	O <sub>2</sub>	3,00E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Nemes et al., 2000
O <sub>3</sub> _rad_	+	H <sub>2</sub> O	>		O <sub>2</sub>	+	OH_rad_	1,50E+01	s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
O <sub>3</sub> _rad_	+	OH_rad_	>		HO <sub>2</sub> _rad_	+	O <sub>2</sub> _rad_	3,00E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
O <sub>3</sub>	+	OH_rad_	>		HO <sub>2</sub> _rad_	+	O <sub>2</sub>	5,00E+08	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
O <sub>3</sub> _rad_	+	OH_rad_	>		O <sub>3</sub>	+	OH <sup>-</sup>	1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
O <sub>3</sub>	+	DOC	>					1,00E+02	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
OH_rad_	+	DOC	>					2,00E+08	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
CO <sub>3</sub> _rad_	+	DOC	>					5,00E+06	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Siddiqui et al., 1995

	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	OH_rad_	>	O <sub>2</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O		7,50E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Christensen et al., 1982	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	OH_rad_	>	O <sub>2</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	+	H <sup>+</sup>	2,70E+07	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Christensen et al., 1982
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub> _rad_	>	OH_rad_	+	H <sub>2</sub> O	+	O <sub>2</sub>	3,00E+00	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Koppenol et al., 1978
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub> _rad_ <sup>-</sup>	>	OH_rad_	+	OH <sup>-</sup>	+	O <sub>2</sub>	1,30E-01	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Weinstein et al., 1979
2	OH_rad_	+	O <sub>2</sub> _rad_ <sup>-</sup>	>	OH <sup>-</sup>	+	O <sub>2</sub>			9,40E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Schedsted, 1968
	OH_rad_			>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					5,50E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Buxton et al., 1988
2	OH_rad_	+	HO <sub>2</sub> _rad_	>	H <sub>2</sub> O	+	O <sub>2</sub>			6,60E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Schedsted, 1968
	HO <sub>2</sub> _rad_			>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>			8,30E+05	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Bielski et al., 1985
	HO <sub>2</sub> _rad_		O <sub>2</sub> _rad_ <sup>-</sup>	>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	O <sub>2</sub>			9,70E+07	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Bielski et al., 1985
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	O <sub>3</sub>	>						1,00E-03	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Hoigne et al., 1985
	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	+	O <sub>3</sub>	>						1,00E-02	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Hoigne et al., 1985
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	OH_rad_	>	H <sub>2</sub>	+	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>			8,50E+06	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Buxton and Daiton, 1968
	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	+	OH_rad_	>	OH <sup>-</sup>	+	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>			3,90E+08	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Buxton et al., 1988
	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	HO <sub>2</sub> _rad_			8,00E+05	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Glaze and Kang, 1988
	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	+	HO <sub>2</sub> _rad_			5,60E+07	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Westerhoff et al., 1997
2	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>			>						8,00E+05	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Glaze and Kang, 1988
	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	O <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>	>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	+	O <sub>3</sub>			6,00E+07	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Chelkowska, 1992
	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	OH_rad_	>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					3,00E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Westerhoff et al., 1997
	CO <sub>3</sub> _rad_ <sup>-</sup>	+	O <sub>2</sub> _rad_ <sup>-</sup>	>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	+	O <sub>2</sub>			4,00E+08	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Westerhoff et al., 1997

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+	OH <sub>rad</sub> _	>	H <sub>2</sub> O	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> _rad_	2,60E+06	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	OH <sub>rad</sub> _	>	OH <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> _rad_	2,20E+07	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	+	OH <sub>rad</sub> _	>	OH <sup>-</sup>	+	HPO <sub>4</sub> _rad_-	7,90E+05	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
HO <sub>3</sub>			>	OH <sub>rad</sub> _	+	O <sub>2</sub>	1,10E+05	s <sup>-1</sup>	
Equilibrium reactions									
H <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>	>	H <sub>2</sub> O			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
H <sub>2</sub> O			>	H <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>	1,90E-06	s <sup>-1</sup>	
HO <sub>3</sub>			>	H <sup>+</sup>	+	O <sub>3</sub> _rad_-	6,31E+01	s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	O <sub>3</sub> _rad_-	>	HO <sub>3</sub>			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			>	H <sup>+</sup>	+	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,50E+03	s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			>	H <sup>+</sup>	+	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	4,50E-01	s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			2,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Tomiyasu et al., 1985
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			>	H <sup>+</sup>	+	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,50E-02	s <sup>-1</sup>	Tomiyasu et al., 1985
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			>	H <sup>+</sup>	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,31E+07	s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			>	H <sup>+</sup>	+	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	6,31E+02	s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>			>	H <sup>+</sup>	+	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	5,01E-03	s <sup>-1</sup>	
H <sup>+</sup>	+	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	>	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>			1,00E+10	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
Bromate formation									
O <sub>3</sub>	+	Br <sup>-</sup>	>	OBr <sup>-</sup>			5,00E+01	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)

$O_3$	+	$OBr^-$	>	$Br^-$	+	2	$O_2$		3,00E+02	$M^{-1}s^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
$O_3$	+	$OBr^-$	>	$BrO_2^-$	+		$O_2$		1,00E+02	$M^{-1}s^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
$O_3$	+	$HOBr$	>	$BrO_2^-$	+		$O_2$	+	$H^+$	0,013	$M^{-1}s^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
$BrO_2^-$	+	$O_3$	>	$BrO_3^-$	+		$O_2$		1,00E+05	$M^{-1}s^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
$HOBr$			>	$H^+$	+		$OBr^-$		10	$s^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
$H^+$	+	$OBr^-$	>	$HOBr$					1,00E+10	$M^{-1}s^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection	

$\text{Br}^-$	+	$\text{OH}_{\text{rad}}$	>	$\text{BrOH}^-$		$1,10\text{E}+10$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	by-products in water treatment (Milner & Amy) von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
$\text{BrOH}^-$			>	$\text{Br}^-$	+	$\text{OH}_{\text{rad}}$	$3,30\text{E}+07$	$\text{s}^{-1}$	by-products in water treatment (Milner & Amy) von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
$\text{BrOH}^-$			>	$\text{Br}_{\text{rad}}$	+	$\text{OH}^-$	$4,20\text{E}+06$	$\text{s}^{-1}$	by-products in water treatment (Milner & Amy) von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
$\text{Br}_{\text{rad}}$	+	$\text{Br}^-$	>	$\text{Br}_2^-$			$2,00\text{E}+09$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	by-products in water treatment (Milner & Amy) von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
$\text{Br}_{\text{rad}}$	+	$\text{O}_3$	>	$\text{BrO}$	+	$\text{O}_2$	$1,00\text{E}+10$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	by-products in water treatment (Milner & Amy) von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)

Br <sub>2</sub> -	+	Br <sub>2</sub> -	>	Br <sub>3</sub> -	+	Br-		2,00E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
Br <sub>2</sub> -	+	OBr-	>	BrO	+	2 Br-		8,00E+07	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
OH <sub>rad</sub> -	+	OBr-	>	BrO	+	OH-		4,50E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
OH <sub>rad</sub> -	+	HOBr	>	BrO	+	H <sub>2</sub> O		2,00E+09	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	HOBr	>	Br <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O		7,00E+04	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
O <sub>2</sub> <sub>rad</sub> -	+	HOBr	>	Br <sub>rad</sub> -	+	OH <sup>-</sup>	+	O <sub>2</sub>	9,50E+08	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection

	$\text{H}_2\text{O}_2$	+	$\text{OBr}^-$	>	$\text{Br}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{O}_2$	$2,00\text{E}+05$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	by-products in water treatment (Milner & Amy) von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
	$\text{Br}_{\text{rad}}$	+	$\text{OBr}^-$	>	$\text{BrO}$	+	$\text{Br}^-$			$4,10\text{E}+09$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
	$\text{CO}_3_{\text{rad}}$	+	$\text{OBr}^-$	>	$\text{BrO}$	+	$\text{CO}_3^{2-}$			$4,30\text{E}+07$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
2	$\text{BrO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	>	$\text{OBr}^-$	+	$\text{BrO}_2^-$	+	2 $\text{H}^+$	$8,84\text{E}+07$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
	$\text{BrO}_2^-$	+	$\text{OH}_{\text{rad}}$	>	$\text{BrO}_2$	+	$\text{OH}^-$			$2,00\text{E}+09$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)



	$\text{BrO}_2^-$	+	$\text{CO}_3\text{_{rad}^-}$	>	$\text{BrO}_2$	+	$\text{CO}_3^{-2}$		1,10E+08	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
2	$\text{BrO}_2$			>	$\text{Br}_2\text{O}_4$				1,40E+09	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
	$\text{Br}_2\text{O}_4$			>	2 $\text{BrO}_2$				7,00E+07	$\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)	
	$\text{Br}_2\text{O}_4$	+	$\text{OH}^-$	>	$\text{BrO}_3^-$	+	$\text{BrO}_2^-$	+	$\text{H}^+$	7,00E+08	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Gunten & Hoigne (1996), Ch 8 in Disinfection by-products in water treatment (Milner & Amy)
	$\text{OBr}^-$	+	DOC	>	$\text{Br}^-$				5,00E+00	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
	HOBr	+	DOC	>	$\text{Br}^-$				5,00E+00	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
	HOBr	+	DOC	>	$\text{Br}^-$				5,00E+00	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
	BrO	+	DOC	>	HOBr				5,00E+03	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		

Figuur 3: schematisch overzicht van alle reacties die een rol (kunnen) spelen in ozonatieprocessen

### 3.3 Input voor model

De volgende parameters zijn gebruikt als input voor het model:

- UV-dosis
- Peroxide concentratie
- Ozonconcentratie (opgelost in water)
- Water matrix:
  - pH
  - (waterstof)carbonaat
  - DOC
  - Eventueel fosfaat

### 3.4 Validatiemetingen

Er zijn geen nieuwe metingen uitgevoerd in dit project. Er is gebruik gemaakt van bestaande metingen:

- UV en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: collimated beam resultaten, lagedruk en middendruk lampen, Milli-Q water (MQ), drinkwater uit Nieuwegein (NWG), en Dunea water, met en zonder 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Wols 2013, Wols 2013, Wols 2014, Wols, Harmsen et al. 2014, Wols, Harmsen et al. 2015).
- O<sub>3</sub>: metingen bij KWR (Hofman-Caris, Siegers et al. 2017)
- O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: metingen bij Dunea (Knol, Lekkerkerker-Teunissen et al. 2015)
- UV/O<sub>3</sub>: in de artikelen die gevonden zijn over dit proces (Lester, Avisar et al. 2011, Chen, Li et al. 2017), bleek de informatie niet volledig te zijn (zo ontbreken data van opgeloste ozon dosis, of UV dosis). Dit proces kon daarom niet meegenomen worden in de validatie.

### 3.5 Achtergrond data

Experimenten zijn vergeleken in drinkwater van Nieuwegein (NWG) en Dunea. De waterkwaliteitsdata zijn weergegeven in Tabel 1:

Tabel 1: waterkwaliteitsdata van gebruikte watermatrices. DOC = opgelost organisch koolstof, DIC = opgelost anorganisch koolstof

Water type	pH	DIC (mg/L)	DOC (mg/L)
MilliQ	7	3	0
Nieuwegein tap water 2012	8.2	270	2.2
Nieuwegein tap water 2016	var	155	1.6
Dunea (snelfiltraat Bergambacht) 2011	8.2	175	4
Dunea (snelfiltraat Bergambacht) 2011	8.0	174	4
Dunea (snelfiltraat Bergambacht) 2014	8.1	165	3.6
Dunea (snelfiltraat Bergambacht) na AKF 2014	8.2	167	2.4
Dunea (snelfiltraat Bergambacht) 2011/2012 (pilot)	8.0	175	4.3

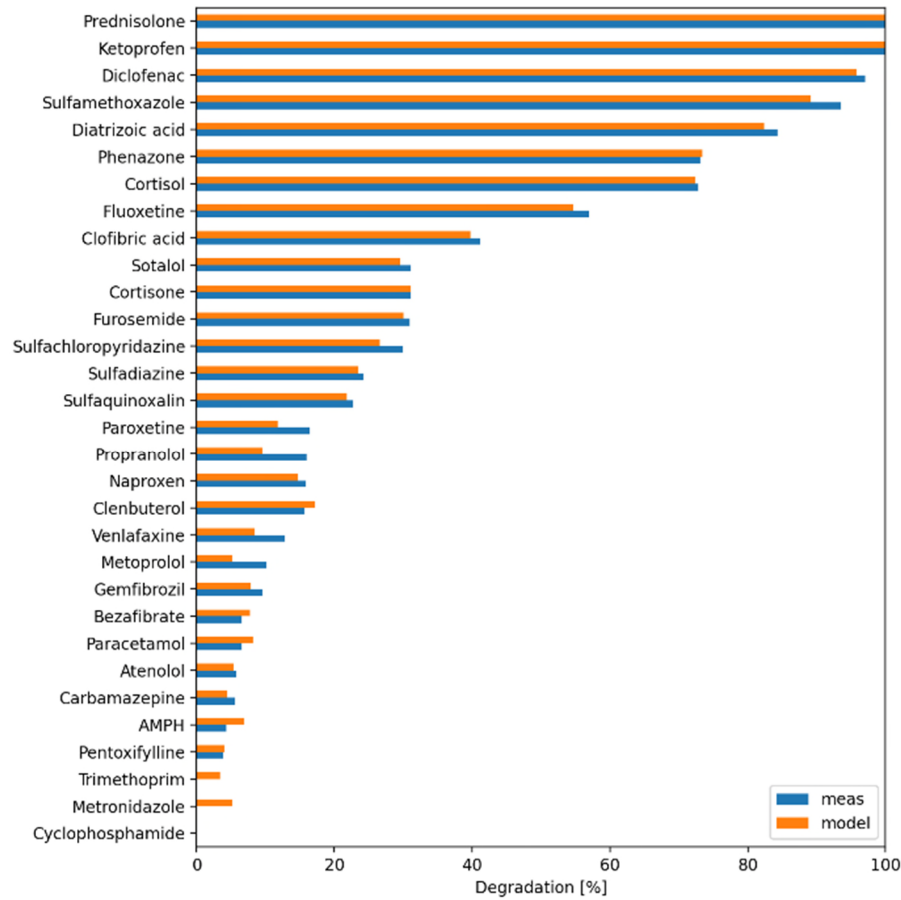
## 4 Resultaten en discussie

### 4.1 Vergelijking van kinetische metingen met het fotokinetische model

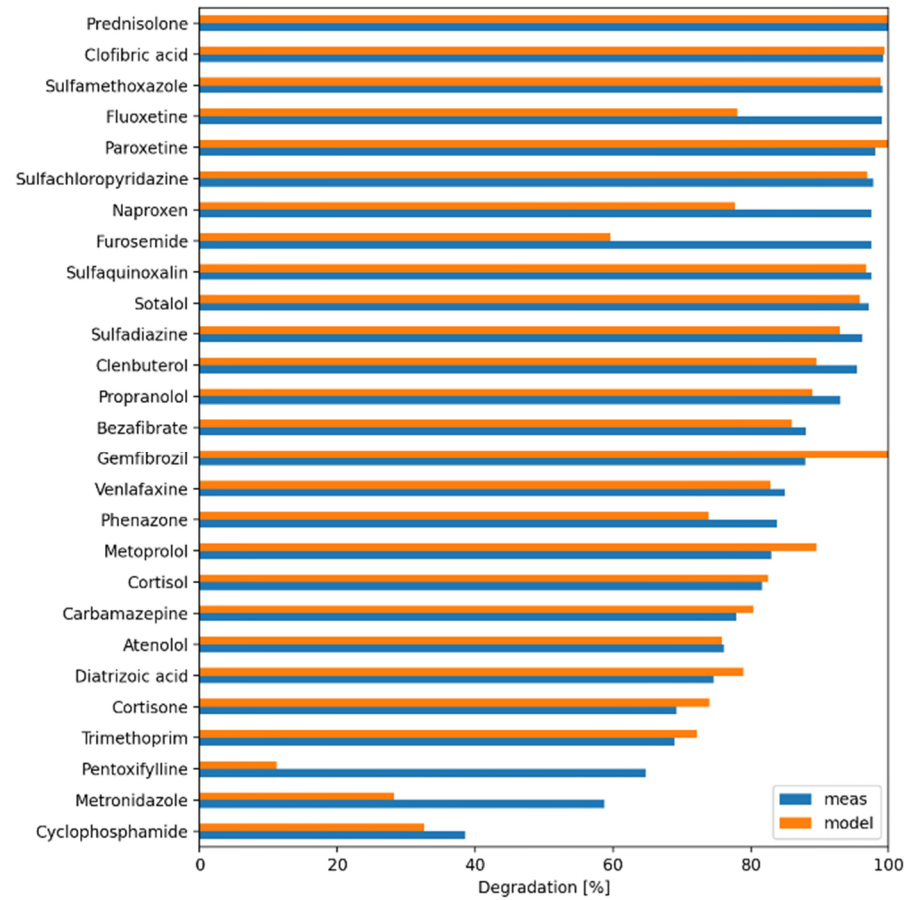
Met behulp van het fotokinetische model dat is opgezet, dat zowel de fotolyse als de omzetting door middel van oxidatie beschrijft, is de omzetting van een aantal geneesmiddelen voorspeld. Deze gegevens zijn vergeleken met werkelijk behaalde omzettingen in die processen in bovengenoemde experimenten. De resultaten worden in onderstaande paragrafen besproken.

#### 4.1.1 Fotolyse bij LD- en MD-lampen, in verschillende watermatrices

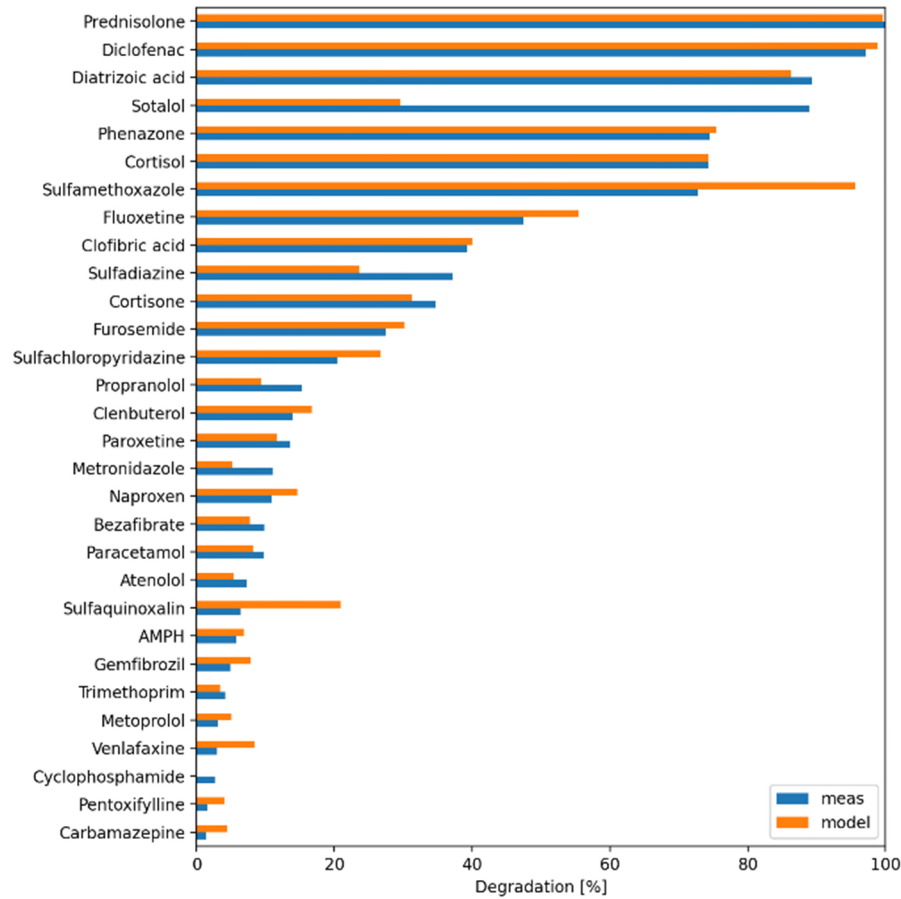
Fotolyseprocessen zijn bestudeerd in milli-Q water (MQ), drinkwater van Nieuwegein (NWG) en water van Dunea in Bergambacht. De beginconcentraties die zijn gebruikt waren 100 keer zo hoog als de analysegrens, zodat 99% verwijdering kon worden aangetoond. In de praktijk betekent dit dat concentraties van 1 tot 5 µg/L werden toegepast, afhankelijk van de stof. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 4.



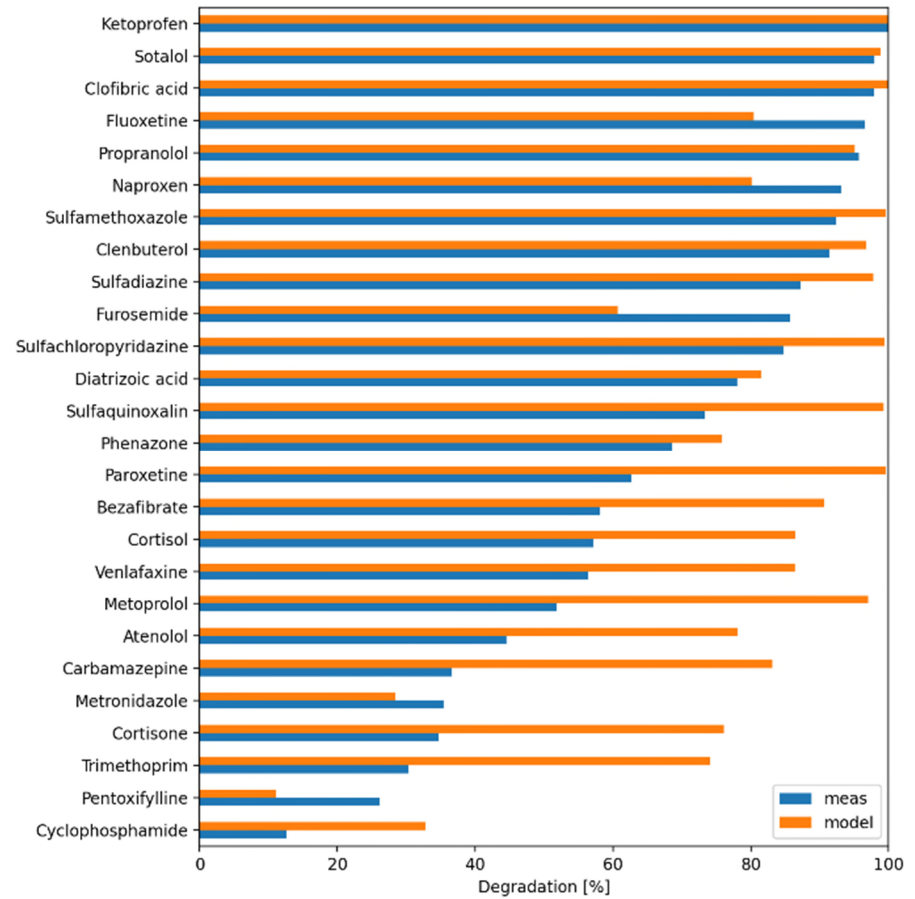
A: LD fotolyse in MQ



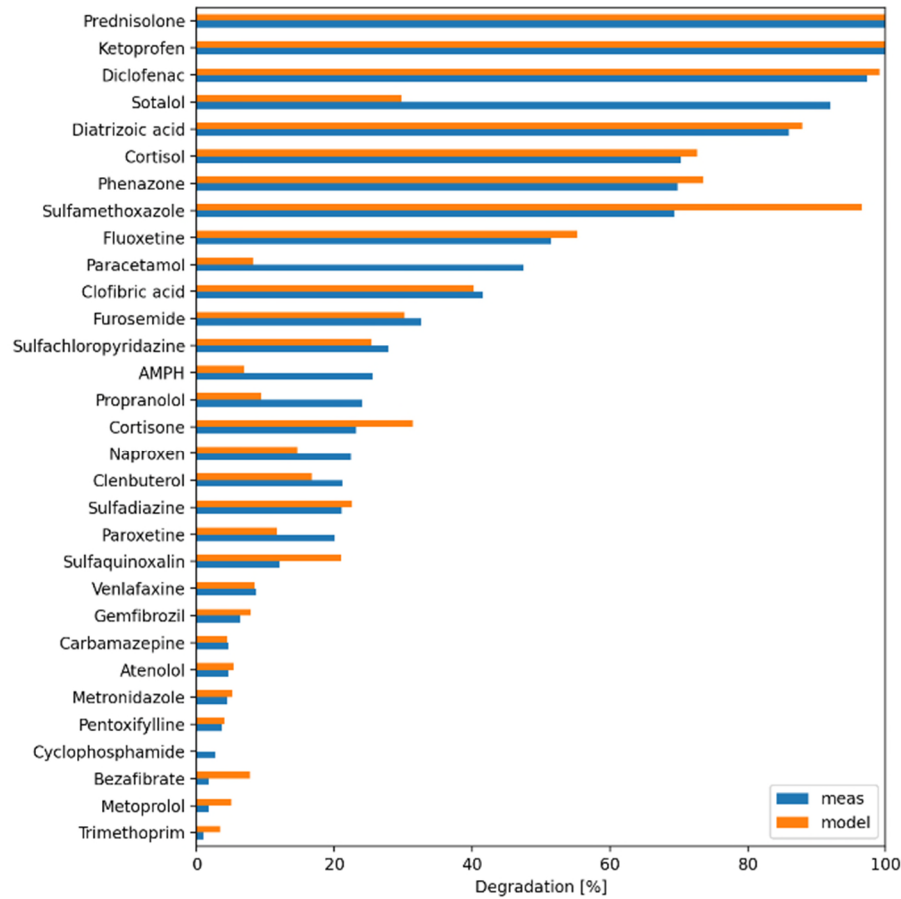
B: MD fotolyse in MQ



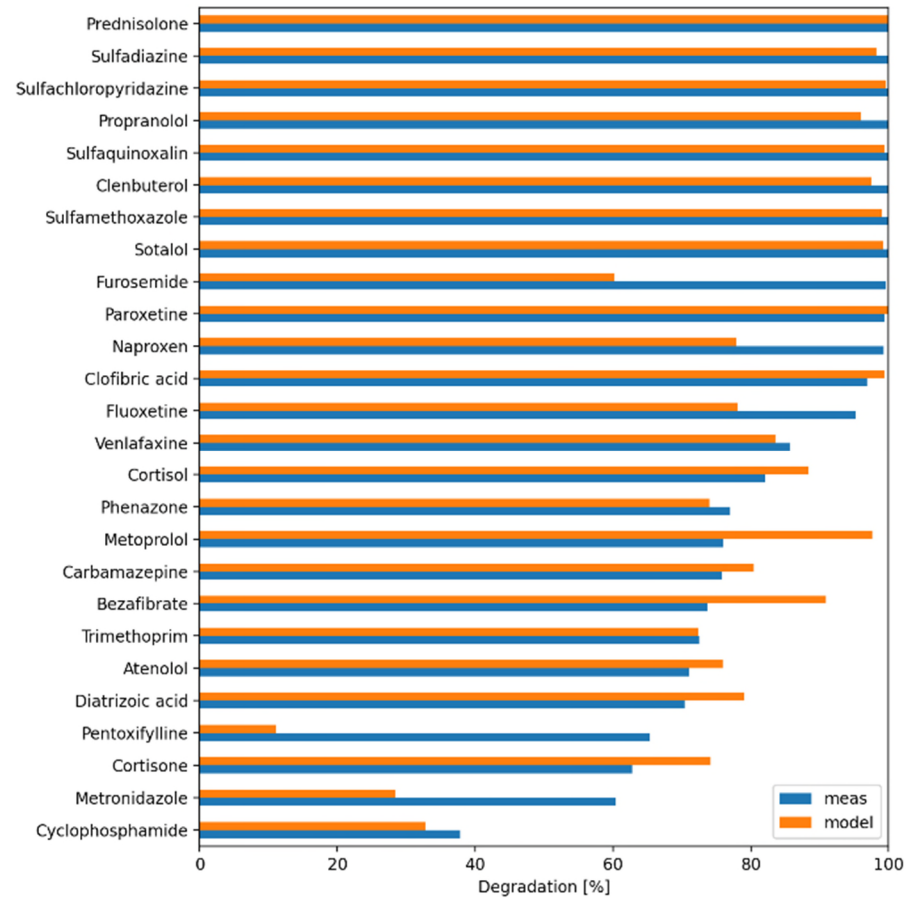
C: LD fotolyse in NWG water



D: MD fotolyse in NWG water



E: LD fotolyse in Dunea water



F: MD fotolyse in Dunea water

Figuur 4: vergelijking van fotolyse van verschillende geneesmiddelen met behulp van LD- en MD-lampen in verschillende water matrices.

Uit Figuur 4 blijkt dat de modelvoorspellingen voor LD-lampen in MQ goed overeenkomen met de werkelijk gemeten data. In veel gevallen zijn de gemeten conversies iets hoger dan de voorspelde conversies, maar de verschillen zijn  $\leq 10\%$ . Voor clenbuterol, bezafibraat, paracetamol, AMPH, trimethoprim en metronidazol wordt het omgekeerde effect waargenomen: een  $\leq 10\%$  hogere afbraak volgens het model dan in de praktijk wordt waargenomen. Dit geldt overigens niet voor alle watertypen, want met name in het Dunea water wordt een iets grotere afwijking gezien. Bij MD-lampen blijken de gemeten conversies ook voor veel stoffen hoger te zijn dan de voorspelde omzettingen. In de meeste gevallen gaat het om verschillen  $\leq 10\%$ , maar er zijn ook gevallen waarin het verschil  $\geq 40\%$  bedraagt (fluoxetine, naproxen, furosemide, fenazon, pentoxifyline, metronidazol). De oorzaak hiervoor is nog niet duidelijk. Voor gemfibrozil en metoprolol is juist de voorspelde conversie iets (10-15%) hoger dan de gemeten conversie. Het verschil tussen de mate waarin de voorspellingen kloppen met meetdata bij LD- en MD-lampen kan worden verklaard uit de afhankelijkheid van de verschillende parameters voor de golflengte, waarbij in het geval van een MD-lamp wordt uitgegaan van een gemiddelde waarde over de golflengtes.

In NWG en water van Dunea valt op dat er in meer gevallen een hogere verwijdering wordt voorspeld dan in de praktijk wordt waargenomen. Dit kan veroorzaakt worden doordat concurrentie door NOM of andere componenten misschien toch onvoldoende wordt meegenomen in het model. Overigens moet wel worden vastgesteld dat voor de LD-lamp de verschillen in NWG klein zijn voor de meeste stoffen ( $\leq 10\%$ ). Alleen voor sulfamethoxazol en sulfaquinoxaline wordt een iets grotere afwijking waargenomen. Voor sotatlol en sulfadiazine is de werkelijke verwijdering echter significant groter dan het model voorspelt. Net als in MQ zijn de afwijkingen voor de MD-lamp in NWG iets groter. Significant hogere verwijderingen worden voorspeld voor sulfadiazine, sulfaquinoxaline, paroxetine, bezafibraat, cortisol, venlafaxine, metoprolol, atenolol, carbamazepine, cortison en trimethoprim. Het omgekeerde effect kan worden waargenomen voor fluoxetine, naproxen, furosemide, metronidazol en pentoxifyline. In het water van Dunea lijken de verschillen tussen voorspelde en gemeten data met een MD-lamp kleiner dan in NWG. Een hogere gemeten verwijdering wordt hier waargenomen voor furosemide, naproxen, fluoxetine, pentoxifyline en metronidazol. Deze lijst komt exact overeen met de lijst stoffen die dit effect lieten zien in NWG. Een hogere voorspelde verwijdering wordt hier waargenomen voor metoprolol, bezafibraat, diatrizoïnezuur en cortison. Ook deze lijst komt grotendeels overeen met wat in NWG werd waargenomen. Deze effecten zijn dus blijkbaar inherent aan de stoffen, en hangen dus waarschijnlijk samen met de parameters die voor deze stoffen zijn gebruikt, en mogelijk niet exact overeenkomen met de werkelijkheid, omdat voor MD lampen gemiddelde waarden zijn gebruikt. Voor fotolyse door LD-lampen in snelfiltraat van Dunea wordt in vergelijking met de MD fotolyse in veel gevallen een (veel) hogere afbraak waargenomen dan voorspeld was. Alleen voor sulfamethoxazol, cortison en sulfaquinoxaline wordt het omgekeerde waargenomen, en is de werkelijke afbraak  $\geq 10\%$  lager dan wat werd voorspeld.

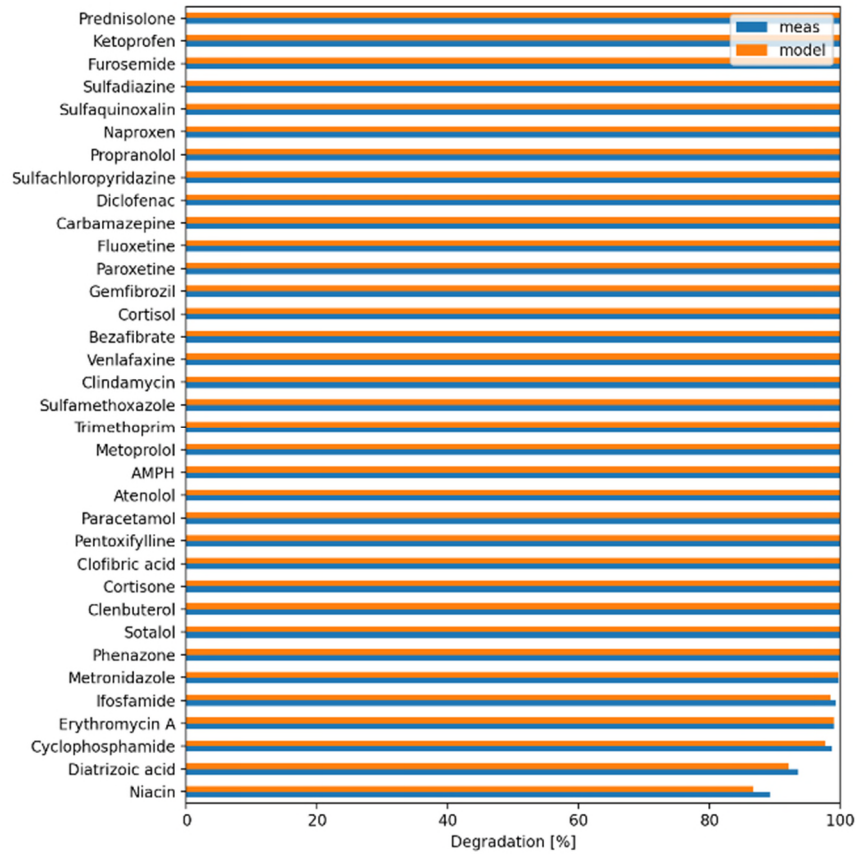
Een verklaring voor de relatief iets grotere verschillen die worden waargenomen tussen gemeten en voorspelde waarden is de afhankelijkheid van parameters van de golflengte, wat bij MD-lampen speelt. Verder speelt ook de pH-waarde een rol, want de fotolyseconstanten zijn bepaald in Milli-Q met een pH van 6-7, terwijl het NWG en Dunea water een pH van circa 8 heeft. Hierbij speelt ook mee dat een aantal OMV een pKa waarde in de buurt van 8 heeft. Of een stof wel of niet geprotoneerd is, kan van invloed zijn op de UV-absorptie en reactiesnelheid van die stof.

Samenvattend kan worden gezegd dat de modelresultaten voor LP lampen in zowel MQ, NWG als water van Dunea goed overeenkomen (meestal  $<10\%$  verschil), en dat die voor MD-lampen met name voor NWG iets meer afwijken (voor water van Dunea en MQ is ook hier de overeenkomst tussen model en werkelijk gemeten verwijdering vrij goed). Het is op dit moment nog niet helemaal duidelijk waardoor het verschil voor MD-lampen in NWG veroorzaakt wordt.

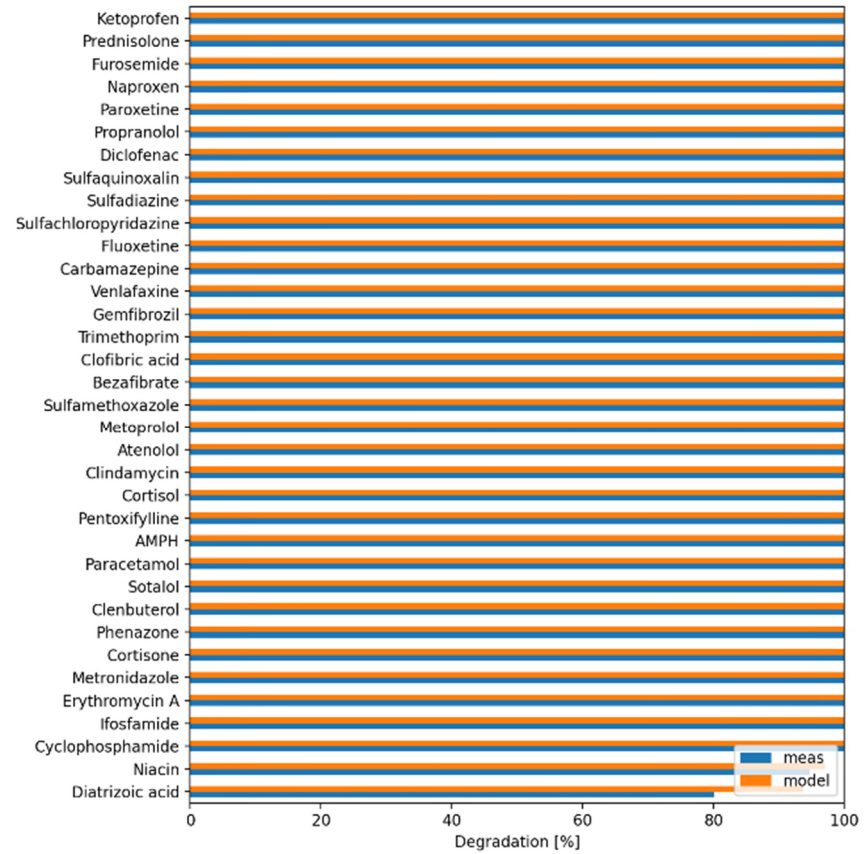


#### 4.1.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen

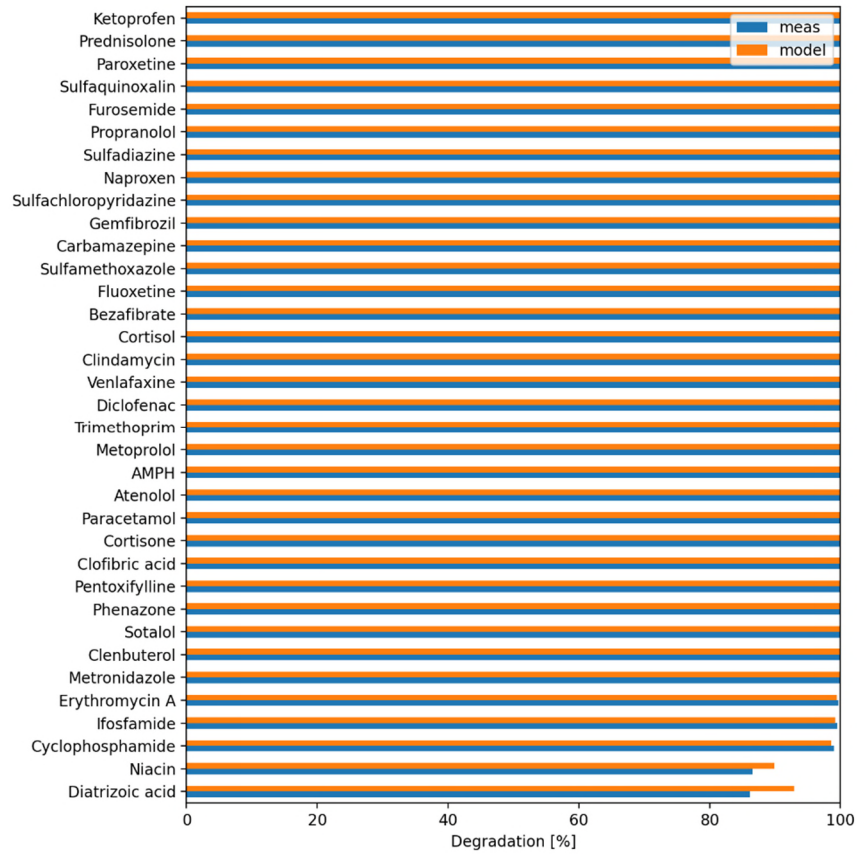
Een vergelijking van het kinetische model voor UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen met praktijkdata wordt getoond in Figuur 5. Ook hier zijn de experimenten uitgevoerd in verschillende typen water. Over het algemeen werd een concentratie van 10 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per liter toegepast (er zijn ook enkele experimenten uitgevoerd bij 20 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L).



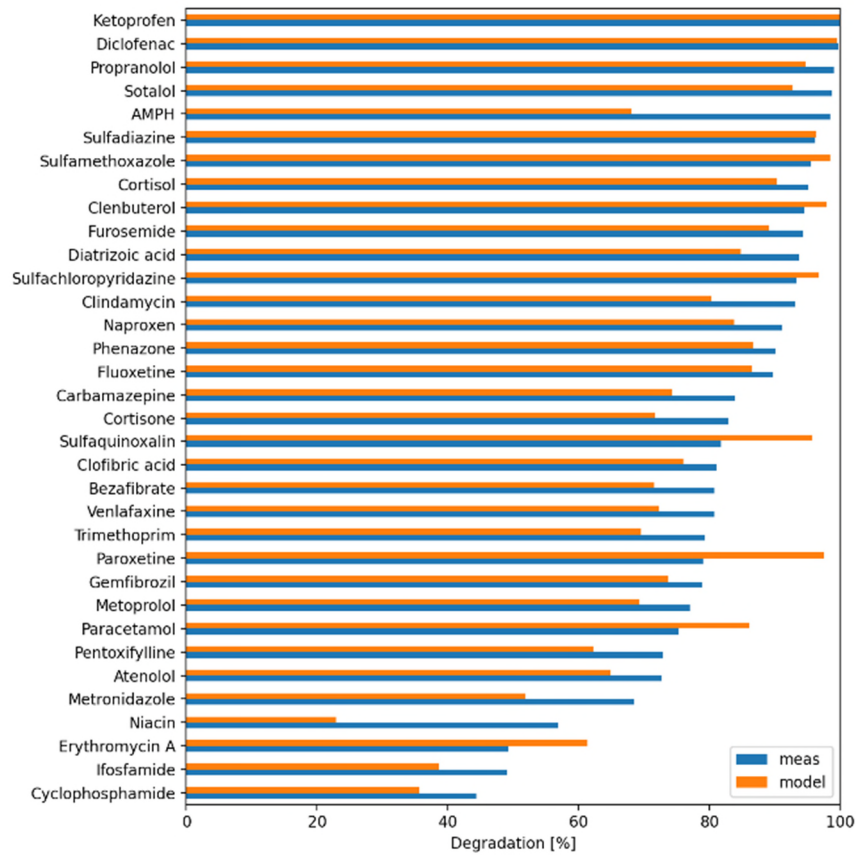
A: LD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MQ, conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L



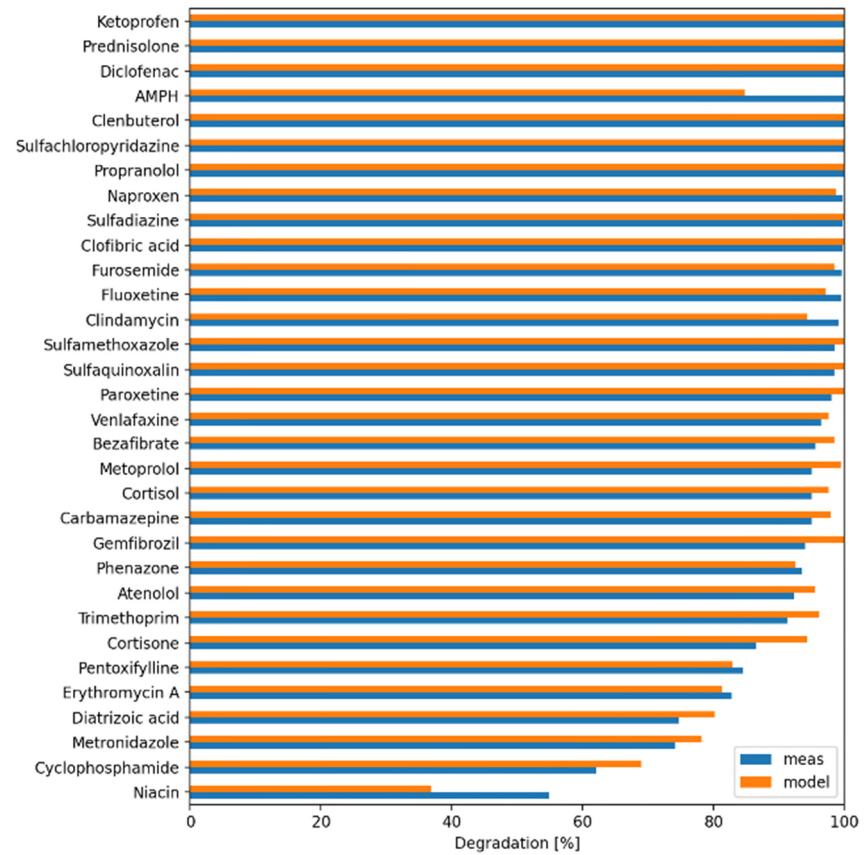
B: MD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MQ, conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L



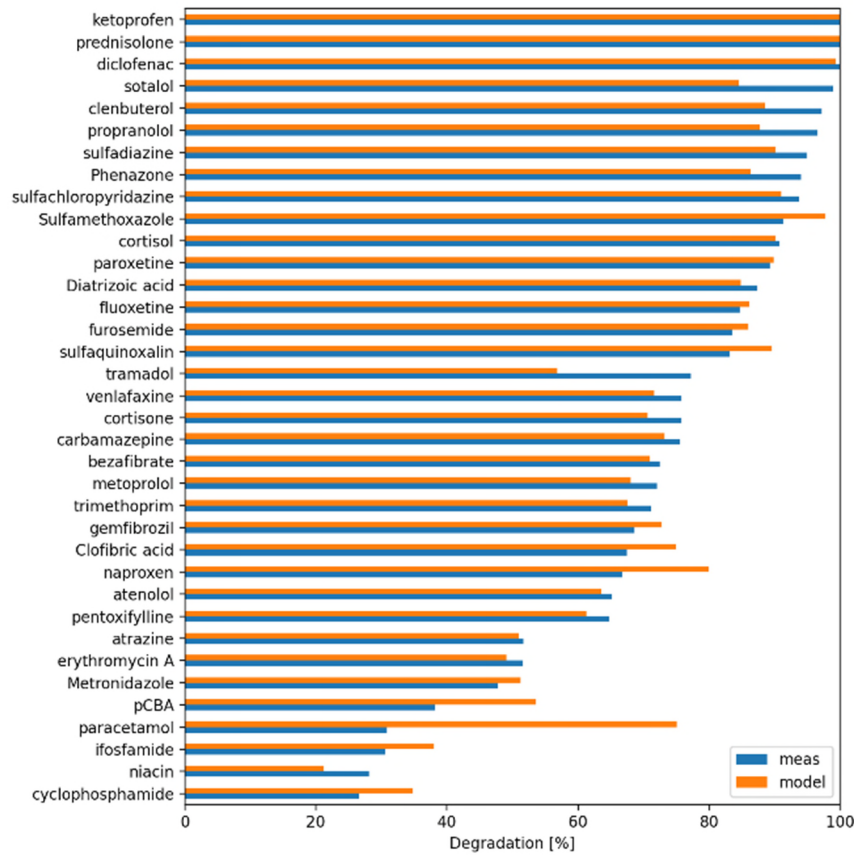
C: LD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MQ, conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mg/L



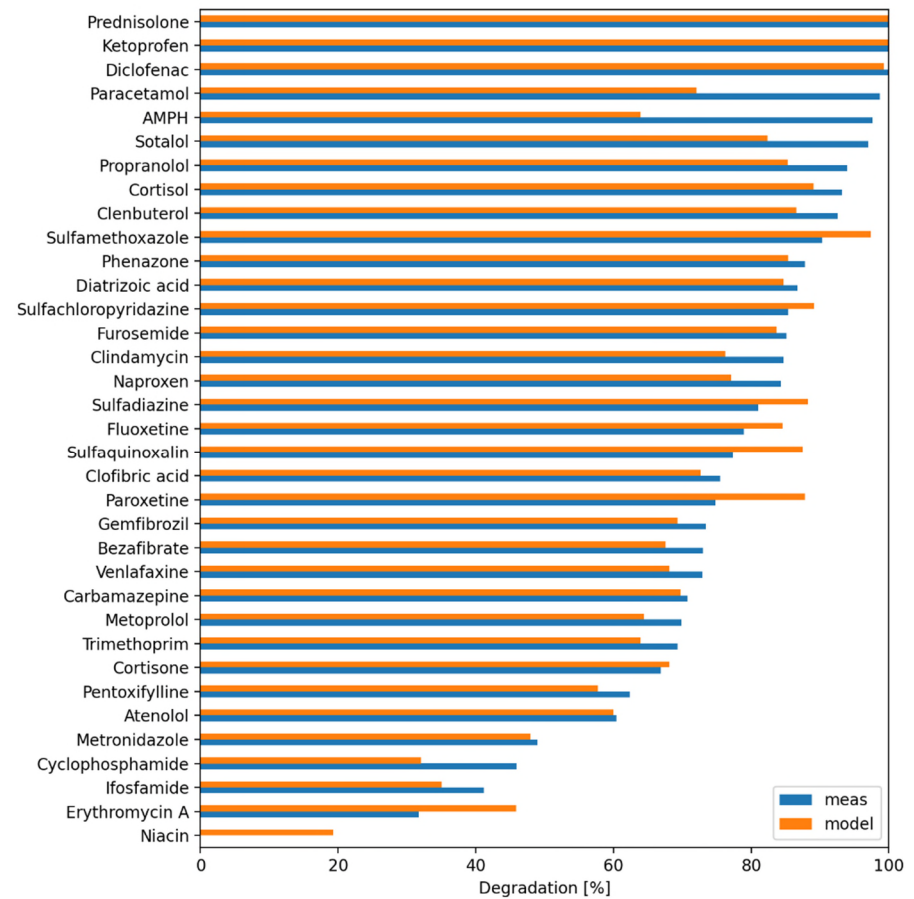
D: LD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in NWG, conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L



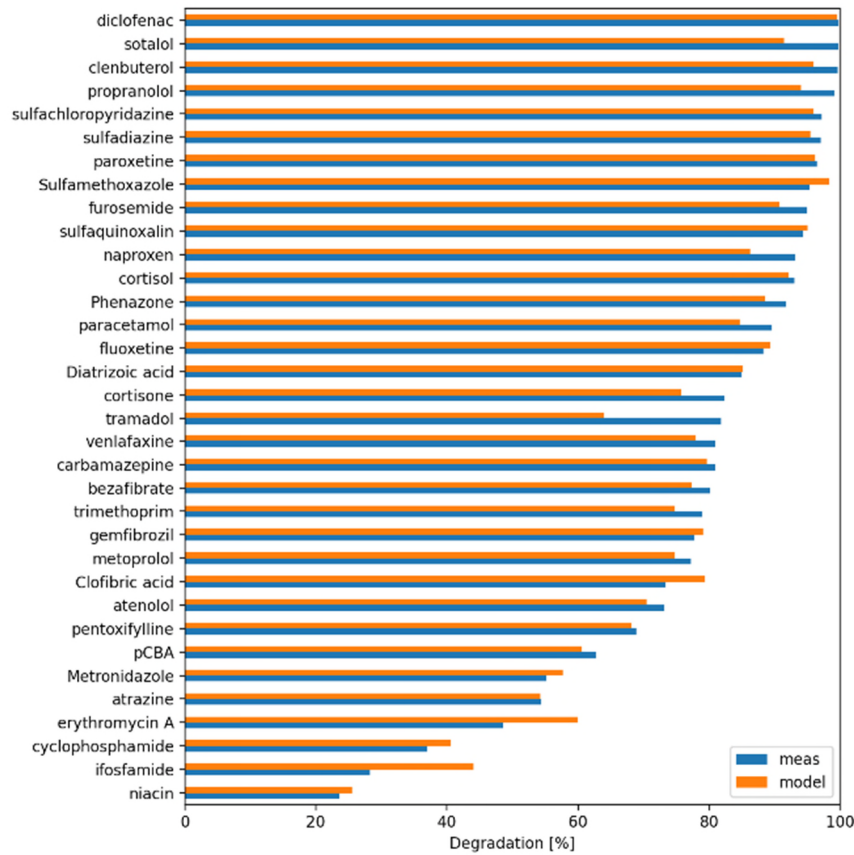
E: MD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in NWG, conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L



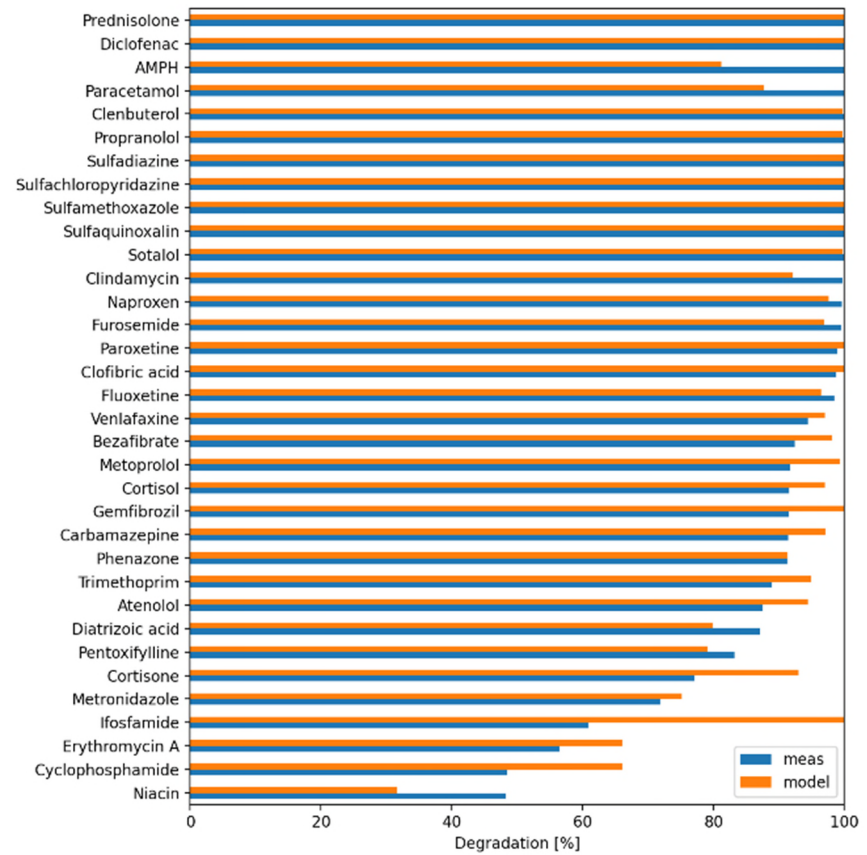
F: LD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> op snelfiltraat Dunea 2014, conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L



G: LD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> op snelfiltraat Dunea, 2011 conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L



H: LD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> op snelfiltraat Dunea na AKF 2014



I: MD UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> op snelfiltraat Dunea, 2012 conc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L

Figuur 5: vergelijking tussen kinetisch model en gemeten afbraak van OMV in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen. LD- en MD-lampen, MQ, NWG en water van Dunea. Standaard H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentratie 10 mg/L (in figuur F 20 mg/L).

Het eerste wat kan worden geconcludeerd uit deze grafieken is dat het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces heel effectief is voor de afbraak van de meeste hier getoonde OMV.

In MQ (Figuur 5 A en B) is de overeenkomst tussen model en gemeten afbraak voor LD-lampen heel goed ( $\leq 10\%$ ). Ook voor MD-lampen kan een goede voorspelling worden verkregen. Toepassen van een dubbele dosis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bleek niet te leiden tot significante verschillen in omzetting of betrouwbaarheid van het model. Wel valt op dat bij 10 mg/L voor diatrizoïnezuur en niacin een iets hogere afbraak werd gemeten dan werd voorspeld, waar dit bij 20 mg/L net andersom is. De verschillen zijn echter heel klein ( $\leq 10\%$ ). Er kan dus worden vastgesteld dat het model voor zowel MD als LD-lampen in MQ heel goede voorspellingen oplevert.

Bij UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen in NWG (Figuur 5 D en E) kan ook worden gezien dat de afbraak van OMV heel hoog is, en dat er over het algemeen een redelijke tot goede overeenkomst is tussen voorspelde en gemeten afbraak. Bij een vergelijking van LD- en MD-lampen valt op dat de afwijkingen bij MD-lampen iets kleiner lijken te zijn dan bij LD-lampen. Bij LD-lampen valt op dat in de meeste gevallen de werkelijke omzetting hoger is dan de voorspelde afbraak (alleen voor sulfaquinoxaline, paroxetine, paracetamol en erythromycine A wordt een significant ( $\geq 10\%$ ) hogere afbraak voorspeld dan wordt gemeten). Voor AMPH en niacin wordt het omgekeerde waargenomen (een hogere daadwerkelijke afbraak dan voorspeld), zowel voor LD- als voor MD-lampen, maar in eerder onderzoek bleek vaak ook dat de analyse van niacin niet altijd even betrouwbaar is. Dit kan dus ook een artefact van de analyse zijn. Bij MD-lampen zijn de verschillen tussen experimentele en voorspelde afbraak kleiner, maar lijkt in de meeste gevallen het model een iets hogere omzetting te voorspellen dan in de praktijk wordt waargenomen.

In het snelfiltraat van Dunea zijn op twee momenten experimenten gedaan met het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> op basis van LD-lampen (Figuur 5 F en G). In beide gevallen lijken de voorspelde waarden redelijk goed te kloppen met de gemeten omzettingen. Vaak zijn de werkelijke omzettingen iets hoger. Bij vergelijking van de data moet er wel op gelet worden dat niet in beide gevallen hetzelfde mengsel OMV gebruikt is. In figuur G wordt voor paracetamol, AMPH, sotalol, propranolol, clindamycine, naproxen, en cyclofosfamide een  $\geq 10\%$  afbraak waargenomen dan voorspeld was. In figuur F was dat het geval voor tramadol en sotalol. Een significant hogere voorspelling wordt in figuur F waargenomen voor naproxen, pCBA en paracetamol.

Nadat met behulp van actieve kool ongeveer 30% van het NOM uit het water was verwijderd, lijken de door het model voorspelde omzettingen iets beter te kloppen dan zonder AKF (vergelijk Figuur 5 F en H), maar de verschillen zijn klein.

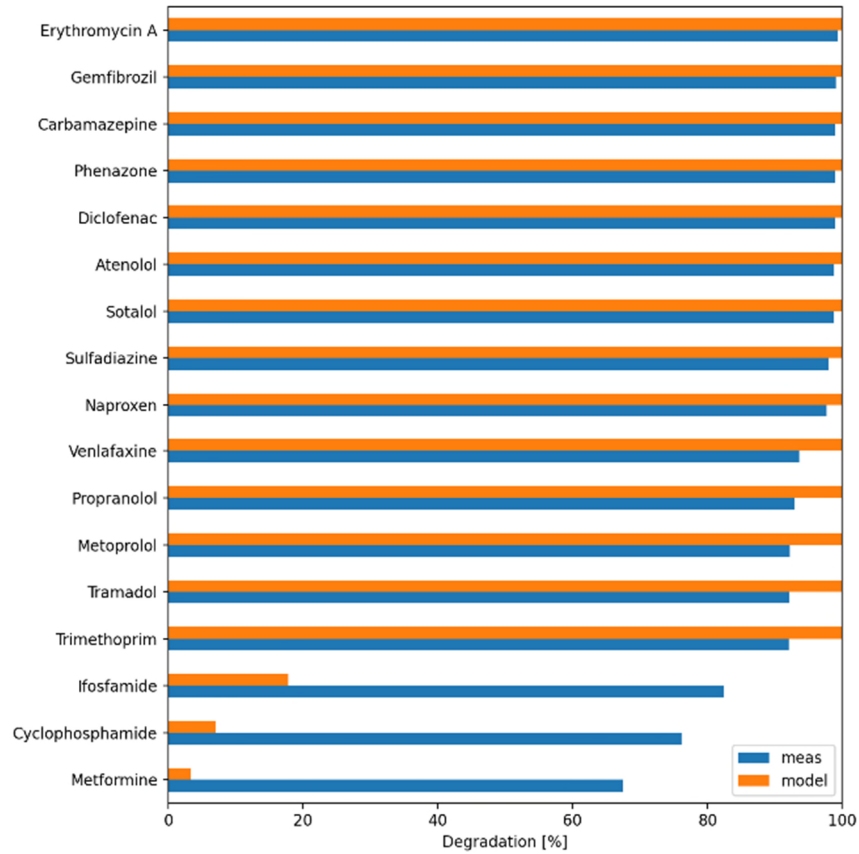
Het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces in water van Dunea met een MD-lamp (Figuur 5I) laat ook goede overeenkomsten zien tussen voorspelling en gemeten omzetting van OMV. In verreweg de meeste gevallen zijn de verschillen  $\leq 10\%$ , waarbij soms de gemeten afbraak hoger is, en soms de voorspelde. Alleen voor AMPH, niacin en paracetamol is de werkelijke afbraak  $> 10\%$  hoger dan de voorspelde, en voor cortison, ifosfamide, erythromycine A en cyclofosfamide wordt het omgekeerde effect waargenomen.

De algemene conclusie is echter dat de kinetische modellen de werkelijke afbraak (vrij) goed voorspellen, zowel voor LD- als voor MD-lampen, in verschillende watermatrices.

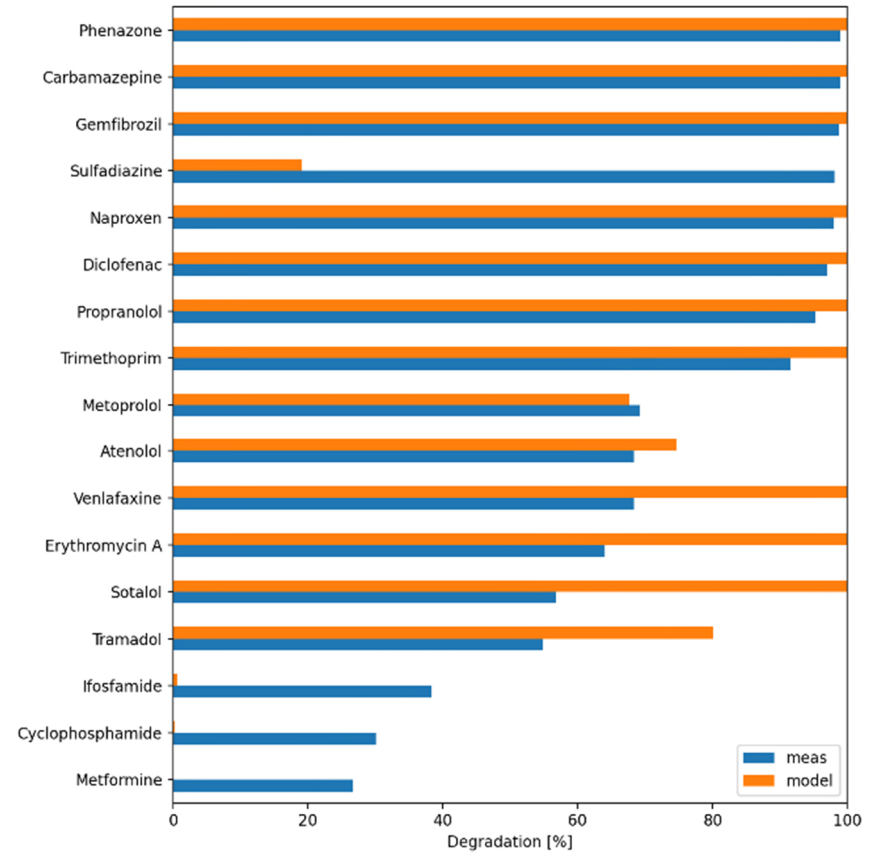
#### 4.1.3 Op ozon gebaseerde oxidatieprocessen

In dit onderzoek zijn twee op ozon gebaseerde oxidatieprocessen onder de loep genomen: ozonatie bij verschillende pH-waarden, en  $O_3/H_2O_2$  geavanceerde oxidatie. De resultaten van de voorspellingen op basis van kinetische modellering en de werkelijk gemeten data zijn weergegeven in Figuur 6. Dit is gedaan voor stoffen waarvan uit de literatuur de reactieconstanten met  $O_3$  of OH radicalen bekend zijn. Over het algemeen is uitgegaan van een concentratie opgelost ozon van 1,5 mg/L (A t/m D). In Dunea water zijn  $O_3/H_2O_2$  experimenten uitgevoerd bij 1,5 (E) en 0,7 mg  $O_3/L$ , (F) beide bij 6 mg/L  $H_2O_2$ .

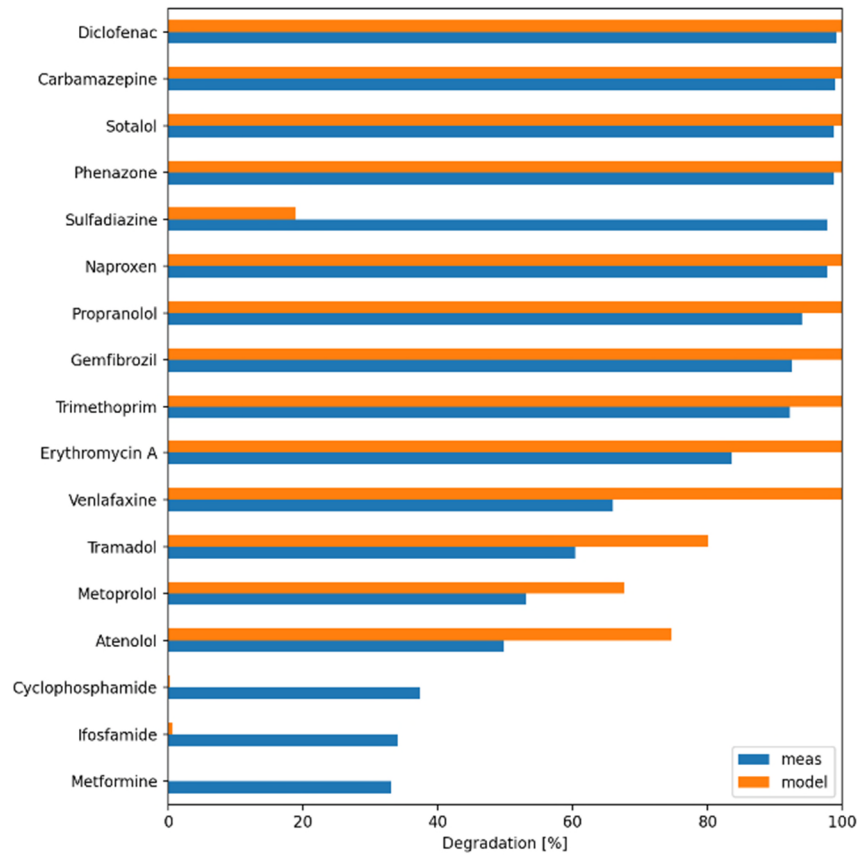




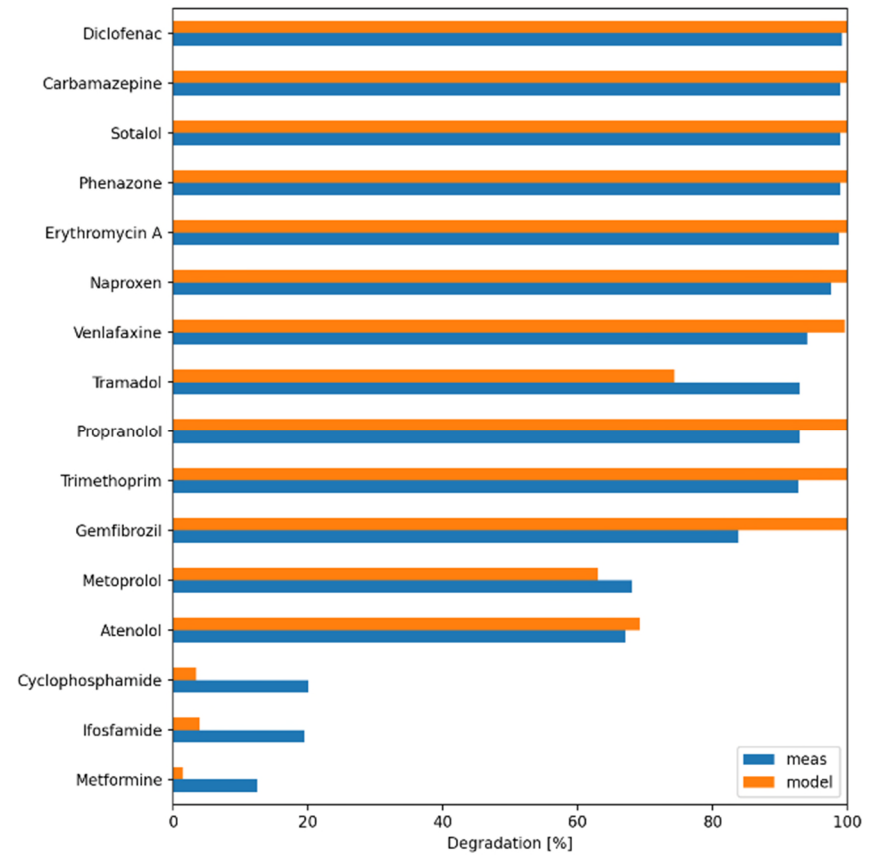
A: O<sub>3</sub> (1,5 mg/L) in MQ



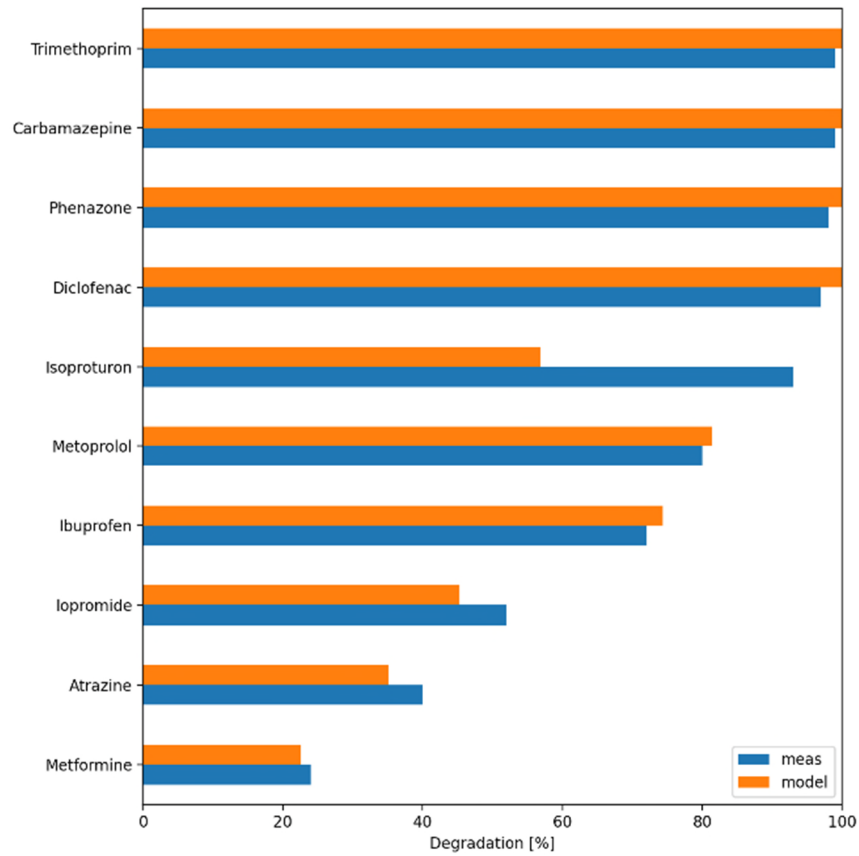
B: O<sub>3</sub> (1,5 mg/L) in NWG, pH = 3



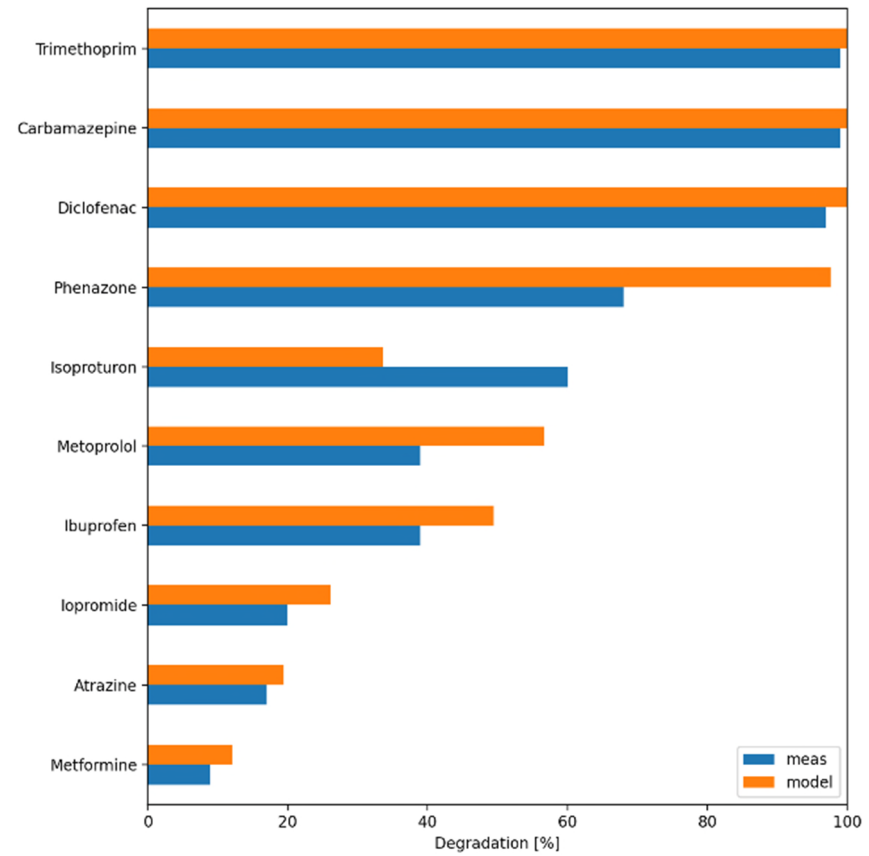
C: O<sub>3</sub> (1,5 mg/L) in NWG, pH = 7



D: O<sub>3</sub> (1,5 mg/L) in NWG, pH = 9



E: O<sub>3</sub> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5 mg O<sub>3</sub>/L, 6 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Dunea water



F: O<sub>3</sub> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,7 mg O<sub>3</sub>/L, 6 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Dunea water

Figuur 6: vergelijking tussen kinetisch model en gemeten afbraak van OMV in O<sub>3</sub> en O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen. MQ, NWG en water van Dunea.

Uit Figuur 6A blijkt dat de voorspelde omzetting voor de meeste hier bestudeerde OMV in MQ goed overeenkomt met de gemeten waarden, al lijkt de voorspelde omzetting vaak iets hoger te zijn (het verschil is  $\leq 10\%$ ). Alleen voor ifosfamide, cyclofosfamide en metformine is de daadwerkelijke afbraak (70-85%) vele malen hoger dan de voorspelde afbraak van 20-5%. Het is op dit moment niet duidelijk waardoor dit verschil veroorzaakt wordt.

In NWG drinkwater komen de voorspelde en gemeten waarden redelijk tot goed met elkaar overeen. Bij pH 3 is de voorspelde afbraak voor venlafaxine, erythromycine A, sotalol en tramadol significant ( $> 20\%$ ) hoger dan de gemeten waarden, terwijl voor sulfadiazine, ifosfamide, cyclofosfamide en metformine het tegenovergesteld effect wordt waargenomen. Voor die laatste drie componenten komt dat overeen met de metingen in MQ. Ook laten venlafaxine, erythromycine A, sotalol en tramadol in MQ iets hogere voorspelde waarden zien dan de experimentele data, maar daar waren de verschillen veel kleiner. Bij pH 7 wordt eigenlijk een vergelijkbaar beeld waargenomen. Bij pH 9 lijken de verschillen tussen gemeten en voorspelde waarden kleiner te zijn. Over het algemeen kan echter worden geconcludeerd dat het model een redelijke voorspelling van de afbraak kan geven. De uitkomst van het model wordt voor een belangrijk deel bepaald door:

- de directe reactie met ozon, deze kunnen meerdere orde van grootte verschillen tussen verschillende OMV's. Als de gebruikte literatuurwaarden minder nauwkeurig zijn, kan dit tot significante afwijkingen leiden.
- de scavenging van ozon met NOM. Dit zal afhangen van het water type: als de NOM reactiever is met ozon, is er minder ozon beschikbaar voor de OMV's.
- reactie met OH radicalen en de scavenging van OH radicalen met NOM.

Voor het water van Dunea is het  $O_3/H_2O_2$  proces gemodelleerd voor 1,5 en 0,7 mg  $O_3/L$  (Figuur 6 E en F). Bij 1,5 mg/L komen de resultaten van het model goed overeen met die van de praktijk: alleen voor isoproturon bleek de waargenomen afbraak significant (40%) beter te zijn dan voorspeld werd. Bij 0,7 mg  $O_3/L$  was voor de meeste stoffen de voorspelde afbraak ook vrij goed in lijn met de werkelijke meetdata, alleen is nu voor een aantal stoffen de voorspelde afbraak iets hoger dan de werkelijke afbraak, terwijl dat bij de hogere ozondosis juist andersom was. Het grootste verschil werd nu waargenomen voor fenazon (ca. 30% lagere afbraak dan voorspeld).

#### 4.1.4 Algemene discussie

Het blijkt dat bij fotolyse het model voor bezafibraat, in alle typen water zowel met LD- als MD-lampen een te hoge omzetting voorspelt. Voor fluoxetine, furosemide, naproxen, pentoxifyline en metronidazol voorspelt het model met MD-lampen in alle typen water een te lage omzetting. Voor metoprolol wordt dan juist een te hoge omzetting voorspeld. Dit lijkt erop te wijzen dat voor deze stoffen de reactieparameters op een iets andere manier afhangen van de golflengte dan in de gemiddelde berekening is aangenomen. Voor naproxen is ook met een LD-lamp in het water van Dunea een te lage omzetting voorspeld, wat aan de waterkwaliteit kan liggen (er wordt bijvoorbeeld uitgegaan van een soort gemiddeld DOM, maar de samenstelling kan natuurlijk een rol spelen). Voor metronidazol werd een te hoge omzetting voorspeld met LD-lampen in MQ, wat erop wijst dat de reactieparameters misschien in werkelijkheid toch iets afwijken. Bij sotalol en sulfadiazine was de voorspelde afbraak met LD-lampen in NWG en water van Dunea te laag, en voor sulfamethoxazol en sulfaquinoxiline te hoog, wat mogelijk wijst op een afwijking in de aangenomen bijdrage van de waterkwaliteit. Een andere verklaring is dat de pH hierin een rol speelt, omdat gedeprotoneerde stoffen anders kunnen reageren dan geprotoneerde stoffen.

De modellering van het UV/ $H_2O_2$  proces gaf voor AMPH in alle gevallen en te lage voorspelde afbraak, wat erop wijst dat de reactieconstanten mogelijk in werkelijkheid toch iets afwijken. Voor Erythromycine A was de afbraak

zowel met LD- als MD-lampen vaak lager dan werd voorspeld, terwijl die voor niacin juist hoger was (voor zover niacin betrouwbare resultaten geeft).

Bij de op ozon gebaseerde processen blijkt de omzetting door het model voor zowel NWG als MQ te laag worden ingeschat voor cyclofosfamide, ifosfamide en metformine, wat erop wijst dat de reactieconstanten mogelijk toch iets afwijken van de praktijk. Dit is goed mogelijk, want in de literatuur worden vaak ook verschillende waarden gerapporteerd.

#### 4.1.5 Bromaatvorming

Eén van de grootste nadelen van het toepassen van ozon is dat ozon met bromide snel reageert tot het carcinogene bromaat. Er wordt wel geprobeerd om de bromaatvorming te verminderen door de lokale ozonconcentratie te verminderen, bijvoorbeeld door  $\text{H}_2\text{O}_2$  toe te voegen. Er is ook geprobeerd de bromaatvorming met behulp van de kinetische modellen te voorspellen, waarbij de berekende waarden zijn vergeleken met de waarden die zijn gerapporteerd door (Westerhoff, Song et al. 1998). Hieruit bleek dat er voor pH = 6,5 en 7,5 een goede overeenkomst werd gekregen tussen model en praktijkdata, en dat bij pH = 8,5 de bromaatvorming een klein beetje werd overschat. De concentraties bromine ( $\text{BrO}^-/\text{HOBr}$ ) werden goed voorspeld, maar de afname van bromide werd iets onderschat door het model.

Indien echter de invloed van NOM in het model werd verwerkt, bleek het model niet goed te functioneren. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat Westerhoff, Song et al. (1998) in hun artikel een heel lage reactieconstante van ozon met NOM (ozone consumption van 0.0012 s<sup>-1</sup> bij een NOM concentratie van 0.25 mM) hanteren, waardoor de bromaatvorming met een factor twee wordt onderschat.

In het water van Dunea functioneert het model voor de bromaatvorming nog niet goed. Bij experimenten met alleen ozon bleek de voorspelde bromaatvorming redelijk te kloppen, maar na toevoeging van peroxide voorspelt het model een toename van de bromaatvorming, terwijl in werkelijkheid een afname wordt waargenomen.

Dit onderwerp is niet verder onderzocht binnen het raamwerk van dit project.

## 4.2 Modellen gebaseerd op QSPRs

Modellen op basis van QSPRs proberen de experimenteel vastgestelde reactieparameters, die in paragraaf 4.1 worden gebruikt, te voorspellen op basis van de moleculaire eigenschappen van de stoffen. Als het lukt die reactieparameters goed in te schatten op basis van de moleculaire eigenschappen, zonder eerst experimenten te doen, wordt het ook mogelijk om de afbraak tijdens fotolyse, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  en UV/ $\text{O}_3$  te voorspellen. Om dergelijke QSPRs wordt binnen de selectie van relevante stofparameters (zie deel I van deze serie rapporten, "stofselectie") een statistische relatie gezocht tussen die stofparameters en reactieparameters als de reactieconstanten  $K_{\text{O}_3}$ ,  $k_{\text{OH}}$ , QY en molaire absorptie (de zogenaamde "endpoints"). Hiervoor zijn bekende waarden voor deze "endpoints" gezocht in de literatuur. Vervolgens wordt hiermee een QSPR bepaald.

### 4.2.1 Bepaling van de QSPRs

Als eindpunten van de QSPRs in dit project zijn de reactieconstanten  $K_{\text{O}_3}$ ,  $k_{\text{OH}}$ , QY en de molaire absorptie gekozen. Voor UV en UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processen was dit al eerder gedaan (Wols 2014), maar voor ozon nog niet. Hiervoor zijn diverse literatuurbronnen geraadpleegd, om de waarden van deze parameters voor verschillende stoffen onder verschillende omstandigheden te vinden (zie Bijlage I). Als basis is de supplementary information gebruikt van Choubert, Ruel et al. (2017). Het ging hierbij in alle gevallen om experimenteel bepaalde data.

In de QSPRs is vervolgens de <sup>10</sup>log van de hierboven genoemde parameters gebruikt.

Er kunnen duizenden verschillende descriptoren van stoffen berekend worden. In deel 1 van deze serie rapporten ((Hofman-Caris, Wols et al. 2020) is een overzicht gegeven van een aantal descriptoren die van belang kunnen zijn voor het gedrag van stoffen in de zuivering, zoals oxidatieprocessen. Voor dit onderzoek is het programma Mordred gebruikt, om moleculaire descriptoren te berekenen (<https://jcheminf.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13321-018-0258-y>). Dit programma kan ruim 1800 twee- en driedimensionale descriptoren berekenen, en is vrij toegankelijk via "GitHub" als web-applicatie of als Python pakket. Het programma is ook in staat om descriptoren te berekenen voor grote moleculen. Er zijn verschillende moleculaire descriptoren beschikbaar. Voorbeelden zijn het aantal koolstofatomen, molmassa, voorspellende waarden voor LogP, eigenschappen berekend op basis van twee- en driedimensionale structuren (zoals geladen partieel oppervlakte), en eigenschappen gebaseerd op quantum mechanica, zoals orbitaal-energie van de hoogst bezette moleculaire orbitaal (HOMO, highest occupied molecular orbital) en de laagst onbezette (LUMO).

Nadat met behulp van Mordred de descriptoren waren bepaald, zijn de zogenaamde NaN waarden (niet berekende waarden) verwijderd. Voor sommige stoffen worden niet alle descriptoren berekend. Er is een algoritme gemaakt om in een aantal stappen descriptoren en/of stoffen eruit te halen, waarbij zoveel mogelijk data behouden blijven. Denk bijvoorbeeld aan een beperkt aantal descriptoren dat voor een groot aantal stoffen niet berekend kan worden, waarbij het dan handig is om deze specifieke descriptoren te verwijderen. Een ander voorbeeld is een bepaalde stof waarvan veel descriptoren niet berekend kunnen worden, waarbij het handiger is deze specifieke stof niet mee te nemen. Vervolgens is een subselectie gemaakt van de belangrijkste descriptoren met behulp van het *selectfrommodel* (onderdeel van het python pakket 'scikit-learn').

Met *gridsearchCV* (onderdeel van het python pakket 'scikit-learn') is vervolgens een QSPR opgesteld. Hiervoor is gebruik gemaakt van kruisvalidatie: de dataset wordt gesplitst in een training- en testset. 75% van de data worden gebruikt om het model te trainen, en 25% om het te evalueren (hiervoor wordt  $R^2$  bepaald). Voor elke stof in de beide datasets zijn numerieke moleculaire descriptoren berekend. Vervolgens is aan de hand van de trainingset een model gemaakt met behulp van non-lineaire regressietechnieken: *gradient boosting regression* is hiervoor gebruikt. Vervolgens zijn de aldus berekende modellen toegepast op de testset (die dus componenten bevat die niet zijn gebruikt voor het opstellen van het model). Deze procedure is tien keer herhaald. Met *gridsearchCV* kan de beste combinatie van instellingen voor het statistisch model gekozen worden op basis van de hoogste gemiddelde  $R^2$  van de evaluatie. Met deze instellingen is het statistisch model opnieuw getraind met alle data. Dit is dan de QSPR. Op deze manier kun je zien hoe goed de QSPR is voor een dataset die die nog niet gezien heeft (namelijk steeds de 25%), terwijl je wel al de data gebruikt om te trainen. Overigens is het mogelijk de QSPRs verder te trainen met behulp van extra data of een verdere optimalisatie van het statistische model.

De in paragraaf 4.1 beschreven kinetische modellen zijn nu toegepast met de met QSPRs voorspelde reactieparameters.

De 'echte' validatie gebeurt vervolgens met een onafhankelijke set data, afkomstig uit DPWE robuustheid metingen. Die data zijn te vinden in KWR-rapporten van de afgelopen jaren (Beerendonk and Siegers 2009, Hofman-Caris 2014, Bertelkamp, Brunner et al. 2020).

Een overzicht van de QSPRs in dit project is gegeven in Tabel 2.

Tabel 2: overzicht van QSPRs voor oxidatieprocessen

Endpoint	# stoffen	Kruisvalidatie R <sup>2</sup>	
Reactieconstante met ozon (k <sub>O<sub>3</sub></sub> )	180	~0.5	Redelijk
Reactieconstante met OH radicalen (k <sub>OH</sub> )	564	~0.6	Redelijk/goed
Quantum yield (254 nm)	112	~ 0.1	Slecht
Molar absorptie (254 nm)	116	~ 0.2	Slecht/matig
Quantum yield (gemiddelde over 200-300nm)	Te weinig data	-	Niet mogelijk
Molar absorptie (gemiddelde over 200-300nm)	Te weinig data	-	Niet mogelijk

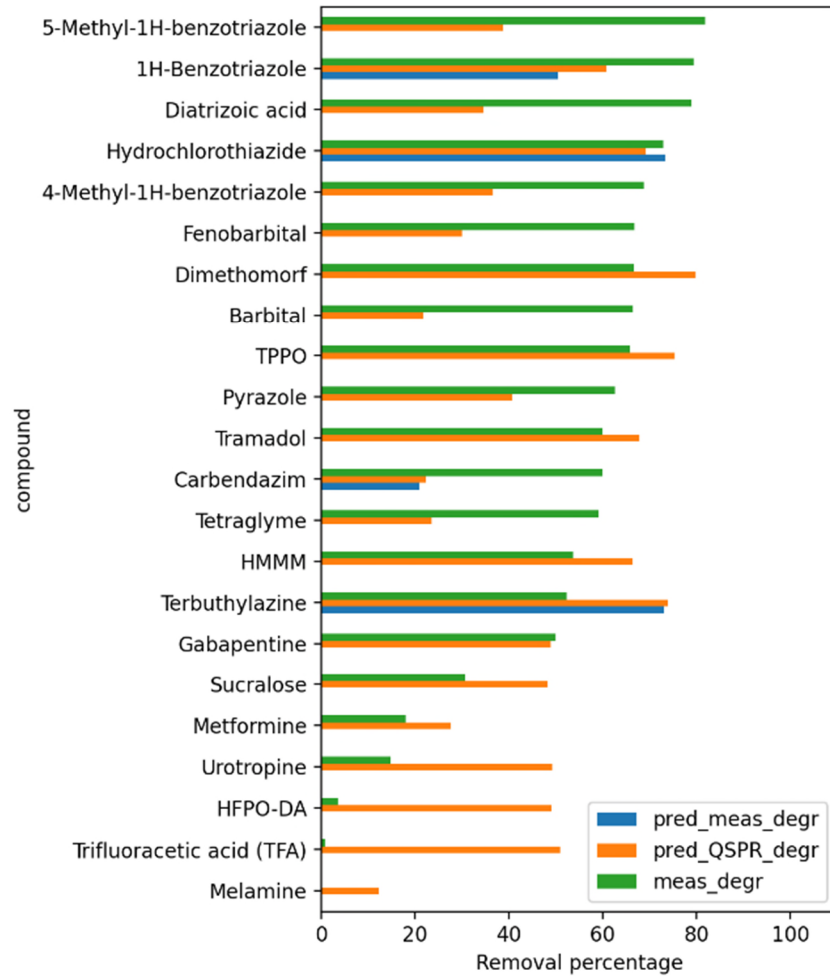
De molaire absorptie en quantum yield leveren geen goede kruisvalidatie op, wat waarschijnlijk wordt veroorzaakt doordat stoffen in een “aangeslagen” toestand (door opname van een foton energie) zich anders gedragen dan we in de “gewone” chemie (“niet-aangeslagen” toestand) gewend zijn.

#### 4.2.2 Resultaten QSPRs

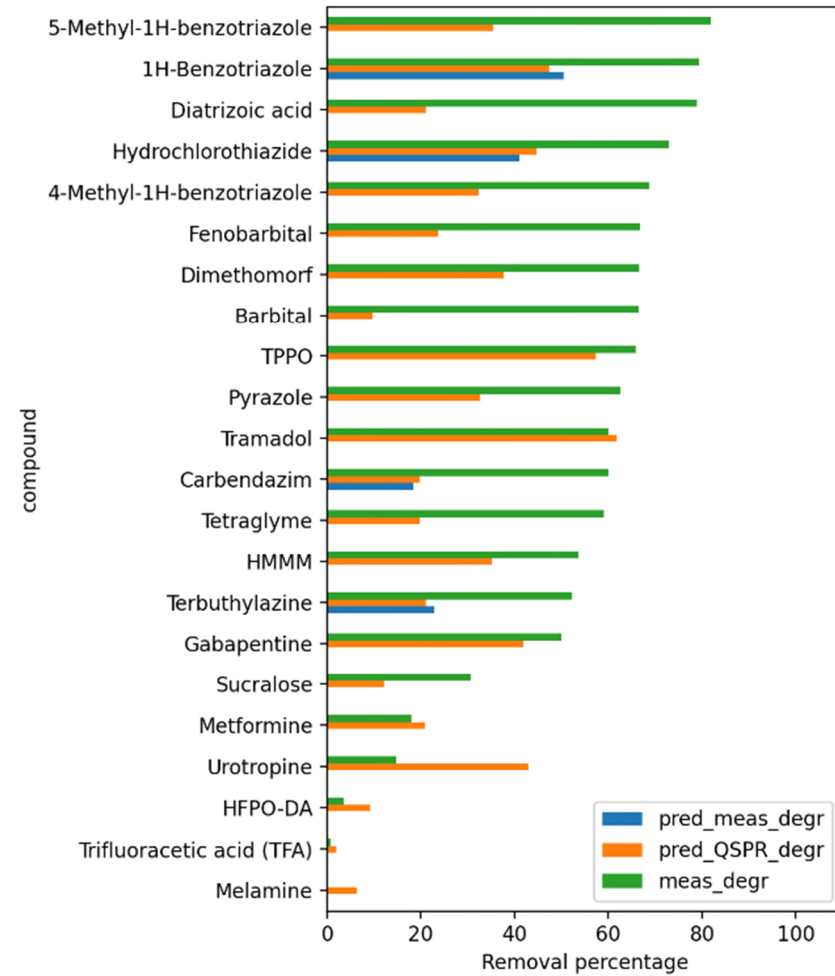
De ontwikkelde QSPRs zijn toegepast op verschillende geavanceerde oxidatieprocessen: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> met LD- of MD UV-lampen, en O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hiervoor is de afbraak van diverse componenten voorspeld. De resultaten zijn vergeleken met experimentele data uit het DPWE-onderzoek:

- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces met LP UV lamp, data uit 2017; water van Dunea
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces met MP lamp, data uit 2006, 2012 en 2017; water van PWN
- O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces, data uit 2017; water van Dunea

Daarnaast is voor sommige componenten op basis van bekende experimentele waarden van de reactieparameters (eindpunten van de QSPRs) met behulp van de kinetische modellen de afbraak voorspeld. Dit alles is weergegeven in Figuur 7 (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> met LD (A en B) en MD (C t/m H; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in I). Hier geven de groene balkjes de experimentele verwijdering weer, de oranje de voorspellingen op basis van QSPRs en de blauwe de voorspellingen met behulp van de kinetische modellen, waarin de experimentele waarden van de eindpunten (reactieparameters) in plaats van de via QSPRs voorspelde waarden zijn gebruikt. Omdat deze maar voor een beperkt aantal stoffen bekend zijn, is in veel gevallen geen blauw balkje zichtbaar. Bij de processen waarin UV-straling een rol speelt, bleken de voorspellingen minder goed te werken. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat de QSPRs van de fotolyse constanten slecht of matig waren. In UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen wordt de afbraak echter maar gedeeltelijk veroorzaakt door rechtstreekse fotolyse: voor heel veel stoffen speelt de oxidatie door hydroxylradicalen, gevormd door fotolyse van het H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, een belangrijkere rol dan de directe fotolyse zelf. Daarom zijn de voorspellingen ook uitgevoerd met modellen waarin de fotolyse niet wordt meegenomen.

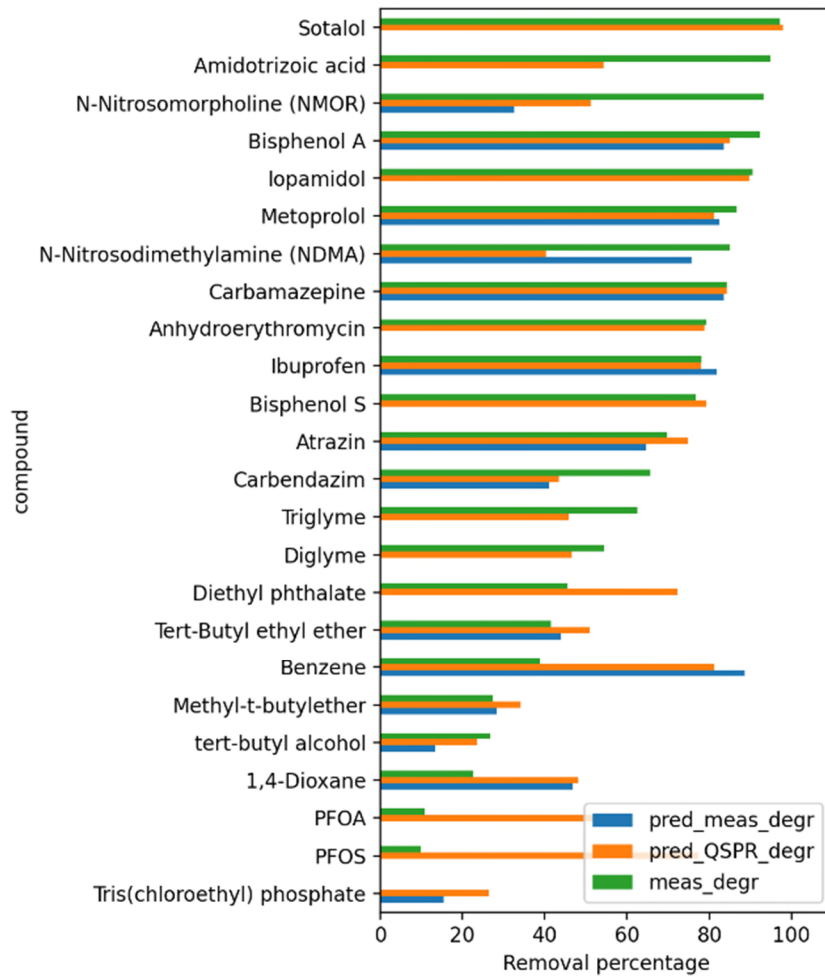


A: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LP-lamp (2017)

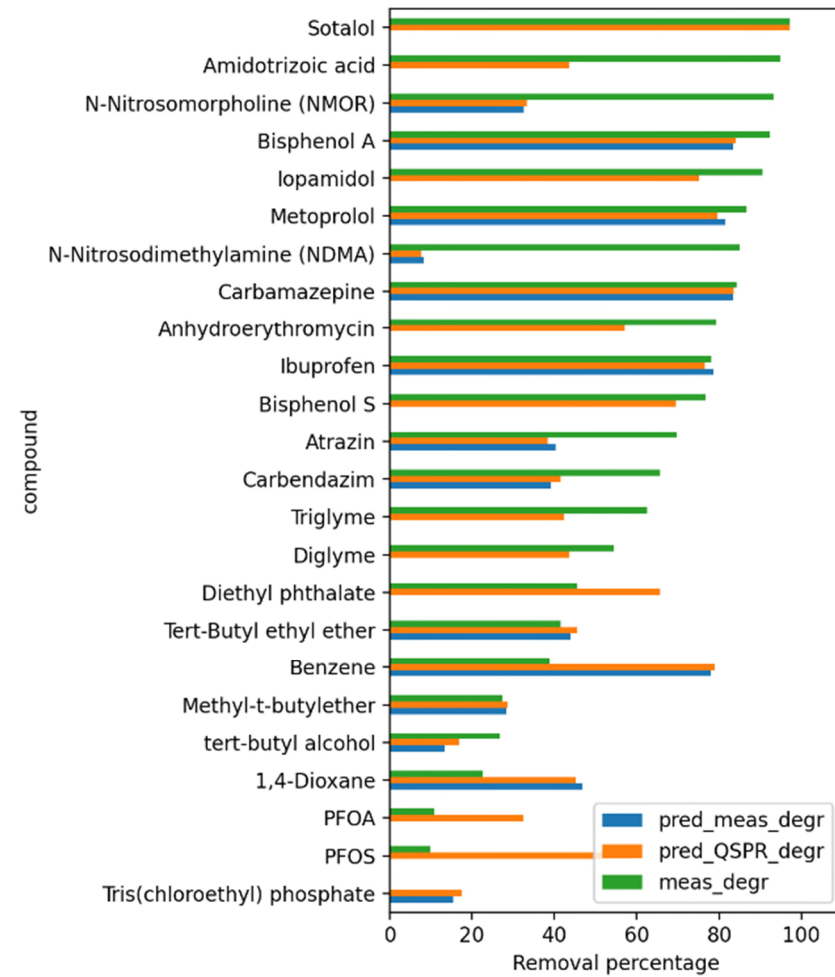


B: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LP-lamp zonder fotolyse (2017)

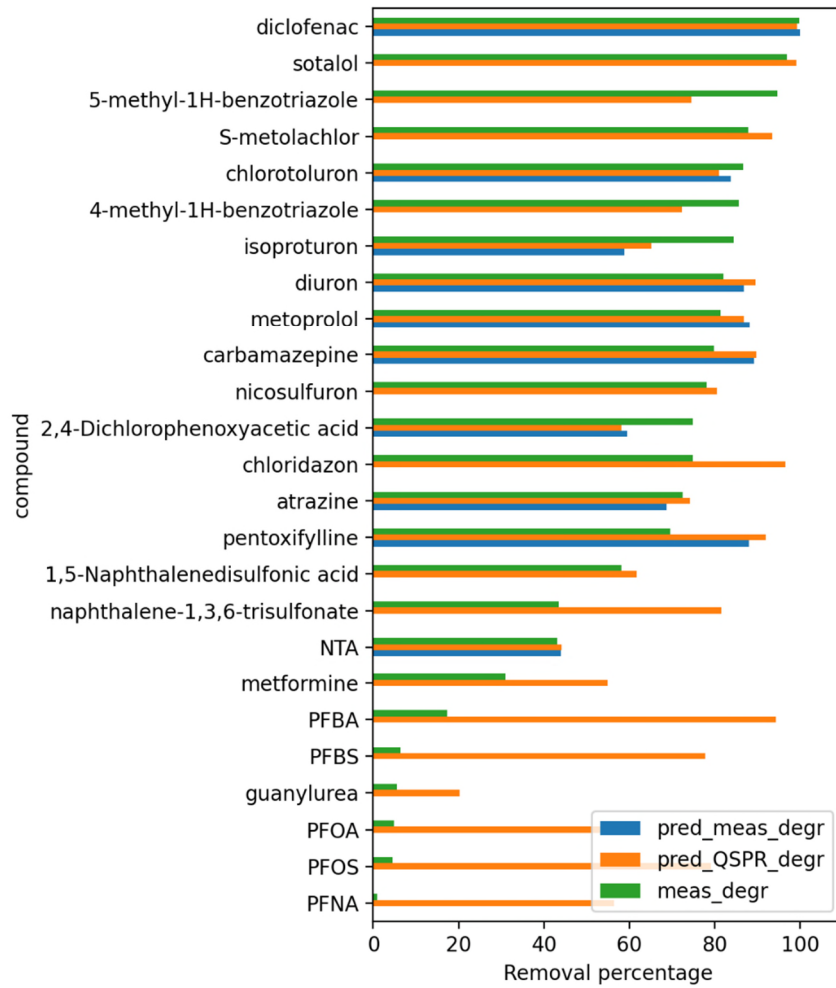




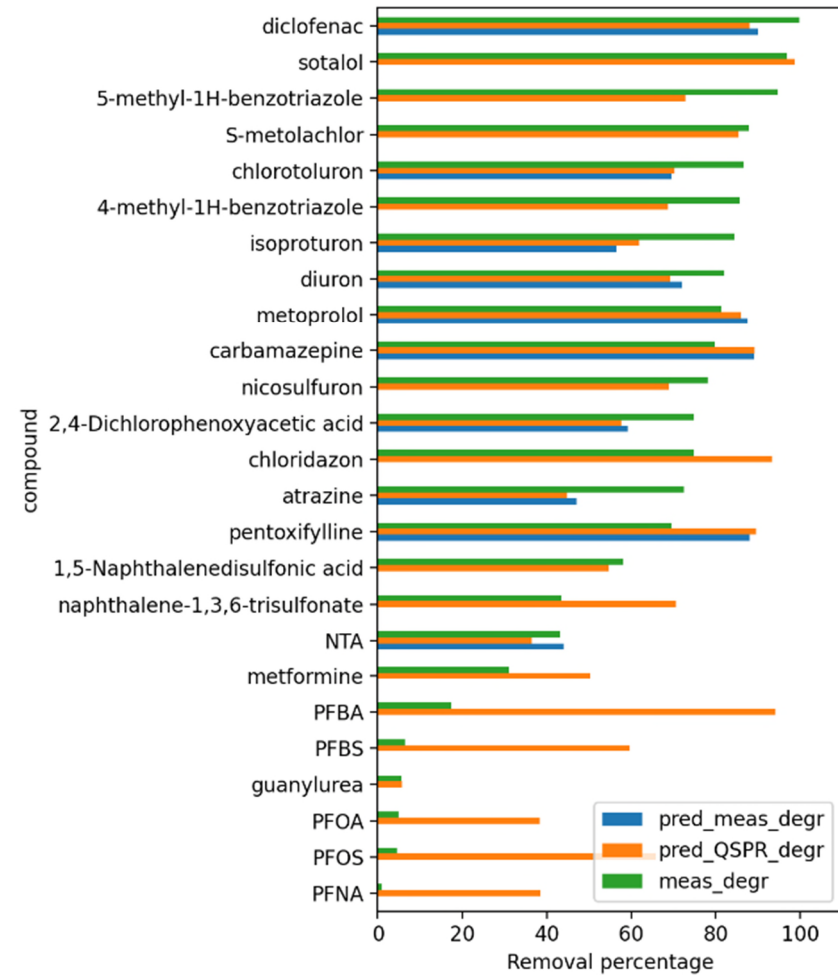
C: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MP-lamp (2006)



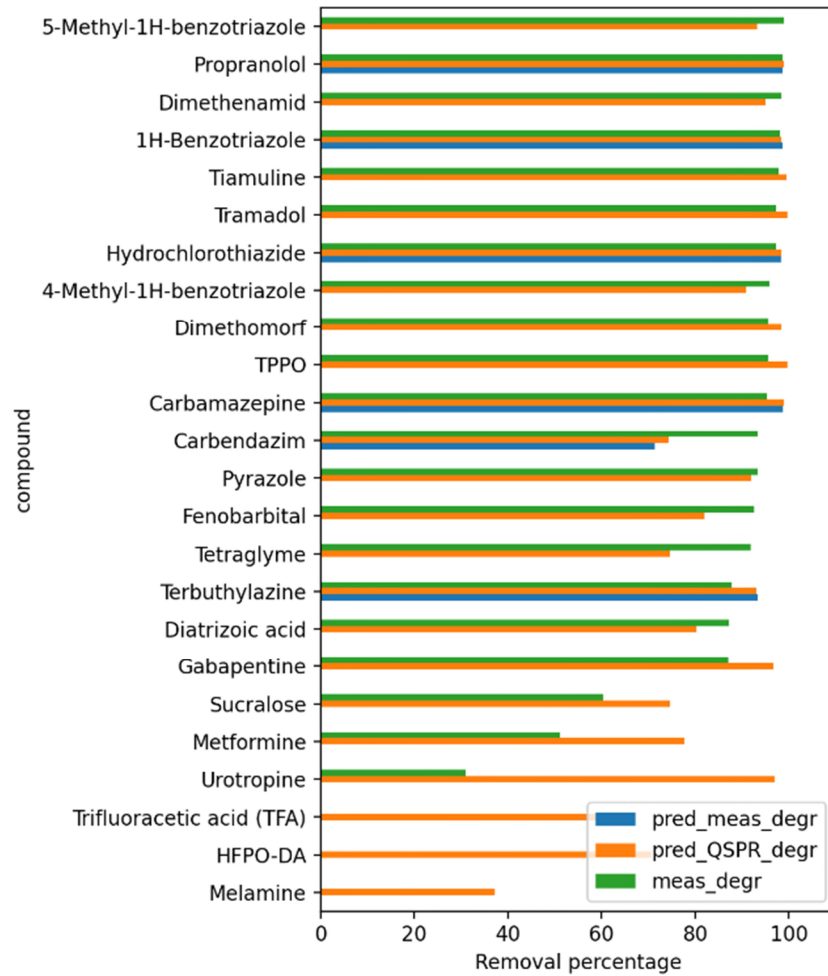
D: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MP-lamp zonder fotolyse (2006)



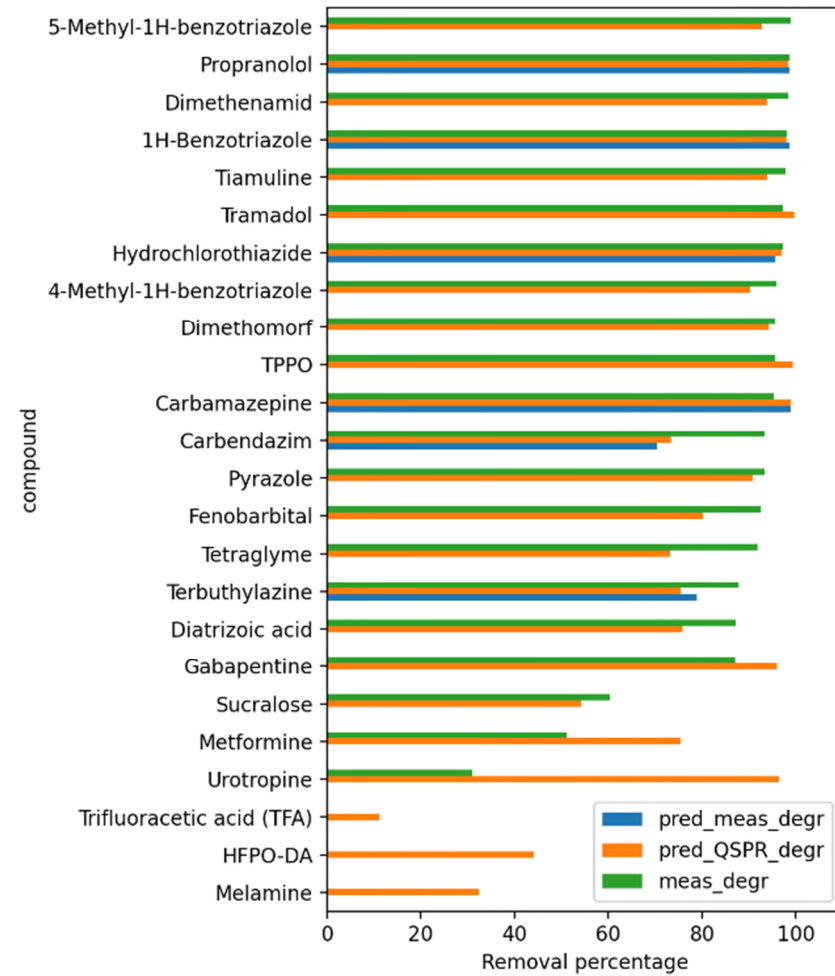
E: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MP-lamp (2012)



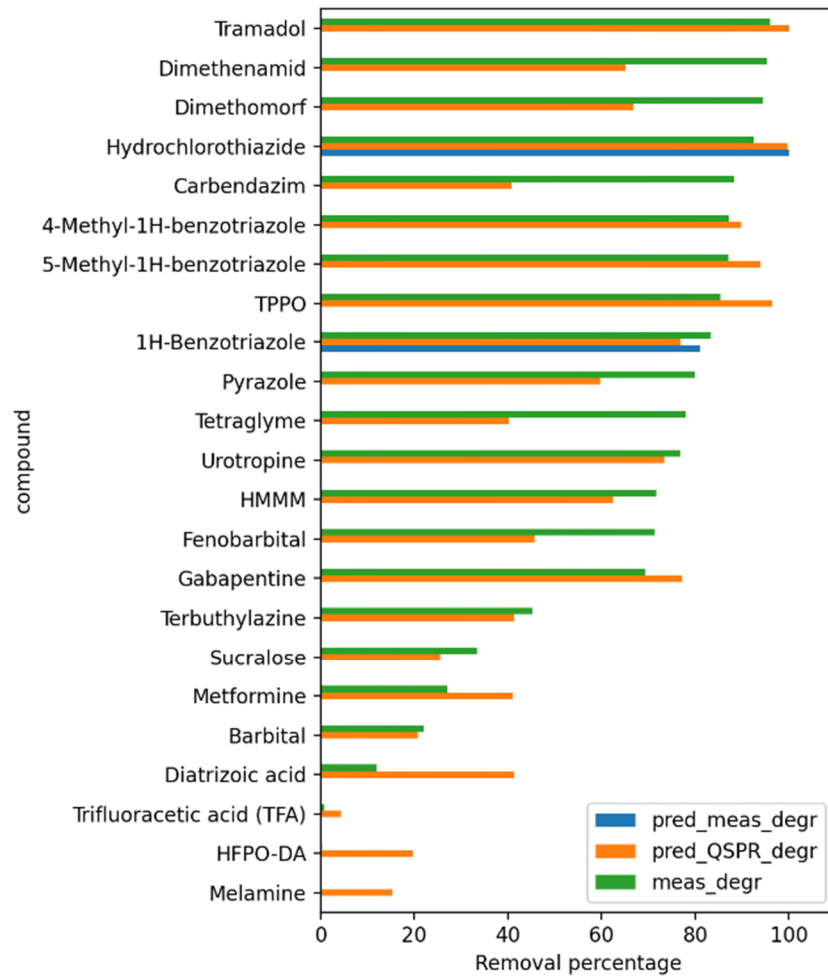
F: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MP-lamp zonder fotolyse (2012)



G: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MP-lamp (2017)



H: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MP-lamp zonder fotolyse (2017)



I: O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2017)

Figuur 7: Vergelijking van de afbraak voorspeld op basis van kinetische modellen met experimentele reactieparameters (blauwe balkjes), op basis van QSPRs (oranje balkjes), en gemeten afbraak (groene balkjes).

Voor UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> met LD-lampen (Figuur 7A en B) blijkt de voorspelling op basis van experimentele reactieparameters goed overeen te komen met de voorspelling op basis van QSPRs (wat een bevestiging is dat de QSPR consistent is). Voor de meeste stoffen die hier worden getoond blijkt de werkelijke afbraak significant ( $\geq 10\%$ ) hoger te zijn dan de voorspelde afbraak. Voor hydrochlorothiazide, dimethomorf, TPPO, tramadol, HMMM, gabapentine en metformine is de overeenkomst tussen voorspelde en gemeten waarden echter vrij goed (<10% afwijking). Door fotolyse uit te schakelen wordt voor sommige stoffen, zoals tramadol en metformine, de overeenkomst iets hoger. Voor andere stoffen, zoals sucralose en hydrochlorothiazide, neemt de overeenkomst echter af, en voorspelt het model een te lage afbraak in vergelijking met de werkelijke meetdata.

Met MD-lampen (Figuur 7C en D) lijkt de overeenkomst tussen voorspelde en gemeten waarden beter te zijn dan voor de LD-lampen. Voor tert-butyl ethyl ether en methyl-t-butylether lijken de voorspellingen iets beter te worden als fotolyse niet echt wordt meegenomen, maar in de meeste gevallen heeft dit geen of hooguit een negatief effect. Vergelijkbare resultaten werden verkregen met de meetsets uit 2012 en 2017 (Figuur 7 E, F, G en H): voor veel stoffen wordt een redelijke tot goede voorspelling gekregen, voor sommige stoffen is de voorspelde afbraak te (iets) hoog of te laag. Het negeren van fotolyse maakt de voorspellingen over het algemeen niet betrouwbaarder.

Voor UV(MP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen functioneert het model over het algemeen redelijk, ondanks dat de fotolyse met QSPRs niet zo goed gaat. Met name de verwijdering van perfluorverbindingen wordt door het model overschat. Weghalen van fotolyse in de voorspelling geeft echter lagere voorspelde degradaties. Dit leidt niet tot een significante verbetering van de gemodelleerde afbraak in vergelijking tot de werkelijke afbraak. Omdat perfluorverbindingen hele specifieke stoffen zijn, is het lastig om hiervoor goede voorspellingen te maken met de QSPRs (ook voor de OH radicaal reactieconstante).

Het UV(LP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces wijkt het meeste af van de experimentele waarden. Dit kan worden veroorzaakt doordat de experimentele data afkomstig zijn van het gecombineerde O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces dat bij Dunea plaatsvindt. Door de voorbehandeling met O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is een deel van de OMV al (deels) omgezet, maar dat zal ook gelden voor andere parameters als DOC en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. De concentraties daarvan kunnen hierdoor tijdens het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces lager zijn geweest dan de concentraties die voor de modelberekeningen werden aangenomen, en die gebaseerd waren op de oorspronkelijke concentraties (vóór het O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces). Ook kan de samenstelling van DOC anders zijn geworden door deze voorbehandeling. Aangezien hierover geen data beschikbaar waren, konden we hier niet voor corrigeren.

Voor de voorspelde afbraak in O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen wordt over het algemeen een redelijk tot goede overeenkomst gezien met de gemeten waarden, met uitzondering van carbendazim. Deze stof laat echter ook een onderschatting zien bij de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat de OH radicaalreactieconstante gebruikt voor de QSPR aan de lage kant is. Ook voor dimethenamide, dimethomorf, tetraglyme en fenobarbital is de gemeten afbraak iets hoger dan de voorspelde afbraak, en voor metformine, diatrizoïnezuur, TFA, HFPO-DA en melamine wordt het omgekeerde waargenomen.

## 5 Conclusies en aanbevelingen

### 5.1 Conclusies

De kinetische modellen blijken een vrij goede voorspelling te geven voor fotolyse op basis van LD-UV-lampen in zowel MQ, NWG als snelfiltraat van Dunea. Ook voor MD-lampen worden goede voorspellingen verkregen in MQ en Dunea-water, maar iets minder in NWG. Ook de resultaten voor het  $O_3/H_2O_2$  proces geven redelijke tot goede voorspellingen in verschillende watermatrices.

Indien QSPRs worden toegepast voor de reactieparameters in de kinetische modellen, worden voor geavanceerde oxidatie op basis van LD-lampen in Dunea-water en NWG goede voorspellingen verkregen, maar is de voorspelde afbraak iets hoger dan de werkelijke afbraak. Voor UV/ $H_2O_2$  processen met MD-lampen kan worden geconcludeerd dat de voorspellingen voor Dunea en NWG water goed zijn.

De door het model met QSPRs voorspelde afbraak door  $O_3/H_2O_2$  is in het Dunea water goed in overeenstemming met de daadwerkelijke experimentele data.

Ozonatie geeft een beetje wisselend beeld, wanneer wordt gekeken naar MQ en NWG. Voor atrazine in Dunea-water wordt een onderschatting van de afbraak gegeven, en komen de voorspellingen alleen in de buurt als de achtergrondreactieconstante van ozon met NOM laag is ( $< 5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Dit geeft echter in NWG minder goede resultaten. Uiteraard kan er verschil zijn in de samenstelling van het NOM maar of dit zo'n groot effect kan geven is nog de vraag.

UV/ $O_3$  processen konden niet gevalideerd worden, omdat er te weinig goede data beschikbaar zijn in de literatuur.

### 5.2 Aanbevelingen

QSPRs kunnen worden verbeterd door het verder optimaliseren van het statistisch model. Verder zou het helpen als er meer data beschikbaar zouden zijn van de quantum yield en molaire absorptie. Wellicht worden deze beide parameters beïnvloed door de pH, maar ook hier is meer informatie over nodig.

Er is meer informatie nodig over het gedrag van aangeslagen moleculen om de QSPRs voor de fotolytische parameters te verbeteren.

Voor een (betere) validatie van UV/ $O_3$ - en  $O_3/H_2O_2$ -modellen zijn aanvullende experimenten nodig, bijvoorbeeld met de stoffenlijst die ontwikkeld is (beschreven in deel I van de rapportages), die belangrijke data zullen opleveren.

Verder zou het goed zijn om bij de competitie met NOM niet alleen uit te gaan van één bepaalde waarde, maar rekening te houden met verschillende NOM-fracties (zowel voor de reacties met ozon als met hydroxylradicalen). De reactieconstanten van ozon en hydroxylradicalen met verschillende NOM-fracties kunnen bepaald worden door experimenten in water met een specifieke NOM-fractie. Hiervoor wordt op dit moment een methode ontwikkeld.

De bromaatvorming kan met de huidige modellen nog niet goed genoeg gemodelleerd worden. Hier is meer onderzoek voor nodig.

Tot slot wordt aanbevolen om onzekerheden te verwerken in de modellen, zodat ook kan worden aangegeven in hoeverre de modellen betrouwbare resultaten lijken te geven.

## 6 Referenties

- Altmann, J., A. S. Ruhl, F. Zietzschmann and M. Jekel (2014). "Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment." Water Research **55**: 185-193.
- Antoniou, M. G., G. Hey, S. Rodríguez Vega, A. Spiliotopoulou, J. Fick, M. Tysklind, J. la Cour Jansen and H. R. Andersen (2013). "Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents." Science of the Total Environment **456-457**: 42-49.
- Beerendonk, E. and W. Siegers (2009). Robuustheid Zuiveringen DPW-bedrijven 2008, KWR 09.024, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Beltrán, F. J., J. F. García-Araya, J. Rivas, P. M. Álvarez and E. Rodríguez (2000). "Kinetics of simazine advanced oxidation in water." Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes **35**(4): 439-454.
- Benitez, F. J., F. J. Real, J. L. Acero and C. Garcia (2007). "Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions." Water Research **41**(18): 4073-4084.
- Benner, J., E. Salhi, T. Ternes and U. von Gunten (2008). "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation." Water Research **42**(12): 3003-3012.
- Bertelkamp, C., A. M. Brunner, M. Dingemans, C. J. Houtman, A. Kolkman, W. Siegers, K. Arondeus, D. J. H. Harmsen and B. A. Wols (2020). DPWE Robuustheid - Uitvoering doseerproeven 2017/2018, BTO2019.040, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Blaney, L., D. F. Lawler and L. E. Katz (2019). "Transformation kinetics of cyclophosphamide and ifosfamide by ozone and hydroxyl radicals using continuous oxidant addition reactors." Journal of Hazardous Materials: 752-761.
- Bourgin, M., B. Beck, M. Boehler, E. Borowska, J. Fleiner, E. Salhi, R. Teichler, U. von Gunten, H. Siegrist and C. S. McArdell (2018). "Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products." Water Research **129**: 486-498.
- Bourgin, M., E. Borowska, J. Helbing, J. Hollender, H.-P. Kaiser, C. Kienle, C. S. McArdell, E. Simon and U. von Gunten (2017). "Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water." Water Research **122**: 234-245.
- Cai, M.-J. and Y.-P. Lin (2016). "Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation." Chemosphere **151**: 332-338.
- Chen, W. R., C. Wu, M. S. Elovitz, K. G. Linden and I. H. Suffet (2008). "Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals." Water Research **42**(1-2): 137-144.

Chen, Z., M. Li, Q. Wen and N. Ren (2017). "Evolution of molecular weight and fluorescence of effluent organic matter (EfOM) during oxidation processes revealed by advanced spectrographic and chromatographic tools." Water Research **124**: 566-575.

Choubert, J. M., S. M. Ruel, C. Miege and M. Coquery (2017). "Rethinking micropollutant removal assessment methods for wastewater treatment plants-how to get more robust data?" Water Science and Technology **75**(12): 2964-2972.

David Yao, C. C. and W. R. Haag (1991). "Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants." Water Research **25**(7): 761-773.

De Laat, J., P. Maouala-Makata and M. Dore (1996). "Rate constants for reactions of ozone and hydroxyl radicals with several phenyl-ureas and acetamides." Environmental Technology (United Kingdom) **17**(7): 707-716.

Gerrity, D., S. Gamage, D. Jones, G. V. Korshin, Y. Lee, A. Pisarenko, R. A. Trenholm, U. von Gunten, E. C. Wert and S. A. Snyder (2012). "Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation." Water Research **46**(19): 6257-6272.

Gómez, M. J., M. J. Martínez Bueno, A. Agüera, M. D. Hernando, A. R. Fernández-Alba and M. Mezcua (2008). Evaluation of ozone-based treatment processes for wastewater containing microcontaminants using LC-QTRAP-MS and LC-TOF/MS. Water Science and Technology. **57**: 41-48.

Hamdi El Najjar, N., A. Touffet, M. Deborde, R. Journal and N. Karpel Vel Leitner (2014). "Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity." Separation and Purification Technology **136**: 137-143.

Hamdi El Najjar, N., A. Touffet, M. Deborde, R. Journal and N. K. V. Leitner (2013). "Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity." Chemosphere **93**(4): 604-611.

Hofman-Caris, C. H. M. (2014). Overzicht DPW robuustheid 2010-2013 – de verwijdering van een selectie van organische microverontreinigingen in zomer en winter, KWR 2014.072, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M., M. Korevaar, W. G. Siegers, D. Vries and B. A. Wols (2018). Doorbraakcurves voor het vaststellen van reactivatiecriteria voor actieve kool, BTO 2018.087, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M., W. Siegers, B. A. Wols and D. J. H. Harmsen (2017). Geavanceerde oxidatie en reductie: trends, ontwikkelingen en mogelijkheden, BTO 2017.063, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M., B. A. Wols, D. Vries, M. Korevaar and W. Siegers (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 1: stofselectie, BTO 2020.056, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.

Hollender, J., S. G. Zimmermann, S. Koepke, M. Krauss, C. S. McArdell, C. Ort, H. Singer, U. Von Gunten and H. Siegrist (2009). "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration." Environmental Science and Technology **43**(20): 7862-7869.

Hopkins, Z. R. and L. Blaney (2014). "A novel approach to modeling the reaction kinetics of tetracycline antibiotics with aqueous ozone." Science of The Total Environment **468-469**: 337-344.

Hu, R., L. Zhang and J. Hu (2016). "Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation." Chemosphere **153**: 394-404.



Hu, R., L. Zhang and J. Hu (2017). "Investigation of ozonation kinetics and transformation products of sucralose." Science of The Total Environment **603-604**: 8-17.

Huber, M. M., S. Canonica, G. Y. Park and U. Von Gunten (2003). "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes." Environmental Science and Technology **37**(5): 1016-1024.

Hübner, U., B. Seiwert, T. Reemtsma and M. Jekel (2014). "Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment - Indications from column experiments." Water Research **49**(1): 34-43.

Ignatiev, A. N., A. N. Pryakhin and V. V. Lunin (2008). "Numerical simulation of the kinetics of ozone decomposition in an aqueous solution." Russian Chemical Bulletin **57**(6): 1172-1178.

Ignatiev, A. N., A. N. Pryakhin and V. V. Lunin (2009). "Mathematical simulation as a method to study the influence of oxygen, hydrogen peroxide, and phosphate and carbonate ions on the kinetics of ozone decomposition in aqueous solution." Russian Chemical Bulletin **58**(6): 1097-1105.

Ikehata, K. and M. G. El-Din (2005). "Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (part II)." Ozone: Science and Engineering **27**(3): 173-202.

Javier Benitez, F., J. L. Acero, F. J. Real and G. Roldán (2009). "Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices." Chemosphere **77**(1): 53-59.

Jin, X., S. Peldszus and P. M. Huck (2012). "Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes." Water Research **46**(19): 6519-6530.

Joss, A., C. Baenninger, P. Foa, S. Koepke, M. Krauss, C. S. McArde, K. Rottermann, Y. Wei, A. Zapata and H. Siegrist (2011). "Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO<sub>2</sub> addition as scaling control." Water Research **45**(18): 6141-6151.

Justo, A., O. González, J. Aceña, S. Pérez, D. Barceló, C. Sans and S. Esplugas (2013). "Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone." Journal of Hazardous Materials **263**: 268-274.

Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziółek and J. Nawrocki (2003). "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment." Applied Catalysis B: Environmental **46**(4): 639-669.

Knol, A. H., K. Lekkerkerker-Teunissen, C. J. Houtman, J. Scheideler, A. Ried and J. C. Van Dijk (2015). "Conversion of organic micropollutants with limited bromate formation during the Peroxone process in drinking water treatment." Drinking Water Engineering and Science **8**(2): 25-34.

Knoop, O., L. L. Hohenk, H. V. Lutze and T. C. Schmidt (2018). "Ozonation of Tamoxifen and Toremifene: Reaction Kinetics and Transformation Products." Environmental Science and Technology **52**(21): 12583-12591.

Lai, M. S., J. N. Jensen and A. S. Weber (1995). "Oxidation of simazine: Ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation." Water Environment Research **67**(3): 340-346.

Lajeunesse, A., M. Blais, B. Barbeau, S. Sauvé and C. Gagnon (2013). "Ozone oxidation of antidepressants in wastewater -Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS." Chemistry Central Journal **7**(1).

Lee, Y., L. Kovalova, C. S. McArdell and U. von Gunten (2014). "Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent." Water Research **48**: 134-148.

Lee, Y. and U. von Gunten (2010). "Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)." Water Research **44**(2): 555-566.

Lee, Y. and U. von Gunten (2012). "Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment." Water Research **46**(19): 6177-6195.

Lester, Y., D. Avisar, I. Gozlan and H. Mamane (2011). "Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process." Water Science and Technology **64**(11): 2230-2238.

Lester, Y., H. Mamane, I. Zucker and D. Avisar (2013). "Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone." Water Research **47**(13): 4349-4356.

Lim, S., C. S. McArdell and U. von Gunten (2019). "Reactions of aliphatic amines with ozone: Kinetics and mechanisms." Water Research **157**: 514-528.

Liu, Y., J. Jiang, J. Ma, Y. Yang, C. Luo, X. Huangfu and Z. Guo (2015). "Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes." Water Research **68**: 750-758.

Maldonado, M. I., S. Malato, L. A. Pérez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Doménech and J. Peral (2006). "Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor." Journal of Hazardous Materials **138**(2): 363-369.

Mascolo, G., A. Lopez, H. James and M. Fielding (2001). "By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation." Water Research **35**(7): 1695-1704.

McDowell, D. C., M. M. Huber, M. Wagner, U. Von Gunten and T. A. Ternes (2005). "Ozonation of carbamazepine in drinking water: Identification and kinetic study of major oxidation products." Environmental Science and Technology **39**(20): 8014-8022.

Miao, H. F., M. Cao, D. Y. Xu, H. Y. Ren, M. X. Zhao, Z. X. Huang and W. Q. Ruan (2015). "Degradation of phenazone in aqueous solution with ozone: Influencing factors and degradation pathways." Chemosphere **119**: 326-333.

Nakada, N., H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato and H. Takada (2007). "Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant." Water Research **41**(19): 4373-4382.

Quispe, C., F. M. Nachtigall, M. F. R. Fonseca, R. M. Alberici, L. Astudillo, J. Villaseñor, M. N. Eberlin and L. S. Santos (2011). "Monitoring of  $\beta$ -blockers ozone degradation via electrospray ionization mass spectrometry." Journal of the Brazilian Chemical Society **22**(5): 919-928.

Reisz, E., C. von Sonntag, A. Tekle-Röttering, S. Naumov, W. Schmidt and T. C. Schmidt (2018). "Reaction of 2-propanol with ozone in aqueous media." Water Research **128**: 171-182.

Rosal, R., A. Rodríguez, J. A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M. J. Gómez, A. Agüera and A. R. Fernández-Alba (2010). "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation." Water Research **44**(2): 578-588.

Schaar, H., M. Clara, O. Gans and N. Kreuzinger (2010). "Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step." Environmental Pollution **158**(5): 1399-1404.

Schwarzenbach, R. P., B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. Von Gunten and B. Wehrli (2006). "The challenge of micropollutants in aquatic systems." Science **313**(5790): 1072-1077.

Sonntag, c. v. and U. V. Gunten (2012). Chemistry of ozone in water and wastewater treatment; from basic principles to applications. London, IWA publishing.

Sudhakaran, S. and G. L. Amy (2013). "QSAR models for oxidation of organic micropollutants in water based on ozone and hydroxyl radical rate constants and their chemical classification." Water Research **47**(3): 1111-1122.

Sui, M., S. Xing, C. Zhu, L. Sheng, K. Lu and N. Gao (2011). "Kinetics of Ozonation of Typical Sulfonamides in Water." Biomedical and Environmental Sciences **24**(3): 255-260.

Sun, J., B. Wei, Q. Mei, Z. An, X. Wang and M. He (2019). "Ozonation of 3-methylcatechol and 4-methylcatechol in the atmosphere and aqueous particles: Mechanism, kinetics and ecotoxicity assessment." Chemical Engineering Journal **358**: 456-466.

Tan, C., Q. Xu, H. Zhang, Z. Liu, S. Ren and H. Li (2019). "Enhanced removal of coumarin by a novel O3/SPC system: Kinetic and mechanism." Chemosphere **219**: 100-108.

Tay, K. S., N. A. Rahman and M. R. B. Abas (2011). "Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution high-performance liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry." Microchemical Journal **99**(2): 312-326.

Tekle-Röttering, A., K. S. Jewell, E. Reisz, H. V. Lutze, T. A. Ternes, W. Schmidt and T. C. Schmidt (2016). "Ozonation of piperidine, piperazine and morpholine: Kinetics, stoichiometry, product formation and mechanistic considerations." Water Research **88**: 960-971.

Tekle-Röttering, A., E. Reisz, K. S. Jewell, H. V. Lutze, T. A. Ternes, W. Schmidt and T. C. Schmidt (2016). "Ozonation of pyridine and other N-heterocyclic aromatic compounds: Kinetics, stoichiometry, identification of products and elucidation of pathways." Water Research **102**: 582-593.

Tekle-Röttering, A., C. von Sonntag, E. Reisz, C. v. Eyser, H. V. Lutze, J. Türk, S. Naumov, W. Schmidt and T. C. Schmidt (2016). "Ozonation of anilines: Kinetics, stoichiometry, product identification and elucidation of pathways." Water Research **98**: 147-159.

Ternes, T. A., J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann and B. Teiser (2003). "Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?" Water Research **37**(8): 1976-1982.

Tootchi, L., R. Seth, S. Tabe and P. Yang (2013). "Transformation products of pharmaceutically active compounds during drinking water ozonation." Water Science and Technology: Water Supply **13**(6): 1576-1582.

Vallejo-Rodríguez, R., M. Murillo-Tovar, J. Navarro-Laboulais, E. León-Becerril and A. López-López (2014). "Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(1): 316-323.

Verliefde, A., E. Cornelissen, G. Amy, B. Van Der Bruggen and H. Van Dijk (2005). A QSAR/QSPR-methodology for rejection of trace organic pollutants in nanofiltration. 2005 Water Quality Technology Conference Proceedings, WQTC 2005.

Vieno, N. M., H. Härkki, T. Tuhkanen and L. Kronberg (2007). "Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant." Environmental Science and Technology **41**(14): 5077-5084.

Vom Eyser, C., A. Börgers, J. Richard, E. Dopp, N. Janzen, K. Bester and J. Tuerk (2013). "Chemical and toxicological evaluation of transformation products during advanced oxidation processes." Water Science and Technology **68**(9): 1976-1983.

Von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." Water Research **37**(7): 1443-1467.

Vries, D., B. A. Wols and P. De Voogt (2013). "Removal efficiency calculated beforehand: QSAR enabled predictions for nanofiltration and advanced oxidation." Water Science and Technology: Water Supply **13**(6): 1425-1436.

Vries, D., B. A. Wols, M. Korevaar and E. Vonk (2017). AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.

Westerhoff, P., R. Song, G. Amy and R. Minear (1998). "Numerical kinetic models for bromide oxidation to bromine and bromate." Water Research **32**(5): 1687-1699.

Wilde, M. L., S. Montipó and A. F. Martins (2014). "Degradation of  $\beta$ -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe<sup>2+</sup>/ozonation." Water Research **48**(1): 280-295.

Willach, S., H. V. Lutze, K. Eckey, K. Löppenberg, M. Lüling, J. Terhalle, J.-B. Wolbert, M. A. Jochmann, U. Karst and T. C. Schmidt (2017). "Degradation of sulfamethoxazole using ozone and chlorine dioxide - Compound-specific stable isotope analysis, transformation product analysis and mechanistic aspects." Water Research **122**: 280-289.

Witte, B. D., H. V. Langenhove, K. Hemelsoet, K. Demeestere, P. D. Wispelaere, V. Van Speybroeck and J. Dewulf (2009). "Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation." Chemosphere **76**(5): 683-689.

Wols, B. A. (2013). Degradation of pharmaceuticals by UV/hydrogen peroxide. Wetsus internal congress, Leeuwarden.

Wols, B. A. (2013). Degradation of pharmaceuticals by UV/hydrogen peroxide. Wetsus internationaal congres, Leeuwarden.

Wols, B. A. (2014). Use of QSARs in drinking water treatment, prediction of NF removal and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. QSAR Workshop, Nieuwegein.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2014). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 (2015). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes: A kinetic model." *Chemical Engineering Journal* **263**: 336-345.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015). "Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes: A kinetic model." *Chemical Engineering Journal* **263**: 336-345.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, T. van Remmen, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015). "Design aspects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactors." *Chemical Engineering Science* **137**: 712-721.

Wols, B. A., D. J. H. Harmsen, J. Wanders-Dijk, E. F. Beerendonk and C. H. M. Hofman-Caris (2015). "Degradation of pharmaceuticals in UV (LP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactors simulated by means of kinetic modeling and computational fluid dynamics (CFD)." *Water Research* **75**: 11-24.

Wols, B. A. and C. H. M. Hofman-Caris (2012). "Modelling micropollutant degradation in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Water Research* **47**(15): 5876-5888.

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

Xu, Z. B., W. L. Wang, N. Huang, Q. Y. Wu, M. Y. Lee and H. Y. Hu (2019). "2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTCA) degradation by ozonation: Kinetics, phosphorus transformation, anti-precipitation property changes and phosphorus removal." *Water Research*: 334-343.

Yue, C., R. Seth, S. Tabe, X. Zhao, C. Hao, P. Yang, L. Schweitzer and T. Jamal (2009). "Evaluation of pilot-scale oxidation of several PPCPs/EDCs (pharmaceuticals and personal care products/endocrine disrupting compounds) during drinking water ozonation treatment." *Water Science and Technology: Water Supply* **9**(5): 577-582.

Zhao, Y., J. Kuang, S. Zhang, X. Li, B. Wang, J. Huang, S. Deng, Y. Wang and G. Yu (2017). "Ozonation of indomethacin: Kinetics, mechanisms and toxicity." *Journal of Hazardous Materials* **323**: 460-470.

Zhu, H., W. Ma, H. Han, C. Xu, Y. Han and W. Ma (2018). "Degradation characteristics of two typical N-heterocycles in ozone process: Efficacy, kinetics, pathways, toxicity and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater." *Chemosphere* **209**: 319-327.

Zhu, H., Z. Shen, Q. Tang, W. Ji and L. Jia (2014). "Degradation mechanism study of organic pollutants in ozonation process by QSAR analysis." *Chemical Engineering Journal* **255**: 431-436.

Zimmermann, S. G., M. Wittenwiler, J. Hollender, M. Krauss, C. Ort, H. Siegrist and U. von Gunten (2011). "Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection." *Water Research* **45**(2): 605-617.

# I Literatuurdata voor modellering

De volgende bronnen zijn gebruikt:

(David Yao and Haag 1991, Lai, Jensen et al. 1995, De Laat, Maouala-Makata et al. 1996, Beltrán, García-Araya et al. 2000, Mascolo, Lopez et al. 2001, Huber, Canonica et al. 2003, Ternes, Stüber et al. 2003, McDowell, Huber et al. 2005, Maldonado, Malato et al. 2006, Benitez, Real et al. 2007, Nakada, Shinohara et al. 2007, Vieno, Härkki et al. 2007, Benner, Salhi et al. 2008, Chen, Wu et al. 2008, Gómez, Martínez Bueno et al. 2008, Hollender, Zimmermann et al. 2009, Javier Benitez, Acero et al. 2009, Witte, Langenhove et al. 2009, Yue, Seth et al. 2009, Lee and von Gunten 2010, Rosal, Rodríguez et al. 2010, Schaar, Clara et al. 2010, Joss, Baenninger et al. 2011, Quispe, Nachtigall et al. 2011, Sui, Xing et al. 2011, Tay, Rahman et al. 2011, Zimmermann, Wittenwiler et al. 2011, Gerrity, Gamage et al. 2012, Jin, Peldszus et al. 2012, Lee and von Gunten 2012, Antoniou, Hey et al. 2013, Hamdi El Najjar, Touffet et al. 2013, Justo, González et al. 2013, Lajeunesse, Blais et al. 2013, Lester, Mamane et al. 2013, Sudhakaran and Amy 2013, Tootchi, Seth et al. 2013, Vom Eyser, Börgers et al. 2013, Altmann, Ruhl et al. 2014, Hamdi El Najjar, Touffet et al. 2014, Hopkins and Blaney 2014, Hübner, Seiwert et al. 2014, Lee, Kovalova et al. 2014, Vallejo-Rodríguez, Murillo-Tovar et al. 2014, Wilde, Montipó et al. 2014, Zhu, Shen et al. 2014, Cai and Lin 2016, Hu, Zhang et al. 2016, Tekle-Röttering, Jewell et al. 2016, Tekle-Röttering, Reisz et al. 2016, Tekle-Röttering, von Sonntag et al. 2016, Bourgin, Borowska et al. 2017, Hu, Zhang et al. 2017, Willach, Lutze et al. 2017, Zhao, Kuang et al. 2017, Bourgin, Beck et al. 2018, Knoop, Hohrenk et al. 2018, Reisz, von Sonntag et al. 2018, Zhu, Ma et al. 2018, Blaney, Lawler et al. 2019, Lim, McCardell et al. 2019, Sun, Wei et al. 2019, Xu, Wang et al. 2019) (Von Gunten 2003, Ignatiev, Pryakhin et al. 2008, Ignatiev, Pryakhin et al. 2009, Sonntag and Gunten 2012, Liu, Jiang et al. 2015, Miao, Cao et al. 2015, Chen, Li et al. 2017, Choubert, Ruel et al. 2017, Tan, Xu et al. 2019).

Een excelfile met een overzicht van alle data is verkrijgbaar bij KWR/de auteurs.