

**Fotokatalytische oxydatie voor
afvalwaterbehandeling**
Hoofdrapport^{*)}

Referentienummer 93-137
Dossiernummer 112322-23180
Datum juni 1993
NP

Auteurs
J.W. Assink
T.P.M. Koster
J.M. Slaager

Trefwoorden
— fotokatalyse
— organochloorverbindingen
— kleurstoffen
— naftaleen

Bestemd voor
Novem b.v.
Postbus 8242
3503 RE Utrecht

Aan dit project is een bijdrage verleend uit de Stimuleringsregeling Milieutechnologie (1991) die gefinancierd wordt door de Ministeries van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Verkeer en Waterstaat en Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Novem beheert deze regeling.

^{*)} Het bijlagenrapport is separaat uitgebracht onder hetzelfde referentienummer (93-137).

Samenvatting

Fotokatalytische oxydatie ondervindt sinds 1985 een toenemende interesse vanuit wetenschappelijke onderzoekinstellingen in het buitenland. Op laboratoriumschaal is aangetoond dat allerlei organische stoffen in water, waaronder vele bekende microverontreinigingen, kunnen worden omgezet of zelfs volledig mineraliseren.

In fotokatalytische oxydatie wordt gebruik gemaakt van een vaste katalysator, bijvoorbeeld TiO_2 of ZnO , en licht van voldoende korte golflengte ($< 400 \text{ nm}$, UV-A straling) om op het oppervlak van de katalysator radicalen te vormen die de daar aanwezige stoffen c.q. verontreinigingen afbreken. De belangrijkste voordelen van fotokatalytische oxydatie ten opzichte van conventionele waterzuiveringstechnieken en andere oxydatiemethoden zijn dat geen hulpstoffen in de vorm van chemicaliën nodig zijn, dat in principe geen reststoffen en geen secundaire emissies ontstaan en dat verontreinigingen op een laag concentratieniveau kunnen worden behandeld.

In het kader van de Stimuleringsregeling Milieutechnologie is onderzoek uitgevoerd naar fotokatalytische oxydatie op basis van titaandioxyde en UV-A straling. Doel van dit onderzoek is om aan de hand van zowel laboratoriumonderzoek als semi-technisch onderzoek de principiële mogelijkheden van fotokatalytische oxydatie als methode voor waterzuivering te onderzoeken. Uitgangspunt is daarbij geweest de stand der kennis begin 1992.

De laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd in cilindrische fotoreactoren die zijn voorzien van een roterende houder waarin tot 20 monsters simultaan kunnen worden bestraald. De bestralingsbuizen werden gevuld met 30 ml oplossing van de te onderzoeken verbinding(en) in water ($10 - 500 \mu\text{M}$), waaraan tevens $0,5 \text{ g/l TiO}_2$ (Degussa P25) werd toegevoegd.

Het semi-technische onderzoek betreft een circulatiesysteem waarin naar eigen ontwerp twee verschillende doorstroomreactoren met geïmmobiliseerd TiO_2 zijn onderzocht:

- een annulaire reactor, met in de annulus een TiO_2 -katalysator op glasfibergaas;
- een spiraalvormig gewonden buisreactor, waarin het TiO_2 (Degussa P25) op de binnenwand van de buis is geïmmobiliseerd.

In alle gevallen wordt de reactor (ofwel de vloeistof) van de buitenzijde radiaal aangestraald met 3 tot 24 fluorescentielampen, waarbij de intensiteit in het spectrale gebied tussen circa 300 en 400 nm varieerde tussen circa 10 en 185 W/m^2 .

De in dit onderzoek onderzochte stoffen behoren tot de groepen:

- organochloorverbindingen, te weten tetrachlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan, chloorbenzeen;
- polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's), te weten naftaleen en fenantreen;
- textielkleurstoffen, te weten drie reactieve en één zure kleurstof.

Alle stoffen blijken uit water te verwijderen met fotokatalytische oxydatie op basis van TiO_2 en UV-A straling. De inzet van alleen UV-A straling of alleen TiO_2 heeft nageenog geen effect op de concentraties.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

De reacties verlopen in het onderzochte concentratiegebied via een schijnbaar eerste orde. Nadat ongeveer 70% van de oorspronkelijke stof is omgezet, treedt een extra vertraging in de reactiesnelheid op. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de gevormde tussenprodukten, die in competitie met de oorspronkelijke stof verder worden afgebroken.

In een mengsel van 3 organochloorverbindingen blijkt de relatieve reactiesnelheid te verschillen van die in oplossingen van de afzonderlijke componenten.

Beide verschijnselen kunnen op basis van het Langmuir-Hinshelwoodmodel worden verklaard door competitie tussen de aanwezige en/of gevormde stoffen met betrekking tot de adsorptie aan het katalysatoroppervlak, alwaar de fotokatalytische conversie plaatsvindt.

De reactiesnelheid wordt niet of slechts in beperkte mate beïnvloed door de pH, temperatuur en de aanwezigheid van ionen, die in zoet bronwater en leidingwater normaal voorkomen. Wel is een inhibiterende werking door hoge concentraties chloride in zuur milieu geconstateerd (zoutzuur).

De reactiesnelheid wordt sterk beïnvloed door de lichtintensiteit op het katalysatoroppervlak.

Uit de resultaten met beide doorstroomreactoren kan worden afgeleid dat de onderzochte verontreinigingen eveneens met geïmmobiliseerd TiO_2 kunnen worden afgebroken. De wijze waarop de stoffen worden afgebroken c.q. de gevonden concentratieprofielen lijken sterk op die in de laboratoriumexperimenten.

De lichtintensiteit en de stromingssnelheid zijn beiden van invloed op de (initiële) reactiesnelheid.

Uit de laboratoriumexperimenten laten zich voor de quantum yield (benuttingsgraad van de ingestraalde fotonen) voor chloorbenzeen waarden berekenen tussen circa 0,3 en 1,5%. In vergelijking hiermee zijn in de doorstroomreactoren zeer lage quantum yields gevonden (minder dan 0,1%). Blijkbaar kan in het geteste semi-technische systeem slechts een zeer klein deel van het UV-licht effectief worden gebruikt voor de omzetting van de oorspronkelijke verontreiniging.

Het onderzochte doorstroomsysteem voor fotokatalytische oxydatie, dat is gebaseerd op fluorescentielampen en geïmmobiliseerd TiO_2 , blijkt momenteel qua kosten nog niet te kunnen concurreren met meer conventionele methoden voor waterbehandeling, zoals actieve kooladsorptie en luchtstrippen. De primaire reden moet worden gezocht in de quantum yield, die dermate laag is dat grote investeringen en een hoog energieverbruik het gevolg zijn.

De beste kansen voor fotokatalytische oxydatie lijken vooralsnog te liggen bij kleinschalige toepassingen ($< 1 \text{ m}^3/\text{uur}$), waarbij het gebruiksgemak voorop staat, de influentconcentratie en eisen ten aanzien van het effluent niet extreem hoog zijn (bijvoorbeeld 90% conversie) en er in verhouding beperkte investeringen gedaan hoeven te worden (minder dan 100 kfl). Het onderzochte systeem voor fotokatalytische oxydatie van waterverontreinigingen behoeft verdere ontwikkeling, alvorens de behandeling van grote debieten economisch interessant wordt. Daarbij dient aandacht te worden gegeven aan de ontwikkeling van betere katalysatoren, geschikte lampen en de reactorconfiguratie, lijkt de behandeling van grotere debieten in zicht te komen.

Inhoudsopgave

| | | |
|----------|---|-----------|
| | Samenvatting | 2 |
| | Dankwoord | 6 |
| 1 | Inleiding | 7 |
| 2 | Heterogene fotokatalyse | 9 |
| 2.1 | Inleiding | 9 |
| 2.2 | Fotokatalytische oxydatie | 10 |
| 2.3 | Adsorptie en kinetiek | 11 |
| 2.4 | Mogelijkheden en beperkingen van fotokatalytische waterzuivering | 12 |
| 2.5 | Stand van ontwikkeling van fotokatalytische toepassingen | 13 |
| 3 | Modelvloeistoffen en analysemethoden | 14 |
| 3.1 | Selectiecriteria modelstoffen | 14 |
| 3.2 | Samenstelling modelvloeistoffen | 14 |
| 3.3 | Analysemethoden | 17 |
| 4 | Experimentele methoden | 19 |
| 4.1 | Laboratoriumopstelling | 19 |
| 4.2 | Doorstroomreactoren | 19 |
| 4.3 | Immobilisatie | 24 |
| 4.4 | Modificatie titaandioxyde | 25 |
| 5 | Laboratoriumonderzoek | 26 |
| 5.1 | Inleiding | 26 |
| 5.2 | Oxydatie organochloorverbindingen | 26 |
| 5.2.1 | Referentie-experimenten | 27 |
| 5.2.2 | Afzonderlijke oxydatie | 32 |
| 5.2.3 | Oxydatie in twee-componenten mengsels | 35 |
| 5.2.4 | Oxydatie in 3-componenten mengsels | 37 |
| 5.3 | Fotokatalytische oxydatie polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's) | 44 |
| 5.3.1 | Afzonderlijke fotokatalytische oxydatie naftaleen | 44 |
| 5.3.2 | Afzonderlijke fotokatalytische oxydatie fenantreen | 45 |
| 5.3.3 | Gecombineerde oxydatie naftaleen en fenantreen | 45 |
| 5.4 | Fotokatalytische oxydatie kleurstoffen | 47 |
| 5.5 | Invloed additionele katalysatoren | 49 |
| 5.5.1 | Oxydatie organochloorverbindingen | 50 |
| 5.5.2 | Oxydatie naftaleen | 50 |
| 5.6 | Activiteit katalysatormateriaal op drager | 51 |
| 5.7 | Discussie en conclusies | 52 |

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

| | | |
|-----------|---|----|
| 6 | Experimenten in doorstroomreactoren | 54 |
| 6.1 | Inleiding | 54 |
| 6.2 | Annulaire reactor | 54 |
| 6.3 | Spiraalreactor | 55 |
| 6.4 | Discussie resultaten | 70 |
| 6.4.1 | Invloed immobilisatie op kinetiek | 70 |
| 6.4.2 | Quantum yield | 71 |
| 6.4.3 | Invloed van de lichtintensiteit en de stromingssnelheid | 72 |
| 6.4.4 | Invloed van de beginconcentratie | 73 |
| 7 | Evaluatie | 74 |
| 7.1 | Alternatieve methoden en uitgangspunten | 74 |
| 7.2 | Luchtstrippen | 74 |
| 7.3 | Actieve-kooladsorptie | 76 |
| 7.4 | Fotokatalytische oxydatie | 79 |
| 7.5 | Vergelijking van alternatieven | 82 |
| 8 | Conclusies | 85 |
| 9 | Aanbevelingen | 87 |
| 10 | Referenties | 88 |
| 11 | Verantwoording | 90 |

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Dankwoord

Het door TNO uitgevoerde project is tot stand gekomen door de inbreng van velen. In dit rapport is dan ook een woord van dank op zijn plaats.

Het 'college van wijze heren', zoals vertegenwoordigd in de begeleidingscommissie, heeft meerdere malen informatie verstrekt en suggesties gedaan, waarmee de uitvoerders van het project hun voordeel hebben kunnen doen. Ook kon het project 'op koers' worden gehouden. Onze dank hiervoor.

Een bijzonder woord van dank is op zijn plaats voor Philips-Lighting dat belangeloos in de uitvoering van het project heeft bijgedragen in de vorm van karakterisering en de bouw en levering van apparatuur, waaronder de in Apeldoorn beproefde doorstroomreactor.

Tenslotte willen de auteurs de mensen binnen TNO danken voor hun inspanningen; in het bijzonder Carina van der Veen en Jaap Slaager voor hun niet aflatend enthousiasme, ook als het met het experimentele werk even niet meezat.

1 Inleiding

In toenemende mate wordt men bij de zuivering van afvalwater en de sanering van terreinen met verontreinigd grondwater geconfronteerd met de aanwezigheid van organische microverontreinigingen, waaronder gechloreerde koolwaterstoffen, die met conventionele reinigingstechnieken onvoldoende of niet efficiënt kunnen worden verwijderd. Naar verwachting zal deze problematiek in de komende jaren nog verder toenemen, gezien het feit dat in het verleden reeds aanzienlijke hoeveelheden van deze verontreinigingen in de bodem zijn terechtgekomen en 'op weg zijn' naar het grondwater. Daarnaast is te verwachten dat door verdere aanscherping van de normstellingen de momenteel toegepaste conventionele reinigingstechnieken in steeds mindere mate aan de eisen zullen kunnen voldoen.

Gezien deze situatie is het van belang technieken te ontwikkelen die deze verbindingen in het waterige milieu vernietigen tot voor het milieu onschadelijke stoffen.

Eén van de in aanmerking komende technieken, die sinds 1989 toenemende belangstelling ondervindt, is gebaseerd op fotokatalytische conversie of fotokatalytische oxydatie.

In deze nieuwe technologie wordt gebruik gemaakt van een vaste katalysator, zoals TiO_2 , en licht van voldoende korte golflengte, gewoonlijk ultraviolette straling, om op het oppervlak van de katalysator radicalen te vormen die de aanwezige stoffen c.q. verontreinigingen afbreken. De fysisch-chemische achtergrond van de techniek is in hoofdstuk 2 in meer detail beschreven.

In de afgelopen jaren zijn vele tientallen publikaties verschenen, waarin wordt gerapporteerd over succesvol verlopen onderzoek naar de fotokatalytische conversie van uiteenlopende categorieën verbindingen [1].

Het onderzoek is tot dusverre voornamelijk uitgevoerd aan betrekkelijk eenvoudige modelsystemen op laboratoriumschaal. Meestal is daarbij in zuiver water slechts één verontreiniging onderzocht, met gebruik van een suspensie van een vaste katalysator (bijvoorbeeld TiO_2 -poeder). De voor een eventuele toepassing van deze techniek noodzakelijke stap naar meer realistische procesomstandigheden, waarbij ondermeer de zuivering van mengsels verontreinigingen van belang is, heeft tot nu toe weinig aandacht gekregen. Tevens is nog maar beperkt aandacht besteed aan het immobiliseren van halfgeleidermateriaal, op basis waarvan een praktisch toepasbare 'doorstroomreactor' zou kunnen worden ontwikkeld.

Mede omdat er in Nederland nog nauwelijks ervaring is opgedaan met fotokatalytische oxydatie van verontreinigingen, heeft TNO in opdracht van Novem een onderzoek uitgevoerd naar fotokatalytische oxydatie. Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van de Stimuleringsregeling Milieutechnologie.

Doel van het onderzoek is om aan de hand van zowel laboratoriumonderzoek als semi-technisch onderzoek de principiële mogelijkheden van fotokatalytische oxydatie als methode voor waterzuivering te onderzoeken.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Op basis hiervan zijn de volgende, afgeleide doelstellingen geformuleerd:

1. Verkrijgen van informatie omtrent de mogelijkheden tot fotokatalytische zuivering bij modelmengsels van verontreinigingen, met samenstellingen die, zowel wat betreft de aard van de verbindingen als de concentratiesniveaus, zoveel mogelijk overeenkomen met de praktijk.
2. Onderzoeken van de mogelijkheden om door modificatie van de gebruikte halfgeleider (TiO_2), verbetering van de snelheid van de afbraak van verontreinigingen te bewerkstelligen.
3. Het op grond van de bij 1 en 2 verkregen informatie, beproeven van een doorstroomreactor met geïmmobiliseerd TiO_2 op semi-technische schaal.
4. Op basis van de resultaten van het hierboven beschreven onderzoek, de toepassing van fotokatalytische waterzuivering op praktische schaal, technisch en economisch te evalueren. Hierbij zullen de verkregen resultaten worden vertaald naar de toepassing van een doorstroomreactor met geïmmobiliseerd TiO_2 .

Het project is door TNO uitgevoerd binnen het Kunststoffen en Rubber Instituut-TNO (KRI-TNO) te Zeist en de Afdeling Milieutechnologie van het Instituut voor Milieu- en Energietechnologie-TNO (IMET-TNO) te Apeldoorn.

Het project is begeleid door een commissie, bestaande uit de volgende personen:

Ir. C.J. van Haastrecht (Novem Utrecht), tot september 1992;

Ir. J. Havinga (Novem Utrecht), vanaf september 1992;

Dr. G. Boxhoorn (KSLA Amsterdam);

Ing. G. Harmsen (RIZA Lelystad);

Prof.dr. J.J. Kelly (RU Utrecht);

Ir. P.A.W. Tielemans (Philips-Lighting Eindhoven);

Prof.dr.ir. W.P.M. van Swaaij (UT Enschede).

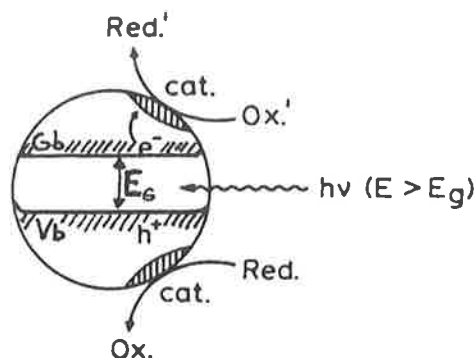
In dit rapport is verslag gedaan van het uitgevoerde onderzoek. Het rapport gaat achtereenvolgens in op:

- Het principe van fotokatalytisch oxydatie en de stand der ontwikkeling (hoofdstuk 2);
- De gebruikte modelvloeistoffen en experimentele methoden (hoofdstuk 3 en 4);
- De laboratoriumexperimenten met een carroussel in een bestralingsreactor (hoofdstuk 5);
- De experimenten in twee uitvoeringsvormen van een doorstroomreactor op semi-technische schaal (hoofdstuk 6);
- Een evaluatie, waarin fotokatalytisch oxydatie wordt vergeleken met enkele conventionele technieken (hoofdstuk 7);
- De conclusies en aanbevelingen (hoofdstuk 8 en 9).

2 Heterogene fotokatalyse

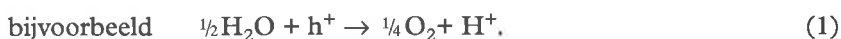
2.1 Inleiding

De conversie van stralingsenergie met behulp van halfgeleidermaterialen ligt ten grondslag aan heterogene fotokatalyse. Bij bestraling met licht van een geschikte golflengte kunnen in een halfgeleider valentiebandelektronen worden geëxciteerd naar de geleidingsband (zie figuur 2.1). Hierdoor ontstaan een zogenaamd elektronengat in de valentieband en een vrij elektron in de geleidingsband.

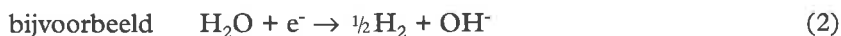


Figuur 2.1 Model van halfgeleiderpoederdeeltje in oplossing en daaraan optredende fotokatalytische redoxprocessen; E_g = bandgap-energie, $h\nu$ = lichtenergie, G_b = geleidingsband, V_b = valentieband

Door een diffusieproces, eventueel onder invloed van een concentratiegradiënt of een elektrisch veld, bereikt een deel van de gevormde positieve ladingen ('elektronengat' of 'electron hole') het grensvlak halfgeleider/oplossing, waar neutralisatie kan plaatsvinden door oxydatie van een op het oppervlak aanwezige substraat:



Ook de geëxciteerde elektronen in de geleidingsband komen voor een deel aan het grensvlak halfgeleider/oplossing en kunnen daar vervolgens aanleiding geven tot reductie van een daartoe geschikt substraat op het oppervlak:



In de gegeven voorbeelden is uiteindelijk water gesplitst in waterstof en zuurstof. Op deze wijze is de geabsorbeerde stralingsenergie gedeeltelijk omgezet in chemische energie, te weten het gereduceerde substraat (H_2), die door oxydatie van deze 'brandstof' weer kan worden vrijgemaakt. De in dit rapport beschreven oxydatie van organische verontreinigingen in water, is in feite ontstaan als 'spin-off' van onderzoek waarbij volgens reactie (2) conversie van zonne-energie werd beoogd.

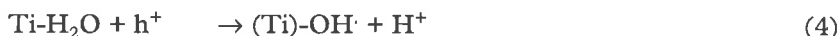
Zoals in figuur 2.1 is weergegeven kunnen de reductie- en oxydatiereacties nog worden bevorderd door het aanbrengen van daartoe geschikte katalysatoren op het oppervlak.

2.2 Fotokatalytische oxydatie

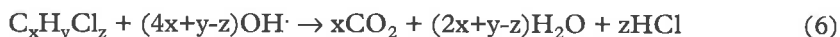
Oxydatie van organische verbindingen kan in principe worden geïnitieerd door directe reactie met elektrongaten aan het halfgeleideroppervlak.



Er zijn er echter duidelijke aanwijzingen dat het oxydatieproces voor een belangrijk deel indirect verloopt, middels oxydatie van aan het halfgeleideroppervlak gebonden H_2O of OH^\cdot . Hierbij worden al dan niet aan het oppervlak gebonden OH^\cdot -radicalen gevormd:



De OH^\cdot -radicalen zijn bijzonder reactief en kunnen organochloormoleculen in principe volledig oxyderen tot CO_2 , H_2O en HCl , volgens de totaalreactie:



Daar de oxydatie van organisch materiaal het hoofddoel is, zorgt men er voor dat het reductieproces zo goed mogelijk kan verlopen. Het langzaamste proces (oxydatie of reductie) bepaalt immers de totale reactiesnelheid. In het algemeen wordt gewerkt met 'beluchte' oplossingen, waardoor een reductie van O_2 tot O_2^\cdot kan plaatsvinden; deze reactie verloopt veel sneller dan reductie van H_2O tot H_2 . Hetzelfde kan ook worden bereikt door toevoeging van elektronacceptoren (oxydatoren) zoals H_2O_2 , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ etc., hetgeen echter betekent dat additionele chemicaliën moeten worden gebruikt.

Luchtzuurstof is tevens van belang omdat het een directe bijdrage aan het oxydatieproces levert. Het door reductie gevormde O_2^\cdot reageert verder tot H_2O_2 , dat vervolgens, al of niet door bestraling, weer OH^\cdot -radicalen op kan leveren. Ook bij andere oxydatieve reinigingstechnieken ($\text{O}_3 + \text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) worden OH^\cdot -radicalen gezien als het meest actieve reagens, waardoor (gehalogeneerde) koolwaterstoffen in meer of mindere mate worden geoxydeerd. Een belangrijk verschil met fotokatalytische oxydatie is gelegen in het feit dat de oxydatiereacties met $\text{O}_3 + \text{UV}$ en $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ homogeen verlopen. Het feit dat bij fotokatalytische oxydatie de (radicaal-)reactie aan het TiO_2 -oppervlak verloopt, waarbij ook de te oxyderen moleculen in geadsorbeerde toestand aanwezig zijn, is waarschijnlijk de reden voor de universele en volledige oxydatie die hierbij voor een groot scala van verbindingen wordt waargenomen.

Onderzoek naar de fotokatalytische oxydatie van diverse organische verbindingen, waarbij veelal gebruik gemaakt is van TiO_2 als fotokatalysator, heeft inmiddels aan-

getoond dat op deze wijze een groot aantal aromatische en alifatische organische verbindingen volledig kan worden geoxydeerd [1].

2.3 Adsorptie en kinetiek

Uit diverse studies is duidelijk geworden dat er algemeen een Langmuir-type afhankelijkheid is tussen de concentratie en de oxydatiesnelheid r_{ox} waarmee componenten worden afgebroken. Het gevonden lineaire verband tussen de reciproke concentratie en de reciproke oxydatiesnelheid geeft aan dat de mate waarin de adsorptieplaatsen op het TiO_2 -oppervlak bezet zijn door de te oxyderen moleculen medebepalende is voor de oxydatiesnelheid. De actuele reactiesnelheid wordt bepaald door de (schijnbare) reactiesnelheidsconstante k , de concentratie van de te oxyderen component $[Ox]$ en de daarmee samenhangende zogenaamde bezettingsgraad Θ (= aantal bezette plaatsen/aantal beschikbare plaatsen).

Voor oxydaties aan TiO_2 is vastgesteld dat de invloed van de concentratie van moleculen in de oplossing $[Ox]$ op de bezettingsgraad kan worden beschreven door een Langmuir adsorptie-isotherm:

$$\Theta = K \cdot [Ox] / (1 + K \cdot [Ox]). \quad (7)$$

De (schijnbare) adsorptie-evenwichtsconstante K in deze relatie wordt bepaald door de verhouding tussen de adsorptie- en desorptiesnelheidsconstante van het beschouwde adsorptie-evenwicht.

De oxydatiesnelheid per gram of m^2 katalysator kan worden uitgedrukt als:

$$r_{ox} = k \cdot \Theta = k \cdot K \cdot [Ox] / (1 + K \cdot [Ox]) \quad (8)$$

Uit deze vergelijking blijkt dat bij relatief lage concentraties ($[Ox] \ll 1/K$), er praktisch een lineair verband bestaat tussen de r_{ox} en $[Ox]$ ($r_{ox} \approx k \cdot K [Ox]$). Bij relatief hoge concentraties ($[Ox] \gg 1/K$) zal echter bij benadering een constante waarde ($r_{ox} \approx k$) worden gevonden.

Door metingen van de initiële reactiesnelheid uit te voeren bij verschillende beginconcentraties kan een waarde voor de parameters k en K worden verkregen. Zoals aangegeven zijn dit schijnbare waarden omdat deze waarden ook door andere processen dan de zuivere oxydatiereactie en adsorptie/desorptie van de betrokken component worden beïnvloed.

De (schijnbare) waarde van de reactiesnelheidsconstante k kan onder meer worden beïnvloed door de lichtintensiteit, de temperatuur, de TiO_2 -concentratie en de zuurstofconcentratie in de oplossing. De (schijnbare) waarde die volgens vergelijking 7 voor de adsorptie-evenwichtsconstante wordt gevonden wordt bovendien beïnvloed door de aard en concentratie van alle andere componenten in de oplossing. Indien deze gegevens bekend zijn kan een betere beschrijving voor de bedekkingsgraad van een component worden gegeven:

$$\Theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_W \cdot C_W + \sum K_O \cdot C_O + \sum K_I \cdot C_I + \sum K_P \cdot C_P + \sum K_M \cdot C_M} \quad (9)$$

Hierin is de invloed van de aanwezigheid van water [W], andere oxydeerbare componenten [O], (intermediaire) [I] oxydatieproducten [P] en andere, niet-oxydeerbare matrixverbindingen [M] op de adsorptiemogelijkheden van verbinding A aangegeven. Indien een dergelijke uitwerking van de meetresultaten mogelijk is, kan een meer nauwkeurige waarde voor de adsorptie-evenwichtsconstante voor verbinding A worden bepaald.

Meer informatie betreffende fotokatalytische oxydatie is in bijlage 1 te vinden.

2.4 Mogelijkheden en beperkingen van fotokatalytische waterzuivering

Gezien de zeer beperkte praktijkervaring met fotokatalytische oxydatie kunnen nog geen eenduidige uitspraken over de toepassingsmogelijkheden ervan worden gedaan. Volstaan wordt met het noemen van enkele kansrijk geachte mogelijkheden, zowel op het terrein van afvalwaterbehandeling als proceswaterbereiding:

- Het verwijderen van microverontreinigingen door omzetting tot CO₂, H₂O en eventueel HCl, HNO₃ en dergelijke;
- Het verwijderen van toxische stoffen, eventueel door partiële conversie;
- Het bereiken van lage concentraties die niet haalbaar zijn met biologische methoden;
- Het bereiden van ultra schoon water, zonder dat hulpstoffen of chemicaliën worden ingezet;
- Het desinfecteren van water.

De techniek kan zowel bij de bron als 'end-of-pipe' worden ingezet.

Een belangrijk aspect bij behandeling van afvalwaterstromen is de transmissie voor UV-A licht. Activering van het TiO₂ met UV-licht moet immers mogelijk blijven. Ten aanzien van deze beperkende factor kan echter worden opgemerkt dat dit probleem niet speelt als de aanstraling van het TiO₂ niet door de vloeistoffase, maar door het dragermateriaal plaatsvindt, hetgeen een lichtgeleidende drager impliceert.

Tot slot kan worden genoemd dat met name de adsorptie-eigenschappen van het TiO₂ een beperkende factor kunnen vormen voor het met succes kunnen verwijderen van een ongewenste component. Zoals uit vergelijking (8) en (9) blijkt, zijn de adsorptie-eigenschappen van alle aanwezige componenten van invloed op de snelheid waarmee ieder van deze componenten wordt geoxydeerd.

Indien een goed adsorberende, onschadelijke component aanwezig is in relatief hoge concentraties, is het mogelijk dat de oxydatie van een te verwijderen ongewenste component hierdoor in belangrijke mate wordt gehinderd.

In het algemeen wordt bij experimenten de oxydatie van één component in water bestudeerd. Kwantitatieve vergelijking van de tot nu toe gerapporteerde resultaten is moeilijk, daar de gemeten oxydatiesnelheden slechts geldig zijn voor het betrokken meetsysteem. Vertaling van dit soort resultaten naar praktijkomstandigheden wordt verder bemoeilijkt, omdat nauwelijks of geen aandacht wordt gegeven aan de invloed van nevenverontreinigingen en gevormde tussenproducten.

2.5 Stand van ontwikkeling van fotokatalytische toepassingen

Hoewel de principiële mogelijkheden tot het aanwenden van fotokatalytische oxydatie voor waterzuivering reeds sinds circa 10 jaar bekend zijn, is nog maar zeer recent informatie beschikbaar gekomen omtrent resultaten van de praktische toepassing hiervan. Tijdens de in november 1992 in London, Canada, gehouden 'First International Conference on TiO_2 -Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air', zijn door enkele onderzoeksgroepen resultaten van praktijktesten gepresenteerd, waaruit bleek dat de gewenste zuivering in de onderzochte situaties kon worden bewerkstelligd. Interessant is hierbij te vermelden dat in een aantal gevallen gebruik kon worden gemaakt van zonlicht. Uit eveneens gepresenteerde economische studies werd hierbij tevens duidelijk dat de kosten van fotokatalytische oxydatie in het algemeen op een vergelijkbaar niveau liggen ten opzichte van andere zuiveringsmethoden waaronder ozon/UV-behandeling en actieve kooladsorptie. Deze studies zijn meestal gebaseerd op resultaten die zijn verkregen met fotokatalytische reactoren van een Canadese firma. Deze reactoren maken gebruik van een TiO_2 -katalysator, dat is geïmmobiliseerd op een vlechtwerk van glasvezels dat in een aantal lagen rond een centraal geplaatste TL-lamp is gewonden. Zowel het katalysatormateriaal als de reactorconfiguratie zullen in de komende jaren nog verder worden geoptimaliseerd, zodat mag worden verwacht dat de mogelijkheden voor economisch rendabele toepassing van fotokatalytische waterzuivering zullen toenemen.

Verder is duidelijk dat in toenemende mate ook andere fotokatalytische toepassingen dan de oxydatie van verontreinigingen in water worden onderzocht en gecommercialiseerd. Zo is bijvoorbeeld gebleken dat met succes diverse metaalionen in oplossing reversibel kunnen worden gereduceerd aan het TiO_2 -oppervlak. Op basis hiervan wordt gewerkt aan de ontwikkeling van een reactor waarmee lage concentraties metaalionen in een afvalstroom kunnen worden afgescheiden en eventueel hergebruikt. Tevens is er recent steeds meer aandacht voor oxydaties van verontreinigingen in de gasfase. Dit heeft in Japan inmiddels geleid tot de ontwikkeling van een aantal producten, zoals een met kunstlicht werkende zuiveringsunit voor verwijdering van 'new car odors' in auto's, alsmede 'sanitair' tegels voorzien van TiO_2 -lagen die met zon- of kunstlicht eveneens in staat zijn ongewenste verbindingen af te breken.

Als voorbeeld van een commerciële toepassing kan verder nog worden genoemd dat een Australische firma inmiddels een fotokatalytische TOC-analysator op de markt heeft gebracht.

Samenvattend kan worden gesteld dat naar verwachting in de nabije toekomst diverse technieken en producten gebaseerd op fotokatalytische principes het stadium van toepassing in een vooralsnog beperkt aantal situaties zullen bereiken. Verder onderzoek, gericht op de optimalisatie van deze technieken en producten, zal de mogelijkheden voor een commerciële toepassing hiervan kunnen vergroten.

3 Modelvloeistoffen en analysemethoden

3.1 Selectiecriteria modelstoffen

In het onderzoek is gebruik gemaakt van modelvloeistoffen. De twee belangrijkste redenen hiervoor zijn de constante kwaliteit van kunstmatig bereide oplossingen en de afwezigheid van potentieel storende en moeilijk te identificeren componenten, zoals deze in praktijk-afvalwaterstromen voorkomen.

Bij het selecteren van modelverontreinigingen is erop gelet dat de stoffen voldoen aan de volgende criteria:

1. Frequent voorkomend in praktijkafvalwater;
2. Daarbij meestal aanwezig op een relatief laag concentratieniveau;
3. Moeilijk of slecht biologisch afbreekbaar;
4. Geen experimentele problemen veroorzakend (dus beperkte toxiciteit en voldoende oplosbaar in water);
5. Geen hoge kosten bij het analyseren van monsters;
6. Geschikt voor behandeling met fotokatalytische oxydatie (dient aangetoond te zijn in eerder onderzoek of bekend via literatuur).

De drie eerste criteria duiden op een keuze voor zogenaamde microverontreinigingen. Zoals in de inleiding is aangegeven lijken juist deze stoffen geschikt voor behandeling met fotokatalytische oxydatie en vormen zij een belangrijk punt van aandacht bij de waterkwaliteitsbeheerders. Door de eisen 4 en 5 zijn bestrijdingsmiddelen buiten de verdere selectie gebleven.

Het vierde criterium omvat tevens de wens de experimentele resultaten goed te kunnen interpreteren. Om deze reden bevatten de modelvloeistoffen mengsels van ten hoogste 3 verontreinigingen, die qua concentratieniveaus onderling niet sterk verschillen. Daarnaast is een aantal experimenten gedaan met de afzonderlijke stoffen in oplossing.

In paragraaf 3.2 zijn de uiteindelijk geselecteerde stoffen beschreven.

Deze zijn beproefd in oplossingen met demiwater, maar incidenteel ook in een kunstmatig bereide 'matrixoplossing' met zouten, zoals deze voorkomen in leidingwater en grondwater. In de selectie is met name gelet op zouten die een relatief grote invloed kunnen hebben op het fotokatalytische proces (bijvoorbeeld door precipitatie of katalysatorvergiftiging) en zijn deze bij de experimenten in gematigd hoge concentraties ingezet. Zie verder tabel 3.1.

3.2 Samenstelling modelvloeistoffen

Voor het onderzoek zijn op basis van de in 3.1 genoemde criteria de volgende stoffen als modelverontreiniging geselecteerd.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
*Hoofdrapport**Organochloorverbindingen (CKW's; VOCl)*

| | Molecuulmassa |
|---------------------------|----------------------|
| — tetrachlooretheen (per) | 165,8 |
| — 1,1,1-trichloorethaan | 133,4 |
| — chloorbenzeen | 112,6 |

Deze verbindingen zijn zowel afzonderlijk als in mengsels van twee of drie componenten onderzocht. De beginconcentraties lagen gewoonlijk tussen 5 en 10 mg/l.

Polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's)

| | Molecuulmassa |
|--------------|----------------------|
| — naftaleen | 128,2 |
| — fenantreen | 178,2 |

Fluorantheen is vanwege de slechte wateroplosbaarheid slechts in enkele experimenten gebruikt. De beginconcentraties bedroegen maximaal 5 mg/l.

Kleurstoffen

| | Molecuulmassa |
|--|----------------------|
| — Procion Special Brilliant Blue van Bayer (blauw; 20%-ige oplossing); | 812 |
| — Procion Blue H Exl Grains van ICI (blauw) | onbekend |
| — Remazol Brilliant Orange RR van Hoechst (oranje/geel) | 575 |
| — Cibacron Red B Gran van Ciba-Geigy (rood) | onbekend |

De eerstgenoemde is een zogenaamde zure kleurstof, die in dit geval een relatief lage lichtabsorptiecoëfficiënt voor UV-A heeft. Omdat hierdoor de absorptie van UV-licht door TiO_2 niet wordt gehinderd, is in het onderzoek relatief veel werk met deze kleurstof uitgevoerd.

De drie laatstgenoemden behoren tot de groep van reactieve kleurstoffen, waarmee enkele oriënterende experimenten zijn uitgevoerd. Reactieve kleurstoffen zijn in het algemeen gechloreerde, complexe moleculen waarin onder meer een triazinegroep is opgenomen.

Alle gebruikte kleurstoffen zijn goed oplosbaar in water. De kleurstoffen zijn bij de experimenten gebruikt zoals ze in de praktijk worden aangeleverd bij textiel finishingbedrijven, dus in aanwezigheid van eventuele nevenprodukten en hulpstoffen. Over de aard en kwantiteit van deze hulpstoffen is geen zekere uitspraak te doen.

De kleurstoffen zijn ingezet op concentratieniveaus tussen 5 en 100 mg/l. Deze waarden zijn gebaseerd op het gehele kleurstofmonster, dus inclusief nevenprodukten en hulpstoffen. Alleen bij Procion Special Brilliant Blue is gecorrigeerd voor de aanwezigheid van 80% oplosmiddel (waarschijnlijk water).

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

De geselecteerde stoffen staan in zekere zin model voor:

- Grondwater, verontreinigd met gechloreerde oplosmiddelen;
- PAK-bevattend percolatiewater (gecreosoteerd hout of cokesopslag);
- Kleurstofbevattend afvalwater uit textiel finishingbedrijven.

Matrixsamenstelling

Het in processen gebruikte water is vaak afkomstig uit het leidingwaternet of uit een bron. Soms wordt ook oppervlakte-, hemel- of demiwater gebruikt. Teneinde de mogelijke invloed van de normaal in bron- en leidingwater voorkomende stoffen op het fotokatalytische proces vast te stellen, is bij een aantal experimenten een mengsel van zouten aan demiwater toegevoegd. Er is derhalve sprake van een kunstmatige watermatrix. In tabel 1 is aangegeven hoe deze 'matrici' zijn samengesteld.

Van nature aanwezige huminen in grond- en oppervlaktewater (circa 0,1 - 5 mg/l) zijn in de experimenten buiten beschouwing gelaten, omdat het een moeilijk definieerbare stofgroep betreft die zowel een positieve als negatieve invloed zou kunnen hebben op de reacties. Ook zijn minder relevant geachte anorganische componenten, zoals mangaan en sulfaat, buiten beschouwing gelaten, omdat deze naar verwachting weinig invloed hebben op de fotokatalytische omzettingen.

Tenslotte wordt opgemerkt dat het water in beginsel volledig geaëreerd is. In enkele experimenten met de doorstroomreactor is boven het wateroppervlak een zuurstofatmosfeer aangelegd, teneinde een mogelijk tekort aan oxydant in de reactie te voorkomen.

Tabel 3.1 Samenstelling van de kunstmatige watermatrici

| Component | Matrix A | | Matrix B | | Matrix C | | Milli-rho-water |
|-------------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|-----------------|
| | mg/l | mmol/l | mg/l | mmol/l | mg/l | mmol/l | |
| Ca ²⁺ | 32 | 0,80 | 32 | 0,80 | - | - | - |
| Fe ³⁺ | 0,5 | 0,009 | - | - | - | - | - |
| NO ₃ ⁻ | 10 | 0,16 | 10 | 0,16 | - | - | - |
| Cl ⁻ | 100 | 2,82 | 100 | 2,82 | 100 | 2,82 | - |
| HCO ₃ ⁻ | 100 | 1,64 | 100 | 1,64 | - | - | - |
| Na ⁺ | 68,9 | 3,00 | 69,5 | 3,03 | 64,8 | 2,84 | - |
| pH | 6 - 7 | 6 - 7 | 6 - 7 | 6 - 7 | 5 - 6 | 5 - 6 | 5 - 6 |

3.3 Analysemethoden

Kleurstoffen

De concentratie kleurstof in water is spectrofotometrisch bepaald. Daartoe is eerst via een UV-VIS spectrofotometer de golflengte bepaald waarbij de kleurstof het licht maximaal absorbeert. In bijlage III.1 is een voorbeeld van een dergelijk spectrum te zien. De golflengte, waarbij zichtbaar licht maximaal door Special Brilliant Blue wordt geabsorbeerd, is 605 nm. In het UV-A gebied tussen circa 325 en 380 nm wordt nauwelijks licht geabsorbeerd, hetgeen gunstig is voor gebruik in de experimenten.

Van de kleurstof Special Brilliant Blue, opgelost in een neutraal milieu (pH = 7 à 8), is vervolgens een kalibratiecurve gemaakt, waarbij de extinctie¹⁾ van licht bij bekende concentraties is gemeten. De spectrofotometer is van Unicam Analytical Systems; type PU 8625 UV/VIS. De relatie tussen de extinctie van licht en de concentratie Special Brilliant Blue (SBB) blijkt praktisch lineair te zijn. Bij meer geconcentreerde kleurstofoplossingen wordt de concentratie gemeten na verdunning met een bekende hoeveelheid demiwater.

De gemeten concentratie kleurstof is inclusief eventueel aanwezige nevenverontreinigingen/hulpstoffen.

Organochloorverbindingen en naftaleen

De analyses van organochloorverbindingen zijn uitgevoerd met behulp van head-space gaschromatografie. Hiertoe werden uit de bestraalde suspensies monsters genomen met een volume van 1 ml, die vervolgens werden overgebracht in 20 ml monsterflesjes. De monsterflesjes werden vervolgens met behulp van een krimptang gasdicht afgesloten met een daartoe geschikte aluminium dop, die is voorzien van een met teflon gecoat septum. De concentratie organochloorverbindingen in de gasfase van deze flesjes is vervolgens met behulp van gaschromatografie bepaald in een daartoe ingerichte geautomatiseerde head-space analysesysteem bij TNO-Voeding in Zeist. Hierbij werd gebruikt gemaakt van een gepakte kolom (lengte 3 meter, diameter 2 mm) voorzien van Chromosorb WAW 80 - 100 mesh voorzien van 20% Carbowax 20M als stationaire fase.

De analyses van de onderzochte PAK's werden uitgevoerd door op vergelijkbare wijze monsters te nemen en deze te analyseren met behulp van vloeistofchromatografie. Hierbij werd gebruik gemaakt van een Vydac 201TB5 kolom (lengte 10 cm, diameter 3 mm), met als eluens acetonitril/water (50/50) en een fluorimeterdetector.

¹⁾ De extinctie kan worden berekend door:
 $\text{Extinctie} = 2 - \log \text{Transmissie } (\%).$

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
*Hoofdrapport**Meting UV-lichtintensiteit*

De lichtintensiteit van de gebruikte UV-bronnen is incidenteel fotometrisch bepaald. De lichtintensiteit is op verschillende punten in de bestralingsreactor gemeten. Daarbij is vooral de aandacht uitgegaan naar de radiaal opvallende lichtintensiteit ter plekke van de vloeistof met katalysator. Deze waarden zijn uitgangspunt voor verdere berekeningen op basis van de lichtintensiteit.

In de laboratoriumopstelling is de lichtintensiteit gemeten met een Sunchex fotometer (Atlas) met een vlakke sensor voor het spectrale gebied tussen 295 en 400 nm.

Voor de doorstroomreactoren is gebruik gemaakt van een UVX-fotometer van Radiometer met de bijbehorende, vlakke UVX-36 sensor. Deze is gekalibreerd op 365 nm en geeft de grootste responsie tussen circa 330 en 380 nm (circa 30 - 130% ten opzichte van 365 nm). De responsiecurve is in bijlage III.2 weergegeven.

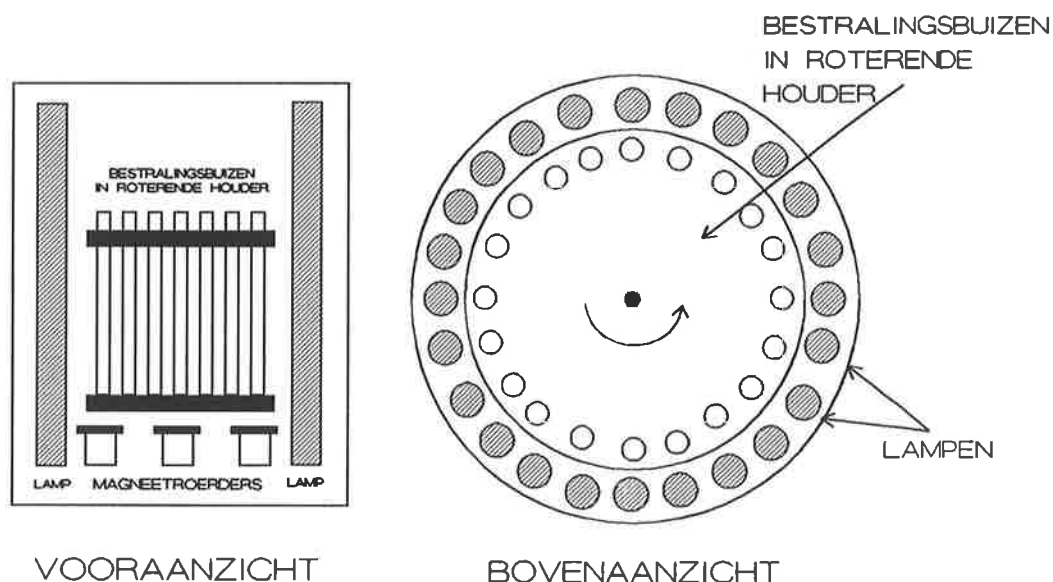
De lichtintensiteit als functie van de positie langs de axiale richting in de bestralingsreactor is in bijlage III.3 gegeven.

4 Experimentele methoden

4.1 Laboratoriumopstelling

De laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd in door TNO gebouwde cilindrische fotoreactoren die waren voorzien van 24 fluorescentie lampen met een emissie rond 360 nm. Door meer of minder lampen aan te schakelen en door gebruik te maken van verschillende lamptypen (Plendor TL 18/08 en Philips TLK 40W/10R) kon hiermee in het spectrale gebied van 295 - 400 nm een lichtintensiteit van 10 - 180 W/m² worden gerealiseerd.

De fotoreactoren zijn voorzien van een roterende houder waarin tot 20 pyrex bestralingsbuizen simultaan kunnen worden bestraald. Deze 70 ml buizen werden gevuld met 30 ml van een met lucht verzadigde (mengsel) van de te onderzoeken verbindingen (10 - 500 µM) in water, waaraan 0,5 g/l TiO₂ (Degussa P25) werd toegevoegd alvorens de buizen te sluiten. Gedurende de bestraling werden de suspensie voortdurend magnetisch geroerd.



Figuur 4.1 Horizontale en verticale doorsnede van de bestralingsreactor voor laboratoriumexperimenten

4.2 Doorstroomreactoren

Er zijn een tweetal doorstroomreactoren op semi-technische schaal in onderzoek genomen, die beiden speciaal zijn gebouwd door Philips Lighting te Eindhoven. Het ontwerp van deze reactoren is gebaseerd op een nadere beschouwing van de reactorkundige aspecten van fotokatalytische oxydatie. Gedetailleerde informatie is te vinden in bijlage 2. Verder is op basis van een korte voorstudie in bijlage 1 achter-

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

grondinformatie over fotokatalytische oxydatie verstrekt, die gebruikt is in het ontwerp.

De twee experimenteel onderzochte doorstroomreactoren zijn:

- a. een annulaire reactor, met in de annulus een TiO_2 -katalysator op glasvezelgaas¹⁾;
- b. een spiraalvormig gewonden buisreactor (hierna spiraalreactor genoemd), waarin het TiO_2 op de binnenwand van de buis is geïmmobiliseerd.

In beide gevallen wordt de reactor van de buitenkant radiaal aangestraald met 10 UV-A lampen. In figuur 4.2 is de opengeklapte UV-unit met de annulaire reactor te zien. Een stukje spiraalbuis met een geïmmobiliseerd laagje TiO_2 (Degussa P-25) is weer gegeven in figuur 4.3. In paragraaf 4.3 is aangegeven hoe deze TiO_2 -laag is aangebracht. De spiraalbuis is om een aluminium cilinder geschoven (reflectorkwaliteit), teneinde de plaatsing in het centrum van de UV-unit te vereenvoudigen. De drie delen waaruit de totale spiraal bestaat, zijn onderling verbonden met een stukje mapreuslang.

De gebruikte opstelling met de doorstroomreactoren is schematisch weergegeven in figuur 4.4. De doorstroomreactor is opgenomen in een circulatiecircuit, zodat de vloeistof gedurende een experiment de reactor meerdere malen passeert. In het circuit is naast de doorstroomreactor, een regelbare slangenpomp (Watson-Marlow), een magnetisch geroerd vat, een magnetische flowmeter, een zelfgebouwd bemonsteringspunt (met teflon gecoat septum) en een pH- en temperatuurmeter (Yokogawa, PH81) opgenomen. Het geheel is met een separaat koudwatercircuit gekoeld, waarbij het koude water langs de binnenwand van de binnenbuis in de annulaire reactor stroomde. Bij gebruik van de spiraalreactor werd het koude water door de mantel van het geroerde vat geleid.

In tabel 4.1 zijn nadere gegevens over de gebruikte opstelling te vinden.

De algemene werkwijze bij de experimenten met de doorstroomreactoren is als volgt geweest:

1. Het watercircuit wordt gedeeltelijk gevuld met demiwater en zonodig via het koelcircuit gekoeld tot de gewenste temperatuur.
2. Een oplossing van de te onderzoeken verontreiniging(en) in demiwater wordt aangemaakt. Bij de kleurstoffen gebeurt dit door een afgemete hoeveelheid kleurstof in 0,5 of 1 liter water op te lossen (via kort roeren of schudden). Vanwege hun beperkte oplosbaarheid en grote vluchtigheid worden voor de organochloorverbindingen speciale maatregelen getroffen. Kort voor elk experiment worden met een doseerpipet de gewenste hoeveelheden²⁾ organochloorverbindingen in een stopfles van 1 liter (voor de spiraalreactor een 0,5 liter fles) gebracht, die praktisch geheel gevuld is met demiwater. De fles is gedurende 2 tot 3 uur in een hoogvermogen ultrasoonbad (Branson; 25 kHz, 400 W) behandeld tot geen druppeltjes meer waarneembaar zijn.
3. De oplossingen met verontreinigingen worden bij het water in de opstelling gegoten. Onmiddellijk hierna wordt vanuit een gascilinder in enkele seconden zuiver zuurstof boven het wateroppervlak gebracht, waarna de inhoud van de buitenlucht wordt afgesloten (dit is niet gedaan bij de kleurstoffen).

¹⁾ Katalysator verkregen via een leverancier, die als gevolg van de gekozen proefopzet en de reactiedimensionering anoniem wenst te blijven.

²⁾ Ter compensering van eventuele verliezen tijdens de bereiding wordt 1,5 tot 2,5 maal zoveel stof in de stopfles gedaan als benodigd voor het bereiken van de gewenste concentratie (meestal 10 mg/l).

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

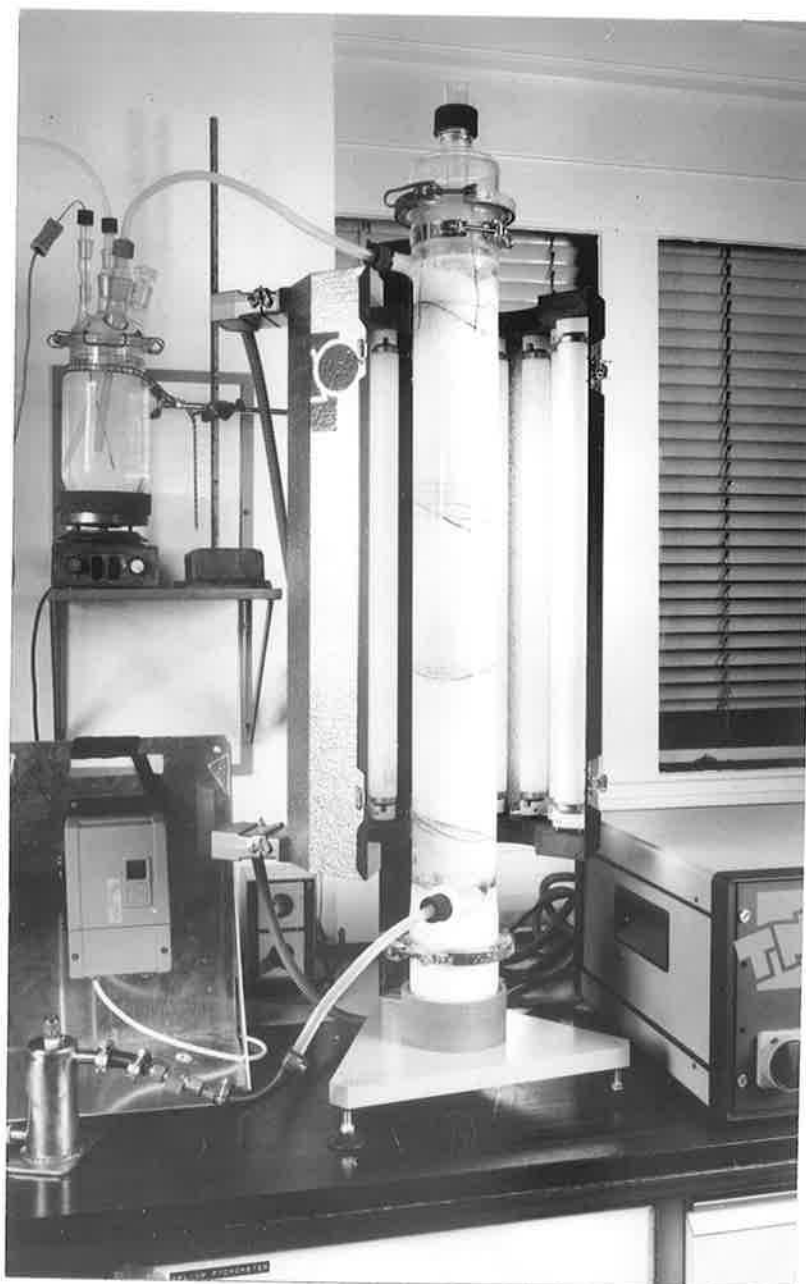
4. De oplossing wordt gedurende een kwartier rondgepompt om de vloeistof te homogeniseren en zo nodig verder te koelen.
5. Het experiment wordt gestart door de lampen aan te schakelen. Op gezette tijden wordt een monster uit het circuit getrokken. Bij de organochloorverbindingen gebeurt dit met een injectiespuit via het septum in het monsterpunt. Na overbrenging van 12 ml in een 20 ml monsterflesje is dit onmiddellijk gesloten (teflon seal) en gekoeld opgeslagen tot analyse. Bij de kleurstoffen gebeurt de monsternamname via een 20 ml pipet uit het mengvat.
6. Het experiment wordt beëindigd wanneer naar verwachting ongeveer 90% van de oorspronkelijke verontreiniging is omgezet.

Tijdens de experimenten met organochloorverbindingen is ervoor gezorgd dat geen intens daglicht of vals kunstlicht de oplossingen kan bereiken.

Na elk experiment wordt de opstelling intensief gespoeld met enkele batches demiwater (tot circa 8 reactorvolumina), verdund natronloog (pH = 9,5) en tenslotte weer enkele batches demiwater¹⁾.

¹⁾ In eerste instantie was in de reinigingsprocedure ook zwavelzuur en een wasstap met natronloog (pH = 11) opgenomen, maar de katalysator op het glasvezelgaas bleek onvoldoende bestand tegen deze hoge pH-waarde.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

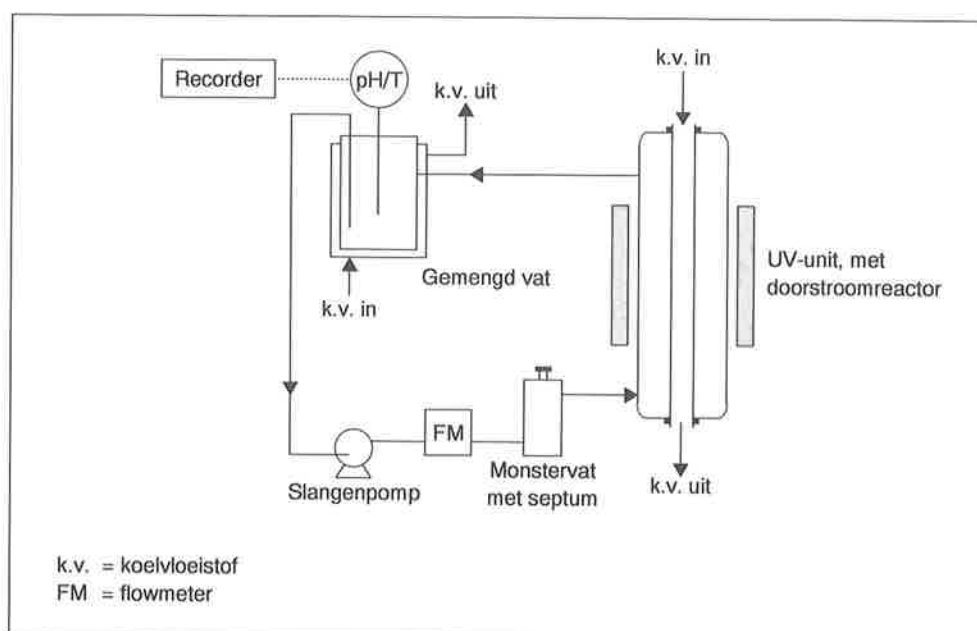


Figuur 4.2 Geopende UV-unit met annulaire reactor

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 4.3 De met TiO_2 -gecoate buis ten behoeve van de spiraalreactor



Figuur 4.4 Schematische weergave van de semi-technische opstelling met annulaire doorstroomreactor

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 4.1 Gegevens over de gebruikte doorstroomopstellingen

| | Annulaire reactor | Spiraalreactor |
|---|---|---|
| Dimensies buis | Diameter buitenbuis: 99,9 mm (inwendig) Diameter binnenbuis: 65,0 mm (uitwendig) Breedte annulus: 17,5 mm Lengte reactor: 77 cm Belichte lengte: 55 - 60 cm | Inwendige diameter: 6,8 mm Uitwendige diameter: 9,9 mm Aantal windingen: 43,5 (totaal van 3 delen) Diameter winding: 97 mm (as tot as) Totale lengte buis: 13,3 m |
| Katalysator | 8 lagen TiO ₂ -glasvezelgaas; totaal oppervlak circa 2300 cm ² (belicht) ¹⁾ | op binnenwand 2 lagen TiO ₂ (Degussa P-25); zie 4.3 voor details; glasoppervlak bekleed met geïmmobiliseerd TiO ₂ : 2000 cm ² (belicht) ²⁾ |
| UV-unit | 10 Philips TLK 40W/10R UV-A-lampen; afzonderlijk schakelbaar; Gemeten netto lichtintensiteit: circa 6,9 mW/cm ² bij 10 lampen circa 4,2 mW/cm ² bij 6 lampen circa 2,1 mW/cm ² bij 3 lampen | |
| Invallend licht (effectief UV-A) | max. 11,3 W, ofwel circa 2,0 · 10 ⁻³ Einstein/min | max. 7,9 W, ofwel circa 1,4 · 10 ⁻³ Einstein/min |
| Vloeistofvolume | Totaal: circa 5,5 liter (kleurstoffen) circa 6,0 liter (organochloorverbindingen) Eff. belicht: circa 2,6 liter | Totaal: circa 1,5 liter Eff. belicht: circa 0,47 liter |
| Totaal gasvolume (vnl. lucht in mengvat) | circa 1,1 liter (kleurstoffen) circa 0,6 liter (organochloorverbindingen) | circa 0,15 liter (kleurstoffen) circa 0,15 liter (organochloorverbindingen) |
| Koeling | Via binnenbuis annulaire reactor; alleen bij organochloorverbindingen | Via mantel van het mengvat; alleen bij organochloorverbindingen |
| Gebruikte materialen | Reactor en mengvat: Pyrex Ophanging TiO ₂ -gaas: koper Slangen: Viton, Teflon en mapreen Afdichtingen: Teflon en neopreenrubber Monsterpunt: roestvrijstaal en teflon | |

1) Berekend als $\pi/2$ keer het oppervlak van de denkbeeldige, belichte cilinder van katalysatormateriaal (in het midden van de annulus).

2) Hierbij is aangenomen dat circa 70% van het binnenoppervlak van de buis effectief bestraald wordt; slecht belicht zijn de horizontale delen en onregelmatigheden in het TiO₂-oppervlak.

4.3 Immobilisatie

Uit de literatuur blijkt dat de TiO₂-katalysator op verschillende wijzen op een dragermateriaal worden aangebracht [6], [11]. Er zijn tijdens het onderzoek meerdere immobilisatie-experimenten uitgevoerd, teneinde de praktische uitvoerbaarheid van de verschillende methoden en de kwaliteit c.q. fotokatalytische activiteit van de gevormde TiO₂-laagjes vast te stellen.

In essentie zijn hierbij de volgende immobilisatietechnieken gebruikt:

- Fysische adsorptie vanuit een TiO₂-suspensie (Degussa P-25), gevolgd door een thermische behandeling;
- Sol-gel technieken, eveneens in combinatie met een thermische behandeling.

In bijlage 4 is een nadere beschrijving gegeven van de uitgevoerde immobilisatie-experimenten.

Op basis van deze experimenten is ervoor gekozen het inwendige van de spiraalbuis-reactor te bekleden met behulp van fysische adsorptie vanuit een suspensie van Degussa P-25. De gevolgde werkwijze is omschreven in bijlage 4, waarbij uiteindelijk 2 laagjes TiO_2 zijn aangebracht. Opgemerkt zij dat door langzaam nadruipen van de vloeistof langs de buiswand geen volledig homogene afzetting van TiO_2 is verkregen, zoals ook in figuur 4.3 te zien is. De omvang van de inhomogeniteiten (onder andere in de vorm van verdikte afzettingen) is echter beperkt, zodat hiervan geen grote invloed op het fotokatalytisch proces te verwachten is.

De spiraalbuis met TiO_2 -laag bleek in radiale richting 80 tot 90% van het opvallende UV-licht te adsorberen. Eventueel doervallend licht wordt door de aanwezige reflector teruggekaatst naar de spiraalbuis, zodat de totale lichtabsorptie minimaal 95% zal zijn geweest.

In de annulaire reactor is gebruik gemaakt van een katalysatormateriaal afkomstig van een anoniem te blijven leverancier. Het is een soepel weefsel van fijn vezelmateriaal waarop een TiO_2 -katalysator is aangebracht.

4.4 **Modificatie titaandioxyde**

Een aantal van de te beschrijven experimenten zijn uitgevoerd met gebruikmaking van gemodificeerde TiO_2 -monsters. Deze monsters zijn verkregen door op TiO_2 van Degussa (P-25) 5 gewichtsprocent platina en/of metaaloxiden aan te brengen. Het platina is hierbij aangebracht door middel van fotodepositie, waarbij een opgelost platinazout (H_2PtCl_6) in een O_2 -vrije oplossing aan het belichte oppervlak van het TiO_2 direct is gereduceerd tot metallisch platina. De oxydische materialen zijn aangebracht door een oplossing van een geschikte metaalzouten met behulp van een rotavapor in te dampen op het TiO_2 -oppervlak, gevolgd door een nastookbehandeling bij 500 °C in een luchtatmosfeer.

Daar tengevolge van de modificatiemethoden duidelijk agglomeratie van het katalysatormateriaal was opgetreden, zijn de materialen voor gebruik in water gedispergeerd met behulp van een krachtige mixer (ultra-turrax). Door deze behandeling werden voor alle monsters weer stabiele suspensies verkregen, die goed vergelijkbaar waren met de normale niet-gemodificeerde TiO_2 -suspensies.

Om redenen van overzichtelijkheid zijn de gemodificeerde monsters omschreven in paragraaf 5.5.

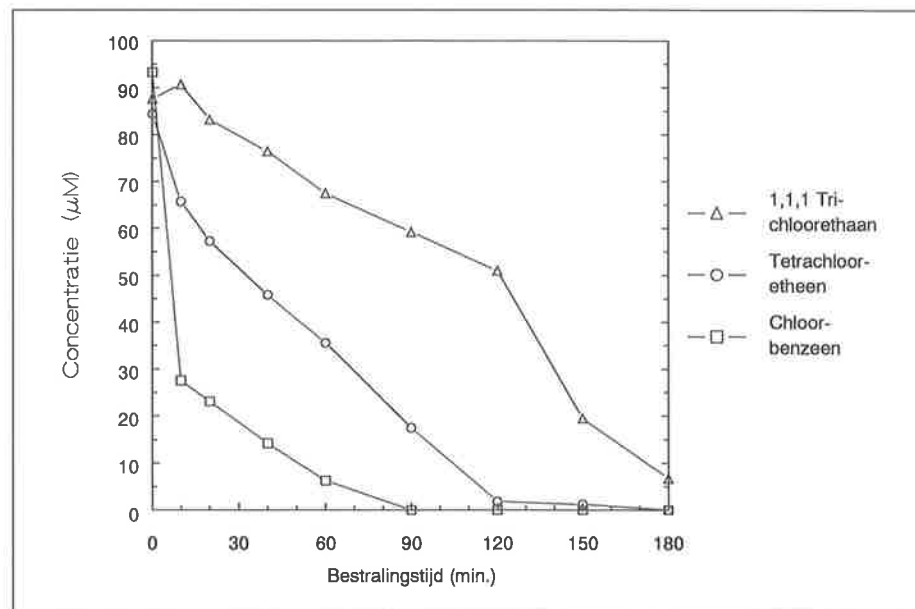
5 Laboratoriumonderzoek

5.1 Inleiding

Met gebruikmaking van de in hoofdstuk 4.1 beschreven apparatuur is de fotokatalytische oxydatie van de geselecteerde modelvloeistoffen (organochloorverbindingen, PAK's en kleurstoffen) op laboratoriumschaal onderzocht. De bij de experimenten gebruikte bestralingsbuizen, voorzien van suspensies van (gemodificeerd) Degussa P-25 TiO_2 , zijn hierbij in feite te beschouwen als mini-'batch'-reactoren. De op laboratoriumschaal verkregen resultaten dienen om een beter begrip van het fotokatalytisch proces en de kinetiek te verkrijgen. Daarnaast kan op basis van deze gegevens een onderbouwde keuze worden gemaakt van de in de semi-technische reactoren uit te voeren experimenten.

5.2 Oxydatie organochloorverbindingen

Ter oriëntatie op de in deze paragraaf te bespreken fotokatalytische oxydatie van organochloorverbindingen, is in figuur 5.1 een typerend resultaat weergegeven, dat wordt verkregen bij bestraling in aanwezigheid van TiO_2 .



Figuur 5.1 Gecombineerde fotokatalytische oxydatie van een 3-componenten-mengsel van organochloorverbindingen

In deze figuur is duidelijk te zien dat de beoogde verwijdering van de drie componenten na verloop van enkele uren bestraling wordt gerealiseerd. Tevens blijkt na uitvoering van het experiment een pH-daling te zijn opgetreden die wijst op vrijwel volledige dechlorering (vorming van HCl).

Alvorens uit deze resultaten verdergaande conclusies te trekken, zal in 5.2.1 onder meer worden ingegaan op de mogelijkheid van niet-fotokatalytische afbraak van de verbindingen. Er zal worden besproken in hoeverre de resultaten worden beïnvloed door de relatief grote vluchtigheid van de verbindingen en door UV-geïnitieerde ontleding.

Vervolgens wordt ingegaan op de resultaten die zijn verkregen bij het bestuderen van de fotokatalytische oxydatie van de afzonderlijke organochloorverbindingen. Deze resultaten worden vergeleken met de gegevens die bij experimenten met mengsels van twee- en drie-componenten zijn verkregen. Daarbij zal worden aangegeven in hoeverre het mogelijk is het verloop van de in figuur 5.1 weergegeven oxydatie in een mengsel, te beschrijven op basis van de gegevens verkregen bij de bestudering van de afzonderlijke oxydatie van de componenten.

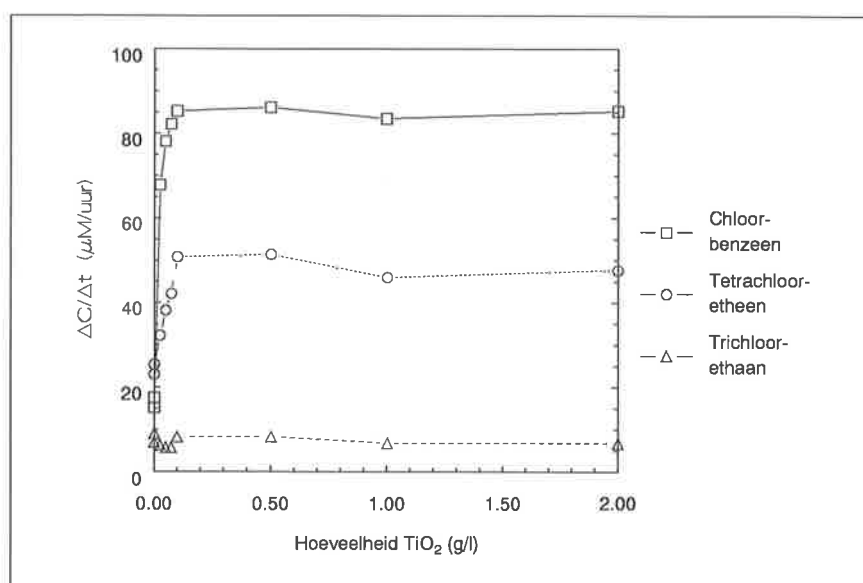
Hierna zal worden ingegaan op de invloed van de pH, lichtintensiteit en temperatuur, alsmede de invloed van algemeen voorkomende ionen in grond- en drinkwater.

Tot slot worden de resultaten gepresenteerd die zijn verkregen met gemodificeerde TiO_2 -monsters, waarbij additionele reductie-/oxydatiekatalysatoren op het oppervlak zijn aangebracht.

5.2.1 Referentie-experimenten

5.2.1.1 Invloed hoeveelheid TiO_2

Bij de start van het onderzoek is nagegaan in hoeverre de gebruikte hoeveelheid TiO_2 -fotokatalysator van invloed is op de oxydatie van een mengsel organochloorverbindingen. Hiertoe is bij hoeveelheden TiO_2 variërend van 0 - 2 g/l de gemiddelde oxydatiesnelheid tijdens het eerste uur bepaald. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in figuur 5.2.



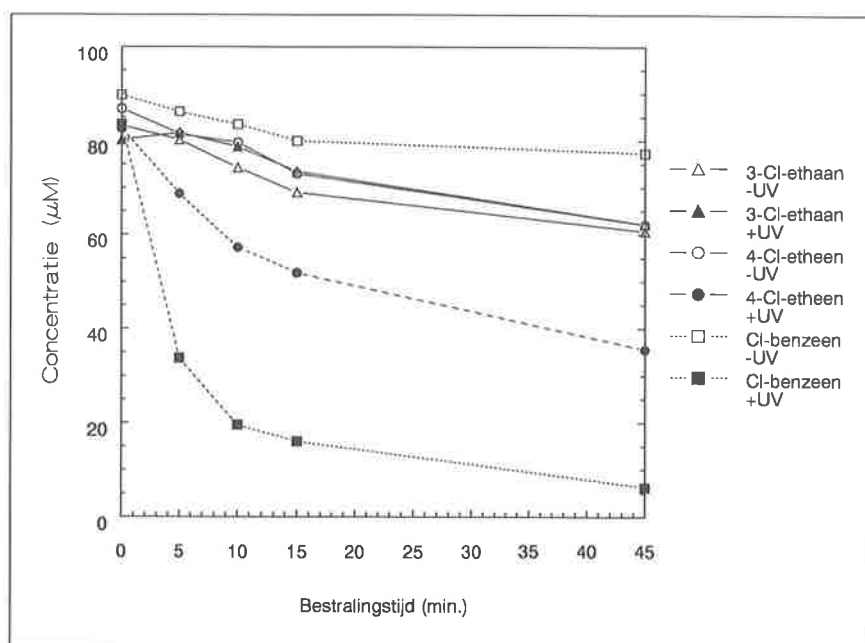
Figuur 5.2 Invloed van hoeveelheid TiO_2 op oxydatiesnelheden bij fotokatalytische oxydatie van organochloorverbindingen

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Uit deze resultaten blijkt dat voor chloorbenzeen en tetrachloorbenzeen na een snelle toename van de oxydatiesnelheden een constant niveau wordt bereikt vanaf 0,1 g/l TiO_2 . Dit resultaat kan worden verklaard door aan te nemen dat bij geringe hoeveelheden TiO_2 nog niet al het ingestraalde licht effectief wordt geabsorbeerd door de suspensie. Indien volledige absorptie wordt verkregen in de beschikbare maximale absorptieweglengthe (= buisdiameter) heeft verdere toevoeging van TiO_2 geen effect meer. In dat geval wordt wel de absorptieweglengthe verder verkort, maar wordt er per tijdseenheid niet meer materiaal geoxydeerd. Uiteindelijk zal bij nog grotere hoeveelheden TiO_2 in het centrale gedeelte van de suspensie geen straling meer kunnen doordringen, waardoor zich hier geen directe fotokatalytische reacties meer kunnen afspelen. Op grond van de in figuur 5.2 weergegeven resultaten is gekozen voor het gebruik van 0,5 g TiO_2 /l in alle navolgende experimenten.

5.2.1.2 Invloed UV-bestraling

De in figuur 5.2 weergegeven concentratie-afname van 1,1,1-trichloorethaan blijkt, in tegenstelling tot bij de andere verbindingen, voor alle 'concentraties' TiO_2 identiek te zijn. Dit is een eerste aanwijzing dat deze afname in de beschouwde tijdperiode niet-fotokatalytisch is, maar het gevolg is van hierna te bespreken andere processen die eveneens een afname van de concentraties veroorzaken. Met het doel te bepalen in welke mate deze processen van invloed zijn op de concentratiedaling, zijn referentie-experimenten uitgevoerd in een drie-componenten mengsel waarbij de bestraling is uitgevoerd mét en zonder toevoeging van TiO_2 . Tevens zijn hierbij vergelijkbare experimenten zonder bestraling uitgevoerd. De resultaten verkregen in aanwezigheid van TiO_2 , met en zonder bestraling, zijn weergegeven in figuur 5.3.



Figuur 5.3 Verloop van concentraties in mengsel van organochloorverbindingen in aanwezigheid van TiO_2 , met of zonder UV-bestraling

Uit deze gegevens valt direct af te leiden dat de concentratieafname van tetrachlooretheen en chloorbenzeen bij bestraling veel groter is dan bij de 'donker'-experimenten. De concentratiedaling van 1,1,1-trichloorethaan is echter in beide situaties even groot, hetgeen aangeeft dat deze verbinding, in het mengsel, binnen de bestudeerde tijdsperiode niet-fotokatalytisch wordt afgebroken.

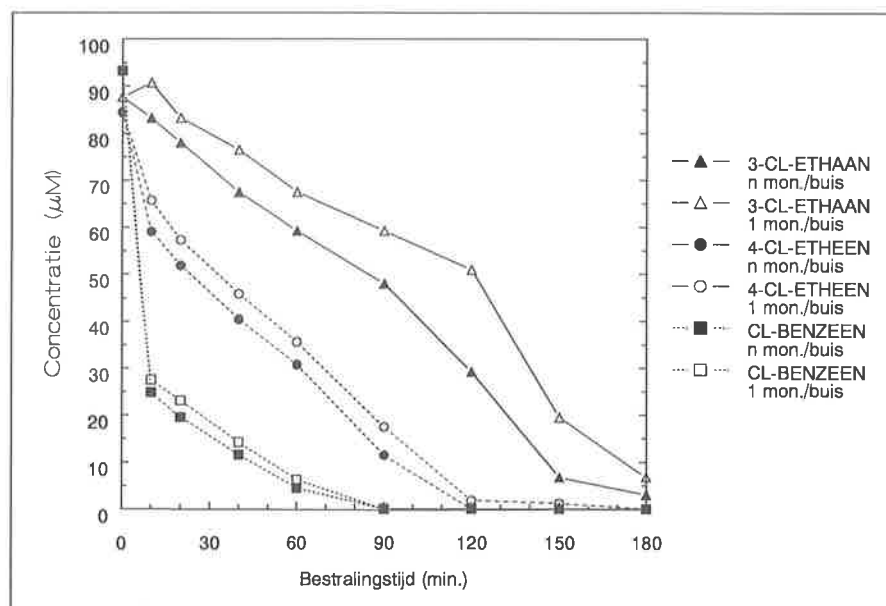
Teneinde meer inzicht te verkrijgen in de oorzaak van de concentratie-afname bij de 'donker'-experimenten, zijn een aantal vergelijkbare experimenten uitgevoerd zonder TiO_2 . Deze resultaten zijn weergegeven in bijlage V.1 tot en met V.3. Uit deze experimenten blijkt dat zonder TiO_2 voor alle drie verbindingen een vergelijkbare afname van de concentraties wordt gevonden als in figuur 5.2 voor de niet-bestraalde monsters in aanwezigheid van TiO_2 is weergegeven. Op grond hiervan kan worden geconcludeerd dat er géén sprake is van fotochemische ontleding door directe UV-degradatie van de verbindingen, maar dat de oorzaak van de concentratie-afname zonder TiO_2 of zonder bestraling moet worden gezocht in fysische verliezen uit de bestralingsbuizen en analysevatjes tijdens de experimenten en/of bemonstering voor analyses.

5.2.1.3 Invloed monstername en vluchtigheid van verbindingen

Een mogelijke oorzaak voor de concentratiedaling zonder TiO_2 of zonder bestraling is gelegen in de gevolgde procedure van monstername. Door het telkens wegnemen van 1 ml vloeistofmonsters uit de gesloten bestralingsbuizen wordt immers de aanvankelijke verhouding tussen vloeistof (30 ml) en gasfase (40 ml) veranderd. Uit berekeningen op basis van de Henri-coëfficiënten van de verbindingen bij 25 °C is gebleken dat, uitgaande van een 100 μM oplossing, in de vloeistoffase een concentratiedaling van 0,32 μM (chloorbenzeen) en respectievelijk circa 0,60 μM (tetrachlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan) per monstername zal optreden. De waargenomen afname zonder bestralen of zonder TiO_2 ligt echter in de eerder beschreven experimenten, een factor 2 - 5 hoger. Voor een deel is dit het gevolg van een iets hogere temperatuur dan 25 °C (hogere Henri-coëfficiënt), maar zal vermoedelijk ten dele ook aan lekkage van de vluchtige verbindingen uit de bestralingsbuizen moeten worden toegeschreven.

Teneinde hierover meer gegevens te verkrijgen, is een experiment met een groot aantal identieke bestralingsbuizen uitgevoerd waarbij analyses van meerdere monsters genomen uit eenzelfde buis zijn vergeleken met analyses van enkelvoudige monsters die op dezelfde tijdstippen uit steeds verschillende buizen zijn genomen. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in figuur 5.4.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



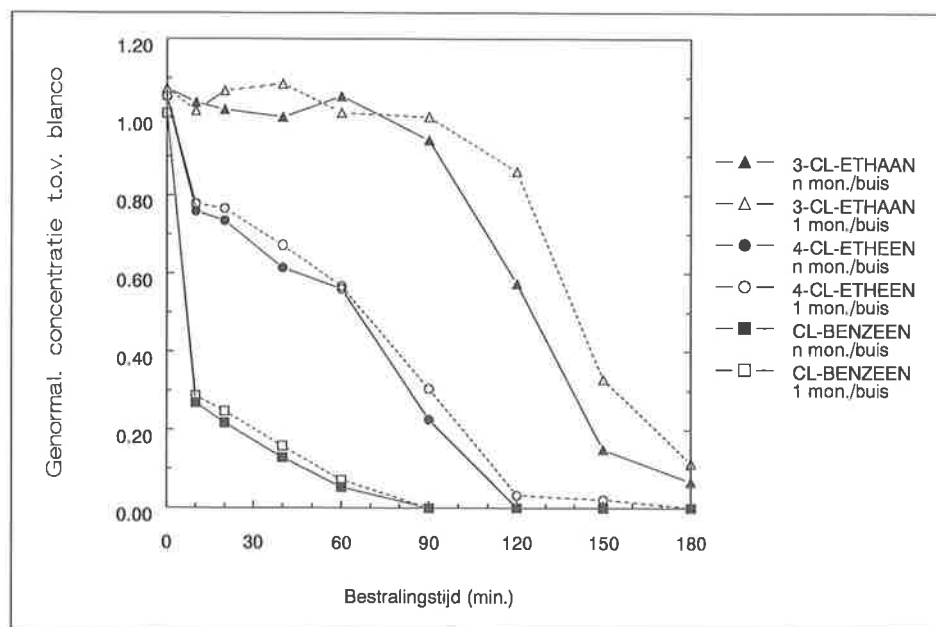
Figuur 5.4 Invloed van enkel- of meervoudige monsternamen op verloop van concentraties bij fotokatalytische oxydatie van een mengsel van organochloorverbindingen

Uit deze gegevens blijkt dat in de enkelvoudig bemonsterde buizen de concentraties van alle drie de componenten steeds hoger zijn dan de waarden die worden bepaald als uit eenzelfde buis meerdere monsters worden genomen. Dezelfde resultaten worden ook gevonden voor vergelijkbare donker-experimenten die in bijlage V.4 zijn weergegeven. Dit toont duidelijk aan dat een deel van de concentratiedaling wordt veroorzaakt door herhaalde monsternamen. Het feit dat ook bij de enkelvoudig bemonsterde buizen een met de meettijd toenemende concentratiedaling wordt geconstateerd, geeft aan dat er ook tussen (of na) de monsternamen nog verliezen van de vluchtige componenten optreden. De relatieve omvang van de verliezen blijkt, bij de vrijwel identieke startconcentraties, globaal overeen te komen met de Henri-coëfficiënten van de verbindingen en is dus voor 1,1,1-trichloorethaan en tetrachlooretheen veel groter dan voor chloorbenzeen. In overeenkomst hiermee blijkt dat de concentratie van invloed is op de absolute waarden van de verliezen. Bij bestraling van de snel afbreekbare verbindingen wordt reeds na het eerste meetpunt een concentratieniveau bereikt waarbij het verschil tussen enkel- en meervoudige monsternamen vrijwel constant blijft. Voor 1,1,1-trichloorethaan, dat aanvankelijk nog vrijwel niet fotokatalytisch wordt afgebroken, wordt waargenomen dat met of zonder UV-bestraling het verschil tussen enkel- en meervoudige monsternamen voortdurend toeneemt naarmate meer monsters worden genomen. Hetzelfde geldt voor tetrachlooretheen en chloorbenzeen bij de in het donker uitgevoerde experimenten, waarbij ook een relatief hoog concentratieniveau wordt gehandhaafd.

5.2.1.4 Conclusies referentie-experimenten

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat een deel van de in figuur 5.1 weergegeven concentratiedalingen wordt veroorzaakt door de monsternamen, maar

dat er daarnaast bij uitvoering van de experimenten en analyses een zekere lekkage optreedt door de aanwezige afdichtingen (slijpstukken, septa). De grootte van het totaal van deze verliezen vormt echter geen belemmering voor het beoogde kinetisch onderzoek. Zoals nog zal blijken, zijn de verliezen ten opzichte van de initiële fotokatalytische oxydatie van afzonderlijke componenten vrijwel verwaarloosbaar (tetrachlooretheen en chloorbenzeen), of is correctie mogelijk door het uitvoeren van 'blanco'-experimenten (1,1,1-trichloorethaan). De verliezen zijn wel van invloed op het verloop van de concentraties bij lange-duur experimenten met mengsels van verbindingen, zoals in figuur 5.1 is weergegeven. Met name voor 1,1,1-trichloorethaan blijkt dat in die situatie de concentratiedaling tijdens de eerste 100 minuten volledig aan niet-fotokatalytische processen moet worden toegeschreven. Om het verloop van de werkelijke fotokatalytische oxydatie over een langere periode zichtbaar te maken, is in figuur 5.5 de concentratiedaling tijdens bestraling weergegeven als percentage van de concentratie die op hetzelfde tijdstip zonder bestraling wordt gemeten.



Figuur 5.5 Genormaliseerd verloop van concentraties bij fotokatalytische oxydatie van een mengsel organochloorverbindingen (gebaseerd op de concentratieverhouding met niet-bestraalde monsters)

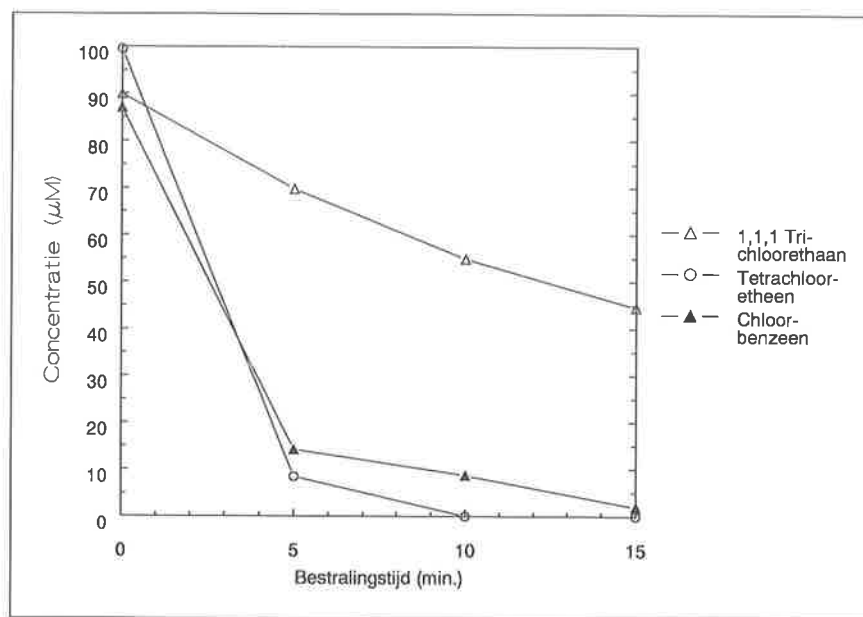
Uit deze figuur komt veel duidelijker dan in figuur 5.1 naar voren dat, zoals reeds bij eerder onderzoek was gebleken [2], [3], de verschillende componenten niet gelijktijdig maar achtereenvolgens worden afgebroken. In de hierna volgende paragrafen zal nader worden ingegaan op factoren die hiervoor bepalend zijn.

5.2.2 Afzonderlijke oxydatie

Beter inzicht in het hiervoor beschreven verloop van de fotokatalytische oxydatie in mengsels, is nagestreefd door de afzonderlijke afbraak van de drie onder-

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

zochte organochloorverbindingen bij startconcentraties in het bereik 10 - 500 μM (circa 1 - 50 mg/l) te bestuderen. Ter vergelijking met de resultaten in figuur 5.1, betreffende de gecombineerde afbraak, zijn in figuur 5.6 de resultaten van de afzonderlijke afbraak bij vergelijkbare concentraties in één figuur weergegeven.

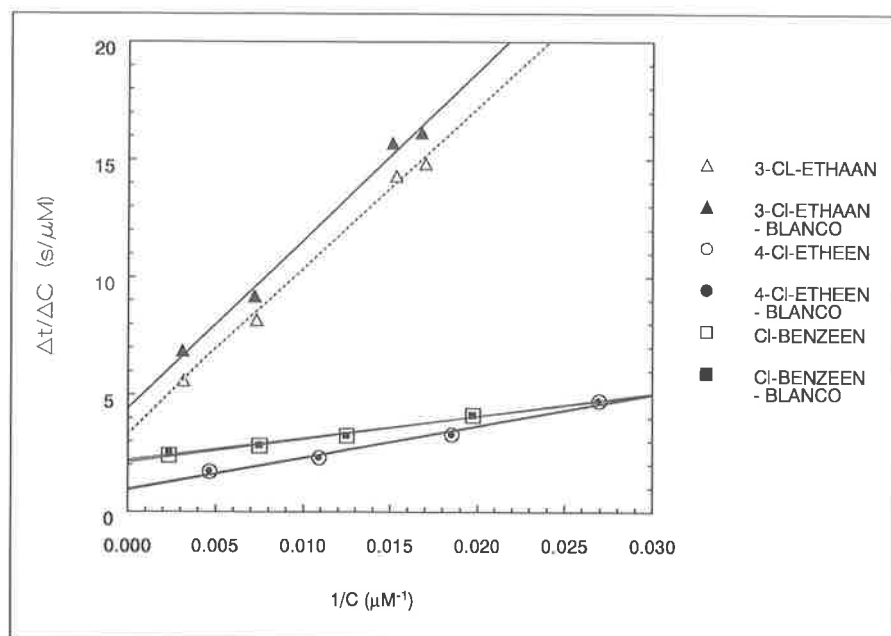


Figuur 5.6 Verloop van concentraties bij fotokatalytische oxydatie van de afzonderlijke organochloorverbindingen

De afzonderlijke afbraaksnelheden blijken veel hoger liggen dan die in een mengsel van organochloorverbindingen wordt gemeten. Chloorbenzeen en tetrachlooretheen blijken na respectievelijk 15 en 10 minuten niet meer te worden gedetecteerd, terwijl ook voor 1,1,1-trichloorethaan na 15 minuten een aanmerkelijke concentratiedaling wordt waargenomen. Een verder opvallend verschil is dat de afzonderlijke oxydatie van tetrachlooretheen nu sneller verloopt dan die van chloorbenzeen. De resultaten van de metingen die zijn uitgevoerd bij andere concentraties zijn in bijlagen V.5a tot en met V.7a weergegeven.

De bijlagen V.5b tot en met V.7b geven dezelfde waarden logaritmisch weer, waaruit blijkt dat de daling van de concentraties een 1^e orde kinetiek ($r_{\text{ox}} \approx k \cdot K \cdot [\text{Ox}]$) volgt. Zoals in paragraaf 2.3 is uiteengezet wordt een dergelijk verband bij Langmuir-type adsorptiekinetiek verwacht voor concentratieniveaus waarvoor geldt: $[\text{Ox}] \ll 1/K$. De waarde van de reactiesnelheids- (k) en adsorptie-evenwichtsconstante (K) kan worden berekend uit het verloop van de reciproke initiële reactiesnelheid als functie van de reciproke initiële concentratie, zoals in figuur 5.7 is weergegeven.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 5.7 Verloop van reciproke initiële reactiesnelheid als functie van de reciproke initiële concentratie bij fotokatalytische oxydatie van de afzonderlijke organochloorverbindingen

Zoals uit deze figuur blijkt, zijn de resultaten in overeenstemming met het Langmuir-type adsorptiegedrag. In deze figuur is tevens aangegeven in hoeverre correcties voor bij blanco-experimenten gemeten concentratiedalingen van invloed zijn op deze resultaten. Hieruit blijkt dat dit uitsluitend voor het relatief langzaam afgebroken maar vluchtige 1,1,1-trichloorethaan een significant verschil maakt.

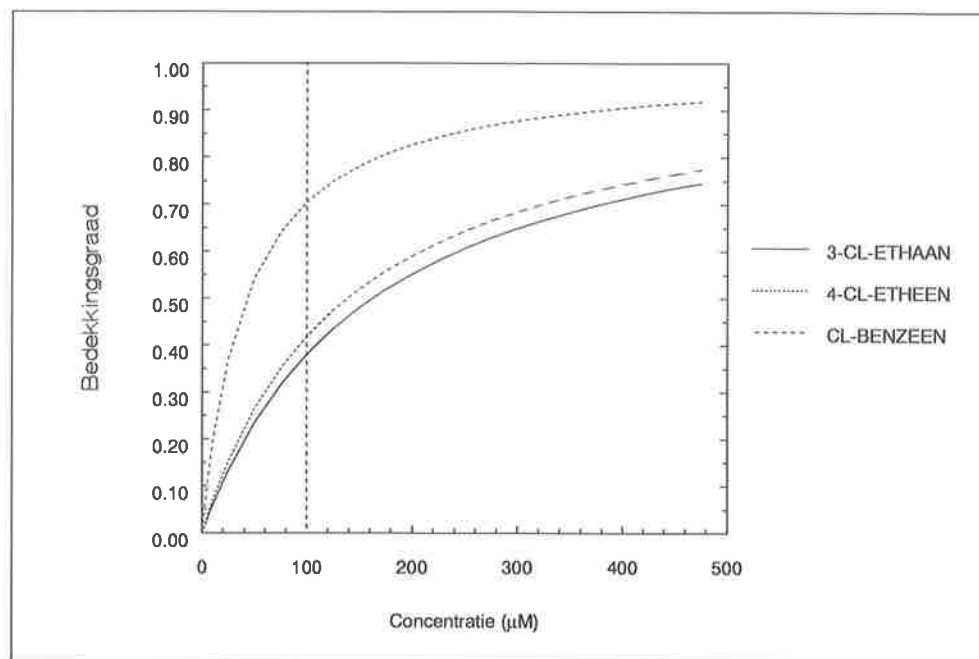
Uit de helling en afsnede van de in figuur 5.7 weergegeven lijnen door de voor de blancoverliezen gecorrigeerde meetpunten, zijn de in tabel 5.1 gegeven waarden voor de kinetische parameters k en K berekend. Deze waarden gelden uiteraard alleen voor het hier onderzochte systeem. Met uitzondering van chloorbenzeen blijkt goed te worden voldaan aan de hierboven genoemde eis $[Ox] \ll 1/K$.

Tabel 5.1 Kinetische parameters bij afzonderlijke oxydatie

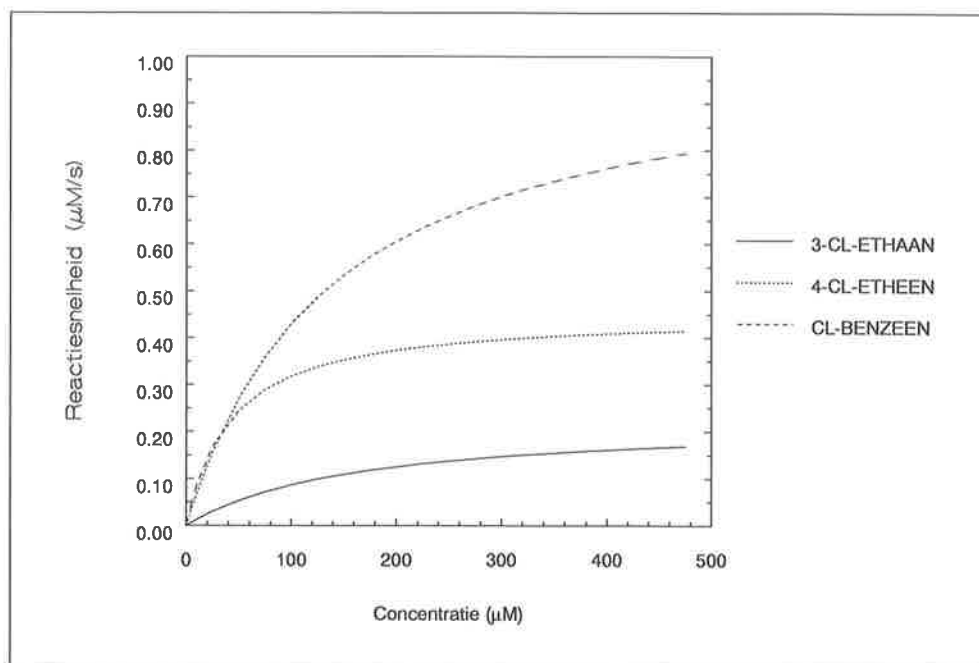
| Verbinding | k ($\mu\text{M/s}$) | K (μM^{-1}) | $k.K$ (s^{-1}) |
|-----------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1,1,1 trichloorethaan | 0,23 | 0,0062 | 0,0014 |
| tetrachlooretheen | 1,03 | 0,0072 | 0,0074 |
| chloorbenzeen | 0,45 | 0,0238 | 0,0108 |

Op grond van de gegevens in tabel 5.1 kan het verloop van de bedekkingsgraad Θ en de hieraan gerelateerde reactiesnelheid ($r = k.\Theta$) als functie van de concentratie worden berekend (zie vergelijking 7 en 8 paragraaf 2.3), hetgeen in de figuren 5.8 en 5.9 is weergegeven.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 5.8 Toename van TiO_2 -bedekkinggraad als functie van de concentratie van één-component oplossingen van organochloorverbindingen



Figuur 5.9 Toename van reactiesnelheden als functie van de concentratie van één-component oplossingen van organochloorverbindingen

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Uit deze beide figuren kan worden afgeleid dat bij de standaard experimentele concentraties van circa 100 μM (= circa 10 mg/l) een bedekkingsgraad van 30 - 70% van de maximale waarde wordt bereikt. Voor concentraties die in de praktijk van belang zijn (< 1 mg/l), wordt echter slechts 5 - 15% van het maximum bereikt. Daar de bedekkingsgraad lineair van invloed is op de reactiesnelheid, mag duidelijk zijn dat hier nog mogelijkheden voor verbetering liggen.

Op grond van bovenstaande gegevens is de verhouding te berekenen waarmee het instralen van fotonen leidt tot oxydatie van verbindingen. Bij een stralingsintensiteit van circa 35 W/m^2 en een gemiddelde golflengte van 360 nm wordt een fotonflux van circa $6,3 \cdot 10^{19}$ fotonen/s. m^2 in de reactor verkregen. Het oppervlak van de bestraalde oplossing in de bestralingsbuis is circa 50 cm^2 , zodat in principe $5,25 \cdot 10^{-7}$ mol fotonen per seconde kunnen worden geabsorbeerd door de TiO_2 -suspensie. Uitgaande van de k-waarden in tabel 5.1 (= reactiesnelheid bij bedekkingsgraad van 100%) worden de in tabel 5.2 gegeven waarden voor de maximale quantum-yield (= verhouding tussen het aantal ingestraalde fotonen en het aantal moleculen dat omgezet wordt) verkregen.

Tabel 5.2 Quantum-yield bij oxydatie van afzonderlijke componenten ($\Theta = 100\%$)

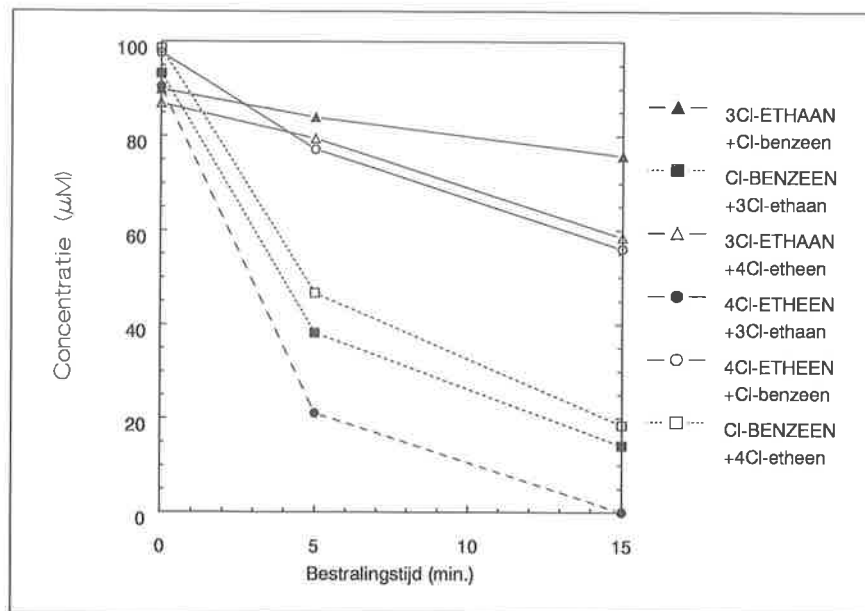
| Verbinding | Reactiesnelheid (max.) | | ϕ_{max} |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|
| | k ($\mu\text{M/s}$) | in 30 ml (mol/s) | |
| 1,1,1-Trichloorethaan | 0,23 | $6,90 \cdot 10^{-9}$ | 0,013 |
| Tetrachlooretheen | 1,03 | $3,09 \cdot 10^{-8}$ | 0,059 |
| Chloorbenzeen | 0,45 | $1,35 \cdot 10^{-8}$ | 0,026 |

De in tabel 5.2 gegeven waarden gelden voor vrij hoge concentraties, waarbij een bedekkingsgraad van 100% wordt benaderd. Bij lagere concentraties daalt de efficiëntie evenredig met de bedekkingsgraad. Verder wordt er bij de gevolgde berekeningswijze van uit gegaan dat de waargenomen concentratiedaling van de organochloorverbindingen wordt veroorzaakt door reactie van één molecuul met één foton. Het is echter niet bekend of er gelijktijdig met of vlak na de omzetting van de verontreiniging nevenreacties optreden. Indien bij de initiële oxydatiestap van de verbinding meer dan één foton is betrokken, zal de quantum-yield feitelijk groter zijn dan in tabel 5.2 is aangegeven.

5.2.3 Oxydatie in twee-componenten mengsels

Met het doel inzicht te verkrijgen in hoeverre de fotokatalytische oxydatie van verbindingen wordt beïnvloed door de gelijktijdige aanwezigheid van andere componenten, zijn experimenten uitgevoerd waarbij de afbraak van verschillende twee-componenten-mengsels van 1,1,1-trichloorethaan, tetrachloorethaan en chloorbenzeen is onderzocht. In figuur 5.10 zijn de resultaten van deze experimenten in één figuur weergegeven.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 5.10 Fotokatalytische oxydatie van organochloorverbindingen in aanwezigheid van één andere component

Uit deze resultaten en na vergelijking met die van de afzonderlijke componenten (zie bijlagen V.8 tot en met V.10), kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- De oxydatie van 1,1,1-trichloorethaan verloopt in aanwezigheid van chloorbenzeen langzamer dan in aanwezigheid van tetrachlooretheen.
- De oxydatie van tetrachlooretheen wordt sterk geremd door de aanwezigheid van chloorbenzeen en wordt nauwelijks beïnvloed door de aanwezigheid van 1,1,1-trichloorethaan.
- De oxydatie van chloorbenzeen wordt nauwelijks beïnvloed door de aanwezigheid van tetrachlooretheen of 1,1,1-trichloorethaan.

De theoretische onderlinge beïnvloeding van de reactiesnelheden kan worden berekend met behulp van de Langmuir-Hinshelwood vergelijking voor een twee-componenten situatie: $r_a = k_a \cdot K_a \cdot C_a / (1 + K_a \cdot C_a + K_b \cdot C_b)$ (zie ook paragraaf 2.3).

Met behulp van de parameters uit tabel 5.1 zijn de in tabel 5.3 gegeven waarden voor de berekende reactiesnelheden verkregen. In deze tabel zijn ter vergelijking tevens de werkelijk gemeten waarden weergegeven.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 5.3 Berekende en gemeten reactiesnelheden bij één- en twee-componenten in oplossingen van 100 µM

| Component | Initiële reactiesnelheid (µM/s) | | | | | | |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------|---------|-----------------------|---------|-------------------|---------|
| | Afzonderlijk | Met 1,1,1-trichloorethaan | | Met tetrachlooretheen | | Met chloorbenzeen | |
| | | Berekend | Gemeten | Berekend | Gemeten | Berekend | Gemeten |
| Trichloorethaan | 0,088 | ---- | ---- | 0,061 | 0,025 | 0,036 | 0,02 |
| Tetrachlooretheen | 0,43 | 0,32 | 0,23 | ---- | ---- | 0,181 | 0,07 |
| Chloorbenzeen | 0,32 | 0,27 | 0,18 | 0,26 | 0,17 | ---- | ---- |

Deze gegevens blijken de wederzijdse beïnvloeding te bevestigen, die feitelijk is gelegen in adsorptie-competitie aan het TiO_2 -oppervlak. In kwantitatieve zin zijn met name de gemeten reactiesnelheden van 1,1,1-trichloorethaan en tetrachlooretheen in aanwezigheid van chloorbenzeen veel lager dan de berekende waarden. Dit kan samenhangen met het feit dat de volledige oxydatie van chloorbenzeen via minimaal twee tussenprodukten verloopt [4]. Enerzijds kunnen deze produkten een hoge adsorptie-affiniteit (hoge K-waarde) bezitten, terwijl anderzijds ook de concentratie relatief hoog kan zijn doordat uitgaande van de C_6 -ring meerdere C_2 - C_3 -verbindingen gevormd kunnen worden. In dat geval zal er, tengevolge van deze intermediaire produkten, bij de berekening van de reactiesnelheden rekening moeten worden gehouden met een additionele $K_i \cdot \text{C}_i$ -term in de noemer van Langmuir-Hinshelwood-vergelijking.

Een belangrijke conclusie die uit deze waarnemingen kan worden getrokken is dat de selectiviteit en daaraan verbonden effectiviteit waarmee een verbinding in een mengsel wordt afgebroken sterk afhankelijk is van de aard en concentratie van de overige aanwezige componenten. Vanzelfsprekend zal deze onderlinge beïnvloeding van oxydatiesnelheden in toenemende mate optreden naarmate er meer componenten tegelijkertijd in de oplossing aanwezig zijn.

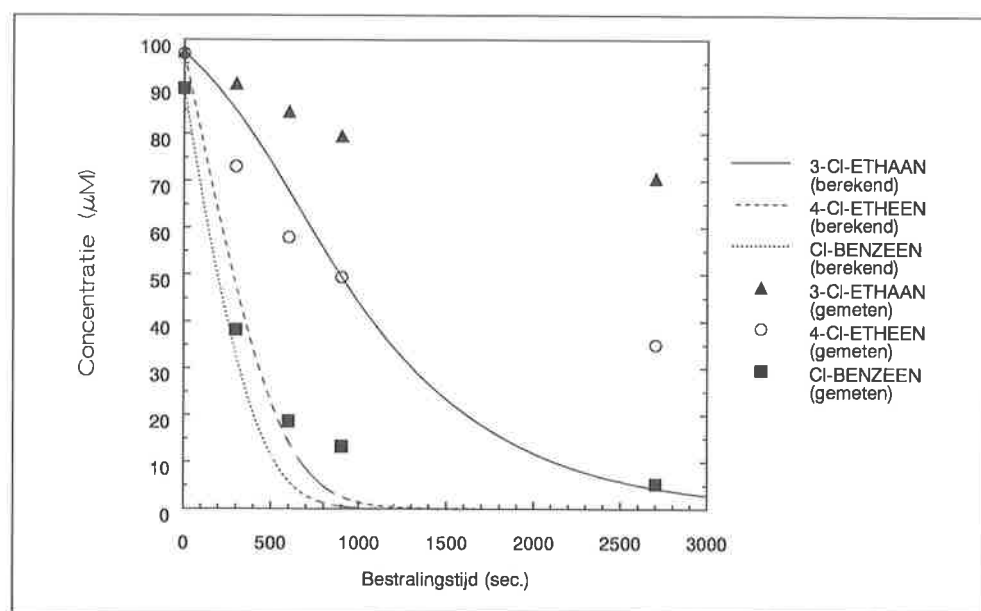
5.2.4 Oxydatie in 3-componenten mengsels

In voorafgaande paragrafen is reeds enkele malen ingegaan op de resultaten die zijn verkregen bij fotokatalytische oxydatie van mengsels van de drie bestudeerde organochloorverbindingen (zie figuren 5.1 tot en met 5.5). Tevens is in paragraaf 5.2.3 reeds aangegeven dat de waargenomen oxydatiepatronen in twee-componenten mengsels kwalitatief kunnen worden verklaard op basis van de kinetische parameters van de individuele verbindingen. In deze paragraaf zal worden aangegeven in hoeverre het ook mogelijk is in kwantitatieve zin het oxydatiegedrag in een 3-componenten mengsel te beschrijven. Tevens zal worden ingegaan op in hoeverre experimentele omstandigheden (pH, temperatuur en dergelijke) van invloed zijn op het verloop van het fotokatalytisch oxydatieproces.

5.2.4.1 Modellering

Met gebruikmaking van de gevonden kinetische parameters is nagegaan in hoeverre het mogelijk is het verloop van de concentraties zoals weergegeven in de figuren 5.2 tot en met 5.5 te modelleren. Hiertoe is een numerieke simulatie op basis van de Langmuir-Hinshelwood vergelijking uitgevoerd.

In eerste instantie is hierbij nagegaan welke resultaten worden verkregen als géén rekening wordt gehouden met de vorming van tussen- en eindprodukten. De resultaten van een dergelijke benadering zijn weergegeven in figuur 5.11.

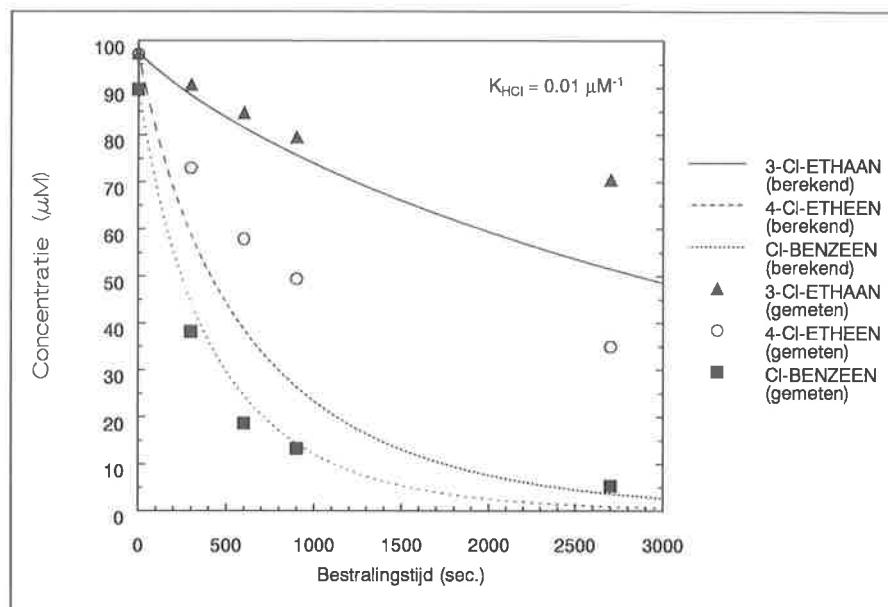


Figuur 5.11 Gemeten en gesimuleerd verloop van concentraties bij fotokatalytische oxydatie van een mengsel van organochloorverbindingen. Simulatie zonder rekening te houden met gevormde tussen- of eindprodukten

Uit deze resultaten blijkt dat de berekende waarden in alle gevallen lager zijn dan de gemeten waarden. Hierbij zijn de verschillen voor 1,1,1-trichloorethaan en tetrachlooretheen duidelijk groter dan voor chloorbenzeen. Tevens moet nog worden gerealiseerd dat de gemeten afname van de concentratie 1,1,1-trichloorethaan in deze tijdsperiode grotendeels wordt veroorzaakt door niet-fotokatalytische verliezen (zie paragraaf 5.2.1).

Zoals reeds eerder aangegeven, is een mogelijke verklaring voor de waargenomen verschillen gelegen in de vorming van tussen- en eindprodukten die in competitie met de uitgangsverbindingen kunnen adsorberen aan het TiO_2 -oppervlak. Daar als eindproduct van de oxydatieprocessen onder meer H_3O^+ en Cl^- wordt gevormd, is vervolgens een simulatie uitgevoerd waarbij de concentratie gevormd 'HCl' op ieder tijdstip is berekend. Vervolgens is nagegaan bij welke K_{HCl} -waarde een zo goed mogelijke fit met de gemeten waarden kon worden verkregen. Het resultaat van deze simulatie is weergegeven in figuur 5.12.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

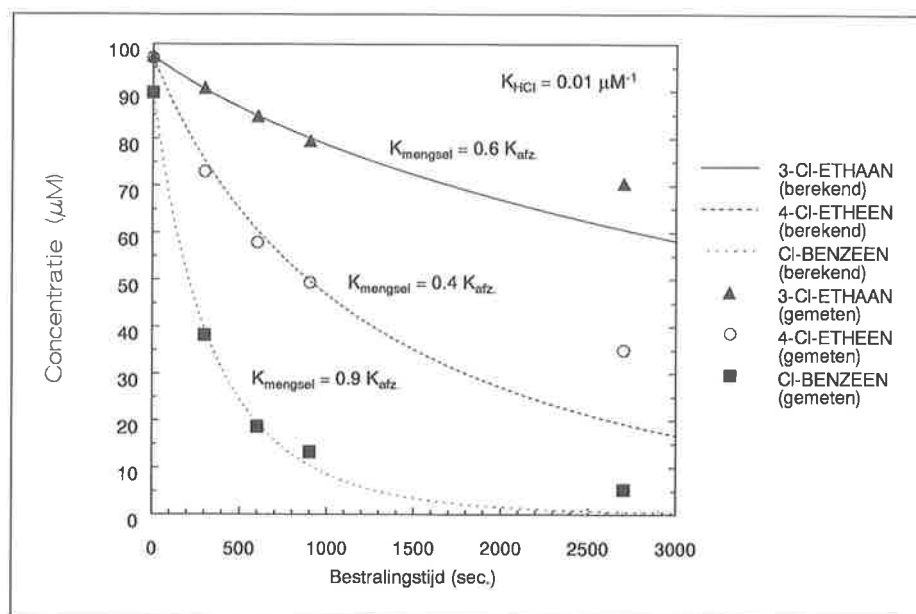


Figuur 5.12 Gemeten en gesimuleerd verloop van concentraties bij fotokatalytische oxydatie van een mengsel van organochloorverbindingen. Simulatie met inbegrip van HCl-vorming

Het beste resultaat wordt verkregen bij een, op zich aanvaardbare, K_{HCl} -waarde van $0,01 \mu M^{-1}$, maar er is nog geenszins sprake van een goede simulatie van alle meetwaarden. Opnieuw blijkt dat de oxydatie van 1,1,1-trichloorethaan en tetrachlooretheen in de praktijk sterker geremd is dan door het eenvoudige model wordt voorspeld. De oorzaak van deze verschillen moet vrijwel zeker worden gezocht in de eerder vermelde (sterk adsorberende) tussenprodukten die ontstaan bij oxydatie van chloorbenzeen.

Hoewel onvoldoende kwantitatieve informatie omtrent deze tussenproductvorming beschikbaar is om een volledige simulatie mogelijk te maken, is het wel mogelijk een kwalitatieve indruk te krijgen van de grootte-orde van de hierdoor veroorzaakte effecten. In feite uit de adsorptiecompetitie van (tussen)produkten zich in een schijnbaar lagere gemiddelde K -waarde van de beschouwde component, doordat extra $K \cdot C$ -termen in de noemer van de Langmuir-Hinshelwood-vergelijking worden opgenomen. In ruwe benadering kunnen dergelijke effecten daarom worden gesimuleerd door de K -waarde van de beschouwde component te verkleinen. In figuur 5.13 is het resultaat weergegeven van een dergelijke benadering, waarbij opnieuw is getracht tot een zo goed mogelijk fit met de meetresultaten te komen.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 5.13 Simulatie van fotokatalytische oxydatie van een mengsel van organochloorverbindingen met inbegrip van vorming van tussen- en eindprodukten

Uit deze gegevens blijkt dat het op deze wijze mogelijk is gedurende de eerste 15 minuten het waargenomen concentratieverloop te simuleren. Hierbij blijkt dat de K -waarde van chloorbenzeen op 90% van de individuele waarde kan worden gehouden, maar dat voor de overige twee componenten een reductie van 40 - 60% moet worden toegepast. Zoals eerder aangegeven wijst dit op het ontstaan van relatief sterk adsorberende tussenprodukten bij de oxydatie van chloorbenzeen. Blijkbaar is de K -waarde van chloorbenzeen ($0,0238 \mu\text{M}^{-1}$) zodanig hoog dat de oxydatie weinig geremd wordt door deze tussenprodukten. Gezien de veel lagere K -waarde van de andere componenten ($0,0062$ en $0,0072 \mu\text{M}^{-1}$) wordt de oxydatie hiervan wél sterk geremd.

Uit de hier beschreven resultaten blijkt dat het voor het uitvoeren van een meer nauwkeurige kwantitatieve simulatie van de fotokatalytische oxydatie in mengsels nodig is, om meer kennis te hebben van het oxydatiemechanisme en het verloop van de concentraties van daarbij gevormde tussenprodukten. Dergelijke tamelijk fundamentele simulaties zijn tevens van praktisch belang. Op grond hiervan kan het mogelijk worden meer algemeen de fotokatalytische oxydatie in praktijksituaties te voorspellen op grond van uit laboratoriumexperimenten verkregen informatie betreffende de oxydatie van de individuele componenten.

5.2.4.2 Invloed lichtintensiteit

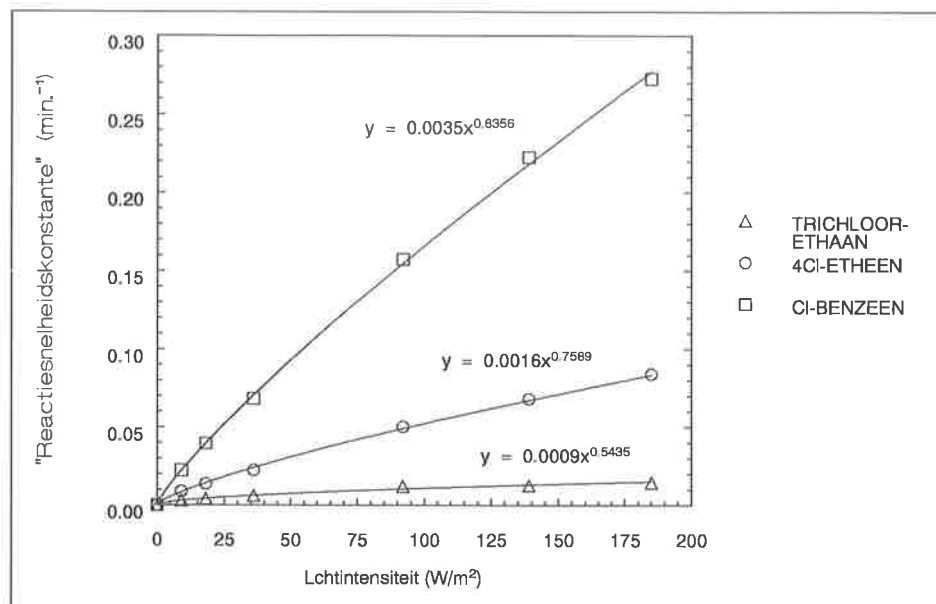
De hiervoor besproken experimenten zijn uitgevoerd onder een standaardbestralingsintensiteit van circa 35 W/m^2 (295 - 400 nm).

In bijlagen V.11a tot en met V.13a is voor ieder van de drie componenten in het standaardmengsel het resultaat van een zestal metingen bij verschillende bestralingsintensiteiten weergegeven. Uit de initiële hellingen in de eveneens gegeven logaritmische

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

weergaven V.11b tot en met V.13b, blijkt dat de schijnbare initiële oxydatiesnelheidsconstanten ($k \cdot K$; $\log C_t = \log C_0 - k \cdot K \cdot t$) voor alle componenten toenemen bij hogere bestralingsintensiteiten.

In figuur 5.14 is het verloop van deze 'snelheidsconstanten' (berekend op basis van de eerste 2 - 3 meetpunten) als functie van de lichtintensiteit weergegeven.



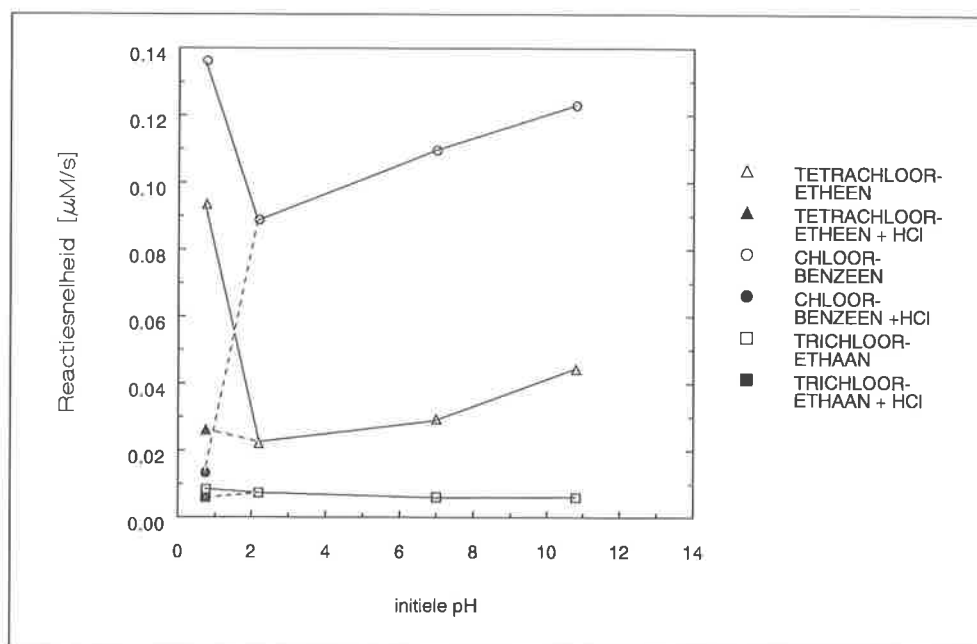
Figuur 5.14 Invloed van lichtintensiteit op bij fotokatalytische oxydatie gemeten schijnbare initiële reactiesnelheidsconstanten

Uit deze gegevens blijkt dat een 'gebroken' afhankelijkheid van de lichtintensiteit wordt waargenomen met een exponent variërend van 0,54 voor 1,1,1-trichloorethaan tot 0,84 voor chloorbenzeen. Bij de gebruikte lichtintensiteiten, zou op grond van eerder onderzoek [5] worden verwacht dat de reactiesnelheid wordt beïnvloed via recombinatie van de in het TiO_2 gevormde elektronen en gaten. In dat geval zou worden verwacht dat de reactiesnelheden (k) toenemen met de wortel van de lichtintensiteit (= exponent 0,5). De waargenomen exponenten geven echter aan dat recombinatie onder deze omstandigheden niet volledig bepalend is. Mogelijk is de in de literatuur [6] genoemde invloed van de lichtintensiteit op de adsorptie-evenwichtsconstanten (K) verantwoordelijk voor de waargenomen hogere waarde van de exponenten ($k^{0,5} \cdot K^x = (k \cdot K)^y$). De onderlinge verschillen in de exponenten geven aan dat er een geringe toename van de selectiviteit optreedt bij hogere lichtintensiteiten enigszins groter.

In de bijlagen V.11 tot en met V.13 is tevens zichtbaar dat de onderlinge verschillen in oxydatiesnelheden op langere termijn weer verdwijnen. In de logarithmische weergave dalen de concentraties volgens min of meer evenwijdig lopende lijnen, nadat circa 70% van de oorspronkelijke verbindingen is omgezet. Dit geeft aan dat er in die situatie sprake is van een lichtintensiteitsonafhankelijke reactiesnelheid. Blijkbaar zijn dan andere processen of factoren bepalend voor de optredende reactiesnelheid. Een mogelijke verklaring is wederom de vorming van tussen- en eindprodukten, die concurreren in de reacties aan het oppervlak van de katalysator.

5.2.4.3 Invloed pH

De invloed van de pH op de waargenomen oxydatiesnelheden is onderzocht door uitgaande van neutrale standaardmengsels de pH te variëren door toevoeging van NaOH en respectievelijk H_2SO_4 of HCl. De hierbij verkregen resultaten zijn weergegeven in figuur 5.15.



Figuur 5.15 Invloed van pH op initiële oxydatiesnelheden bij fotokatalytische oxydatie van een mengsel van organochloorverbindingen

Uit deze resultaten blijkt dat de reactiesnelheden van chloorbenzeen en tetrachlooretheen met circa 50% toenemen in het pH-gebied 2 - 11. Opmerkelijk is dat bij een $\text{pH} < 1,0$ bij gebruik van H_2SO_4 een veel grotere toename van de oxydatiesnelheden wordt waargenomen. Dit hangt mogelijk samen met het feit dat bij deze pH de op het TiO_2 -oppervlak aanwezige Ti-OH groepen zijn geprotoneerd tot Ti-OH_2^+ , waardoor de adsorptiemogelijkheden voor de 'nucleofiele' verbindingen zoals aromaten en alkenen, toenemen. Eenzelfde toename wordt niet waargenomen indien de lage pH wordt bewerkstelligd met behulp van HCl. In dat geval kunnen de Cl^- -ionen waarschijnlijk sterk aan het oppervlak adsorberen in competitie met de organochloorverbindingen, waardoor de reactiesnelheid afneemt.

Voor de praktische toepassing van fotokatalytische oxydatie is van belang dat in een vrij breed pH-gebied geen grote veranderingen van oxydatiesnelheden optreden. De sterke veranderingen in adsorptie-eigenschappen bij zeer lage pH kunnen mogelijk van toepassing zijn indien regeneratie van verontreinigd katalysatormateriaal noodzakelijk is.

5.2.4.4 Invloed temperatuur

Bij de uitvoering van de voorgaande experimenten is in de bestralingsreactor steeds een temperatuur gehandhaafd van circa 33 °C. In de reactor wordt bij bestraling warmte geproduceerd door de lampen, die grotendeels wordt afgevoerd door middel van een geforceerde luchtkoeling. De aangezogen lucht wordt hierbij langs eens watergekoelde warmtewisselaar geleid, waardoor een zekere beïnvloeding van de reactortemperatuur mogelijk is, die uiteindelijk ook de temperatuur in de bestralingsbuizen bepaald. Met behulp van deze voorziening is de invloed van de temperatuur op de snelheid van fotokatalytische oxydatie enigermate onderzocht door de temperatuur in de bestralingsbuizen op een lager (circa 25 °C) en respectievelijk hoger (43 °C) niveau ten opzichte van de normale situatie te brengen. Op grond van de uitgevoerde experimenten is gebleken dat er in het onderzochte temperatuurgebied van 25 - 43 °C géén belangrijke veranderingen in oxydatiesnelheden optreden. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de snelheidsbepalende factoren voor de initiële oxydatie niet sterk temperatuurafhankelijk zijn. Zoals in paragraaf 5.2.4.2 is beschreven, is gebleken dat de lichtintensiteit mede bepalend is voor de waarde van de schijnbare reactiesnelheidsconstante. Dit is in overeenstemming met de afwezigheid van een temperatuursinvloed, daar voor de benutting van licht geen temperatuurseffect wordt verwacht. Een alternatieve, maar veel minder aannemelijke, verklaring voor het ontbreken van een temperatuursafhankelijkheid zou zijn dat een toename van de reactiesnelheidsconstante precies wordt gecompenseerd door een daling van de adsorptie-evenwichtsconstante, waardoor geen verandering van de schijnbare reactiesnelheidsconstante (k.K) wordt waargenomen.

Voor praktische toepassing van fotokatalytische oxydatie is van belang dat zowel effectiviteit als selectiviteit weinig zullen veranderen bij variaties in de temperatuur van de te behandelen afvalstroom.

5.2.4.5 Invloed matrix-componenten

Bij behandeling van verontreinigd bron- of leidingwater zullen naast de te verwijderen verbindingen ook een aantal andere, natuurlijke componenten aanwezig zijn. Om een indruk te verkrijgen omtrent het effect hiervan, zijn een aantal experimenten uitgevoerd in aanwezigheid van concentraties ionen zoals die frequent voorkomen in Nederlands bron- en leidingwater. In tabel 3.1 is een overzicht gegeven van de samenstelling van de vier watermonsters waarin de fotokatalytische oxydatie van het standaardmengsel organochloorverbindingen is onderzocht.

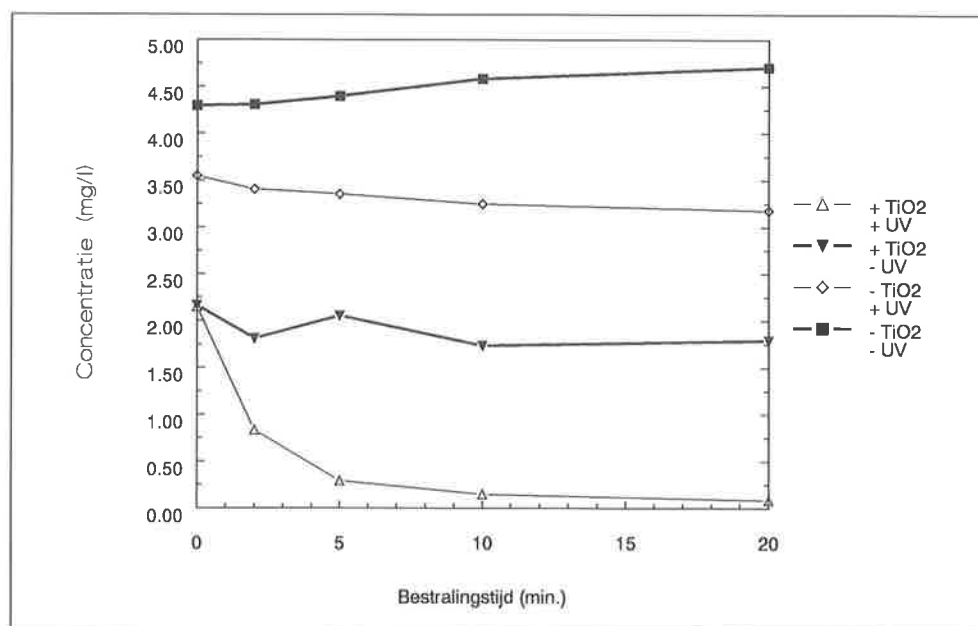
Zoals uit deze tabel blijkt was de opzet van de experimenten om tevens na te gaan wat de individuele invloed op de oxydatiesnelheden zou zijn van enkele 'verdachte' componenten. Uit ander onderzoek [8] is bekend dat met name Cl^- en HCO_3^- bij hogere concentratieniveaus remmend kunnen werken op de afbraak van organochloorverbindingen. Bij uitvoering van de experimenten bleek echter dat in alle gevallen identieke oxydatiesnelheden werden gemeten voor de drie in het mengsel aanwezige organochloorverbindingen. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de aan het water toegevoegde ionen bij deze relatief lage concentratieniveaus niet van invloed zijn op de oxydatiesnelheden.

5.3 Fotokatalytische oxydatie polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's)

Als tweede categorie modelstoffen is de fotokatalytische oxydatie van een aantal polyaromatische koolwaterstoffen onderzocht. Hierbij is op beperkte schaal zowel de afzonderlijke als de gecombineerde oxydatie van een aantal verbindingen bestudeerd.

5.3.1 Afzonderlijke fotokatalytische oxydatie naftaleen

Uitgaande van een verzadigde oplossing van naftaleen in water (circa 30 mg/l) werd door verdunnen een oplossing met een startconcentratie van circa 4 mg/l verkregen. Het verloop van de naftaleen-concentratie werd vervolgens in een aantal experimenten gevolgd, waarvan de resultaten in figuur 5.16 zijn weergegeven.



Figuur 5.16 Verloop van naftaleen-concentraties bij experimenten met en zonder TiO₂ en/of bestraling

Uit deze figuur blijkt dat zonder TiO₂, met en zonder bestraling, geen significante verandering van de naftaleen-concentratie wordt waargenomen. Door toevoeging van 15 mg TiO₂ blijkt de naftaleenconcentratie echter direct te dalen tot circa 2 mg/l. Aangenomen mag worden dat dit het gevolg is van adsorptie van naftaleen (circa 30 µg) aan het TiO₂-oppervlak. Dit concentratieniveau blijkt vervolgens zonder bestraling niet te veranderen. Bij bestraling in aanwezigheid van TiO₂ blijkt de concentratie naftaleen echter snel te dalen. Op grond van deze waarnemingen kan dan ook worden geconcludeerd dat de oxydatie van naftaleen fotokatalytisch wordt bewerkstelligd.

5.3.2 Afzonderlijke fotokatalytische oxydatie fenantreen

Bij experimenten met fenantreen bleek dat deze PAK zeer sterk adsorbeert aan het TiO₂-oppervlak. De startconcentratie (circa 150 µg/l) daalt na toevoeging van TiO₂ tot circa 30 µg/l. Bij bestraling blijkt de resterende, lage concentratie vervolgens binnen 5 minuten te dalen tot circa 5 µg/l. In tabel 5.4 zijn tevens de resultaten van vergelijkbare experimenten met en zonder toevoeging van TiO₂ en/of bestraling weergegeven.

Tabel 5.4 Verandering van fenantreen-concentraties met en zonder TiO₂ en/of bestraling

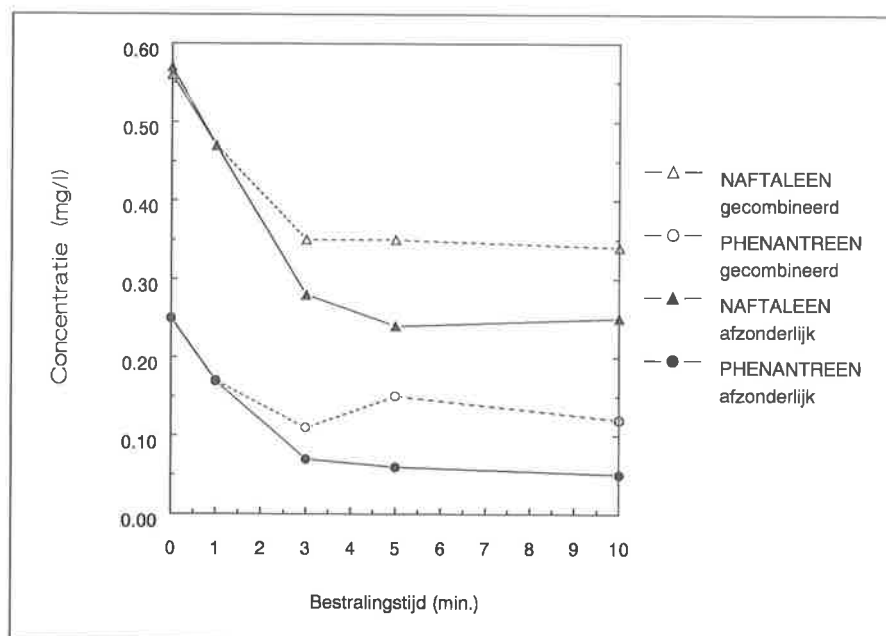
| Exp. | TiO ₂ | UV | Concentraties (µg/l) | |
|------|------------------|----|----------------------|--------|
| | | | 0 min. | 5 min. |
| 1 | + | + | 28 | 4,7 |
| 2 | + | - | 26 | 23 |
| 3 | - | + | 151 | 173 |
| 4 | - | - | 151 | 181 |

Uit deze gegevens blijkt dat uitsluitend in aanwezigheid van TiO₂ en onder bestraling een daling van de concentraties fenantreen wordt waargenomen. Op grond hiervan kan worden geconcludeerd dat ook de oxydatie van fenantreen fotokatalytisch wordt bewerkstelligd.

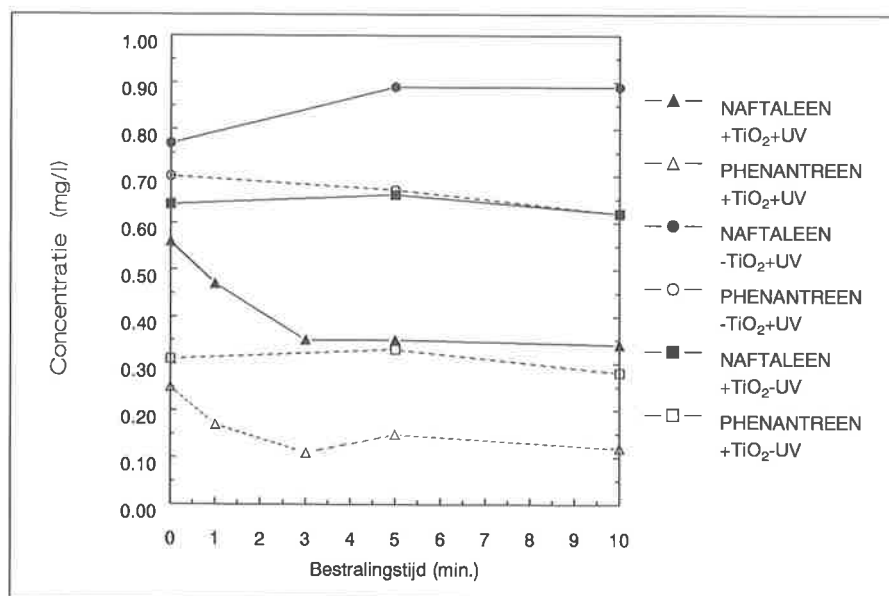
5.3.3 Gecombineerde oxydatie naftaleen en fenantreen

In een poging na te gaan of de bij de organochloorverbindingen waargenomen onderlinge beïnvloeding van oxydatiesnelheden ook bij gecombineerde oxydatie van PAK's een belangrijke rol speelt, is de oxydatie van naftaleen en fenantreen in mengsels onderzocht. Gezien de oplosbaarheidsproblemen van fenantreen zijn hierbij oplossingen van de beide PAK's (100 mg/l) in aceton gemaakt, die vervolgens 100 × zijn verdund met water, zodat van beide PAK's een concentratie van circa 1 mg/l in een mengsel werd verkregen. Daar het aanwezige aceton de fotokatalytische oxydatie van de PAK's zou kunnen verstoren, is ook de fotokatalytische oxydatie van de beide PAK's afzonderlijk onderzocht. De resultaten verkregen bij de afzonderlijke en gecombineerde afbraak van de beide PAK's zijn weergegeven in de figuren 5.17 en 5.18.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 5.17 Afzonderlijke en gecombineerde fotokatalytische oxydatie van naftaleen en fenantreen



Figuur 5.18 Invloed van aanwezigheid van TiO_2 en/of bestraling bij gecombineerde fotokatalytische oxydatie van naftaleen en fenantreen

Uit deze gegevens blijkt dat opnieuw sterke adsorptie aan het TiO_2 -oppervlak wordt waargenomen, daar de concentraties van naftaleen en fenantreen na toevoeging van TiO_2 dalen van circa 0,7 en 0,8 mg/l tot respectievelijk circa 0,60 en 0,30 mg/l. Vervolgens blijkt dat bij bestraling in aanwezigheid van TiO_2 de initiële concentratieda-

ling gelijk is bij afzonderlijke en gecombineerde oxydatie. Op iets langere termijn is de gecombineerde oxydatiesnelheid kleiner, hetgeen waarschijnlijk samenhangt met het feit dat de concentratie tussenprodukten bij gecombineerde afbraak hoger is dan bij de afzonderlijke oxydatie van de componenten. Deze tussenproduktvorming is waarschijnlijk ook de oorzaak van het feit dat in alle gevallen nog maar een geringe concentratiedaling wordt gemeten in de tweede 5 minuten van de meetperiode. Uit de hier niet weergegeven analyseresultaten van een meetpunt na 70 minuten, blijkt echter dat de concentraties op dat tijdstip allen verder zijn gedaald tot waarden $< 0,1$ mg/l.

Uit de vergelijking van resultaten verkregen bij gecombineerde oxydatie, blijkt opnieuw dat uitsluitend onder bestraling en in aanwezigheid van TiO_2 de boogde concentratiedaling wordt verkregen, hetgeen bevestigt dat de oxydatie van PAK's fotokatalytisch wordt gerealiseerd.

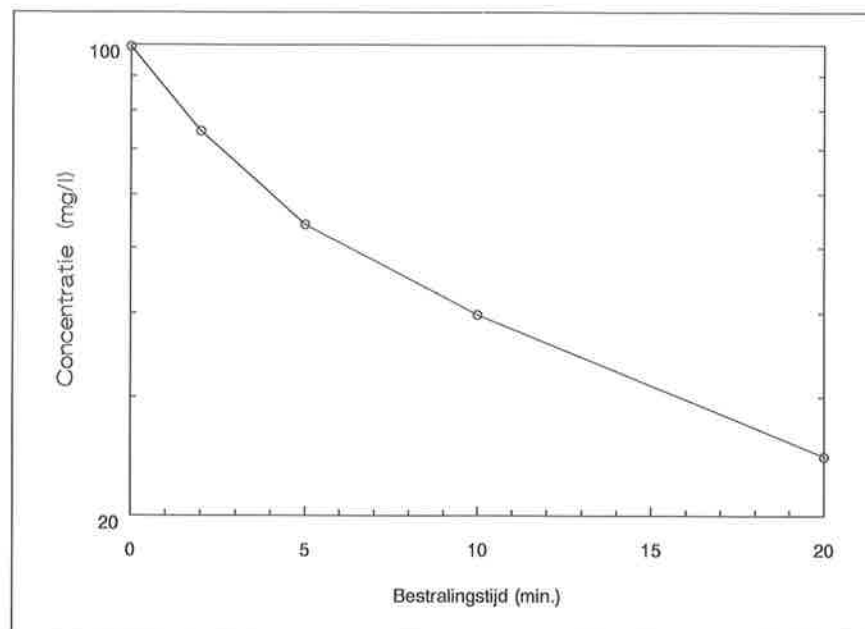
5.4 Fotokatalytische oxydatie kleurstoffen

Als derde categorie modelverbindingen is de fotokatalytische oxydatie van een viertal geselecteerde azo-kleurstoffen onderzocht. Met Cibacron rot B en Remazol-brilliant zijn uitsluitend een aantal kwalitatieve experimenten uitgevoerd, waarbij de veranderingen in concentraties visueel zijn bepaald door vergelijking met een reeks ijkoplossingen. Met twee blauwe kleurstoffen, Procion Blue en Special Brilliant Blue, zijn meer uitgebreide experimenten uitgevoerd, waarbij de veranderingen in concentraties spectrofotometrisch zijn gevolgd.

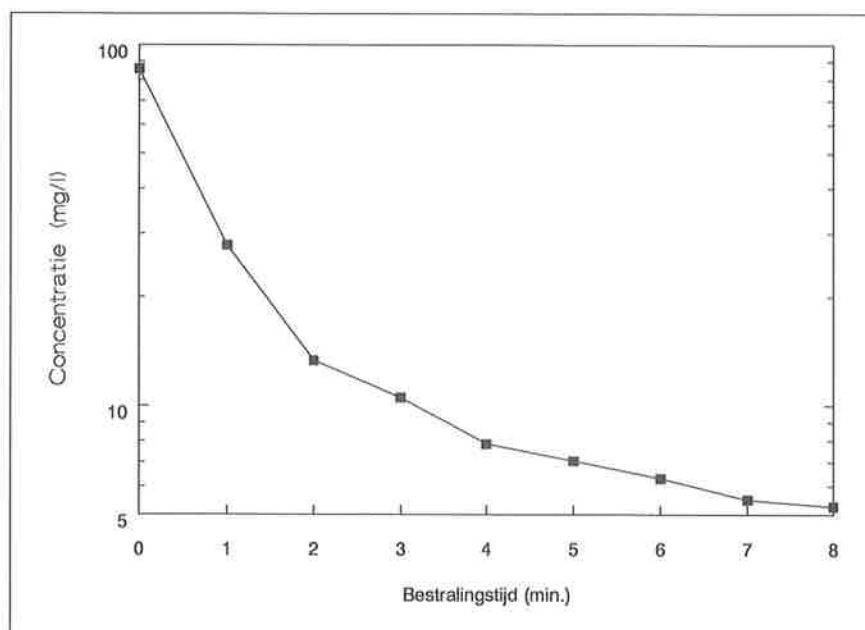
De experimenten met kleurstoffen zijn uitgevoerd bij een relatief hoge lichtintensiteit van circa 185 W/m^2 . Onder deze omstandigheden blijkt dat oplossingen van de kleurstoffen, met een concentratie van 10 mg/l , bij bestraling in aanwezigheid van TiO_2 , binnen 10 minuten volledig worden ontleurd. Uit visuele vergelijking is gebleken dat bij volledige ontleuring een concentratieniveau $< 0,1 \text{ mg/l}$ is bereikt. Bij vergelijkbare experimenten zonder toevoeging van TiO_2 of zonder bestraling bleek dat in eenzelfde tijdsperiode geen verandering in kleursterkte werd geconstateerd.

In de figuren 5.19 en 5.20 is het verloop van de concentratie van de twee blauwe kleurstoffen weergegeven. Deze figuren bevestigen dat de oxydatie van de kleurstoffen fotokatalytisch kan worden gerealiseerd. Wel is, evenals bij de andere modelverbindingen, in de logaritmische weergave zichtbaar, dat de aanvankelijk snelle daling van de concentraties na enige minuten vermindert. Opnieuw is het aannemelijk dat deze remming wordt veroorzaakt door de invloed van gevormde (kleurloze) ontledingsprodukten.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 5.19 Verloop van concentratie bij fotokatalytische oxydatie van 'Procion Blue'



Figuur 5.20 Verloop van concentratie bij fotokatalytische oxydatie van 'Special Brilliant Blue' kleurstof

5.5 Invloed additionele katalysatoren

Uit voorgaand onderzoek is bekend dat de fotokatalytische eigenschappen van halfgeleiders zoals TiO_2 sterk kunnen worden beïnvloed door het aanbrengen van additionele oxydatie- en/of reductiekatalysatoren op het oppervlak [9], [10]. In een poging de effectiviteit (en eventueel selectiviteit) van het gebruikte Degussa P-25 TiO_2 te verbeteren, zijn op basis van deze kennis de volgende gemodificeerde katalysatormonsters vervaardigd.

Tabel 5.5 Gemodificeerde fotokatalysatoren

| Code | Samenstelling | Belading (% ww) | Bereidingsmethode |
|------|---|-----------------|--|
| CV55 | $\text{TiO}_2 + \text{Pt}$ | 5% | Fotodepositie H_2PtCl_6 |
| CV58 | $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$ | 5% | Impregnatie RuCl_3 + oxydatie 500 °C |
| CV59 | $\text{TiO}_2 + \text{IrO}_2$ | 5% | Impregnatie H_2IrCl_6 + oxydatie 500 °C |
| CV61 | $\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$ | 5% | Impregnatie $\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ + oxydatie 500 °C |
| CV62 | TiO_2 (ref.) | 0% | Impregnatiebehandeling zonder metaalverbinding + oxydatie 500 °C |
| CV63 | CV58 + Pt | 5% | CV58 gevolgd door CV55 |
| CV65 | $\text{TiO}_2 + \text{RhO}_2$ | 5% | Impregnatie RhCl_3 + oxydatie 500 °C |
| CV67 | TiO_2 (ref.) | 0% | Fotodepositiebehandeling zonder metaalverbinding |

De modificaties omvatten metallisch platina, een aantal oxydische materialen en een aantal combinaties daarvan.

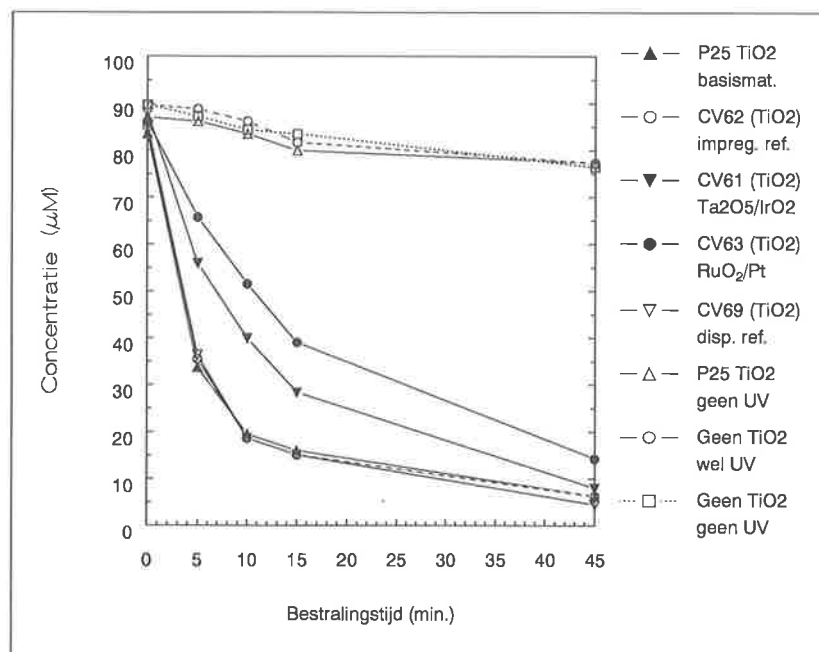
Van ieder van de aangebrachte materialen is bekend dat zij worden toegepast als katalysator in elektrochemische processen. Vanwege deze eigenschappen zouden deze materialen mogelijk ook katalytisch kunnen werken op de overdracht van elektronen bij de reductie- en oxydatieprocessen die zich bij fotokatalytische oxydatie aan het oppervlak van TiO_2 afspelen.

Tevens is uit eerder onderzoek bekend dat door dit soort modificaties van het oppervlak ook de adsorptie-eigenschappen van het TiO_2 sterk kunnen veranderen, waardoor veranderingen in effectiviteit en selectiviteit zouden kunnen worden bewerkstelligd.

Om na te gaan of de gewenste versnelling van de oxydaties waren gerealiseerd, zijn alle monsters eerst kwalitatief getest met de kleurstof Special Brilliant Blue. Op grond van deze resultaten bleek geen van de monsters een duidelijk hogere activiteit te vertonen dan het TiO_2 -uitgangsmateriaal. De relatief beste resultaten werden verkregen met de monsters CV61 ($\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$) en CV63 ($\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2/\text{Pt}$). Op grond hiervan is vervolgens van deze monsters het effect op de oxydatie van de eerder onderzochte modelstoffen voor respectievelijk organochloorverbindingen, PAK's kwantitatief onderzocht.

5.5.1 Oxydatie organochloorverbindingen

Als voorbeeld van de resultaten die met de gemodificeerde monsters werden verkregen in het standaardmengsel van organochloorverbindingen, zijn in figuur 5.21 de resultaten weergegeven voor chloorbenzeen.



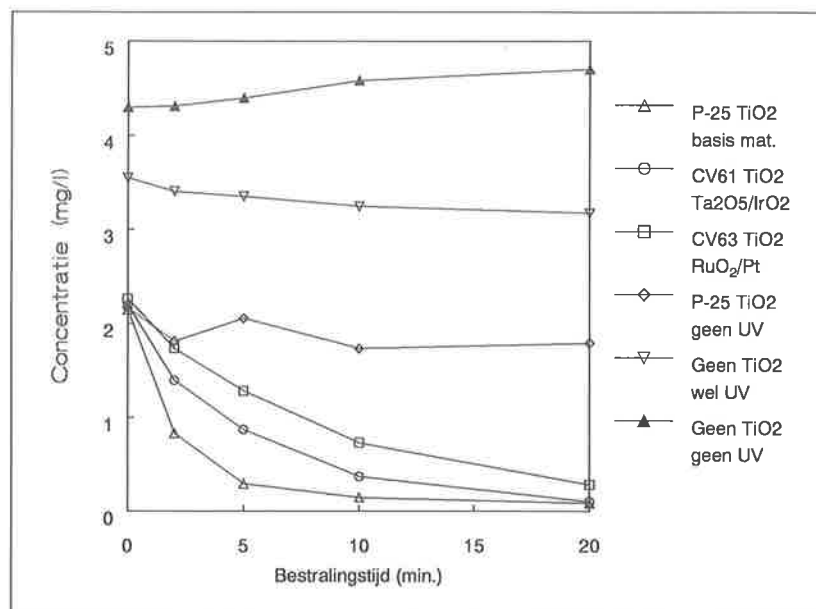
Figuur 5.21 Invloed van TiO_2 -modificatie op het verloop van concentratie van chloorbenzeen bij fotokatalytische oxydatie in een mengsel van organochloorverbindingen

Uit deze resultaten blijkt dat met de gemodificeerde monsters lagere initiële oxydatiesnelheden worden verkregen dan met het ongemodificeerde TiO_2 . Tevens blijkt uit een aantal referentiemetingen dat deze daling van oxydatiesnelheden niet samenhangt met de eventuele agglomeratie van TiO_2 -deeltjes in de gemodificeerde monsters. Onbehandeld TiO_2 heeft met of zonder ultra-turraxbehandeling (zie 4.4) dezelfde activiteit als het opnieuw gedispergeerde CV62-referentiemonster. Voor tetrachlooretheen werden vergelijkbare resultaten verkregen (zie bijlage V.14). Bij trichloorethaan werd geen enkel verschil tussen de diverse monsters waargenomen, doordat deze verbinding in de meetperiode ook met de gemodificeerde monsters vrijwel niet fotokatalytisch wordt afgebroken (zie bijlage V.15).

5.5.2 Oxydatie naftaleen

Een aantal van dezelfde TiO_2 -monsters als beschreven onder 5.5.1 zijn voor naftaleen onderzocht. De resultaten zijn weergegeven in figuur 5.22.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

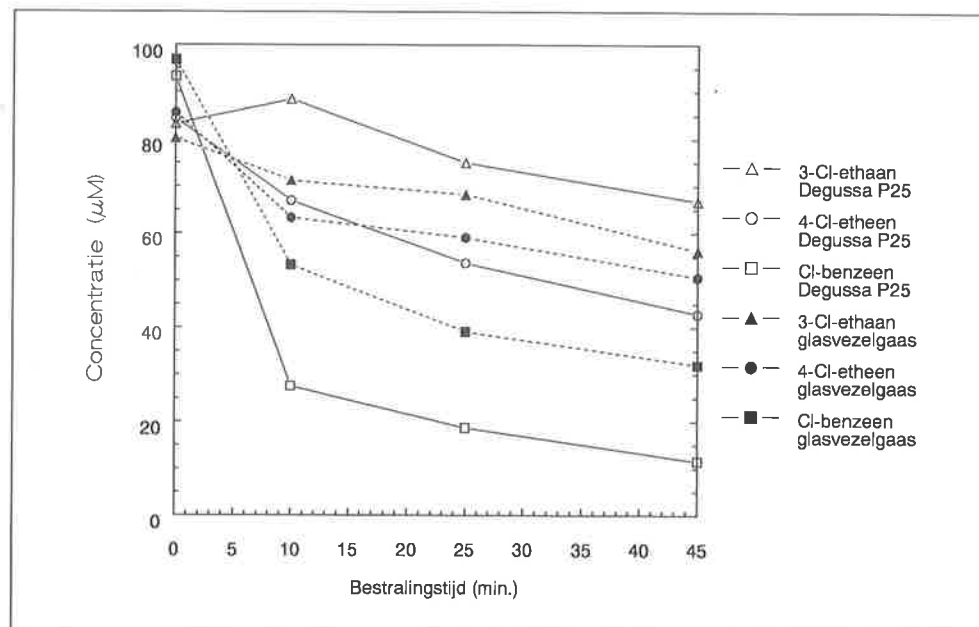


Figuur 5.22 Invloed van modificaties op oxydatie van naftaleen

Uit deze figuur blijkt dat kwalitatief dezelfde resultaten worden verkregen als bij de oxydatie van organochloorverbindingen. De activiteit van de gemodificeerde TiO_2 -monsters blijkt niet groter te zijn dan die van het uitgangsmateriaal.

5.6 Activiteit katalysatormateriaal op drager

In het laboratoriumonderzoek is een beperkt aantal experimenten uitgevoerd met een verkregen katalysator die vermoedelijk bestaat uit TiO_2 geïmmobiliseerd op een dragermateriaal van gewezen glasvezel. Een stukje gaas van circa 25×10 cm is in 8 windingen opgerold in de te bestralen oplossing geplaatst (in plaats van de normaal aanwezige 15 mg TiO_2 -suspensie). De hiermee verkregen fotokatalytische oxydatie in het standaardmengsel organochloorverbindingen is weergegeven in figuur 5.23.



Figuur 5.23 Vergelijking van fotokatalytische oxydatie van een mengsel organochloorverbindingen met behulp van twee verschillende katalysatormaterialen

Uit deze figuur blijkt dat de activiteit van het geïmmobiliseerde materiaal voor met name chloorbenzeen lager is dan die van het vrij in suspensie aanwezige Degussa P-25 titaandioxyde. Een vergelijkbare meting waarbij een stuk gaas van 40×10 cm werd gebruikt, gaf geen verbetering te zien van dit resultaat. Waarschijnlijk kan de lagere activiteit van het geïmmobiliseerde materiaal worden toegeschreven aan het feit dat hiermee een minder goede absorptie van het ingestraalde licht wordt gerealiseerd. Tevens kunnen stofoverdrachtverschijnselen een rol spelen (zie 6.4).

5.7 Discussie en conclusies

Op grond van de uitgevoerde laboratoriumexperimenten kan worden geconcludeerd dat de fotokatalytische oxydatie van de onderzochte modelvloeistoffen (organochloorverbindingen, PAK's en kleurstoffen) mogelijk is. Hierbij is vastgesteld dat de oxydatiesnelheden mede worden bepaald door adsorptie aan het TiO_2 -oppervlak. In overeenstemming met het Langmuir-Hinshelwood model is vastgesteld dat het verloop van het oxydatieproces van een bepaalde verbinding wordt beïnvloed door de aanwezigheid van andere initiële componenten of gevormde (tussen)produkten. Het verloop van de oxydatieprocessen in mengsels blijkt kwalitatief te kunnen worden voorspeld op basis van de kinetische parameters en concentraties van de afzonderlijke initiële componenten. Voor een sluitende, kwantitatieve modellering zijn meer gegevens nodig omtrent de kinetische parameters en heersende concentratieniveaus van gevormd (tussen)produkten.

Uit metingen met gebruikmaking van mengsels van organochloorverbindingen is vastgesteld dat de oxydatiesnelheden tevens in belangrijke mate afhankelijk zijn van de lichtintensiteit. De invloed van pH, temperatuur en de aanwezigheid van algemeen in bron- en leidingwater voorkomende ionen blijkt gering te zijn.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Verder is vastgesteld dat het vooralsnog niet mogelijk is gebleken de fotokatalytische activiteit van het Degussa P-25 TiO_2 te verbeteren door het aanbrengen van additionele oxydatie-/reductiekatalysatoren.

De verkregen resultaten leveren tezamen een consistent beeld op van de parameters die bepalend zijn voor het verloop van fotokatalytische oxydatie processen. De bij een bepaald lichtintensiteit geldende kinetische parameters (k én K) van een verbinding karakteriseren de principiële mogelijkheden tot fotokatalytische oxydatie. De mate waarin deze oxydatie daadwerkelijk wordt gerealiseerd, is afhankelijk van de verhouding van de adsorptie-evenwichtsconstante (K) en de concentratie ten opzichte van de overeenkomstige parameters van alle andere aanwezige componenten. Bij andere lichtintensiteiten blijft dit kwalitatieve beeld gehandhaafd, maar veranderen de oxydatiesnelheden in kwantitatieve zin.

Het feit dat geen verhoging van oxydatiesnelheden is vastgesteld bij het aanbrengen van additionele katalysatoren op het TiO_2 -oppervlak is in overeenstemming met de meeste literatuurgegevens betreffende Degussa P-25 TiO_2 . Dit betekent echter nog geenszins dat verbetering van effectiviteit langs deze weg onmogelijk zou zijn. Het kan zijn dat de gebruikte depositietechnieken niet de gewenste fijne verdeling van het toegevoegde katalysatormateriaal op het TiO_2 -oppervlak hebben opgeleverd. Indien uiteindelijk blijkt dat ook met beter gedefinieerde depositen geen verbetering van resultaten kan worden verkregen, moet wellicht geconcludeerd worden dat de elektronenoverdrachtsprocessen aan het oppervlak niet snelheidsbepalende zijn. In dat geval kan de aandacht meer gericht worden op het verbeteren van de intrinsieke halfgeleidereigenschappen van het TiO_2 , of zal nader onderzoek kunnen worden uitgevoerd naar andere mogelijkheden tot beïnvloeding van de adsorptie-/desorptieprocessen aan het oppervlak.

6 Experimenten in doorstroomreactoren

6.1 Inleiding

De experimenten met de doorstroomreactor hebben tot doel vast te stellen of de resultaten van de laboratoriumexperimenten vertaalbaar zijn naar een iets groter systeem waarin de vloeistof langs een geïmmobiliseerde katalysator stroomt. Een belangrijk aspect is hierbij de mogelijke limitering van de overall reactiesnelheid door stofoverdrachtsverschijnselen bij het katalysatoroppervlak. Daarnaast wordt in verhouding een veel geringere hoeveelheid katalysator gebruikt om de stoffen af te breken, die bovendien, na een zekere reinigingsstap, telkens opnieuw wordt ingezet. De twee navolgende paragrafen gaan in op de uitgevoerde experimenten in de annulaire reactor en de spiraalreactor zoals beschreven in 4.2.

Gezien de bewerkelijkheid van de experimenten kon in de doorstroomreactoren een beperkter aantal worden uitgevoerd in vergelijking met de laboratoriumopstelling. Mede om deze reden is de discussie omtrent de resultaten in paragraaf 6.4 niet uitgesplitst naar de twee te onderscheiden reactoren.

6.2 Annulaire reactor

In de annulaire doorstroomreactor zijn experimenten uitgevoerd met zowel de kleurstof Special Brilliant Blue als oplossingen van één of meerdere organochloorverbindingen. In tabel 6.1 zijn de condities vermeld, waaronder de experimenten zijn uitgevoerd.

Een vloeistofdebiet van 300 liter per uur betekent in dit systeem een gemiddelde circulatietijd van ruim 1 minuut en een verticale stroomsnelheid van circa 0,0184 m/s in de lege annulus.

De resultaten van de experimenten zijn gegeven in tabel 6.2 en bijlage VI. Ze zijn deels grafisch weergegeven in de figuren 6.1 tot en met 6.5.

In tabel 6.2 zijn de waarden gegeven voor de schijnbare reactiesnelheidsconstante en de daaruit te berekenen halfwaardetijd. Deze waarden zijn via de kleinste kwadratenmethode bepaald uit grafieken met de logaritmische waarden van de concentraties versus de tijd en zijn gebaseerd op meetwaarden in de periode dat de concentratie nog niet meer dan circa 70% is gedaald. Binnen deze periode kan namelijk een schijnbaar eerste orde kinetiek worden aangenomen. De logaritmische grafieken zijn weergegeven in bijlage VI. Bovendien zijn in tabel 6.2 de maximale en de minimale waarden van de reactiesnelheidsconstante vermeld voor de gehele duur van het experiment. De hoogste waarde wordt in het beginstadium van het experiment waargenomen, terwijl de laagste waarde altijd wordt gevonden nadat meer dan circa 70% van de oorspronkelijke stof is omgezet.

6.3 Spiraalreactor

In de spiraalreactor zijn eveneens experimenten uitgevoerd met de kleurstof Special Brilliant Blue en met oplossingen van één of meerdere organochloorverbindingen. In tabel 6.3 zijn de condities vermeld, waaronder de experimenten zijn uitgevoerd.

Een vloeistofdebiet van 120 liter per uur komt hierbij overeen met een gemiddelde circulatietijd van circa 0,75 minuut en een stroomsnelheid van circa 0,92 m/s in de spiraalbuis.

De resultaten van de experimenten zijn gegeven in bijlage VI en samengevat in tabel 6.4. Tevens is een deel van de meetreeksen weergegeven in de figuren 6.6 tot en met 6.10.

In tabel 6.4 zijn wederom waarden gegeven voor de ‘gemiddelde’ schijnbare reactiesnelheidsconstante en de daaruit te berekenen halfwaardetijd (tijd benodigd voor 50% reductie in de concentratie). Deze waarden zijn via de kleinste kwadratenmethode bepaald uit grafieken met de logaritmische waarden van de concentraties versus de tijd en zijn gebaseerd op meetwaarden in de periode dat de concentratie minder dan circa 70% is gedaald. Deze grafieken zijn te vinden in bijlage VI. Daarnaast zijn in tabel 6.4 de waargenomen maximale en minimale reactiesnelheidsconstanten opgenomen.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 6.1 *Conditie van experimenten in annulaire reactor*

| Experiment-nummer | C ₀ | Vloeistof-debiet | UV-intensiteit aan reactorwand | Initiële pH |
|--|---------------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|
| | μmol/l | liter/uur | W/m ² | |
| Fotokatalytische oxydatie van Special Brilliant Blue | | | | |
| A07 | 28,8 | 297 | 69 | 6,9 |
| A08 | 24,6 | 30 | 69 | 6,7 |
| A09 | 5,5 | 303 | 69 | 6,6 |
| A10 | 29,0 | 99 | 69 | 7,8 |
| Fotokatalytische oxydatie van chloorkoolwaterstoffen | | | | |
| A11 | Tetra: 8,4 Tri: 12,7 CBZ: 24,9 | 294 | 69 | 6,3 |
| A12 | Tetra: 36,2 Tri: 47,2 CBZ: 84,4 | 296 | 0 | ? |
| A13 | Tetra: 36,8 Tri: 36,7 CBZ: 53,3 | 300 | 0 | ? |
| A14 | Tetra: 25,9 Tri: 40,5 CBZ: 77,3 | 96 | 69 | 8,1 |
| A15 | Tetra: 32,6 Tri: 49,5 CBZ: 75,5 | 31 | 69 | 8,7 |
| A16 | CBZ: 71,0 | 294 | 69 | 9,0 |
| A17 | CBZ: 55,1 | 30 | 69 | 9,0 |

Tetra = tetrachlooretheen
 Tri = 1,1,1-trichloorethaan
 CBZ = chloorbenzeen

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 6.2 Resultaten van experimenten in annulaire reactor

| Experiment-nummer | C ₀ | Schijnbare reactiesnelheidsconstante ¹⁾ | | | Tijd voor 50% reductie ²⁾ |
|---|----------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Gemiddeld ³⁾ | Minimaal | Maximaal | |
| | μmol/l | min ⁻¹ (10 ⁻³) | min ⁻¹ (10 ⁻³) | min ⁻¹ (10 ⁻³) | min |
| Fotokatalytische oxydatie van Special Brilliant Blue | | | | | |
| A07 | 28,8 | 15,4 | 5,00 | 19,1 | 45 |
| A08 | 24,6 | 7,90 | 7,11 | 9,57 | 88 |
| A09 | 5,5 | 39,6 | 33,5 | 47,5 | 17,5 |
| A10 | 29,0 | 5,34 | 3,93 | 10,5 | 130 |
| Fotokatalytische oxydatie van chloorkoolwaterstoffen | | | | | |
| A11 | Tetra: 8,4 | 16,7 | 15,3 | 17,9 | 42 |
| | Tri: 12,7 | - | - | 2,86 | - |
| | CBZ: 24,9 | 28,2 | 26,7 | 31,4 | 25 |
| A12 | Tetra: 36,2 | 0,55 | 0,13 | 1,90 | 1260 |
| | Tri: 47,2 | 8,00 | 7,00 | 8,61 | 87 |
| | CBZ: 84,4 | 2,97 | 1,71 | 3,84 | 233 |
| A13 | Tetra: 36,8 | 2,92 | 1,75 | 4,89 | 237 |
| | Tri: 36,7 | 6,99 | 5,45 | 11,1 | 99 |
| | CBZ: 53,3 | 3,33 | 1,88 | 3,90 | 208 |
| A14 | Tetra: 25,9 | 1,11 | 1,03 | 1,68 | 624 |
| | Tri: 40,5 | 5,53 | 4,58 | 6,57 | 125 |
| | CBZ: 77,3 | 8,64 | 8,32 | 8,84 | 80 |
| A15 | Tetra: 32,6 | 2,31 | 0,36 | 5,54 | 300 |
| | Tri: 49,5 | 7,71 | 6,53 | 8,86 | 90 |
| | CBZ: 75,5 | 12,7 | 10,2 | 14,0 | 55 |
| A16 | CBZ: 71,0 | 8,19 | 5,77 | 8,48 | 85 |
| A17 | CBZ: 55,1 | 7,88 | 3,19 | 10,4 | 88 |

¹⁾ Op basis van een 1e orde kinetiek.

²⁾ Berekend op basis van de gemiddelde reactiesnelheidsconstante (zonder correctie voor ver-vluchtiging van verbindingen).

³⁾ Meest waarschijnlijke waarde voor de periode tot 50 - 70% verwijdering.

- Niet bepaald als gevolg van grote meeton nauwkeurigheden.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 6.3 *Conditie van experimenten in spiraalreactor*

| Experiment- nummer | C ₀ | Vloeistof- debiet | UV-intensiteit aan reactorwand | Initiële pH |
|--|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------|
| | μmol/l | liter/uur | W/m ² | |
| Fotokatalytische oxydatie van Special Brilliant Blue | | | | |
| S01 | 28,4 | 114 | 69 | 6,0 |
| S02 | 27,7 | 29 | 69 | 5,3 |
| S03 | 28,0 | 120 | 21 | 4,6 |
| S04 | 28,5 | 122 | 42 | 4,4 |
| S05 | 28,1 | 120 | 0 | 7,5 |
| S06 | 28,1 | 8,1 | 69 | 4,7 |
| S07 | 29,2 | 61 | 69 | 5,3 |
| S08 | 82,2 | 127 | 69 | 5,9 |
| Fotokatalytische oxydatie van chloorkoolwaterstoffen | | | | |
| S09 | Tetra: 65,1 Tri: 71,2 CBZ: 118 | 125 | 69 | 7,4 |
| S10 | Tetra: 98,9 Tri: 43,5 CBZ: 157 | 29 | 69 | 7,5 |
| S11 | Tetra: 78,4 Tri: 78,0 CBZ: 182 | 121 | 0 | 7,5 |
| S12 | Tetra: 78,4 Tri: 98,2 CBZ: 158 | 121 | 21 | 7,5 |
| S13 | CBZ: 138 | 121 | 69 | 7,5 |
| S14 | CBZ: 144 | 30 | 69 | 7,5 |
| S15 | Tetra: 106 Tri: 123 CBZ: 181 | 7,8 | 69 | 7,5 |

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

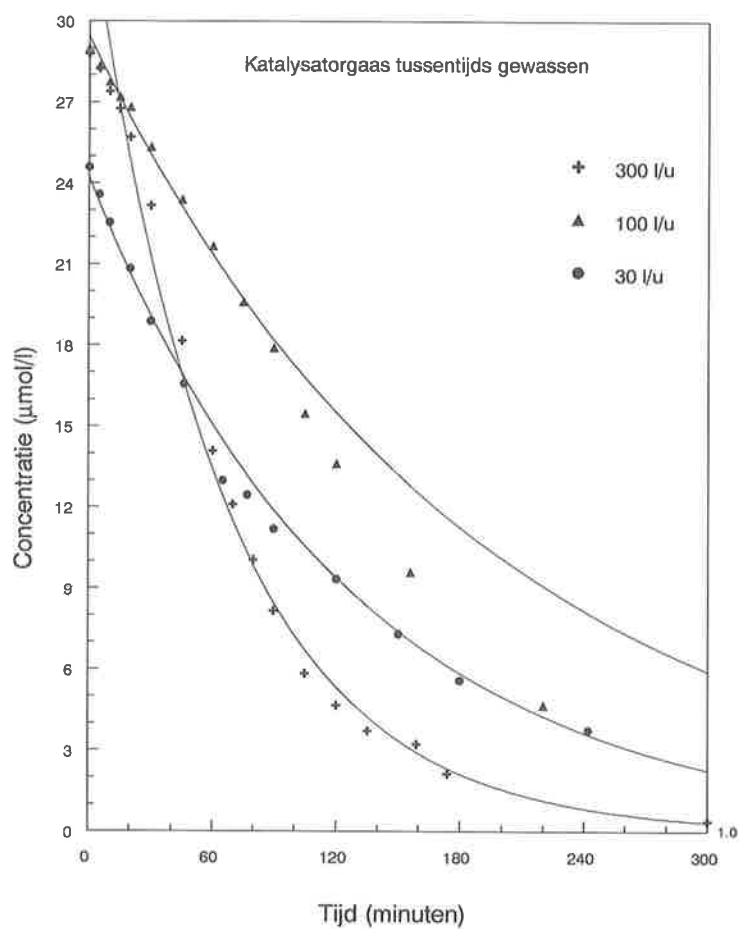
Tabel 6.4 Resultaten van experimenten in spiraalreactor

| Experiment-nummer | C ₀ | Schijnbare reactiesnelheidsconstante ¹⁾ | | | Tijd voor 50% reductie ²⁾ |
|---|----------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Gemiddeld ³⁾ | Minimaal | Maximaal | |
| | μmol/l | min ⁻¹ (10 ⁻³) | min ⁻¹ (10 ⁻³) | min ⁻¹ (10 ⁻³) | min. |
| Fotokatalytische oxydatie van Special Brilliant Blue | | | | | |
| S01 | 28,4 | 49,5 | 34,7 | 56,2 | 14 |
| S02 | 27,7 | 35,0 | 30,0 | 37,9 | 20 |
| S03 | 28,0 | 23,0 | 18,5 | 25,1 | 30 |
| S04 | 28,5 | 36,0 | 32,0 | 43,6 | 19 |
| S05 | 28,1 | - | - | 0,26 | >> 1000 |
| S06 | 28,1 | 26,2 | 19,5 | 27,8 | 26 |
| S07 | 29,2 | 38,4 | 32,8 | 49,1 | 18 |
| S08 | 82,2 | 8,71 | 6,98 | 9,02 | 80 |
| Fotokatalytische oxydatie van chloorkoolwaterstoffen | | | | | |
| S09 | Tetra: 65,1 | 24,4 | 9,00 | 33,7 | 23 |
| | Tri: 71,2 | 5,56 | 4,05 | 6,17 | 132 |
| | CBZ: 118 | 33,7 | 4,75 | 41,5 | 18 |
| S10 | Tetra: 98,9 | 19,0 | 11,4 | 26,5 | 29 |
| | Tri: 43,5 | 3,38 | 2,86 | 7,91 | 92 |
| | CBZ: 157 | 29,1 | 7,18 | 32,7 | 24 |
| S11 | Tetra: 78,4 | 27,6 | 10,2 | 28,9 | 25 |
| | Tri: 78,0 | 9,52 | 1,75 | 9,50 | 73 |
| | CBZ: 182 | 14,1 | 4,78 | 16,0 | 45 |
| S12 | Tetra: 78,4 | 24,4 | 9,27 | 30,2 | 28 |
| | Tri: 98,2 | 7,05 | 3,27 | 7,53 | 98 |
| | CBZ: 158 | 21,5 | 9,56 | 25,0 | 32 |
| S13 | CBZ: 138 | 31,3 | 4,11 | 35,0 | 22 |
| S14 | CBZ: 144 | 24,5 | 2,63 | 29,4 | 28 |
| S15 | Tetra: 106 | 13,2 | 6,13 | 14,1 | 53 |
| | Tri: 123 | 4,60 | 0,69 | 7,87 | 150 |
| | CBZ: 181 | 18,0 | 4,50 | 20,8 | 41 |

¹⁾ Op basis van een 1e orde kinetiek.

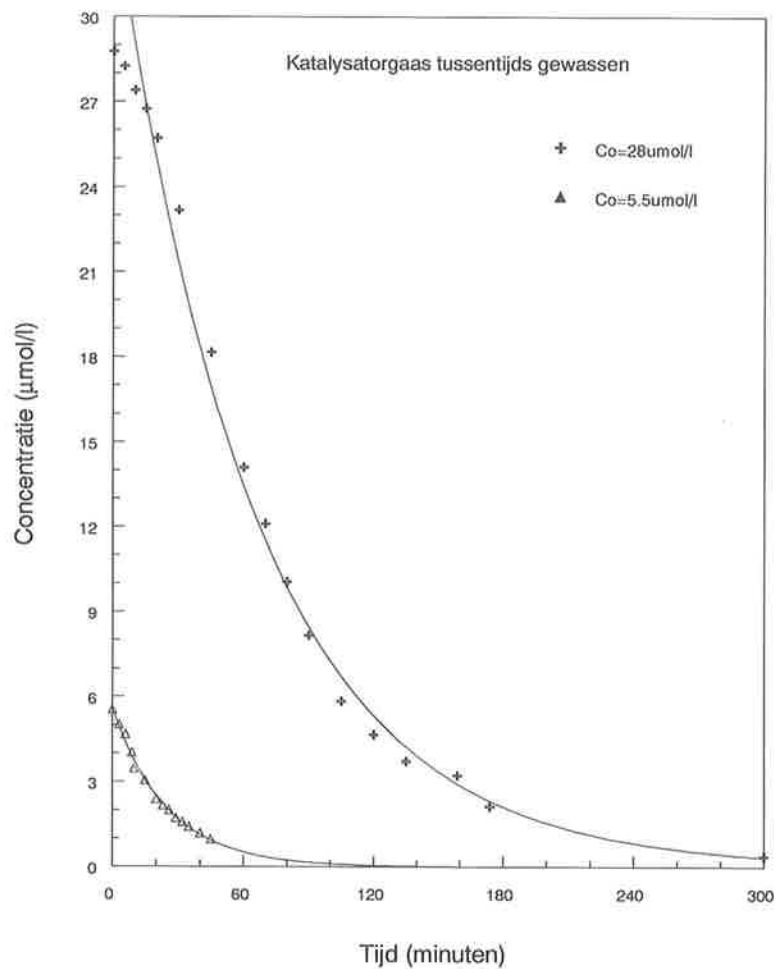
²⁾ Berekend op basis van de gemiddelde reactiesnelheidsconstante (zonder correctie voor ver-vluchtiging van verbindingen).

³⁾ Meest waarschijnlijke waarde voor de periode tot 50 - 70% verwijdering.



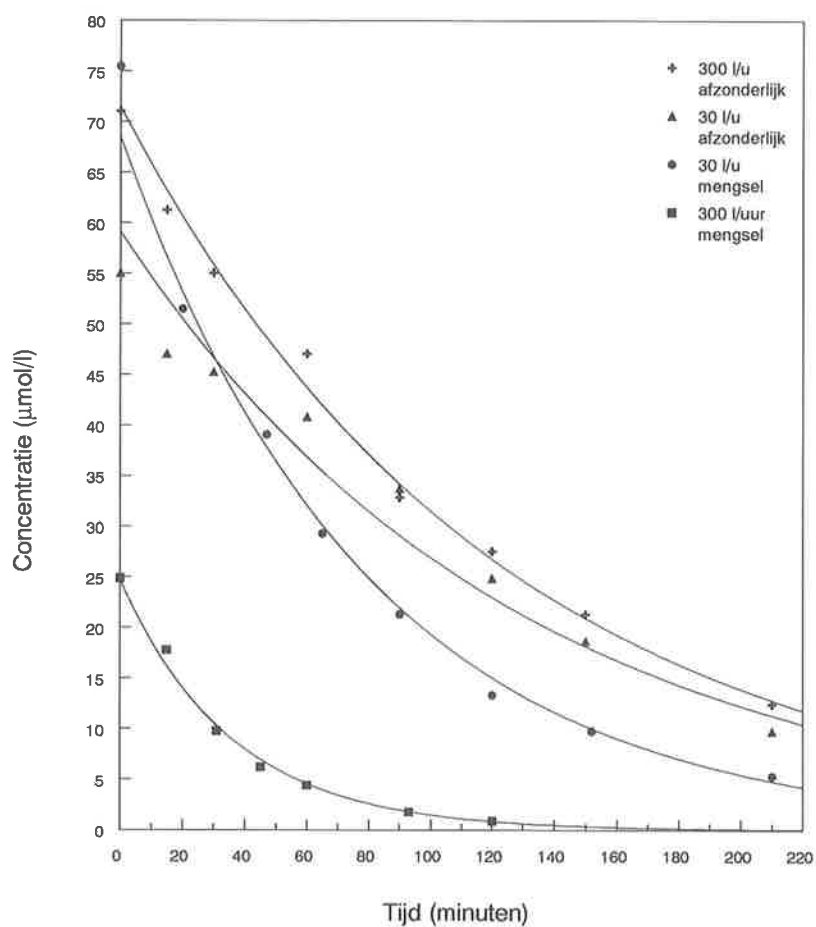
Figuur 6.1 Concentratieverloop van Special Brilliant Blue in de annulaire reactor met variatie van het vloeistofdebiet (experiment A07, A10 en A08)

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



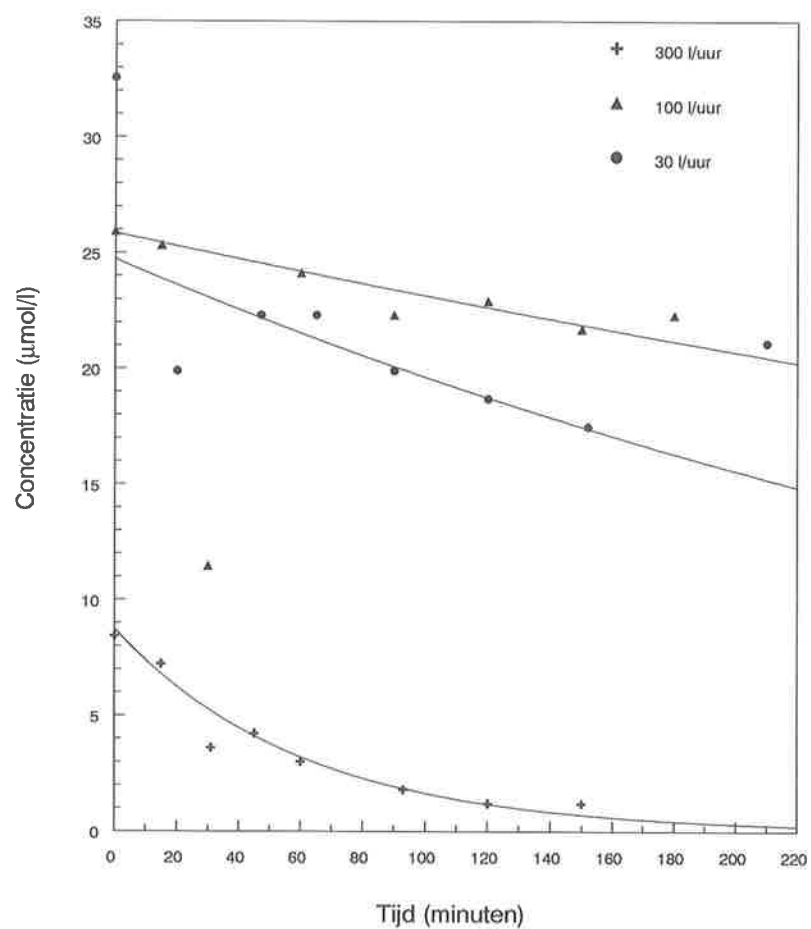
Figuur 6.2 Concentratieverloop van Special Brilliant Blue in de annulaire reactor bij verschillende beginconcentraties (experiment A07 en A09)

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

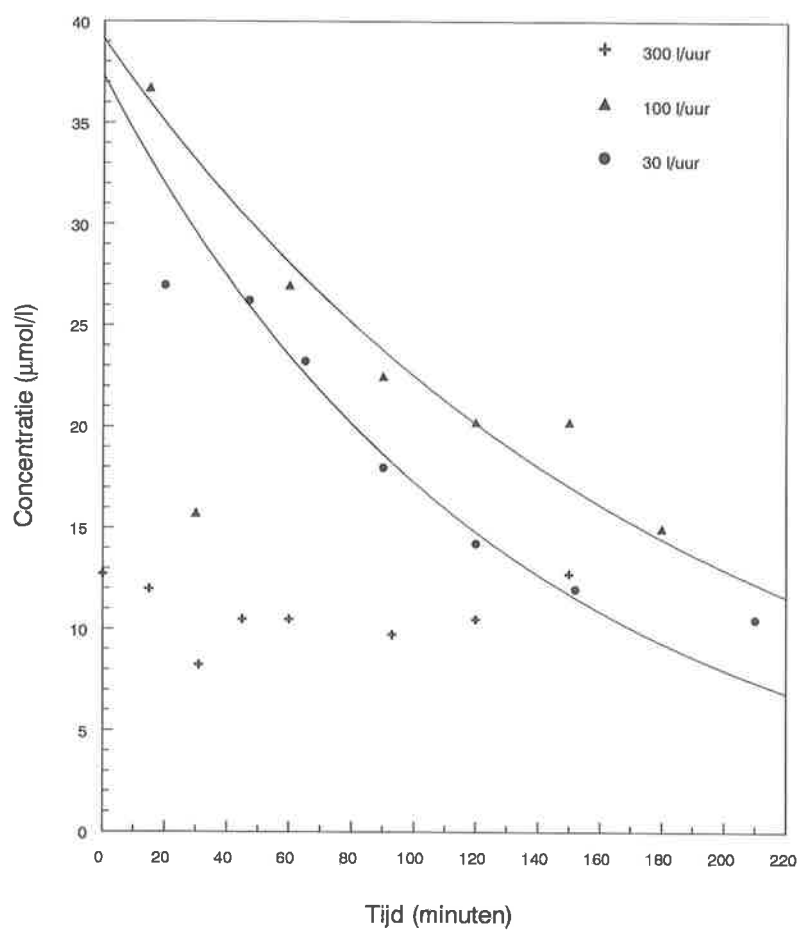


Figuur 6.3 Concentratieverloop van chloorbenzeen in de annulaire reactor, al dan niet in combinatie met andere organochloorverbindingen en bij verschillende debieten (experiment A16, A17, A15 en A11)

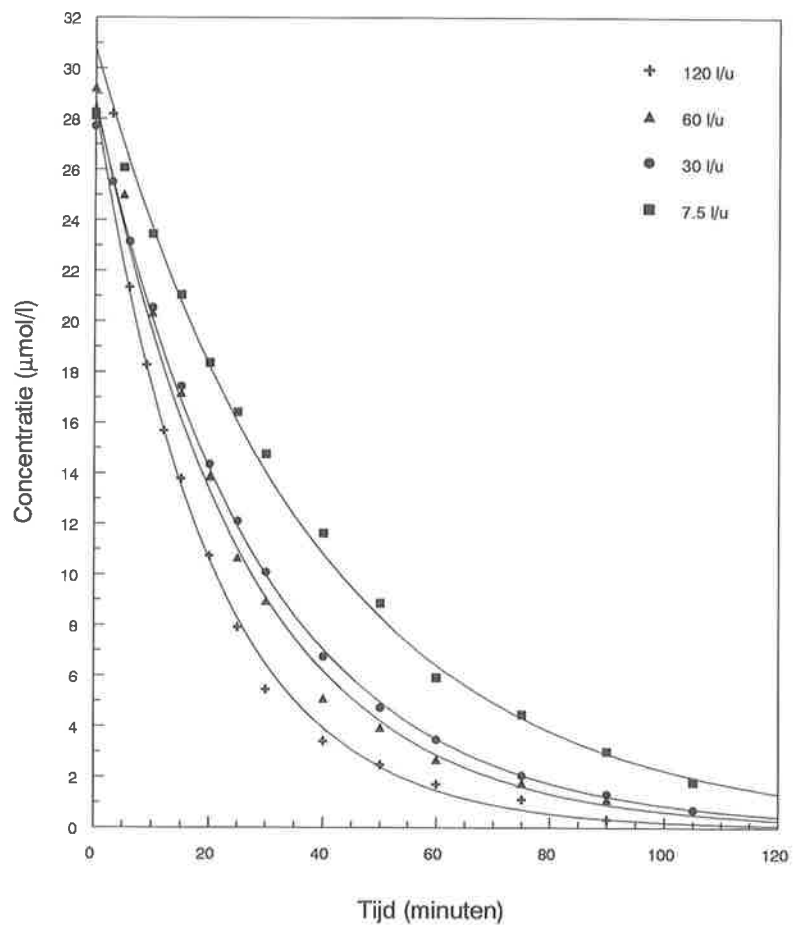
Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 6.4 Concentratieverloop van tetrachlooretheen in de annulaire reactor bij verschillende debieten (experiment A11, A14 en A15)

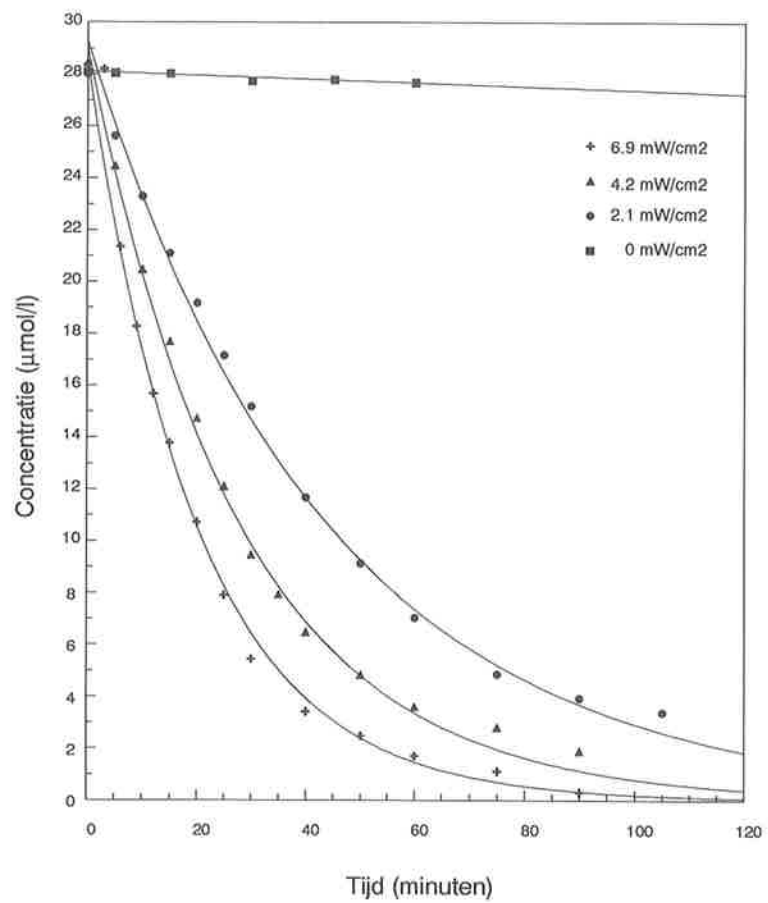


Figuur 6.5 Concentratieverloop van 1,1,1-trichloorethaan in de annulaire reactor bij verschillende debieten (experiment A11, A14 en A15)

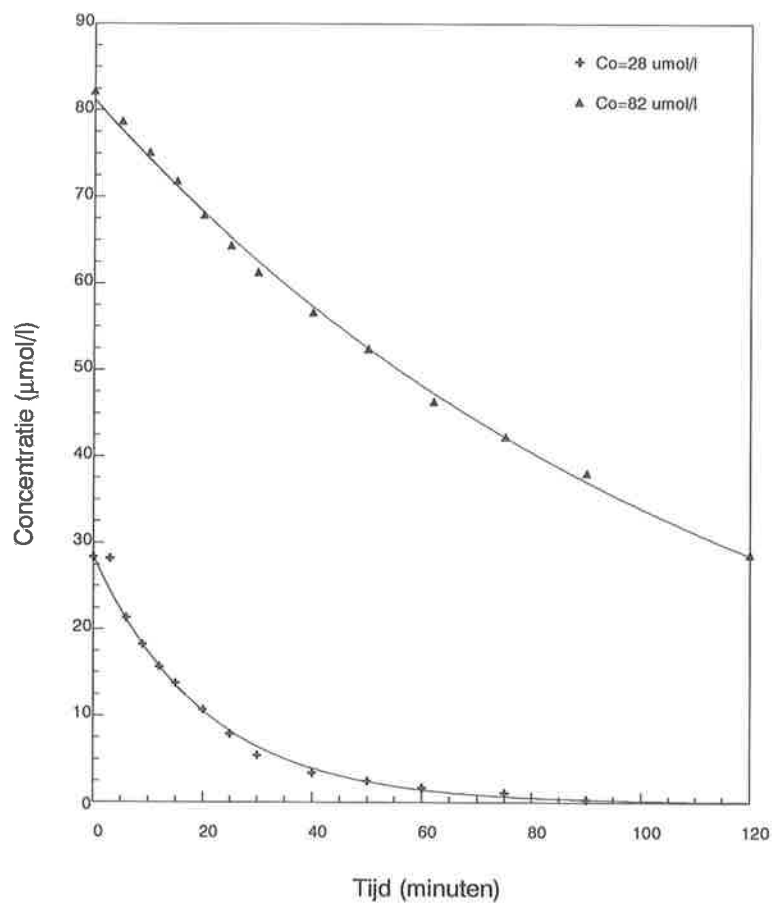


Figuur 6.6 Concentratieverloop van Special Brilliant Blue in de spiraalreactor met variatie van het vloeistofdebiet (experiment S01, S07, S02 en S06)

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

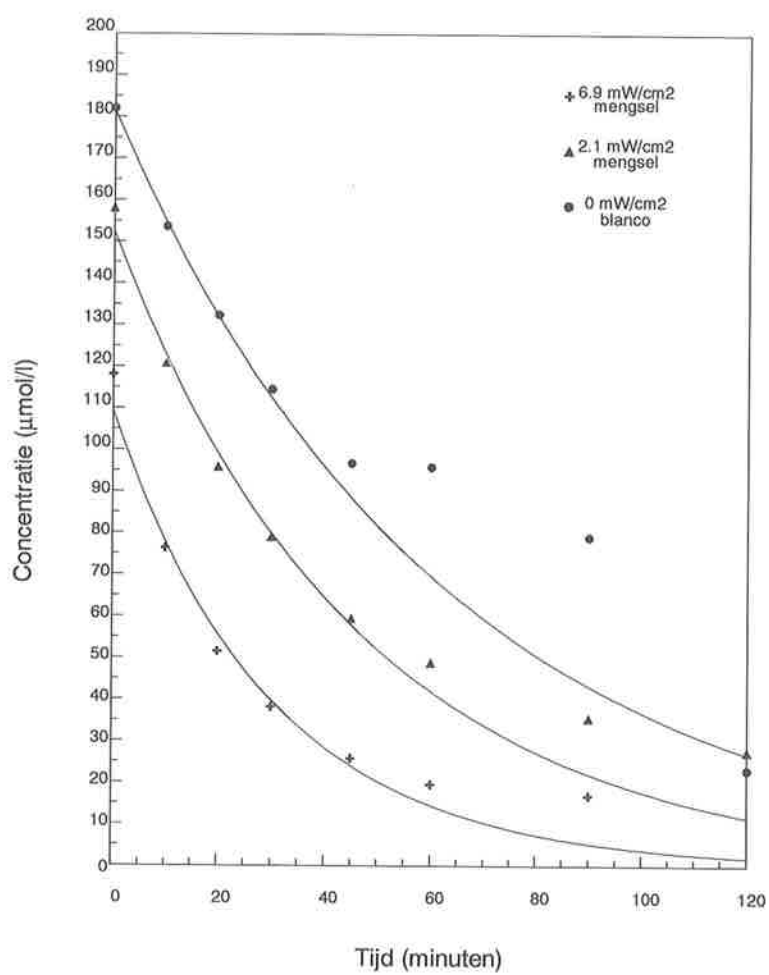


Figuur 6.7 Concentratieverloop van Special Brilliant Blue in de spiraalreactor met variatie van de lichtintensiteit (experiment S01, S04, S03 en S05)

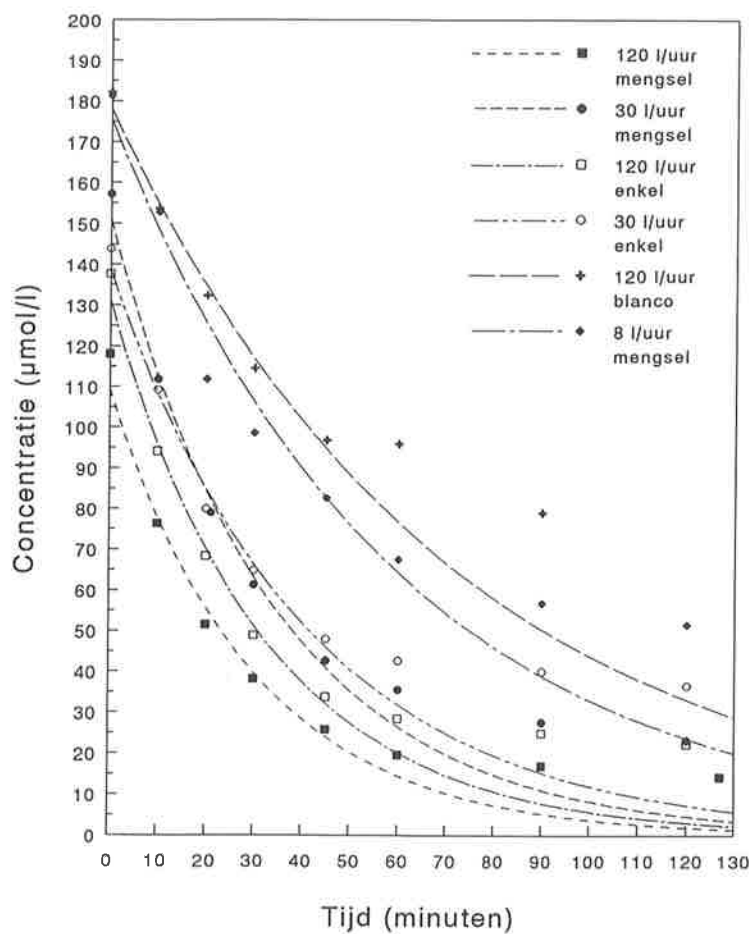


Figuur 6.8 Concentratieverloop van Special Brilliant Blue in de spiraalreactor bij verschillende beginconcentraties (experiment S01 en S08)

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 6.9 Concentratieverloop van chloorbenzeen in de spiraalreactor met variatie van de lichtintensiteit (experiment S09, S12 en S11)



Figuur 6.10 Concentratieverloop van chloorbenzeen in de spiraalreactor bij verschillende debieten, al dan niet in aanwezigheid van andere organochloorverbindingen, alsmede een blanco (experiment S09, S10, S13, S14, S15 en S11)

6.4 Discussie resultaten

6.4.1 Invloed immobilisatie op kinetiek

Uit de resultaten met beide doorstroomreactoren kan worden afgeleid dat de onderzochte verontreinigingen eveneens met geïmmobiliseerd TiO_2 kunnen worden afgebroken.

De gevonden concentratieprofielen lijken sterk op die in de laboratoriumexperimenten (hoofdstuk 5). In concreto:

- a. De reacties verlopen in eerste instantie via een schijnbaar eerste orde in de concentratie, waarna een zekere vertraging optreedt. Deze vertraging wordt duidelijk merkbaar nadat ongeveer 70 tot 90% van de oorspronkelijke stof is omgezet.
- b. De onderlinge omzettingssnelheid van de componenten in het mengsel van drie organochloorverbindingen is ruwweg gelijk aan die in de laboratoriumexperimenten; een uitzondering is de verwijderingssnelheid van 1,1,1-trichloorethaan in een aantal experimenten, die in verhouding veel hoger is dan bij de laboratoriumexperimenten.

Dit kan als volgt worden toegelicht.

ad a. De gevonden vertraging is waarschijnlijk het gevolg van de aanwezigheid van gevormde tussen- en eindprodukten, in het bijzonder stoffen die de reactie relatief sterk remmen of zelfs ten dele inhibiteren (zie 6.4.4). Een duidelijke aanwijzing voor de aanwezigheid van produkten op het katalysatoroppervlak, is af te leiden uit de experimenten A01 en A06 (bijlage VI). Ondanks spoelen met water om resterende kleurstof op het TiO_2 -oppervlak na elk experiment te verwijderen (voor het oog is de kleurstof nagenoeg geheel verwijderd), blijkt bij het tweede experiment, onder verder gelijke experimentele condities, een veel kleinere (schijnbare) reactiesnelheid te worden gevonden. Door geleidelijke toename van geadsorbeerde produkten aan het katalysatoroppervlak tijdens de experimenten A01 tot en met A06 is er in het laatste experiment sprake van competitie tussen deze, nog op het TiO_2 aanwezige produkten en de toegevoegde kleurstof. Om deze reden is na experiment A06 veel intensiever gespoeld en is daarbij gebruik gemaakt van loog en soms ook zwavelzuur. Tevens is de reeks experimenten A01 tot en met A06 hierdoor niet bruikbaar voor een nadere beschouwing inzake de invloed van de stromingscondities.

Een andere aanwijzing voor de aanwezigheid van tussen- of eindprodukten op het TiO_2 -oppervlak zijn de S-vormige krommen die vooral bij experiment A07 duidelijk is. Een verklaring hiervoor is dat nog een kleine hoeveelheid stoffen van een vorig experiment op het TiO_2 aanwezig is die de reactie ten aanzien van de nieuw toegevoegde stof gedurende de eerste minuten vertraagt.

Een andere verklaring voor het afnemen van de schijnbare reactiesnelheidsconstante is het langzaam desorberen van stoffen vanaf niet-reactieve oppervlakken in de opstelling. Hoewel deze factor niet gekwantificeerd is, is deze desorptie van stoffen niet op voorhand uit te sluiten, gezien de beschrijving onder ad b.

ad b. De hoge vluchtigheid en/of absorptie in kunststoffen van tetrachlooretheen en 1,1,1-trichloorethaan is in de blanco-experimenten (géén UV) duidelijk aangetoond. Blanco-experiment S11 leverde voor deze twee stoffen een zelfs grotere/snellere verwijdering op dan in diverse andere experimenten mét gebruik van

UV-licht is gevonden. Vooral bij de spiraalreactor, waarin noodgedwongen een relatief belangrijke hoeveelheid mapreenslang moest worden verwerkt, is de 'snelle' verwijdering van 1,1,1-trichloorethaan opvallend. Van mapreen is bekend dat het niet volledig inert is ten aanzien van vluchtige organochloorverbindingen, zodat de snellere verwijdering van 1,1,1-trichloorethaan vermoedelijk het gevolg is van absorptie in de kunststof. Verder zijn in de gebruikte semi-technische opstelling veel meer aansluitingen aanwezig dan in de bestralingsbuizen van de laboratoriumopstelling, zodat er meer risico is op ongecontroleerde vervluchtiging c.q. lekkage naar de omgeving. Hierdoor blijkt ook een zekere ongecontroleerde lekkage van chloorbenzeen naar de omgeving op te treden, zoals uit figuur 6.9 kan worden afgeleid.

Om deze redenen zijn geen betrouwbare waarden te berekenen voor de afbraak van tetrachlooretheen en 1,1,1-trichloorethaan. Aangenomen mag worden dat de gevonden verwijdering van beide stoffen voor een groot deel te wijten is aan ongecontroleerde vervluchtiging of absorptie, zeker zolang chloorbenzeen nog niet grotendeels uit het mengsel is verwijderd (zie ook 5.2.1). In zoverre blijken de resultaten dus overeen te stemmen met de resultaten van de laboratoriumexperimenten.

Volledigheidshalve wordt opgemerkt dat in de figuren 6.4, 6.5 en 6.9 enkele meetpunten zijn weggelaten, omdat deze duidelijk uitbijters naar beneden zijn. De oorzaak hiervan moet worden gezocht in de lekkage van chloorbenzeen uit de monsterflesjes in de periode tot analyse. Dit wordt ondersteund door de gelijktijdig optredende, te lage concentraties aan 1,1,1-trichloorethaan en tetrachlooretheen.

In de annulaire reactor zijn voor de schijnbare reactiesnelheidsconstante van chloorbenzeen waarden gevonden tussen circa 1 en $3 \cdot 10^{-4}$ mmol/l.min, indien alle lampen aan zijn (circa 69 W/m²). Voor de spiraalreactor zijn schijnbare reactiesnelheidsconstanten gemeten tussen circa $1 \cdot 10^{-4}$ en $4 \cdot 10^{-4}$ mmol/l.min voor chloorbenzeen en tussen circa $3 \cdot 10^{-5}$ en $6 \cdot 10^{-5}$ mmol/l.min voor de kleurstof.

Tijdens de laboratoriumexperimenten zijn voor chloorbenzeen bij een lagere lichtintensiteit (circa 35 W/m²) waarden gevonden in de ordegrootte van $1 \cdot 10^{-2}$ mmol/l.min, dus 30 tot 100 keer hoger dan in de doorstroomreactoren. Voor een deel is dit verschil het gevolg van een veel groter volume water dat in de doorstroomreactoren per m² katalysatoroppervlak dient te worden behandeld. De omzettingssnelheid wordt mede bepaald door deze verhouding. Een betere vergelijking tussen geïmmobiliseerd en vrij gesuspendeerd TiO₂ wordt verkregen op basis van de quantum yield. Deze waarde zegt iets over de efficiëntie waarmee de ingestraalde fotonen nuttig worden gebruikt.

6.4.2 Quantum yield

De quantum yield van de experimenten in de doorstroomreactoren is ter oriëntatie berekend op basis van de gevonden reactiesnelheden en een schatting van de effectief invallende hoeveelheid UV-licht. Deze laatste parameter is berekend met de fotometrisch gemeten lichtintensiteit ter plekke van het katalysatorvlak in de UV-unit (in afwezigheid van vloeistof en katalysator). Voor de spiraalreactor is daarbij een extra lichtverlies van 30% voor reflecties en niet bedekt wandoppervlak aangenomen, omdat niet in de spiraalbuis zelf te meten is. Tabel 4.1 geeft de aldus geschatte waarden.

Rekening houdend met het totale vloeistofvolume in de annulaire reactor (5,5 - 6,0 liter), laat zich een quantum yield berekenen in de range tussen 0,03 en 0,08% voor chloorbenzeen. Voor de kleurstof Special Brilliant Blue worden waarden gevonden tussen $4 \cdot 10^{-3}$ en 0,01%. De laagste waarden voor de quantum yields worden gevonden bij relatief lage vloeistofdebieten.

Op basis van de zelfde aannamen laat zich in de spiraalreactor een quantum yield van circa 0,01 tot 0,04% voor chloorbenzeen en $3 \cdot 10^{-3}\%$ tot $6 \cdot 10^{-3}\%$ voor de kleurstof berekenen.

Een lagere quantum yield voor de kleurstof is niet verwonderlijk gezien zijn hoge molecuulmassa. Er is dan in verhouding een grotere kans op aanwending van radicalen voor de omzetting van gevormde tussenprodukten of niet-chromofore molecuulgroepen. Verder is het mogelijk dat stoffen in verschillende mate als radicaalscavenger fungeren.

De genoemde waarden zijn allen veel kleiner dan tijdens de laboratoriumexperimenten is gevonden. Uit de laboratoriumexperimenten laten zich voor de quantum yield voor organochloorverbindingen (chloorbenzeen) waarden berekenen tussen circa 0,3 en 1,5% (zie tabel 5.2 en figuur 5.8). In vergelijking met de laboratoriumexperimenten zijn dus in de doorstroomreactoren zeer lage quantum yields gevonden; de waarden liggen meer dan een factor 10 uiteen. Blijkbaar kan in het geteste systeem slechts een zeer klein deel van het UV-licht effectief worden gebruikt voor de omzetting van de oorspronkelijke verontreiniging (veel minder dan 0,1%). Er zijn hiervoor in principe meerdere oorzaken te bedenken, waaronder de activiteit van het geïmmobiliseerde materiaal en beperking in de stofoverdracht naar de katalysator. De feitelijke oorzaak of oorzaken zijn slechts door nader onderzoek te achterhalen, hoewel de afhankelijkheid van de quantum yield met het vloeistofdebiet aangeeft dat de stofoverdracht mede van belang is.

6.4.3 Invloed van de lichtintensiteit en de stromingssnelheid

De invloed van de lichtintensiteit en de stromingssnelheid op de verwijdering van Special Brilliant Blue in de spiraalreactor is nader onderzocht.

Het blijkt dat beide parameters van invloed zijn op de (initiële) reactiesnelheid.

Na interpretatie van de resultaten blijken de volgende relaties te kunnen worden gegeven:

$$r \propto I^{0,67} \quad r^2 = 0,998 \quad (10)$$

$$r \propto v^{0,23} \quad r^2 = 0,996 \quad (11)$$

waarin I = opvallende lichtintensiteit en v = vloeistofsnelheid (m/s).

Deze waarden zijn met name gebaseerd op experimenten met de kleurstof Special Blue in de spiraalreactor en gelden voor $21 < I < 69 \text{ W/m}^2$ en $0,06 < v < 1,0 \text{ m/s}$. De gegevens uit andere experimenten zijn te beperkt om een goede exponentbepaling te kunnen uitvoeren, maar blijken wel de gevonden waarden te ondersteunen.

Het feit dat de reactiesnelheid van beide parameters afhankelijk is, duidt erop dat de lichtintensiteit noch de stofoverdracht strikt limiterend is in de overall reactiesnelheid. De relatief kleine waarde voor de exponent in de vloeistofsnelheid v (of het debiet Q) toont aan dat de stofoverdrachtssnelheid slechts beperkt remmend werkt. De exponent in de lichtintensiteit komt goed overeen met de waarden die in de laboratoriumexperimenten zijn gevonden (zie 5.2.4.2). Het aldaar geconstateerde verschijnsel dat na een zekere conversiegraad van de oorspronkelijke stof de afbraaksnelheid vrijwel onafhankelijk wordt van de lichtintensiteit is minder evident in de doorstroomreactor, maar lijkt eveneens in zekere mate op te treden bij de kleurstof Special Brilliant Blue.

6.4.4 Invloed van de beginconcentratie

In de figuren 6.2, 6.3, 6.8 en 6.9 zijn de concentratieverlopen weergegeven van experimenten die met een verschillende beginconcentratie verontreiniging zijn uitgevoerd. Opvallend is dat de initiële reactiesnelheid niet sterk blijkt af te hangen van de beginconcentratie; de lijnen blijken vrijwel dezelfde richtingscoëfficiënt te bezitten.

Bij een nadere beschouwing van de experimenten met de kleurstof blijkt dat de volgende relatie kan worden gegeven voor de verhouding van de initiële reactiesnelheden:

$$r_1/r_2 = (C_1/C_2)^x \quad (12)$$

waarin C_1 en C_2 twee verschillende beginconcentraties zijn.

Exponent x blijkt voor de kleurstof kleiner dan 0,2 te zijn in de annulaire reactor en zelfs kleiner dan 0 in de spiraalreactor. Afgezien van eventuele meetonnauwkeurigheden laat dit zien dat er feitelijk geen eerste orde reactie optreedt, maar slechts een schijnbaar eerste orde reactie. Bij een eerste orde reactie zou immers $x = 1$ zijn gevonden. Een zelfde verschijnsel is geconstateerd bij de laboratoriumexperimenten met organochloorverbindingen boven 100 μM , zoals te zien is in figuur 5.9.

Indien x dicht bij 0 ligt, kan met behulp van vergelijking 8 (paragraaf 2.3) worden afgeleid, dat de bedekkingsgraad van de katalysator de 100% benaderd. Dat er toch tot circa 70% conversie een schijnbaar eerste orde reactie wordt waargenomen, is blijkbaar het gevolg van tussenprodukten die in de reactie gaan concurreren met de oorspronkelijke stof; zie ook vergelijking 9. Bij meer dan 70% conversie zijn tussen- en eindprodukten in dermate hoge concentraties aanwezig dat een sterkere remming en in principe zelfs inhibitie van de overall reactie mogelijk is.

7 Evaluatie

7.1 Alternatieve methoden en uitgangspunten

Voor het verwijderen van recalcitrante, organische verontreinigingen uit water zijn meerdere technieken beschikbaar. Afhankelijk van de aard en concentratie van de stoffen kunnen onder meer (lucht)strippen en actieve kooladsorptie worden ingezet. Teneinde de praktische c.q. economische haalbaarheid van fotokatalytische oxydatie in te schatten, zullen deze twee operationele methoden in 7.2 en 7.3 nader worden beschouwd. Hierbij wordt van twee situaties uitgegaan:

- a. een klein vloeistofdebiet, te weten $1,8 \text{ m}^3/\text{uur}$ ($0,5 \text{ liter/s}$);
- b. een relatief groot debiet, i.e. $36 \text{ m}^3/\text{uur}$ (10 liter/s).

De concentratieniveaus zijn voor alle te verwijderen stoffen op 10 mg/l gesteld, terwijl voor de verwijderingsgraad een eis van 99% is aangenomen. Uiteraard zullen afwijkende condities en effluenteisen tot zeer verschillende resultaten kunnen leiden, zodat de navolgende paragrafen geen algemene geldigheid hebben.

Het hoofdstuk wordt afgesloten met een algemene evaluatie van fotokatalytische oxydatie, waarbij deze waterzuiveringsmethode wordt vergeleken met luchtstrippen en actieve kooladsorptie.

7.2 Luchtstrippen

Luchtstrippen kan worden toegepast om vluchtige organische stoffen (VOC's) uit water te verwijderen. Een gebruikelijk uitvoering is een gepakt bed waarbij de striplucht in tegenstroom met het water wordt geleid. Afhankelijk van de stripbaarheid en de gewenste verwijderingsgraad is per m^3 water globaal 25 tot 150 m^3 lucht nodig. De vrijkomende striplucht zal in het algemeen een nabehandeling behoeven om ongewenste emissies naar de atmosfeer te vermijden. Vaak worden daartoe actieve koolfilters ingezet; soms kan ook een biofilter, gaswasser of een naverbrander worden overwogen.

De stoffen uit dit onderzoek die het meest in aanmerking komen voor strippen, zijn chloorbenzeen, 1,1,1-trichloorethaan en tetrachlooretheen. Kleurstoffen zijn niet stripbaar en PAK's zijn in het algemeen moeilijk of niet stripbaar. Hoewel naftaleen in deze laatste groep een uitzondering vormt, zal er geen nadere evaluatie plaatsvinden met betrekking tot het strippen van PAK's c.q. naftaleen.

De volgende parameters zijn bepalend voor de dimensionering van een stripunit [12]:

- De capaciteit (m^3/uur);
- De gewenste verwijdering ($1-C/C_0$ of number-of-transfer-units (NTU));
- De stripbaarheid, in het algemeen van de minst vluchtige stof (op basis van de Henry-coëfficiënt).

Daarnaast spelen het type pakking en eventuele nevenverontreinigingen (ijzer II, detergents, deeltjes etc.) een rol. Eenvoudigheidshalve wordt aangenomen dat er geen nevenverontreinigingen in het water aanwezig zijn.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

In bijlage 7 is een mogelijke stripunit voor een mengsel van de drie gechloreerde koolwaterstoffen uitgewerkt.

Voor de behandeling van de striplucht met de drie chloorkoolwaterstoffen is een actieve-kooladsorptie voorzien. De concentratie van de drie verontreinigingen bedraagt in het gegeven voorbeeld ruim 1000 mg/m³ (STP). De dimensionering van de nageschakelde kooladsorptiekolom wordt primair bepaald door [12], [13]:

- de capaciteit (m³/uur);
- lege-bedsnelheid (bij voorkeur minder dan 1 m/s);
- contacttijd/verblijftijd (gebruikelijke range 3 - 15 seconden);
- gewenste frequentie koolvervangings/regeneratie (bij voorkeur niet vaker dan eens per enkele dagen bij regeneratie op locatie of eens per enkele weken bij externe verwerking);
- de adsorptiekaracteristiek.

Gegevens over de adsorptiekaracteristiek en in het bijzonder de maximale beladingsgraad van het gebruikte type kool zijn voor de praktijk van groot belang. Deze wordt onder meer beïnvloed door de concentratie(s) in het influent (hier circa 1000 mg/m³ per component) en de gewenste eindconcentratie; verder dient de relatieve luchtvochtigheid minder 70% te zijn en dient de temperatuur in het koolbed minimaal 40 °C onder het kookpunt van de betreffende stoffen te liggen.

Voor meer informatie over kooladsorptie wordt naar bijlage 7 en de volgende paragraaf verwezen.

Ter oriëntatie op de kosten van een stripunit met afgasbehandeling is een leverancier om een indicatie van de investeringen gevraagd. Deze gegevens zijn in onderstaande tabel opgenomen. De vermelde kosten zijn exclusief transport en plaatsing, procesbewaking en -sturing, voorbehandeling van het water (bijvoorbeeld ontijzering, filtratie), overhead en dergelijke.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 7.1 Kosten stripunit (inclusief stripgasbehandeling) voor water verontreinigd met een mengsel van drie organochloorverbindingen

| Capaciteit: | 36 m ³ /uur | 1,8 m ³ /uur |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Dimensies stripper: | | |
| hoogte | 5 m gepakt bed (totaal 6 m) | niet bekend |
| diameter | 1,2 m | 0,5 m |
| G/L-verhouding | circa 100 | circa 100 |
| Adsorbeer gasstroom | | |
| hoeveelheid kool | circa 5 m ³ | circa 0,25 m ³ |
| belading (aanname) | 20% | 20% |
| standtijd kool | circa 14 dagen | circa 14 dagen |
| Investering stripper | circa 50 kfl | circa 10 kfl |
| Investering adsorbeer | circa 15 kfl | circa 5 kfl |
| Investering koolcharge | circa 16 kfl | circa 0,8 kfl |
| (alle onderdelen compleet geleverd, maar exclusief transport en plaatsing) | | |
| Afschrijving/rente (25% per jaar) | circa 20 kfl/jr | circa 4 kfl/jr |
| Energie ¹⁾ | circa 17 kfl/jr | circa 1 kfl/jr |
| Regeneratiekosten ²⁾ | circa 180 kfl/jr | circa 46 kfl/jr |
| Overig, onderhoud ³⁾ | circa 50 kfl/jr | circa 40 kfl/jr |
| Totale kosten | circa 267 kfl/jr | circa 91 kfl/jr |
| Kosten per m ³ water | circa 0,90 fl/m ³ | circa 6,10 fl/m ³ |

¹⁾ Ongeveer 90% van het energieverbruik is benodigd voor het opwarmen van het stripgas (geen energierugwinning). Elektriciteitsprijs: 15 ct/kWh.

²⁾ Kosten circa fl 1250 per m³ plus circa fl 750 per charge.

³⁾ Inclusief personeel voor vervanging kool, exclusief verdere personeels- en bewakingskosten.

Uit een vergelijking van de dimensies in deze tabel met die in bijlage 7 blijkt dat de kolom duidelijk is overgedimensioneerd. De regeneratiekosten blijken relatief groot te zijn in vergelijking met de overige kosten.

7.3 Actieve-kooladsorptie

Slecht-wateroplosbare stoffen laten zich in de regel goed uit water verwijderen door adsorptie aan actieve kool. Vooral bij influentconcentraties in de range tussen circa 0,1 en 10 mg/l kunnen relatief hoge beladingsgraden van de kool worden bereikt (i.e. 3 - 30 gew%).

Evenals bij kooladsorptie in de gasfase wordt de dimensionering van de kooladsorptiekolom voor waterbehandeling primair bepaald door [12], [13]:

- de capaciteit (m³/uur);
- lege-bedsnelheid (bij voorkeur 5 - 10 m/uur);
- contacttijd/verblijftijd (gebruikelijke range 20 - 40 minuten);

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

- gewenste frequentie koolvervanging/regeneratie (bij voorkeur niet vaker dan eens per enkele dagen bij regeneratie op locatie of eens per enkele weken bij externe verwerking);
- de adsorptiekaracteristiek.

De adsorptiekaracteristiek c.q. de maximale beladingsgraad wordt onder meer beïnvloed door het type kool, de concentratie(s) in het influent (hier circa 10 g/m³ per component) en de gewenste eindconcentratie.

In bijlage 7 is het ontwerp van een kooladsorptiekolom nader beschreven.

Op basis hiervan is in tabel 7.2 een inschatting gemaakt van de kosten voor actieve kooladsorptie. De vermelde kosten betreffen een complete behandelingseenheid, doch zonder transport en plaatsing, procesbewaking en -sturing, een eventuele voorbehandeling van het water (bijvoorbeeld ontijzering, filtratie), overhead en dergelijke. Om de kosten voor chargewisselingen bij de kleine capaciteit te beperken is hier een iets grotere adsorbeer gekozen dan in bijlage 7 is uitgewerkt.

De actieve-koolregeneratie blijkt een belangrijke kostenpost te zijn. Overigens kunnen de vermelde kosten als een bovengrens worden gezien, omdat in de praktijk de standtijd vaak langer blijkt te zijn dan op basis van kleinschalige adsorptie-experimenten wordt ingeschat.

Indien naftaleen onder dezelfde condities (10 mg/l) met actieve kool uit water wordt verwijderd, geldt dat de standtijd van de kool ongeveer 9 keer zolang zal zijn; zie bijlage 7. Dit betekent dat de regeneratiekosten eveneens een factor 9 lager uitvallen. In dat geval gelden de kosten zoals vermeld in tabel 7.3.

Vooraf bij de unit met een grote behandelingscapaciteit vallen de kosten aanzienlijk lager uit dan voor het mengsel van de drie organochloorverbindingen.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 7.2 *Kosten adsorptie-unit (actieve kool) voor water verontreinigd met een mengsel van drie organochloorverbindingen*

| Capaciteit: | 36 m ³ /uur | 1,8 m ³ /uur |
|---|------------------------------|------------------------------|
| Dimensies kolom: | | |
| hoogte | 2,5 m (totaal 3,5 m) | 2 m |
| diameter | 2,5 m | 0,8 m |
| totale hoeveelheid kool | circa 24 m ³ | circa 2 m ³ |
| belading (aanne)me | 10% | 10% |
| standtijd 1 kolom | circa 16 dagen | circa 27 dagen |
| Investering adsorbeurs ¹⁾ | circa 150 kfl | circa 40 kfl |
| Investering koolcharges (exclusief transport en plaatsing) | circa 60 kfl | circa 5 kfl |
| Afschrijving/rente (annuïteit: 25%) | circa 53 kfl/jr | circa 11,1 kfl/jr |
| Energie ²⁾ | circa 2 kfl/jr | circa 0,1 kfl/jr |
| Regeneratiekosten ³⁾ | circa 355 kfl/jr | circa 27 kfl/jr |
| Overig, onderhoud ⁴⁾ | circa 50 kfl/jr | circa 25 kfl/jr |
| Totaal | circa 460 kfl/jr | circa 63,2 kfl/jr |
| Kosten per m ³ water | circa 1,54 fl/m ³ | circa 4,23 fl/m ³ |

¹⁾ Twee adsorbeurs in serie.

²⁾ Elektriciteitsprijs: 15 ct/kWh.

³⁾ Kosten circa fl 1250 per m³ plus circa fl 750 per charge.

⁴⁾ Inclusief personeel voor vervanging kool, exclusief verdere personeels- en bewakingskosten.

Tabel 7.3 *Kosten adsorptie-unit (actieve kool) voor water verontreinigd met naftaleen (aannamen en dimensies als bij tabel 7.2)*

| Capaciteit: | 36 m ³ /uur | 1,8 m ³ /uur |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Afschrijving/rente (annuïteit: 25%) | circa 53 kfl/jr | circa 11,1 kfl/jr |
| Energie | circa 2 kfl/jr | circa 0,1 kfl/jr |
| Regeneratiekosten | circa 40 kfl/jr | circa 3 kfl/jr |
| Overig, onderhoud | circa 35 kfl/jr | circa 15 kfl/jr |
| Totaal | circa 130 kfl/jr | circa 29,2 kfl/jr |
| Kosten per m ³ water | circa 0,44 fl/m ³ | circa 1,95 fl/m ³ |

7.4 Fotokatalytische oxydatie

Voor een efficiënt fotokatalytisch proces is een effectieve benutting van het ingestraalde licht van groot belang. Zoals in bijlage 1 is geconstateerd, is het gewenst een lichtbron met een hoge lichtopbrengst te kiezen en voor korte weglengtes in de vloeistoffase. Een opschaling van het onderzochte concept voor de doorstroomreactor (gebruik van fluorescentielampen als UV-A bron en geïmmobiliseerd TiO_2), lijkt derhalve het best te realiseren door de gebruikte eenheden in de doorstroomreactor parallel en/of in serie te schakelen. Men kan dus het benodigde katalysatoroppervlak en het benodigde vermogen berekenen voor een gegeven debiet en een gewenste concentratieverandering en dit vervolgens lineair opschalen naar andere debieten. Hierbij is in eerste instantie voorbij gegaan aan eventuele limiteringen die door het proces worden ondervonden, zoals de inhibitie van de katalysator en een belangrijke limitering in de stofoverdrachtssnelheid, maar ook aan de principiële mogelijkheden tot verbetering van de geteste doorstroomreactor. Uit de uitgevoerde experimenten blijkt immers dat fotokatalytische oxydatie vermoedelijk nog op diverse punten is te verbeteren (zie hoofdstuk 5, 6 en 9).

De dimensionering van een fotokatalytische reactor wordt primair bepaald door:

- de capaciteit van het systeem (vloeistofdebiet);
- de gewenste conversiegraad;
- de eventuele aanwezigheid van andere verontreinigingen;
- lichtintensiteit op het katalysatoroppervlak;
- het katalysatoroppervlak per volume-eenheid vloeistof.

Daarnaast kan het proces, zoals is opgemerkt, worden beïnvloed door stofoverdrachts- en inhibitiesverschijnselen bij of op het katalysatoroppervlak. Een goede dimensionering is dan ook van groot belang voor een systeem op basis van fotokatalytische oxydatie.

In de onderstaande economische evaluatie is in eerste instantie uitgegaan van de experimenteel gevonden reactiesnelheidsconstante in de doorstroomreactor (i.e. een quantum yield van minder dan 0,1%). Deze waarde ligt beduidend lager dan die in diverse publikaties met slurry's van Degussa P-25 is genoemd (met een quantum yield tussen circa 0,1 en circa 5%), en is ook lager dan de waarden die in het laboratoriumonderzoek zijn gevonden (bij 10 mg/l ruwweg 0,3 tot 1,5%).

Verder is aangenomen dat geen volledige mineralisatie van verontreinigingen is benodigd en dat de reactie over de gehele concentratierange schijnbaar via een eerste orde verloopt.

Andere gebruikte aannamen zijn in tabel 7.4 vermeld. De reactiesnelheid is uitgedrukt als 'kKa-waarde', hetgeen het produkt is van de reactiesnelheidsconstante k (mol/s.m^2), de schijnbare adsorptie-evenwichtsconstante K (m^3/mol) en het katalysatoroppervlak per volume-eenheid vloeistof a (m^2/m^3). Omdat een zekere 'kKa-waarde' is gekozen (zie bijlage 7), is er geen verschil tussen de behandeling van naftaleen en de behandeling van het mengsel van drie organochloorverbindingen. Er is met andere woorden voorbij gegaan aan de (relatief geringe) verschillen in de reactiesnelheid van de afzonderlijke componenten en het verschijnsel dat in een mengsel één of meerdere componenten pas na een vertraging worden afgebroken (zie figuur 5.5). Dit betekent onder meer dat het aldus gedimensioneerde systeem voor sommige stoffen geen afdoende verwijdering zou kunnen geven. Voor meer details wordt verwezen naar bijlage 7.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Voor de inschatting van de kosten zijn nauwelijks bruikbare gegevens voorhanden. Er is in tabel 7.5 dan ook gebruik gemaakt van de geschatte onderdeelkosten met een zekere vermenigvuldigingsfactor (2 à 3, afhankelijk van het debiet). Er is geen rekening gehouden met eventueel te verrekenen ontwikkelingskosten van de technologie.

Tabel 7.4 *Uitgangspunten evaluatie fotokatalytische oxydatie*

| | |
|--|--|
| UV-bron (fluorescentielampen) | |
| Effectieve lichtopbrengst (ten opzichte van het opgenomen vermogen): | 25% |
| Plaatsing lampen | buiten vloeistof |
| Overall transmissieverlies | 20% |
| Energiekosten (grootverbruik) | 0,06 fl/kWh |
| Reactiesnelheid bij 400 W/m ² (kKa-waarde) | 0,20 min ⁻¹ |
| Vervangingsinvestering lampen | 1 kfl/kW _{bruto} 5 kfl/kW _{eff} |
| Levensduur lampen | 1 jaar |
| Rente en afschrijvingen (annuïteit) | 25% |

Tabel 7.5 *Kostenoverzicht fotokatalytische oxydatie*

| | 36 m ³ /uur | | Capaciteit 1,8 m ³ /uur | |
|---|------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|
| Alternatief | | | A | B |
| Effect. UV-intensiteit | 400 | W/m ² | 100 | W/m ² |
| Verblijftijd vloeistof | 23 | min | 46 | min |
| Totaal glasoppervlak (dubbel) | 690 | m ² | 69 | m ² |
| Vloeistofvolume reactor | 13,8 | m ³ | 1,38 | m ³ |
| Totaal lampvermogen | | | | |
| effectief | 552 | kW | 13,8 | kW |
| bruto | 2,76 | MW | 69 | kW |
| Investeringen totale unit (gemonteerd ¹⁾) | 4140 | kfl | 276 | kfl |
| Rente/afschrijvingen (kfl/a) | 1035 | | 69 | 69 |
| Onderhoud ²⁾ (kfl/a) | 600 | | 85 | 80 |
| Energie (kfl/a) | 1375 | | 35 | 69 |
| Totale kosten (kfl/a) | 3010 | | 189 | 218 |
| Kosten per m ³ (fl/m ³) | 10,07 | | 12,65 | 14,60 |

¹⁾ Op basis van de kosten voor de onderdelen, vermenigvuldigd met een factor 2 à 2,5 (grote capaciteit) of 2,5 à 3 (kleine capaciteit).

²⁾ Inclusief vervanging van UV-lampen en het benodigde personeel.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

In tegenstelling tot de hiervoor uitgewerkte alternatieven (zie 7.2 en 7.3), zijn nu het energieverbruik en de hoge lasten voor rente en afschrijvingen de bepalende factoren voor de totale kosten van fotokatalytische oxydatie; ook de jaarlijkse vervanging van lampen is een grote kostenpost.

De totale kosten per m³ blijken aanzienlijk hoger te zijn dan voor de alternatieve behandelingsmethoden, te weten luchtstrippen en actieve-kooladsorptie.

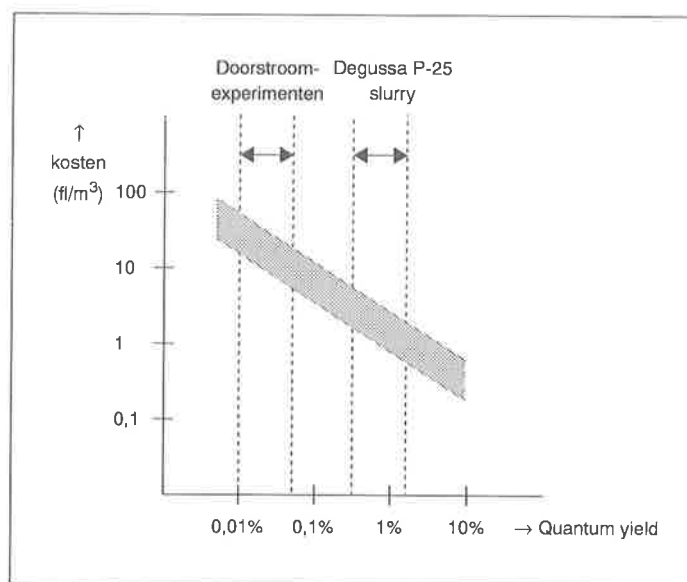
Er wordt hierbij nadrukkelijk gewezen op de zeer lage 'quantum yield' van de experimenten in de twee doorstroomreactoren (< 0,1%), die mede ten grondslag ligt aan de berekende dimensies en de kosten in tabel 7.5. De investeringen en energiekosten zijn praktisch omgekeerd evenredig met deze (initiële) quantum yield, zodat een verbetering van deze waarde een groot effect zal hebben op de technische en economische haalbaarheid van fotokatalytische oxydatie. De invloed van de quantum yield op de kosten van fotokatalytische oxydatie is schematisch weergegeven in figuur 7.1.

Bij de kleine vloeistofcapaciteit lijkt een verbetering van de quantum yield met een factor 3 tot 6 in principe voldoende om de techniek concurrerend te maken met strippen of kooladsorptie. In dat geval zijn de quantum yields zoals bereikt in de laboratoriumexperimenten ruim voldoende.

Voor installaties met een grote capaciteit (36 m³/uur) is echter minimaal een verbetering met factor 15 tot 30 vereist, hetgeen met de huidige stand der technologie niet haalbaar wordt geacht.

Gezien het grote aantal fluorescentielampen dat nodig is bij een verwerkingscapaciteit groter dan circa 1 m³/uur, zal de installatie relatief storingsgevoelig worden en is naar verwachting veel tijd en geld nodig om de lampen periodiek te vervangen. In de praktijk is het om deze redenen waarschijnlijk veel aantrekkelijker om met een gering aantal lampen te werken die een relatief zeer hoge lichtopbrengst hebben. Het licht dient dan op een passende wijze over het volume te worden verdeeld c.q. naar het katalysatoroppervlak te worden geleid. Vermoedelijk zal daardoor ook bij grotere capaciteiten een uitvoeringsvorm kunnen worden ontwikkeld die qua investeringen beperkt blijft en eerder concurrerend wordt met conventionele technieken. Er is in dat geval een minder sterke verbetering in de quantum yield noodzakelijk dan de genoemde factor 15 tot 30.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport



Figuur 7.1 Schematische weergave van de relatie tussen de quantum yield en de verwerkingskosten (beginconcentratie circa 10 mg/l en 99% conversie)

7.5 Vergelijking van alternatieven

De drie onderzochte technieken voor verwijdering van organochloorverbindingen en naftaleen zijn in kwalitatieve zin onderling vergeleken op de volgende beoordelingsaspecten:

- Effectiviteit verwijdering;
- Gevoeligheid:
 - voor andere componenten;
 - voor variatie in de samenstelling (concentratiewisselingen);
- Milieu-effecten;
- Kosten:
 - investeringen;
 - operationele lasten;
- Overige aspecten.

Het resultaat van de onderlinge vergelijking is in tabel 7.6 weergegeven. Volledigheidshalve zij vermeld dat elk van de drie technieken in zekere mate gevoelig zijn voor vervuiling door zwevende stof en eventueel opgeloste ijzer- en mangaanverbindingen (onbelucht bronwater).

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Tabel 7.6 *Onderlinge vergelijking van conventionele waterbehandelingstechnieken met fotokatalytische oxydatie*

| Beoordelings-aspect | Luchtstrippen met afgasbehandeling | Kooladsorptie | Fotokatalytische oxydatie |
|--|---|---|---|
| Effectiviteit/ inzetbaarheid | alleen geschikt voor vluchtige stoffen; vaak hoog rendement (> 99%) | vooral geschikt voor slecht wateroplosbare stoffen op mg/l-niveau | ongeschikt voor moeilijk-oxydeerbare stoffen (beperkt aantal); bij voorkeur > 1 mg/l-niveau |
| Effect van: - aanwezigheid andere stoffen | beperkt | beperkt | inhibitie mogelijk (bijvoorbeeld Cl ⁻); |
| - fluctuaties in de concentratie | vast rendement | vaste eind-concentratie | vast rendement |
| Secundaire milieu-effecten | luchtemissie (relatief gering) actieve kool (afvoer/regeneratie) | actieve kool (afvoeren of regenereren) | hoog energieverbruik; verwerking oude lampen |
| Kosten - investeringen - operationele | laag laag | vrij laag laag | hoog tot zeer hoog ¹⁾ hoog ¹⁾ |
| Overige aspecten | risico op verstoppingen (biologische aangroei) | groot ruimtebeslag | groot ruimtebeslag; kosten vrijwel lineair met capaciteit |

¹⁾ Op basis van de gevonden, lage quantum yields.

Samenvattend kan men stellen dat het gekozen concept voor fotokatalytische oxydatie, dat is gebaseerd op:

- fluorescentielampen;
 - geïmmobiliseerd TiO₂;
 - een enkelvoudig behandelingsdoel (i.e. verwijdering van microverontreinigingen),
- door de hoge kosten momenteel nog niet concurrerend is met meer conventionele methoden voor waterbehandeling. De quantum yield in het onderzochte systeem¹⁾ is dermate laag dat de zeer grote investeringen en het hoge energieverbruik een brede en algemene introductie van fotokatalyse in de weg lijken te staan.

Tegenover het milieuvoordeel van fotokatalytische oxydatie dat in principe geen reststoffen ontstaan, staan bovendien het nadeel van een hoog energieverbruik en de noodzakelijke verwerking van een groot aantal lampen die ongeveer eens per jaar dienen te worden vervangen.

¹⁾ Uiteraard kan in dit verband geen uitspraak worden gedaan over de werking van fotokatalytische systemen die recentelijk op de markt zijn verschenen.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Het onderzochte systeem op basis van fotokatalytische oxydatie dient verder ontwikkeld te worden, alvorens praktijktoepassingen economisch interessant worden. De aandacht dient daarbij uit te gaan naar:

- alternatieve lichtbronnen (hoog vermogen, lange levensduur, hoog energetisch rendement; gebruik van zonne-energie);
- verbetering van de katalysator (hogere quantum yield);
- selectiviteit (bijvoorbeeld betere adsorptie van apolaire stoffen);
- onderlinge optimalisatie van de reactoronderdelen;
- modelbeschrijving.

De beste kansen voor fotokatalytische oxydatie liggen in eerste instantie bij zeer specifieke toepassingen (bijvoorbeeld laboratoriumtoepassingen, zuivering van 'zwaar' water) en bij andere kleinschalige toepassingen (zeg: $< 1 \text{ m}^3/\text{uur}$), waarbij het gebruiksgemak voorop staat, de eisen ten aanzien van het effluent niet extreem hoog zijn (zeg: max. 99% conversie) en er in verhouding beperkte investeringen gedaan hoeven te worden (minder dan 100 kfl). Pas na verdere ontwikkeling van de technologie lijkt de behandeling van grotere debieten in zicht te komen.

8 Conclusies

De in dit onderzoek onderzochte stoffen, behorende tot de groepen organochloorverbindingen, PAK's (naftaleen) en kleurstoffen, blijken allen uit water te verwijderen met fotokatalytische oxydatie op basis van TiO_2 en UV-A straling. De inzet van alleen UV-A straling of alleen TiO_2 heeft nagenoeg geen effect op de concentraties.

In een mengsel van 3 organochloorverbindingen blijkt de relatieve reactiesnelheid te verschillen van die in oplossingen van de afzonderlijke componenten. Dit is waarschijnlijk het gevolg van competitie tussen de stoffen met betrekking tot de adsorptie aan het katalysatoroppervlak.

In de onderzochte concentratieranges (1 - 100 mg/l) verloopt de omzetting van stoffen schijnbaar via een eerste orde reactie. Nadat meer dan de helft van de oorspronkelijke stof is omgezet, kan de conversiesnelheid sterker vertragen dan op basis van de eerste orde reactie kan worden verwacht. Dit is hoogstwaarschijnlijk het gevolg van de gevormde tussenprodukten, die in competitie met de oorspronkelijke stof verder worden afgebroken.

De reactiesnelheid wordt nauwelijks beïnvloed door een temperatuurverandering tussen 25 en 43 °C.

De invloed van de pH-waarde in de range 2 tot 11 is eveneens beperkt. Bij een pH-waarde kleiner dan circa 1 neemt de reactiesnelheidsconstante echter sterk toe; een verdubbeling blijkt mogelijk. Anorganische componenten zoals deze in leiding- en bronwater worden gevonden, hebben evenmin een merkbare invloed op de reactiesnelheid. Alleen chloride blijkt in hoge concentraties en bij lage pH de reactie sterk te remmen, waarschijnlijk als gevolg van concurrerende adsorptie aan het TiO_2 -oppervlak.

Het is binnen dit onderzoek niet gelukt het basismateriaal (TiO_2 -P25 van Degussa) te modificeren tot een actievere fotokatalysator.

TiO_2 laat zich via verschillende methoden eenvoudig immobiliseren op een glazen ondergrond. Men kan gebruik maken van zowel een suspensie van TiO_2 -deeltjes als een titaanalkoxyde-oplossing. De hechting van TiO_2 -deeltjes is echter niet permanent. Ze kunnen los raken door onder meer pH-wisselingen en intensief spoelen.

De resultaten van de twee onderzochte doorstroomreactoren met geïmmobiliseerd TiO_2 laten zich in kinetisch opzicht vrij goed vergelijken met die in de laboratoriumexperimenten met gesuspendeerd materiaal zijn gevonden. Wel is onder de geteste omstandigheden een invloed van de stofoverdracht op de overall reactiesnelheid merkbaar.

De gevonden quantum yields zijn in de gebruikte doorstroomreactoren erg laag (< 0,1% bij concentraties rond 10 mg/l en een lichtintensiteit van circa 70 W/m²). In de laboratoriumexperimenten zijn quantum yields gevonden tussen circa 0,3 en 1,5% bij een lichtintensiteit van circa 35 W/m². Dit duidt erop dat de ingestraalde energie, met name bij de doorstroomreactoren, weinig efficiënt is benut voor het feitelijke doel: de omzetting van verontreinigingen.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

Uit de economische evaluatie blijkt dat door de lage benutting van de ingestraalde energie in de onderzochte doorstroomreactoren de techniek (nog) niet kan concurreren met conventionele technieken als actieve kooladsorptie en luchtstrippen. De techniek blijkt vooralsnog alleen goede perspectieven te bieden voor kleine waterstromen met relatief lage concentraties verontreinigingen.

Voor toepassing op grotere waterstromen is nog veel ontwikkelingswerk nodig om tot acceptabele dimensies van een fotokatalytisch systeem te komen. Daarbij is het reactorconcept op basis van fluorescentielampen vermoedelijk onpraktisch, zodat tevens naar een andere lichtbron moet worden omgekeken.

Vanuit milieuhygiënisch oogpunt is het hoge energieverbruik van de geteste doorstroomreactoren nog een duidelijk minpunt. Ook hier is door ontwikkeling en optimalisatie van de katalysator en het reactor/lampsysteem een verbetering te verwachten.

9 Aanbevelingen

Voor praktijktoepassingen verdient het aanbeveling zich vooralsnog alleen te richten op kleinschalige toepassingen van fotokatalytische oxydatie.

Om meer informatie te verkrijgen met betrekking de betrouwbaarheid van de methode en de aard van de gevormde producten is meer experimenteel en praktijkgericht onderzoek nodig.

Verbetering van de quantum yield bij fotokatalytische technieken dient te worden nagestreefd door middel van fundamenteel onderzoek aan de katalysator en naar de kinetiek aan de reductie- en de oxydatiezijde. Ook behoeft de (selectieve) adsorptie van stoffen verbetering.

Verder is meer onderzoek gewenst om het reactorconcept te verbeteren. Naar verwachting kan een gedetailleerde modellering behulpzaam zijn bij het vinden van een optimale reactorconfiguraties.

Naast toepassingen van fotokatalytische oxydatie voor microverontreinigingen in afvalwater lijken er goede mogelijkheden te zijn voor desinfectie en voor toepassingen in de bereiding van (schoon) proceswater en de behandeling van gassen en lucht (klimaatbeheersing).

Verbeteringen in de technische en economische haalbaarheid kunnen tenslotte ook worden gezocht in het gebruik van zonne-energie (waarmee een belangrijke kostenpost wordt vermeden) en in het combineren van fotokatalytische oxydatie met andere behandelingstechnieken (zoals biologische reiniging, fotolyse en de inzet van chemische oxydatie).

10 Referenties

- [1] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino;
Adv. Colloid Interface Sci., 32, 271-316, (1990).
- [2] T.P.M. Koster, J.W. Assink, J.M. Slaager, C. van der Veen;
Photocatalytic Oxidation of Multi-Component Organochlorine Mixtures in Water;
Proceedings of the First International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 7-13 Nov. 1992, London, Ontario, Canada.
- [3] T.P.M. Koster, J. Joziassé;
Heterogene fotokatalytische oxydatie van organochloorverbindingen in water;
TNO-rapport nummer 90/2937/4207-14127, (1990).
- [4] C.S. Turchi, D.F. Ollis;
Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition;
J. Catal., 119, 483-496, (1989).
- [5] A. Mackor, T.P.M. Koster and Liu Kui-Wen;
Practical rapid test systems for paint pigments - comparing and lowering of photocatalytic activities;
XIXe FATIPEC Kongress, vol. I, p. 197-215, Aken, 1988.
- [6] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone;
Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification; in [7].
- [7] N. Serpone, E. Pelizzetti (eds.);
Photocatalysis, Fundamentals and applications;
John Wiley & Sons, New York (1989).
- [8] D.F. Ollis, C-Y. Hsiao, L. Budiman, C-L. Lee;
Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes;
J. Catal. 88, 89-96, (1984).
- [9] J.-M. Herrman, et al.;
Titania-supported bimetallic catalyst synthesis by photocatalytic codeposition at ambient temperature: preparation and characterization of Pt-Rh, Ag-Rh and Pt-Pd couples;
J. Catal., 132, 490-497, (1991).
- [10] K.H. Stadler, H.P. Boehm;
The photochemical deposition of noble metals onto n-type semiconductors;
Proc. Int. Congr. Catal. 8th Meeting Date 1984, vol 4, Verlag Chemie, 1984.

Fotokatalytische oxydatie voor afvalwaterbehandeling
Hoofdrapport

- [11] R.W. Matthews;
Photooxidation of organic impurities in water using thin films of
titanium dioxide; J. Phys. Chem., 91, 3328-3333 (1987).
- [12] P.W. Lankford, W.W. Eckenfelder;
Toxicity reduction in industrial effluents;
Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [13] Mondelinge informatie Norit B.V., Amersfoort.

11 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever
Novem b.v.
Postbus 8242
3503 RE Utrecht

Namen en functies van de medewerkers
Ir. J.W. Assink (projectleider)
Ing. J.M. Slaager (projectmedewerker)

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed
KRI-TNO te Zeist (T.P.M. Koster)

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
juni 1991 - februari 1993

Ondertekening



Ir. J.W. Assink
onderzoekleider

Goedgekeurd door



Ing. H.J. van Veen
werkgroep­leider