

TNO-rapport
TNO-MEP – R 96/483

TNO Milieu, Energie
en Procesinnovatie

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

Telefoon 055 - 549 34 93
Fax 055 - 541 98 37

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor onder-
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

© 1996 TNO

Het kwaliteitssysteem van TNO Milieu, Energie en
Procesinnovatie voldoet aan ISO 9001.

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie is een
nationaal en internationaal erkend kennis- en contract-
research instituut voor bedrijfsleven en overheid op
het gebied van duurzame ontwikkeling en milieu- en
energiegerichte procesinnovatie.

Fotokatalytische oxidatie voor behandeling van proceswaterstromen

Eindrapport voor IOP Milieutechnologie,
onderdeel preventie
IMP 91512

Datum
februari 1997

Auteur(s)
Ir. J.W. Assink
Drs. T.P.M. Koster
Ing. J.M. Slaager

Projectnummer
23938

Trefwoorden
- katalyse
- synthese
- proceswater
- gechloreerde koolwaterstoffen
- kleurstoffen
- duurtesten

Bestemd voor
Senter
Grote Marktstraat 43
's-Gravenhage

Nederlandse Organisatie voor toegepast
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de
Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan
TNO zoals gedeponeerd bij de
Arrondissementsrechtbank en de Kamer van Koophandel
te 's-Gravenhage

Samenstelling van de begeleidingscommissie

prof.ir. J.W. Geus (RU Utrecht)
ing. G. Harmsen (RIZA)
dr. H.A. van 't Hof (AKZO Nobel Research), tot voorjaar 1996
dr.ir. B.J.W. Tuin (AKZO Nobel Engineering BV), vanaf voorjaar 1996
prof.dr. J.J. Kelly (RU Utrecht)
prof.dr.ir. W.P.M. van Swaaij (Universiteit Twente)
ir. P.A.W. Tielemans (Philips Lighting), tot zomer 1996
dhr. H. Giller (Philips Lighting), vanaf zomer 1996
drs K.M. Wouterse (Senter)

Deelnemers van TNO:

drs. T.P.M. Koster
ir. J.W. Assink

Deelnemers van de RU Groningen:

prof.dr.ir. A.A.C.M. Beenackers
dr. A.K. Ray (tot najaar 1995)
ir. W.M. Oosterom (van najaar 1995 tot najaar 1996)

Samenvatting

Fotokatalytische oxidatie is een relatief nieuwe technologie, waarmee organische stoffen restloos uit water kunnen worden verwijderd. De technologie maakt gebruik van een halfgeleidermateriaal als fotokatalysator (gewoonlijk titaniumdioxide), een lichtbron met kortgolvig licht (bij titaniumdioxide UV-licht korter dan 380 nm) en luchtzuurstof.

In het kader van het IOP-Milieutechnologie is via fundamenteel en toepassingsgericht onderzoek getracht onder meer efficiëntere fotokatalysatoren en nieuwe, eveneens efficiëntere reactorsystemen te ontwikkelen.

TNO en de Rijksuniversiteit Groningen hebben samengewerkt om dit doel te bereiken. In dit rapport is verslag gedaan van de TNO-werkzaamheden, die vooral betrekking hebben gehad op de synthese van efficiëntere fotokatalysatoren en het vaststellen van de lange termijn betrouwbaarheid van fotokatalytische oxidatie. De ontwikkeling en modellering van nieuwe reactorsystemen wordt door de Rijksuniversiteit separaat gerapporteerd

De fotokatalytische activiteit is in het onderzoek vastgesteld aan de hand van enkele modelcomponenten, te weten een zure kleurstof (SBB, technische kwaliteit) en oplossingen van 4-chloorfenol, chloorbenzeen, tetrachlooretheen en 1,1,1-trichloorethaan.

De katalysatorontwikkeling is via twee hoofdlijnen ter hand genomen:

- verbetering van een commercieel verkrijgbare katalysator (Degussa P25) door enerzijds modificatie van de oppervlakte-eigenschappen en anderzijds het aanbrengen van kleine hoeveelheden co-katalysatoren die assisteren in de overdracht van elektronen naar reductoren of oxidatoren.
- bereiding van zuivere kwaliteiten TiO_2 via vier sol-gel methoden, waarbij diverse precursors en verschillende nabehandelingen zijn ingezet.

Het eerste spoor heeft van de onderzochte modelsystemen geen verbetering van de bestaande katalysator opgeleverd. Bij het tweede spoor is het gelukt steeds kleinere TiO_2 deeltjes in zeer open agglomeraten te bereiden. De beste kwaliteiten zijn bereikt via gebruik van ‘matrijsmoleculen’ (i.e. barnsteenzuur) die een zeer open en ruimtelijke structuur geven aan de precursor van TiO_2 . De fysische en fotokatalytische eigenschappen van dit materiaal zijn vergelijkbaar met Degussa P25, dat via een thermische route is bereid.

Tevens zijn de belangrijkste parameters bekend geworden die een hoge activiteit van TiO_2 fotokatalysatoren mogelijk maken. Degussa P25 zit qua eigenschappen vrij dicht bij de ideale katalysator. Verder onderzoek en ontwikkelingswerk is echter nodig om nog efficiëntere fotokatalysatoren te ontwikkelen dan die nu reeds beschikbaar zijn. Daarbij moet onder andere meer aandacht worden gegeven aan

de oppervlakte-eigenschappen van TiO_2 en de mogelijke inzet van co-katalysatoren.

In de duurexperimenten met een suspensie van Degussa P25 in een doorstroomde reactor is gevonden dat het fotokatalytische proces zonder grote problemen over een periode van enkele honderden uren kan worden bedreven. De activiteit van de katalysator neemt daarbij zeer geleidelijk af. In geval van chloorfenol is dit een relatief grote daling, hetgeen waarschijnlijk het gevolg is van quinonen die zich als relatief stabiel tussenproduct ophopen aan het katalysatoroppervlak. Enkele regeneratiemethoden zijn oriënterend onderzocht.

De structuur van de via filtratie teruggewonnen TiO_2 -vlokjes blijkt over de periode van de duurproeven te veranderen. De bezinksnelheid van de agglomeraten neemt geleidelijk toe. Bij de ontwikkeling en dimensionering van praktijksystemen dient hiermee rekening te worden gehouden.

De gevonden resultaten zijn op tevredenstellende wijze gefit op een semi-empirisch model van het reactorsysteem.

Een ander, zelf geprepareerd katalysatormonster (TiO_2 op SiO_2) bleek in een duurexperiment met de kleurstof SBB niet te voldoen.

Inhoudsopgave

Samenvatting	2
1. Inleiding	7
2. Modelstoffen en kinetiek	11
2.1 Selectie modelstoffen	11
2.2 Kinetiek van fotokatalytische processen	12
3. Katalysatorontwikkeling	16
3.1 Inleiding	16
3.2 Apparatuur en meetmethoden	16
3.3 Degussa P25	17
3.3.1 Introductie	17
3.3.2 Experimenten met ongemodificeerd P25	18
3.3.3 Gemodificeerd P25	22
3.4 TNO-TiO ₂	24
3.4.1 Introductie	24
3.4.2 Sol-gel materialen	26
3.5 Externe monsters	36
3.6 Discussie en conclusies katalysatorbereiding	38
3.7 Immobilisatie van Degussa P25	41
3.7.1 Inleiding	41
3.7.2 Resultaten	42
4. Praktijkgerichte duurexperimenten	43
4.1 Inleiding	43
4.2 Voorbereidend en flankerend onderzoek	44
4.2.1 Terugwinning van TiO ₂ uit suspensies	44
4.2.2 Overig fysisch-chemisch onderzoek	45
4.2.3 Regeneratie	45
4.2.4 Laboratoriumonderzoek aan praktijkmonsters	46
4.3 Experimenten in doorstroomreactor	47
4.3.1 Experimentele methoden	47
4.3.2 Analysemethoden	50
4.3.3 Resultaten	50
4.4 Modelling	58
4.5 Discussie	60
5. Conclusies en aanbevelingen	66
6. Referenties	70
7. Verantwoording	75

Bijlage 1	Samenstelling begeleidingscommissie
Bijlage 2.1	Selectie modelstromen
Bijlage 3	Immobilisatie van TiO_2
Bijlage 4.1	Ontwerp van een fotokatalytisch reactorsysteem
Bijlage 4.2	Stofoverdracht en activiteitsmetingen
Bijlage 4.3	Terugwinnen van gesuspendeerd TiO_2 in duurexperimenten
Bijlage 4.4	Hechting van TiO_2 -agglomeraten aan wandmaterialen
Bijlage 4.5	Karakterisering van geïmmobiliseerde $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -deeltjes
Bijlage 4.6	Donkeradsorptie en vervluchting van modelverontreiniging
Bijlage 4.7	Semi-technische opstelling voor duurexperimenten
Bijlage 4.8	Terugwinnen en hergebruiken van gesuspendeerd TiO_2 tijdens duurexperimenten
Bijlage 4.9	Regeneratie van titaandioxide uit de duurexperimenten
Bijlage 4.10	Modellering van de duurexperimenten
Bijlage 4.11	Behandeling van twee verontreinigde stromen met heterogene fotokatalytische oxidatie

1. Inleiding

Achtergronden en motivatie

Het gebruik van water in vele industriële processen is terug te voeren op de veelzijdige en gunstige eigenschappen van water en het feit dat water vaak in grote hoeveelheden en tegen beperkte kosten voorhanden is. Door het toenemende gebruik van water in Nederland en de grote aandacht voor het behoud van milieuwwaarden is echter in recente jaren het gebruik van water een kostenpost geworden die een steeds effect heeft op het resultaat van een bedrijf. Bovendien stelt een stringenter milieuregelgeving randvoorwaarden aan het gebruik en de lozing van water. Ondanks het feit dat sinds 1970 reeds veel gedaan is, staan bedrijven voor de taak het watergebruik verder te reduceren en emissies van milieubelastende stoffen tot een minimum te beperken. Eén van de opties die tot deze situatie leidt is het (verdergaand) sluiten van watercircuits in bedrijven. Het sluiten van proceswaterstromen binnen industriële bedrijven is slechts mogelijk indien aan de te allen tijde aan de gestelde waterkwaliteitseisen wordt voldaan en bij voorkeur geen verschuiving van problemen geeft naar andere milieucompartimenten, met name lucht en afval. Deze waterkwaliteitseisen kunnen onder meer betrekking hebben op biologische factoren (bijvoorbeeld ziektekiemen of algen) en op het gehalte (opgeloste) organische stoffen. In dit project is een techniek onderzocht die in staat is deze en andere stoffen restloos uit water te verwijderen en daarmee een belangrijke bijdrage kan geven aan het sluiten van proceswaterkringlopen. Het betreft heterogene fotokatalytische oxidatie.

TNO en de Rijksuniversiteit Groningen (RUG) hebben gemeenschappelijk onderzoek uitgevoerd dat gericht is op de toepassing van deze en andere krachtige oxidatiemethoden die gebruik maken van UV-straling. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Preventie.

De RUG richtte zich in dit onderzoek op de ontwikkeling van enkele nieuwe reactorconcepten en op modellering van het proces. Dit onderzoek wordt separaat gerapporteerd. TNO richtte zich onder meer op de ontwikkeling van betere fotokatalysatormaterialen en op het beproeven van fotokatalysatormaterialen, onder meer in duurtesten. De resultaten van het TNO onderzoek zijn in dit rapport weergegeven.

Fotokatalyse

Fotokatalytische oxidatie (FKO) is een relatief nieuwe technologie, waarmee omzettingen via radicaalreacties in de water- of gasfase worden gerealiseerd. De technologie maakt gebruik van een katalysator (meestal titaniumdioxide) en een lichtbron met kortgolvig licht (gewoonlijk UV-licht < 380 nm).

Net als andere UV-gebaseerde oxidatietechnieken, zoals ozon/UV en H_2O_2 /UV, biedt fotokatalytische waterzuivering de volgende voordelen:

- desinfectie (lokaal);
- organische stoffen kunnen volledig worden geëlimineerd c.q. gemineraliseerd;
- (organo)metaalverbindingen breken;
- diverse anorganische stoffen worden omgezet, zoals cyaniden en sulfiden.

Daarenboven bezit fotokatalytische waterzuivering de volgende kenmerken:

- er komen weinig tussenproducten vrij als gevolg van de sterke binding van (partieel geoxideerde) stoffen aan het katalysatoroppervlak;
- geen additieven nodig, dus ook geen opslag en handling van gevaarlijke stoffen; luchtzuurstof en UV-licht volstaat;
- onder anaërobe omstandigheden kunnen ook metalen worden verwijderd, bijvoorbeeld lood en koper.

De principes van fotokatalytische oxidatie zijn nader beschreven in hoofdstuk 3. Deze techniek kan vanwege zijn bijzondere eigenschappen van belang zijn voor uiteenlopende bedrijfstakken. Genoemd kunnen worden:

- chemische basisindustrie;
- fijn-chemicaliënindustrie (waaronder farmaceutica, agrochemicaliën);
- de kassuinbouw en substraatteelt;
- levensmiddelenindustrie;
- galvanische bedrijven.

Doelstellingen van het onderzoek bij TNO en RUG

Met fotokatalytische oxidatie is vooral veel laboratoriumervaring opgedaan. Wereldwijd richt het onderzoek zich voor een belangrijk deel op kinetische aspecten: worden stoffen omgezet en zo ja, op welke wijze. Specifieke informatie die van belang is voor praktijk-toepassingen ontbreekt nog grotendeels. Het betreft onder meer de kinetiek in praktijkstromen (mengsels van stoffen, inclusief zouten), geschikte reactortypen, duurzaamheidstesten en de mogelijkheid de omzetting van bepaalde stoffen selectief te sturen.

Daarnaast is uit eerder onderzoek van TNO [1] en bij derden gebleken dat de lichtbenuttingsgraad (i.e. **quantum yield**) van de gebruikelijke katalysatoren klein is. Meestal is de lichtbenuttingsgraad minder dan 5% of zelfs minder dan 1%. Dit impliceert dat de economische haalbaarheid van de technologie sterk zal verbeteren als meer efficiënte fotokatalysatoren kunnen worden ontwikkeld. Het onderzoek van TNO en de RUG richt zich dan ook op bovengenoemde aspecten. Het onderzoek heeft tot doel antwoord te geven op een aantal kernvragen ten aanzien van UV-gebaseerde technieken voor de recirculatie van proceswaterstromen, en meer in het bijzonder fotokatalytische oxidatie. Deze vragen zijn:

- 1a Welke verbetering van *effectiviteit* van het fotokatalytisch oxidatieproces is mogelijk door de bereiding van halfgeleidermaterialen met optimale eigenschappen.
- b Wat zijn de mogelijkheden om, door het aanbrengen van additionele oxidatie/reductiekatalysatoren op het oppervlak van het halfgeleidermateriaal, de *effectiviteit* van het fotokatalytisch proces te verhogen en de *selectiviteit* te beïnvloeden?
- 2 In hoeverre is verdere verbetering van de fotokatalytische zuivering van de processtromen mogelijk door combinatie van heterogene fotokatalyse met verwante (UV-gebaseerde) methode als directe fotolyse, O_3/UV , H_2O_2/UV ?
- 3 Volgens welke kinetische modellen kan de oxidatie van diverse verbindingen worden beschreven en hoe kunnen op grond van die modellen de effectiviteit en selectiviteit worden verbeterd?
- 4a Op welke wijze kan de te reinigen proceswaterstroom het meest efficiënt in contact worden gebracht met de fotokatalysator, UV-straling, en eventueel gas (O_2 , O_3)?
- b Bezitten de katalysatoren en systemen voor fotokatalytische oxidatie voldoende flexibiliteit en voldoende duurzaamheid om in praktische bedrijfsituaties te kunnen worden toegepast?

Het TNO-onderzoek richt zich met name op de aspecten 1, 3 en 4b. Bij de RUG zijn dit de aspecten 2, 3 en 4a.

Uitvoering onderzoek bij TNO

In de beginfase van het onderzoek is een selectie gemaakt van de modelproceswaterstromen aan de hand waarvan de mogelijkheden van fotokatalytische oxidatie is onderzocht. De afdeling Anorganische Materiaalchemie van TNO-TPD (Eindhoven) heeft vervolgens de onderdelen katalysatorontwikkeling en kinetiek van het fotokatalytische proces onderzocht. In batchexperimenten zijn suspensies van de aangemaakte TiO_2 -poeders onderzocht op hun fotokatalytische activiteit met betrekking tot de gekozen (model)verontreinigingen.

Aansluitend heeft de divisie Milieu en Procestecnologie van TNO-MEP (Apeldoorn) onderzoek verricht om de duurzaamheid van de katalysatormaterialen over een periode van enkele honderden uren te testen. Oorspronkelijk was het daarbij de bedoeling de bij TNO-TPD ontwikkelde materialen te gebruiken. Uiteindelijk is besloten om slechts één zelf bereide katalysator te beproeven en verder gebruik te maken van commercieel beschikbaar materiaal, met name Degussa P-25. De resultaten uit deze experimenten zijn gebruikt voor parameterfitting in een fysisch model van het proces. Tevens is als voorbereiding op het duuronderzoek een methode voor de terugwinning van gesuspenderde katalysatoren ontwikkeld en is door TNO-MEP onderzocht in hoeverre titaandioxide kan worden

geïmmobiliseerd op verschillende substraten.

De bovengenoemde onderwerpen komen in de navolgende hoofdstukken aan de orde.

Naast de financiële bijdrage van Senter, hebben Philips Lighting, AKZO-Nobel Chemie en de Centrale Organisatie TNO in financiële en/of materiële zin bijgedragen aan de totstandkoming van dit project.

Tijdens het project zijn er regelmatig voortgangsbesprekingen geweest met een begeleidingscommissie. De leden van deze commissie zijn vermeld in bijlage 1.

2. Modelstoffen en kinetiek

2.1 Selectie modelstoffen

In het onderhavige IOP-project ligt een belangrijk deel van de inspanning op het gebied van de ontwikkeling van efficiënte en selectief werkende katalysatoren voor fotokatalytische omzettingen.

Het thema van het IOP-Milieutechnologie is het recyclen van processtromen binnen de procesgrenzen. Om de kansen op implementatie van de te ontwikkelen technologie te vergroten is het wenselijk modelvloeistoffen te selecteren die concreet aansluiten bij de praktijk en behoeften in het bedrijfsleven op dit terrein. Echter, het algemene belang in dit onderzoek is het best gediend met informatie die nodig is om *a priori* te kunnen inschatten of een bepaalde (proces)waterstroom op een bepaalde wijze met fotokatalytische methoden kan worden behandeld of niet. Daarnaast is bij de start van het onderzoek onderkend dat fotokatalytische oxidatie als technologie nog in het ontwikkelingsstadium verkeert waar het beter is met modeloplossingen te werken die een goede interpretatie van de experimentele resultaten toelaat, zonder hiervoor exceptionele analytische inspanningen te moeten leveren.

Mede gelet op de doelstellingen van het onderzoek is er naar gestreefd modelstromen te selecteren die voldoen aan de volgende voorwaarden:

1. geschikt voor behandeling met fotokatalytische processen;
2. meerdere modelstoffen, deels ook in mengsels, opdat onderzoek naar de selectiviteit van FKO mogelijk is;
3. een eenduidige samenstelling, die een eenvoudige bereiding en analyse door de betrokken instituten toelaat;
4. representatief voor waterstromen in meerdere Nederlandse bedrijven.

In bijlage 2.1. is nader ingegaan op deze uitgangspunten en zijn diverse suggesties voor modelvloeistoffen en modelcomponenten gegeven. Tijdens het feitelijke onderzoek is om redenen van eenduidigheid en de mogelijkheden tot snelle analyses gebruik gemaakt van de volgende componenten en modeloplossingen:

Componenten

Leverancier

Special Brilliant Blue FFR	Bayer
4-chloorfenol	Merck
chloorbenzeen p.a.	Aldrich,
tetrachlooretheen p.a.	Aldrich
1,1,1 trichloorethaan p.a	Aldrich

Deze componenten zijn allen gebruikt zonder verdere zuivering.

Modeloplossingen

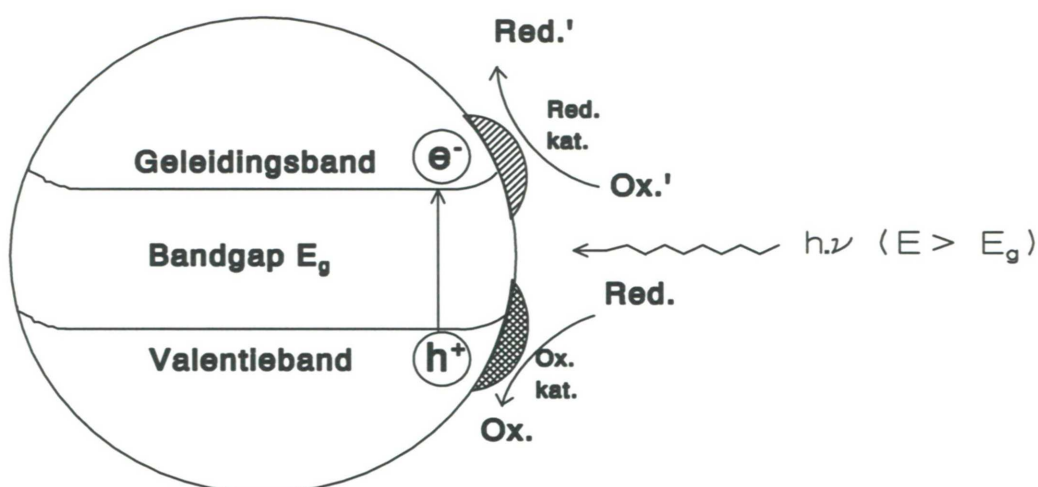
- a. Laboratoriumonderzoek (katalysatorontwikkeling):
 - 100 mg/l Special Brilliant Blue (SBB) in gedemineraliseerd (milli Q) water.
 - Organochloorverbindingen, telkens 100 μM in gedemineraliseerd (milli Q) water.
- b. Duurtesten (bench-scale):
 - zure kleurstof Special Brilliant Blue FFR (SBB) in leidingwater
 - 4-chloorfenol in leidingwater

Het leidingwater is in beide gevallen Apeldoorns leidingwater. Dit is relatief zacht water (hardheid 0,90 mmol per liter) en heeft een geleidbaarheid van 23 mS/m. Er is gekozen voor leidingwater in plaats van gedemineraliseerd water, omdat hierin ionen voorkomen die de flocculatie van colloïdale suspensies van titaandioxide sterk beïnvloeden (zie ook bijlage 4.3.4. en paragraaf 4.5). Bovendien zal in de praktijk vaker water met een aanzienlijke achtergrondconcentratie ionen dienen te worden behandeld dan waterstromen zonder deze ionen.

Opgemerkt zij dat titaandioxide in vloeistoffen met zeer lage ionconcentraties niet flocculeert, waardoor vermoedelijk een andere terugwinning van gesuspendeerd titaandioxide moet worden gekozen dan in dit in onderzoek is gebeurd. Daarentegen kan in vloeistoffen met zeer hoge concentraties opgeloste ionen de effectiviteit van het fotokatalytische proces nadelig worden beïnvloed, vooral bij lage pH-waarden [1].

2.2 Kinetiek van fotokatalytische processen

Conversie van stralingsenergie is met gebruikmaking van halfgeleidermaterialen mogelijk, doordat bij bestraling met licht van geschikte golflengte valentieband-electronen van de halfgeleider worden geëxciteerd naar de geleidingsband (zie figuur 2.1).

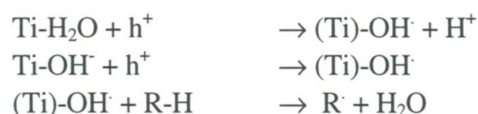


Figuur 2.1 Model van halfgeleiderdeeltje en daaraan optredende processen.

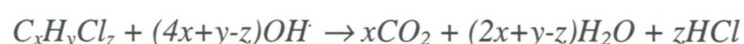
Onder invloed van het elektrisch veld aan het grensvlak halfgeleider/oplossing, bereikt een deel van de bij dit proces gevormde positieve ladingen in de valentieband (het zogenaamde 'electronengat' of 'electron hole') het oppervlak, waar neutralisatie kan plaatsvinden door oxidatie van een op het oppervlak aanwezige substraat. Oxidatie van organische verbindingen kan in principe worden geïnitieerd door directe reactie met electronengaten aan het halfgeleideroppervlak.



Duidelijk is echter dat deze oxidatieprocessen indirect verlopen, middels oxidatie van aan het halfgeleideroppervlak gebonden H₂O of OH⁻, waarbij al of niet aan het oppervlak gebonden OH⁻-radicalen worden gevormd:



De gevormde OH⁻-radicalen zijn bijzonder reactief en kunnen bijvoorbeeld biologisch niet-afbreekbare organochloormoleculen uiteindelijk volledig oxideren tot CO₂, H₂O en HCl, volgens de volgende totaalreactie:



Als oxidatie van organisch materiaal het hoofddoel is, zorgt men er voor dat het reductieproces zo goed mogelijk kan verlopen. In het algemeen wordt hiertoe gewerkt met 'beluchte' oplossingen, waardoor de relatief snel verlopende reductie van O₂ tot O₂⁻ kan plaatsvinden. Hetzelfde kan ook worden bereikt door toevoeging van electronacceptoren (oxidatoren) zoals H₂O₂, IO₄⁻, S₂O₈²⁻ etc., hetgeen echter betekent dat additionele chemicaliën moeten worden gebruikt. Bij het gebruik van

lucht-zuurstof is verder van belang dat O_2 niet uitsluitend functioneert als ‘electron scavenger’, waardoor de oxidaties tengevolge van electron-hole-reacties indirect worden bevorderd. O_2^- kan ook een directe bijdrage aan het verloop van het oxidatieproces leveren, doordat het na reductie gevormde superoxideradicaal verder reageert tot H_2O_2 , dat vervolgens, al of niet door bestraling, weer OH^- -radicalen op kan leveren.

Ook bij andere geavanceerde oxidatietechnieken (O_3+UV , H_2O_2+UV) zijn OH^- -radicalen gewoonlijk het meest actieve reagens, waardoor gehalogeneerde koolwaterstoffen in meerdere of mindere mate kunnen worden geoxideerd. Een belangrijk verschil met fotokatalytische oxidatie is gelegen in het feit dat de oxidatiereacties met O_3+UV en H_2O_2+UV homogeen verlopen. Het feit dat bij fotokatalytische oxidatie de (radicaal-)reactie aan het TiO_2 -oppervlak verloopt, waarbij ook de te oxideren moleculen in geadsorbeerde en daardoor meer reactieve toestand aanwezig zijn, is waarschijnlijk de reden voor de universele en volledige oxidatie die voor een groot scala van verbindingen wordt waargenomen.

Onderzoek naar de fotokatalytische oxidatie van organische verbindingen, waarbij meestal gebruik gemaakt is van TiO_2 als fotokatalysator, heeft aangetoond dat op deze wijze een groot aantal aromatische en alifatische organische verbindingen volledig kan worden geoxideerd ([2] t/m [10], [44]). Ook de oxidatie van gechlooreerde verbindingen, die met de conventionele waterzuiveringstechnieken moeilijk afbreekbaar zijn, is uitgebreid onderzocht. Hierbij is gebleken dat in de meeste gevallen volledige oxidatie tot CO_2 en HCl mogelijk is. Bij dit type experimenten is echter in het algemeen de oxidatie van één component in water bestudeerd, waarbij de concentratieafname en/of de CO_2 -productie als functie van de tijd is gemeten om de snelheid van de optredende oxidatie te bepalen.

Kwantitatieve vergelijking van de tot nu toe gerapporteerde resultaten is in het algemeen moeilijk, omdat de gemeten oxidatiesnelheden slechts geldig zijn voor het betrokken meetsysteem. Ook pogingen van de auteurs van dit rapport hebben tot nu toe niet geleid tot een eenduidige vergelijkingsbasis.

Vertaling van dit literatuurresultaten naar praktijkomstandigheden wordt verder bemoeilijkt omdat er in het algemeen weinig aandacht is voor de invloed van nevenverontreinigingen en van bij de oxidatie gevormde tussenproducten op de oxidatiesnelheden.

Uit diverse studies is duidelijk geworden dat de invloed van de concentratie op de oxidatiesnelheid r_{ox} via een Langmuir-relatie kan worden beschreven ([11] t/m [17]). Het gevonden lineaire verband tussen de reciproke concentratie en de reciproke (initiële) oxidatiesnelheid geeft aan, dat de mate waarin de adsorptieplaatsen op het TiO_2 -oppervlak bezet zijn door de te oxideren moleculen mede-bepalend is voor de oxidatiesnelheid.

Voor oxidaties aan TiO_2 is vastgesteld dat de invloed van de concentratie van moleculen in de oplossing $[\text{Ox}]$ op de bezettingsgraad θ (= aantal bezette plaatsen/aantal beschikbare plaatsen) kan worden beschreven door:

$$\theta = K \cdot [\text{Ox}] / (1 + K \cdot [\text{Ox}])$$

De zogenaamde (schijnbare) adsorptie-evenwichtskonstante K in deze Langmuir adsorptie-isotherm wordt bepaald door de verhouding tussen de adsorptie- en desorptiesnelheidskonstante van het beschouwde adsorptie-evenwicht.

De actuele reactiesnelheid wordt bepaald door de (schijnbare) reactiesnelheidskonstante k , de concentratie van de te oxideren component $[\text{Ox}]$ en de daarmee samenhangende bezettingsgraad θ . De oxidatiesnelheid volgt aldus uit de Langmuir-Hinselwood relatie:

$$r_{\text{ox}} = k \cdot \theta = k \cdot K \cdot [\text{Ox}] / (1 + K \cdot [\text{Ox}])$$

Hieruit blijkt dat bij relatief lage concentraties ($[\text{Ox}] \ll 1/K$), er een lineair verband bestaat tussen de r_{ox} en $[\text{Ox}]$ ($r_{\text{ox}} = kK[\text{Ox}]$). Bij relatief hoge concentraties ($[\text{Ox}] \gg 1/K$) zal echter een constante waarde ($r_{\text{ox}} = k$) worden gevonden.

Bovenstaande vergelijking kan worden omgewerkt tot $1/r_{\text{ox}} = 1/k + 1/(k \cdot K \cdot [\text{Ox}])$. Door metingen van de initiële reactiesnelheid uit te voeren bij verschillende beginconcentraties kan hiermee een waarde voor de parameters k en K worden berekend. Zoals aangegeven zijn dit echter schijnbare waarden, omdat deze waarden ook door andere processen dan de zuivere oxidatiereactie en adsorptie/desorptie van de betrokken component worden beïnvloed.

De (schijnbare) waarde van de reactiesnelheidskonstante kan onder meer worden beïnvloed door de lichtintensiteit, de TiO_2 -concentratie en de zuurstofconcentratie in de oplossing. De (schijnbare) waarde die voor de adsorptie-evenwichtskonstante wordt gevonden wordt 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:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_W \cdot C_W + GK_O \cdot C_O + GK_I \cdot C_I + GK_P \cdot C_P + GK_M \cdot C_M}$$

Hierin is de invloed van de aanwezigheid van water $[\text{W}]$, andere oxideerbare componenten $[\text{O}]$, (intermediare) $[\text{I}]$ oxidatieproducten $[\text{P}]$ en andere niet-oxideerbare matrix-verbindingen $[\text{M}]$ op de adsorptiemogelijkheden van verbinding A aangegeven. Indien een dergelijke uitwerking van de meetresultaten mogelijk is kan een meer nauwkeurige waarde voor de adsorptie-evenwichtskonstante worden bepaald.

3. Katalysatorontwikkeling

3.1 Inleiding

Het door TNO in uitvoering genomen IOP-onderzoeksprogramma heeft voortgebouwd op de resultaten van een in Novem-verband uitgevoerd haalbaarheidsonderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van fotokatalytische oxidatie (FKO) voor waterzuivering (ref. [1]).

Voornaamste conclusie van dit onderzoek was dat de technische toepasbaarheid van FKO voor een breed scala van prioritaire verbindingen werd bevestigd, maar dat voor commerciële implementatie effectiever en selectiever werkende katalysatormaterialen nodig waren, dan het tot dan toe algemeen toegepaste Degussa P-25 katalysatormateriaal.

Voortbouwend op in begin jaren 80 bij TNO opgebouwde kennis omtrent verbetering van fotokatalytische systemen voor reductie van H_2O en CO_2 en de in de Novem-studie opgebouwde inzichten omtrent de invloed van adsorptieprocessen, werden bij aanvang van het onderzoek de volgende efficiëntie-bepalende factoren onderscheiden:

- A. Absorptie van straling en vorming van electron/hole paren
- B. Migratie van electron/hole paren naar het oppervlak
- C. Recombinatie van electron/hole paren
- D. Reductiereacties van electronen aan het oppervlak
- E. Oxidatiereacties van holes aan het oppervlak

Daar deze processen ieder snelheidsbepalend kunnen zijn voor de waargenomen totale FKO-efficiëntie, werden mogelijkheden aanwezig geacht om zowel door oppervlaktemodificatie van commercieel beschikbaar (P-25) materiaal (factoren D-E), als door bereiding van nieuwe TiO_2 -materialen (factoren A-C) verbetering van efficiëntie en selectiviteit te realiseren. Daar bij aanvang van het onderzoek geen overtuigende redenen aanwezig waren om vooraf al sterk richtinggevend keuzes te maken, is in overleg met de begeleidingscommissie gekozen voor een onderzoeksaanpak, waarbij een breed scala van mogelijkheden voor optimalisatie aandacht kon krijgen.

3.2 Apparatuur en meetmethoden

De laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd in door TNO gebouwde cilindrische fotoreactoren die waren voorzien van 24 fluorescentielampen met een emissie rond 360 nm. Door meer of minder lampen aan te schakelen en door gebruik te maken

van verschillende lamptypen kan hiermee in het spectrale gebied van 295-420 nm een energiedichtheid van 10-180 W/m² worden gerealiseerd.

De fotoreactoren zijn voorzien van een roterende houder waarin tot 20 pyrex bestralingsbuizen simultaan kunnen worden bestraald. Bij standaardexperimenten werden deze 70 ml buizen 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 werd toegevoegd alvorens de buizen te sluiten. Gedurende de bestraling werden de suspensie voortdurend magnetisch geroerd.

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 gasdicht afgesloten met een daartoe geschikte aluminium dop, die werd voorzien van een met teflon gecoat septum. De concentratie organochloorverbindingen in de gasfase van deze flesjes werd vervolgens met behulp van gaschromatografie bepaald in een geautomatiseerd head-space analysesysteem.

Analyses van de concentratie van de modelkleurstof SBB werden met behulp van standaard fotospectrometrische bepalingen bij 605 nm.

3.3 Degussa P25

3.3.1 Introductie

Het door de firma Degussa middels pyrolyse van TiCl₄ op bulkschaal geproduceerde TiO₂ met de handelsnaam 'P25', wordt op grote schaal toegepast als translucent, witmakend additief in een groot scala van cosmetische en huishoudelijke gebruiksartikelen.

Door het tamelijk unieke productieproces, bestaat P25 uit dichte bi-kristallijne (anataas/rutiel 80/20) deeltjes met een diameter van ca. 30 nm, die gedeeltelijk via nekvorming onderling aaneengesinterd zijn tot open agglomeraten met dimensies in de orde grootte van 0,1-1,0 µm.

Door deze min of meer toevallig verkregen structuur, combineert Degussa P25 de voordelen van een redelijk hoog oppervlak van kristallijne nanodeeltjes, met de hanteerbaarheid en dispergeerbaarheid van poeders in het micrometergebied. Door de afwezigheid van interne porositeit van de primaire deeltjes blijft het specifiek oppervlak relatief beperkt tot ca. 55 m²/g. Voor meer poreuze deeltjes in deze orde grootte zijn oppervlakken > 250 m²/g mogelijk.

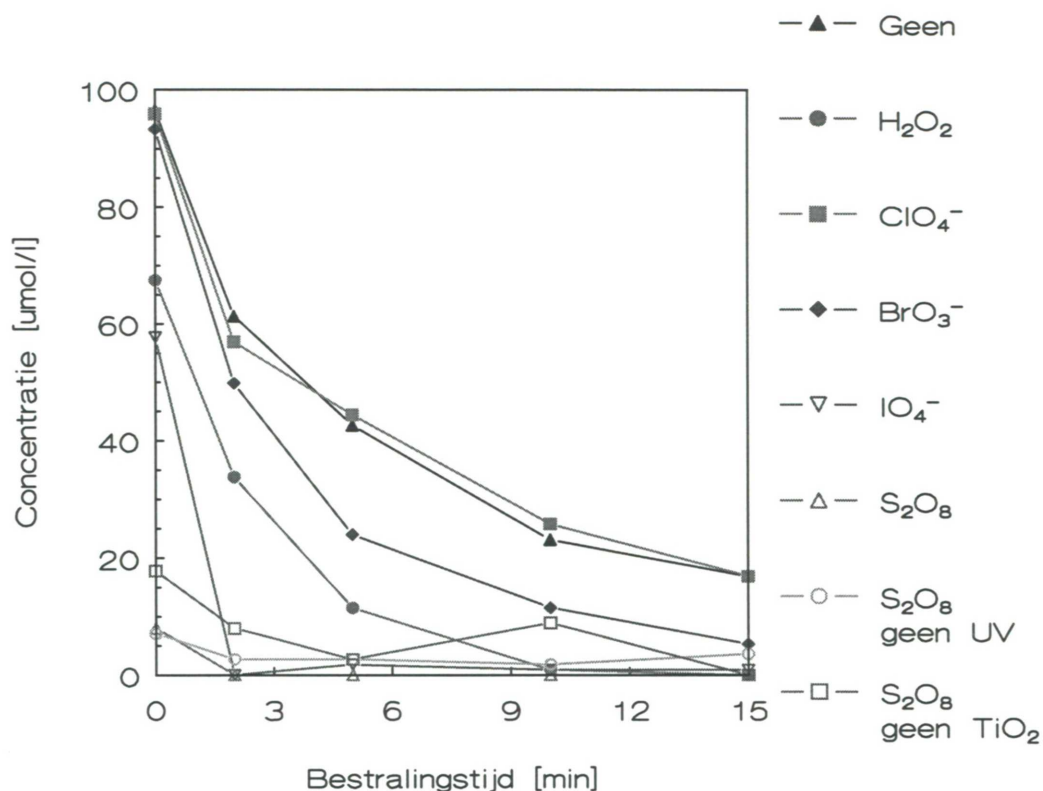
Hoewel dit materiaal daartoe niet was ontwikkeld, blijkt P25 voor FKO een opvallende hoge activiteit en stabiliteit te bezitten. Gezien de goede wereldwijde beschikbaarheid, constante kwaliteit, lage kostprijs en eenvoudige toepasbaarheid, is het inmiddels een algemeen aanvaard (en in algemene zin onovertroffen) referentiemateriaal voor fotokatalytisch onderzoek geworden.

3.3.2 Experimenten met ongemodificeerd P25

3.3.2.1 Invloed additionele oxidatoren

Zoals hiervoor is uiteengezet, wordt de efficiëntie van het FKO-proces bepaald door het langzaamst verlopend deelproces. Om te onderzoeken of de reductie van in water opgelost O_2 een snelheidsbepalend proces is, is in een deelonderzoeksprogramma nagegaan of versnelling van de oxidatie van organochloorverbindingen kan worden bewerkstelligd door toevoeging van additionele electronacceptoren. Hiertoe werd onder meer gebruik gemaakt van een 'standaard' oplossing van chloorbenzeen, tetrachlooretheen en 1,1,1, trichloorethaan (ieder ca. 100 :m) in gedemineraliseerd water, waaraan 0,5 g/l Degussa P25 TiO_2 is toegevoegd en een 5-voudige overmaat (betrokken op volledige oxidatie van de organochloorverbindingen) van diverse electronacceptors (oxidatoren).

Een voorbeeld van de in dit systeem verkregen resultaten is weergegeven in figuur 3.1.



Figuur 3.1 Invloed van toevoeging additionele oxidatoren of FKO-activiteit voor een organochloorverbinding.

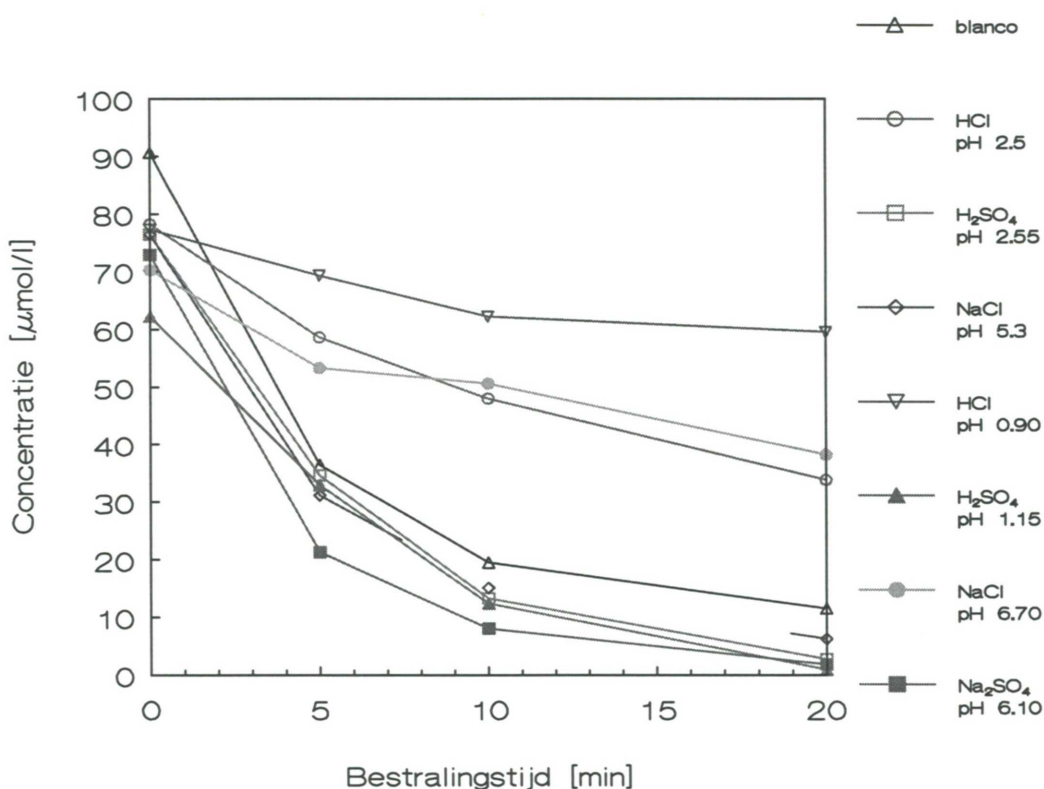
Uit de experimenten is gebleken dat voor ClO_4^- géén en voor BrO_3^- een geringe (ca. factor 1,5) toename van de afbraaksnelheden wordt gevonden. Een veel sterkere toename werd gevonden bij de toevoeging van H_2O_2 en IO_4^- (factor 5). Hierbij is echter al waarneembaar dat op $t = 0$ (vóór belichten) afbraak van de organochloorverbindingen optreedt. In nog veel sterkere mate treedt deze niet-fotokatalytische oxidatie op bij toevoeging van $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, die bij controle-experimenten ook zonder bestraling en zonder TiO_2 blijkt te verlopen.

Met name de voor H_2O_2 en IO_4^- verkregen resultaten, tonen aan dat in principe een verbetering van de oxidatieprocessen mogelijk is door bevordering van het simultaan verlopende reductieproces.

Daar toevoeging van additionele chemicaliën vanuit technisch en financieel oogpunt niet een eerste keus is, is in verder onderzoek getracht de zuurstofreductieprocessen te versnellen door het aanbrengen van additionele katalysatoren op het TiO_2 -oppervlak, waarover in paragraaf 3.3.2.1 is gerapporteerd.

3.3.2.2 Invloed pH en aanwezigheid anionen

Voortbouwend op in het Novem-onderzoek verkregen resultaten, is onderzocht in hoeverre de FKO-reactiesnelheden afhankelijk zijn van de pH en aanwezigheid van diverse anionen. Een voorbeeld van de hierbij verkregen resultaten is weer-geven in figuur 3.2.



Figuur 3.2 Invloed van pH en aanwezigheid anionen op FKO van chloorbenzeen.

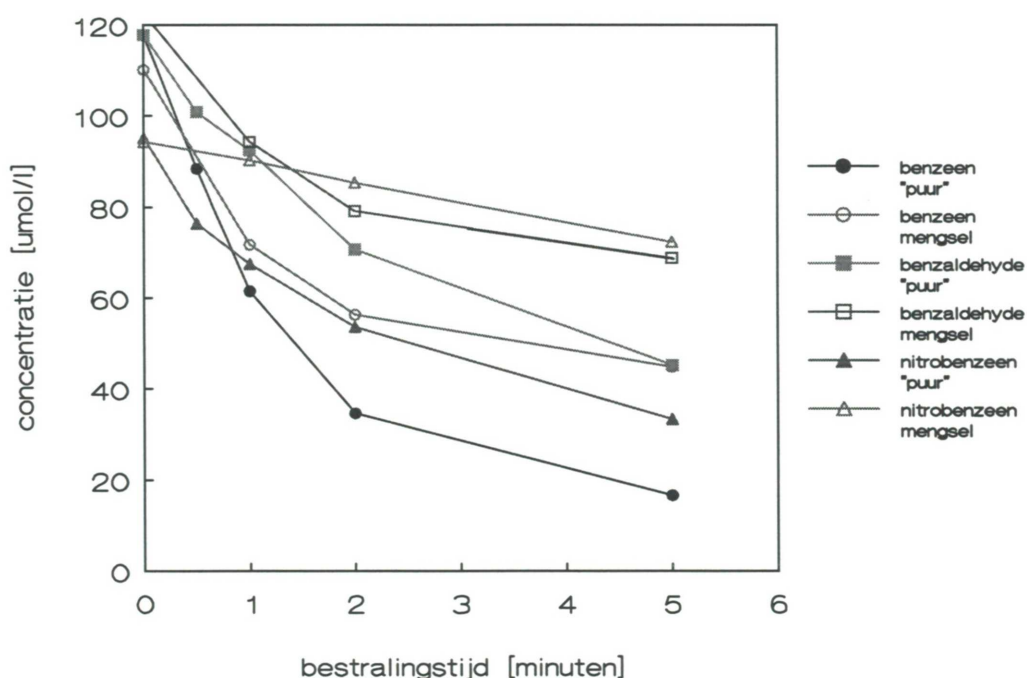
Uit deze en enkele andere experimenten is gebleken dat de aanwezigheid van Cl^- ionen remmend werkt op het FKO-proces en dat deze inhibitie bij eenzelfde concentratie Cl^- sterker is bij lagere pH. Chloride ionen zijn waarschijnlijk in staat om zich aan adsorptieplaatsen te binden waar zich het FKO-proces afspeelt, vooral als het TiO_2 -oppervlak bij lage pH in geprotoneerde toestand Ti-OH_2^+ beschikbaar is. Overeenkomstig dit model heeft de aanwezigheid van vergelijkbare concentraties, minder sterk adsorberende anionen, zoals SO_4^{2-} en NO_3^- , geen of zelfs een licht positief effect op de gemeten afbraaksnelheden.

Overigens zij erop gewezen dat het in 4.2.4 gerapporteerde experimenten met een gewasbeschermingsmiddel aantoont dat de remming door chloride ionen niet altijd merkbaar optreedt. Veel hangt af van de absorptie-compositie tussen stoffen (zie 2.2 en hierna).

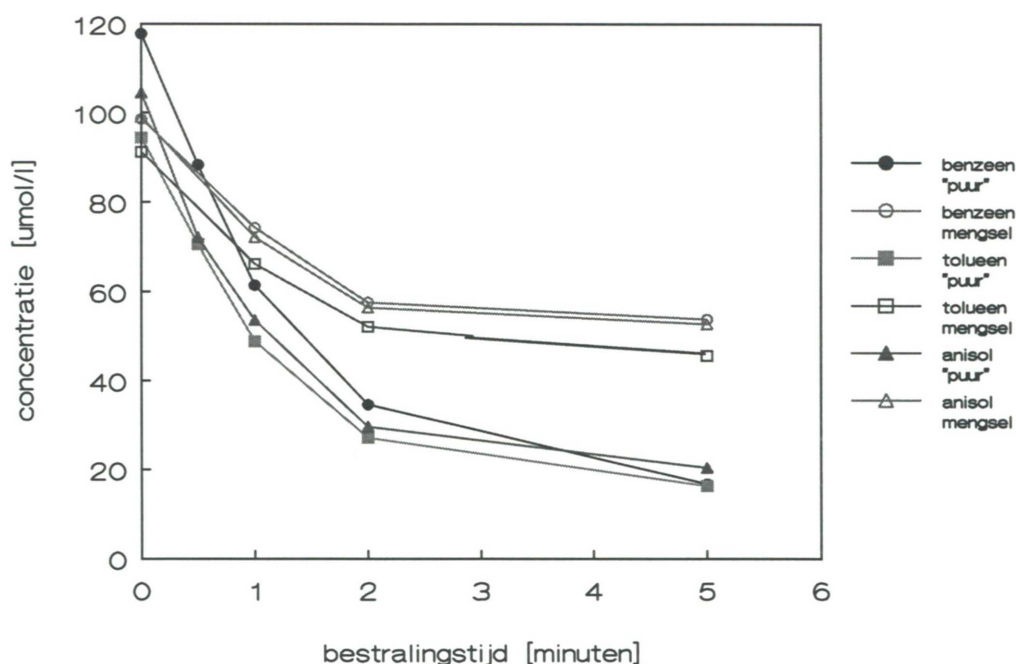
3.3.2.3 Invloed adsorptie-eigenschappen af te breken verbindingen

In het voorgaande Novem-onderzoek [1] waren reeds indicaties gevonden voor het optreden van adsorptiecompetitie. Duidelijk was dat de aanwezigheid van π -electronen in moleculaire structuren gunstig was voor adsorptie aan het TiO_2 -oppervlak en dat de best adsorberende ionen het eerst werden geoxideerd. In het huidige onderzoek is hieraan in een deelprogramma opnieuw aandacht besteed, door uitgaande van basistrukturen (bijvoorbeeld benzeen) de invloed van van substituenten met elektronenzuigende (benzaldehyde, nitrobenzeen) of -stuwende (tolueen, anisol(methoxybenzeen)) werking te onderzoeken.

Uit het totaal van de uitgevoerde experimenten is gebleken dat het reeds bestaande beeld werd bevestigd. Voorbeelden van verkregen resultaten zijn weergegeven in figuren 3.3 en 3.4.



Figuur 3.3 Invloed van aanwezigheid van elektronzuigende substituenten in benzeen-structuur op fotokalytische afbraaksnelheid.



Figuur 3.4 Invloed van aanwezigheid van electronzuigende substituenten in benzeenstructuur op de fotokalytische afbraaksnelheid.

Zowel bij afzonderlijke metingen als bij metingen in mengsels werd duidelijk dat een hogere of lagere electronendichtheid op de benzeenring een corresponderende hogere of lagere FKO-afbraaksnelheid oplevert. Hiermee is opnieuw een bevestiging gevonden voor de overheersende invloed van adsorptie bij FKO-processen, die met name bij afbraak van mengsels van verbindingen bepalend is voor praktische toepassingsmogelijkheden. Door de aanwezigheid van sterk adsorberende maar moeilijk afbreekbare verbindingen zal immers een sterke remming van de oxidatie van met FKO goed afbreekbare componenten kunnen uitgaan.

3.3.3 Gemodificeerd P25

3.3.3.1 Chemische modificatie

Depositie additionele oxidatie/reductie katalysatoren

Uit eerder TNO-onderzoek gericht op verbetering van fotokatalytische reductieprocessen, is bekend dat de fotokatalytische eigenschappen van halfgeleiders, zoals TiO_2 , sterk kunnen worden beïnvloed door het aanbrengen van additionele oxidatie- en/of reductiekatalysatoren op het oppervlak [18].

Mogelijk is de effectiviteit (en eventueel selectiviteit) van het gebruikte Degussa P-25 TiO_2 voor FKO op dezelfde wijze te verbeteren. Op basis van P-25 zijn di-

verse gemodificeerde katalysatormonsters vervaardigd, waarbij 1-5 gew% metalische (Pt) en/of oxidische (RuO_2 , IrO_2 , Ta_2O_5 , RhO_2) co-katalysatoren zijn aangebracht door fotodepositie respectievelijk impregnatie/oxidatiemethoden.

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

Tevens is uit eerder onderzoek bekend dat door dit soort modificaties van het oppervlak de adsorptie-eigenschappen van het TiO_2 kunnen veranderen, waardoor eveneens veranderingen in effectiviteit en selectiviteit kunnen worden bewerkstelligd [18].

Omdat tengevolge van de modificatiemethoden een duidelijk agglomeratie van het katalysatormateriaal optreedt, zijn de materialen voor het 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 na te gaan of de gewenste versnelling van de oxidatiereacties zijn gerealiseerd, zijn alle monsters eerst getest door de afbraak de modelkleurstof 'Special brilliant blue' kwalitatief te onderzoeken. Op grond van deze resultaten bleek geen van de monsters een duidelijk hogere activiteit te vertonen dan het TiO_2 -uitgangsmateriaal. De in verhouding beste resultaten werden verkregen met $\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$ en $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2/\text{Pt}$. Op grond hiervan is vervolgens van deze monsters ook het effect op de oxidatie van organochloorverbindingen onderzocht. Ook uit deze resultaten blijkt dat met de gemodificeerde monsters lagere initiële oxidatiesnelheden worden verkregen dan met het ongemodificeerde TiO_2 (Degussa P-25).

Modificatie oppervlaktepolariteit

Gezien de eerder beschreven invloed van adsorptie-competitie op de oxidatie van af te breken verbindingen in mengsels [1], is onderzocht of door chemische modificatie van het TiO_2 -oppervlak een verandering van de activiteit en selectiviteit kan worden bewerkstelligd. Hiertoe zijn experimenten uitgevoerd met enkele door Degussa beschikbaar gestelde researchmonsters en met door TNO zelf gemodificeerde materialen. Gemeenschappelijke noemer bij de materialen was dat een deel van de TiOH -groepen aan het oppervlak zijn 'gesilaniseerd' door reactie met daartoe geëigende uitgangsstoffen met hydrofobe functionaliteiten.

Door deze behandeling is voor sommige monsters een dermate waterafstotend gedrag verkregen dat dispergering in water moeilijk bleek. Om uit te sluiten dat door de hydrofobiciteit verschillen in de reactiesnelheid worden gemeten, zijn ook de oxidatieactiviteiten gemeten voor isopropanol en aceton.

In isopropanol (als oplosmiddel en reactant) werd voor alle materialen een vergelijkbaar dispergeringsgedrag gevonden. Uit alle uitgevoerde metingen is echter gebleken dat de hoogste afbraaksnelheden werden verkregen voor ongemodificeerd TiO_2 en dat ook geen veranderingen in selectiviteit bij afbraak van verbindingen in mengsels werden waargenomen.

CVD-modificatie

Een van de mogelijke verklaringen voor de bijzondere activiteit van Degussa P25 is gelegen in de combinatie van anataas en rutiel kristalliniteit die alleen bij dit materiaal wordt aangetroffen. Bij vorming van een deeltje vanuit een in een vlam pyrolyserende TiCl_4 -druppel, ontstaat eerst een kern met anataas kristalliniteit. Door verder opwarming van het deeltje in de vlam treedt aan de buitenkant bij temperaturen $> 700^\circ\text{C}$ rutielvorming op. Uit hoge-resolutie transmissie electronmicroscopische studies zijn inderdaad aanwijzingen verkregen voor het optreden van overgangsgebieden tussen deze twee kristalvormen binnen eenzelfde deeltje [19]. In deze gebieden zou door het optreden van een extra grote veldpotentiala een effectievere ladingscheiding kunnen optreden na absorptie van een foton, dan bij eenduidige materialen het geval is. Het creëren van nog meer van dit soort gebieden zou daarom een verdere verbetering van efficiëntie kunnen opleveren.

Gebruikmakend van bij TNO reeds beschikbare faciliteiten voor modificatie van poederooppervlakken door middel van Chemical Vapour Deposition (CVD), is vanuit bovenstaande overwegingen op diverse beschikbare commerciële en zelf vervaardigde TiO_2 -kwaliteiten additionele TiO_2 -materiaal gedeponeerd.

Bij activiteitsmetingen is echter gebleken dat in geen van de gevallen een verbetering ten opzichte van de Degussa P25 basisactiviteit was gerealiseerd.

3.4 TNO- TiO_2

3.4.1 Introductie

Resultaten literatuurstudie

Uit de hiervoor beschreven resultaten is duidelijk dat geen van de onderzochte benaderingen tot optimalisatie van het FKO-proces op basis van (gemodificeerd) Degussa-P25, een substantiële verbetering van activiteit en/of selectiviteit heeft opgeleverd. Om na te gaan of dit betekende dat intrinsieke eigenschappen van P25 bepalend waren voor de verkregen resultaten, is vervolgens aandacht gegeven aan het eigenhandig bereiden van TiO_2 -monsters.

Voorafgaande hieraan is een uitvoerige literatuur-/patentstudie uitgevoerd. Hierbij is onderzocht:

- A. welke relaties tussen TiO_2 -eigenschappen en FKO-activiteit werden beschreven
B. in hoeverre TiO_2 -synthesemethoden werden beschreven waarmee voor FKO benodigde eigenschappen konden worden verkregen.

Voor wat betreft deelgebied (A) werden op vrijwel alle deelaspecten elkaar tegensprekende resultaten en conclusies gevonden, vermoedelijk veroorzaakt door verschillen in de gebruikte kwaliteit TiO_2 , gebruikte modelverbindingen en lichtintensiteiten.

Als algemene trends kwamen echter positieve indicaties naar voren ten aanzien van het gebruik van:

- hoog-kristallijne anataasdeeltjes
- kleine primaire deeltjes ($< 0,1 \mu\text{m}$) met hoog tot groot en defectvrij specifiek oppervlak [20], [21], [22]
- depositie van edelmetalen (positief voor grotere deeltjes) [23], [24], [25].

De naar voren komende deeltjeseisen, wijzen in de richting dat de ideale katalysator enerzijds gunstige condities voor adsorptie van af te breken verbindingen dient te hebben (groot en toegankelijk oppervlak), terwijl daarnaast door gebruik van kleine, kristallijne defectvrije deeltjes de kansen op recombinatie worden vermindert, zodat holes en elektronen een grotere kans hebben op het bereiken van een stabiele oppervlakteplaats. De deeltjes dienen echter groter dan ca. 5 nm te zijn om de benodigde stabiele halfgeleider bandstructuur, absorptie in het nabije UV-gebied en de anataas kristalliniteit te kunnen verwezenlijken.

Verder is een instelbare porositeit van de deeltjes wenselijk, opdat enige selectiviteit op grond van molecuulgrootte zou kunnen worden geïntroduceerd.

In het tweede deel van de literatuurstudie (deelgebied B) is nagegaan wat er bekend is omtrent de invloed van TiO_2 -bereidingsomstandigheden op de FKO-activiteit. Gebleken is dat, hoewel zeer veel informatie beschikbaar was omtrent mogelijke TiO_2 -bereidingsmethoden, er slechts enkele studies waren waarin van zelf vervaardigd TiO_2 FKO-activiteit is gemeten ([26] t/m [30]). Voor wat betreft de invloed van TiO_2 -bereidingsmethoden en -omstandigheden op de activiteit voor FKO konden vrijwel in het geheel geen bruikbare referenties worden gevonden.

Na ook met enkele externe FKO-deskundigen te hebben gecommuniceerd, is besloten een aantal toegankelijke nat-chemische bereidingsmethoden te selecteren voor het verdere onderzoek inzake katalysatorverbeteringen. Dit deelonderzoek beoogt de mogelijkheden om door variatie van bereidingsmethoden en -omstandigheden de FKO-activiteit van verkregen TiO_2 -monsters te sturen en te optimaliseren. Uitgangspunt is om chemisch zuiver TiO_2 in de anataasvorm te produceren met instelbare deeltjesgrootte en porositeit (oppervlak). Bewuste dotering/ modifi-

catie met ‘vreemde’ elementen/materialen in of op de deeltjes, is hierbij buiten beschouwing gelaten.

3.4.2 Sol-gel materialen

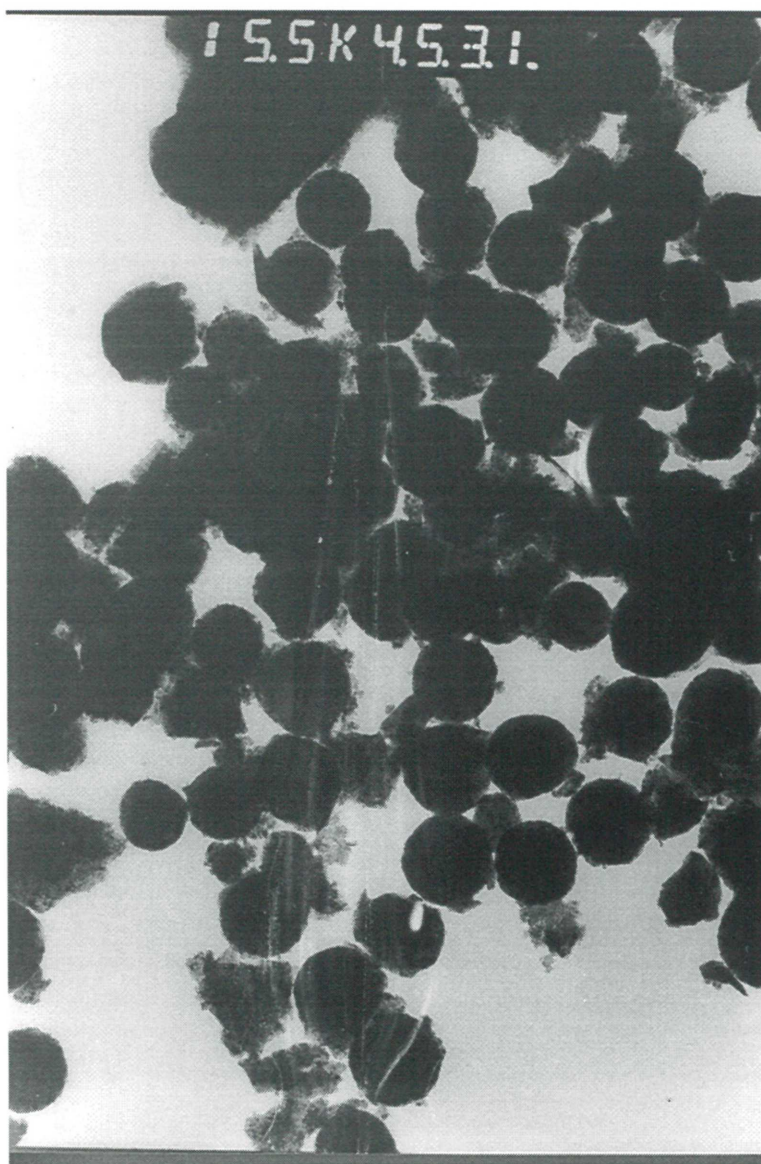
3.4.2.1 TiO₂ uit titaanalkoxides

Met als uitgangspunt een serie door Look en Zukoski gepubliceerde artikelen [27], betreffende gecontroleerde groei van TiO₂-deeltjes, is een onderzoeksprogramma uitgevoerd waarbij gepoogd is een serie TiO₂-katalysatoren te vervaardigen met variërende deeltjesgrootte. Door de bereidingen uit te voeren met gebruikmaking van dezelfde uitgangsstoffen, reactievaten en procedures, is getracht alle overige omstandigheden zo constant mogelijk te houden.

Volgens de originele literatuur zou het door variaties aan te brengen in de concentraties titaan-precursor (titaantetra-ethoxide), ethanol, water en HCl, mogelijk moeten zijn de deeltjesgrootte te sturen in een bereik van 0,1-1,5 µm.

Na completering van de volgens deze methode uitgevoerde gecontroleerde hydrolyse/condensatieprocedure, werd het gevormde materiaal geïsoleerd en bij temperaturen > 400 °C nagestookt om de benodigde kristallisatie (tot anataas) te bereiken.

Uit microscopische analyse bleek dat in sommige gevallen inderdaad de beoogde uniforme bollenstructuur werd verkregen, maar dat ook afwijkende geconglomereerde poeders werden aangetroffen.



Figuur 3.5 Transmissie electronenmicroscopie-opname vanuit titaanethoxide vervaardigd TiO_2 (1 cm = ca. 0,75 μm).

Fotokatalytische metingen met de verkregen poeders toonden aan dat weliswaar in alle gevallen fotokatalytisch actieve monsters werden verkregen, maar dat ondanks een groot scala van onderzochte variaties in bereidingsomstandigheden, de hoogste activiteiten altijd nog ca. 50% lager waren dan het Degussa P-25 referentiemateriaal.

3.4.2.2 TiO_2 uit titanylsulfaat

Een alternatief voor de bereiding van titaandioxide veroopt via titanylsulfaat (TiOSO_4). Door toevoeging van oppervlakteactieve stoffen (onder andere polyvinylpyrrolidone/hydroxipropylcellulose), is bij deze bereidingsprocedure tijdens

de zure hydrolyse de groei van kleine en individuele deeltjes bewerkstelligd [31]. Na isolatie van het gevormde materiaal is nagestookt bij temperaturen $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ om de benodigde kristalliniteit te bewerkstelligen.

Uit microscopische analyse bleek dat op deze wijze uniforme sferische deeltjes met een grootte van 50-500 nm werden verkregen.



Figuur 3.6 Transmissie electronenmicroscopie-opname van uit titanylsulfaat vervaardigd TiO_2 .

Bij fotokatalytische metingen werd duidelijk dat deze deeltjes ten opzichte van het P25-materiaal voor de SBB-kleurstof een veel groter adsorberend oppervlak bezitten. Bij initiële pogingen om activiteit voor afbraak van SBB vast te stellen in 100 ppm oplossingen, werd de gehele oplossing door adsorptie direct ontleurd!

Metingen uitgevoerd bij hogere concentraties, toonden echter consequent een lagere activiteit aan dan het P25 referentiemateriaal. Deze bevindingen werden bevestigd door metingen betreffende de FKO-activiteit voor afbraak van organochloorverbindingen, waardoor deze bereidingsmethode niet voor verdere uitwerking in aanmerking is gekomen.

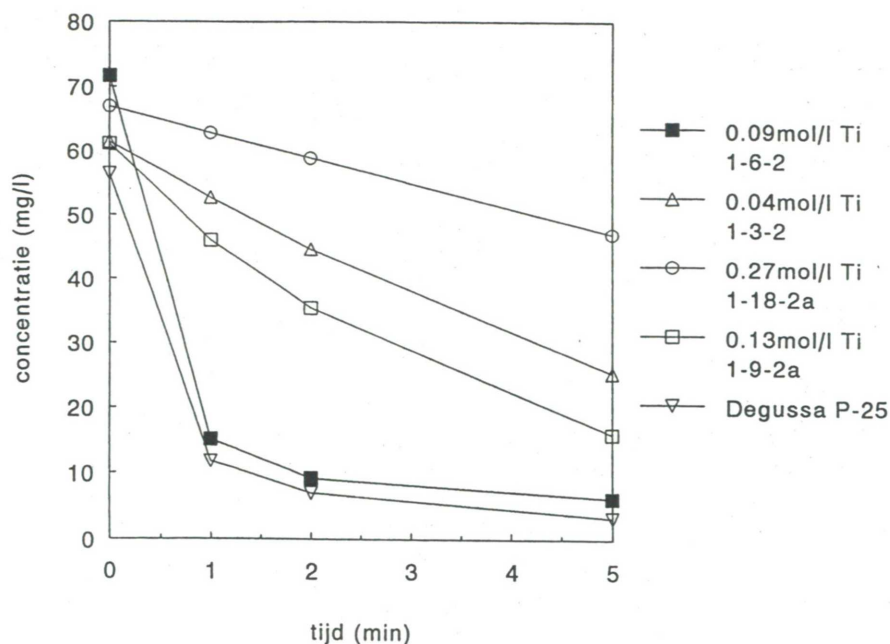
3.4.2.3 TiO₂ uit titaanoxalaat

Mogelijke oorzaak voor de matige resultaten van de nat-chemisch bereide TiO₂-poeders is de aansluitende stookprocedure, benodigd voor het verkrijgen van (anataas) kristalliniteit. De oorspronkelijke, in oplossing aanwezige deeltjesmorphologie kan immers door het optreden van sintering/agglomeratie teniet worden gedaan.

Een potentiële oplossing voor dit probleem kan worden gevonden in ontleding van geschikte titaan-verbindingen bij relatief lage temperaturen, waarbij direct de gewenste kristalliniteit ontstaat.

Om deze benadering te testen, zijn eerst, uitgaande van titaanethoxide en oxaalzuur, deeltjesvormige titaanethoxyoxalaatverbindingen gemaakt, die vervolgens na isolatie bij temperaturen > 400 °C zijn ontleed tot titaanoxides.

Microscopisch onderzoek van de verkregen materialen toonde aan dat op deze wijze een Degussa P25-achtige deeltjesmorphologie wordt verkregen. Bij thermische ontleding van het titaanethoxyoxalaat ontwijkt CO₂, waardoor uiteindelijk een microporeuze TiO₂-structuur overblijft met primaire deeltjes van ca. 30-50 nm, die onderling geagglomereerd zijn in grotere open structuren.

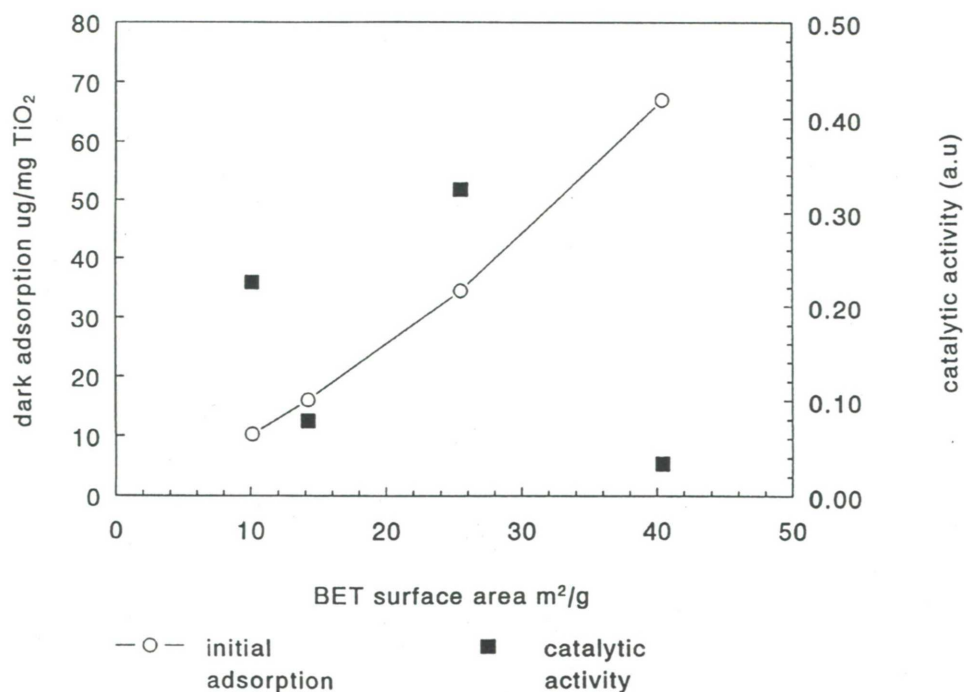


Figuur 3.7 Fotokatalytische activiteit van uit titaanethoxyoxalaat verkregen TiO_2 -monsters.

Bij meting van de fotokatalytische activiteit werden voor deze materialen in enkele gevallen activiteiten gemeten die vergelijkbaar of beter waren dan Degussa P25.

Naar aanleiding van deze resultaten is vervolgens een uitvoerig bereidings- en meetprogramma uitgevoerd, waarbij door variatie van concentraties en verhoudingen van bij bereiding van het ethoxyoxalaat aanwezige titaanverbindingen en ethanol/water mengsels, is getracht verschillen in initiële deeltjesvorming te bewerkstelligen. Verder is door variërende stooktemperaturen en tijden toe te passen bij de nabehandeling getracht verschillen in grootte, kristalliniteit en oppervlak van primaire deeltjes en morfologie van secundaire deeltjesstructuren te bewerkstelligen.

Uit microscopische en analytische metingen is gebleken dat op deze wijze de morfologische eigenschappen van de deeltjes kan worden gevarieerd, maar dat er uiteindelijk er geen duidelijke correlatie met fotokatalytische eigenschappen kan worden vastgesteld. Illustratief zijn wat dit betreft de waarnemingen waarbij een duidelijk verband tussen het adsorptievermogen en het BET-oppervlak van in een serie vervaardigde deeltjes kon worden vastgesteld, maar waarbij een sterk variërende fotokatalytische activiteit is waargenomen (figuur 3.8).

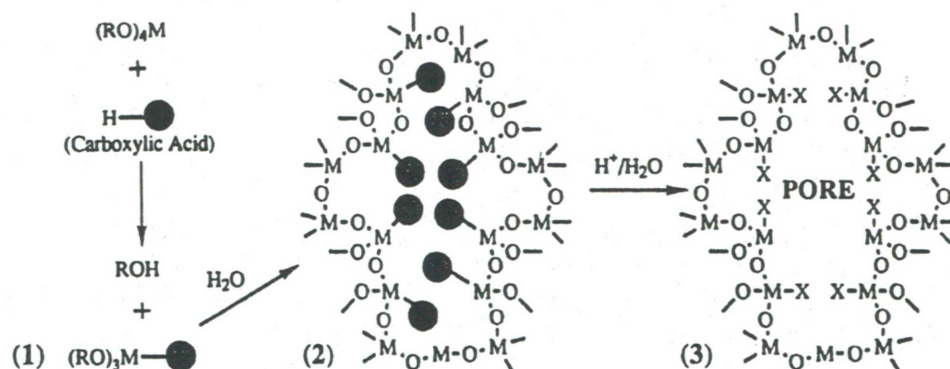


Figuur 3.8 Correlatie tussen adsorptie-eigenschappen, specifiekoppervlak en fotokatalytische activiteit.

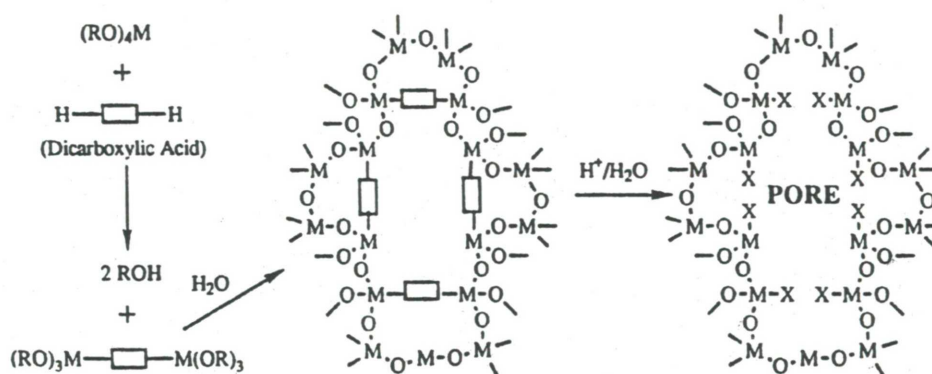
Daar de beste resultaten van de voornoemde experimenten hebben aangetoond dat een FKO-activiteit in de ordegrrootte van P-25 mogelijk is, is de benaderingswijze om door inbouw van organische 'matrijs-structuren' de deeltjesgrootte en porositeit te sturen, in een volgende onderzoeksfase verder uitgewerkt.

3.4.2.4 TiO₂ uit titaan 'dicarbonzuur' alkoxides

Voor de in de vorige paragraaf beschreven bereidingsmethode op basis van titaan-oxalaatverbindingen is een aanvullende literatuurstudie uitgevoerd. Hierbij is een beschrijving gevonden van een methode om door het inbouwen en gecontroleerd 'ontleden' van (di)carbonzuren de porositeit van en het BET-oppervlak van metaaloxidepoeders te controleren [32, 33]. De basisprincipes zijn in figuur 3.9 weergegeven.



Scheme I. Schematic representation of a general route to porous metal oxides.



Scheme II. Another schematic representation of a general route to porous metal oxides.

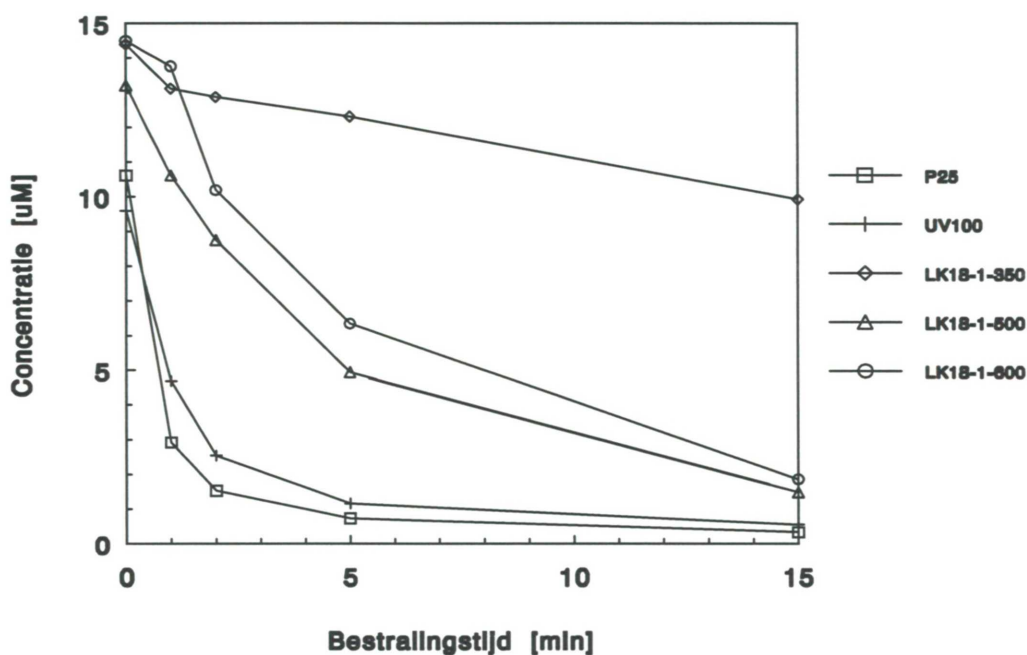
Figuur 3.9 Schematische weergave van beïnvloeding van porositeit van TiO_2 -poeders door inbouw van carbonzuren in precursormaterialen. Bron: Roger [33].

Door uitgaande van oxaalzuur steeds ‘grotere’ dicarbonzuren als ‘moleculaire matrijs’ in te bouwen en deze (na vorming van de $TiO(OH)$ basistrukturen door gecontroleerde hydrolyse/condensatie van de titaanverbinding), door aanvullende zure of neutrale hydrolyse en/of thermische ontleding weer te verwijderen, kunnen volgens deze methode TiO_2 poeders worden gevormd met een gecontroleerde porositeit en specifiek oppervlak.

Op basis van dit principe is het laatste deel van het katalysatorontwikkelingsprogramma ingevuld. Hierbij zijn zowel de effecten van de inbouw van verschillende carbonzuren onderzocht, als de wijze van verwijdering van deze ‘matrijs’ componenten, inclusief de daaropvolgende thermische behandeling, onderzocht.

Na een initiële screening van de te bereiken resultaten en de beschikbare experimentele mogelijkheden, is het grootste deel van het onderzoeksprogramma uitgevoerd met barnsteen zuur als 'molecuulmatrijs' (CH_2COOH)₂. De fotokatalytische oxidatie van zowel SBB als die van chloorbenzeen is onderzocht.

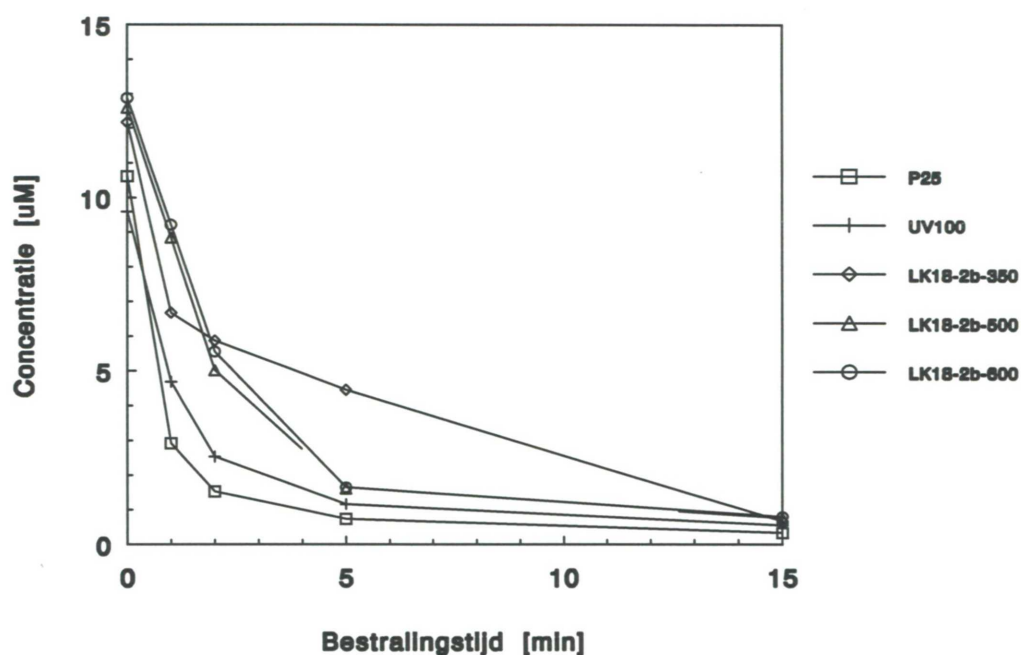
In figuur 3.10 is het verloop van de concentraties SBB weergegeven van een serie poeders, waarbij het barnsteen zuur middels een thermische nabehandeling bij temperaturen van 350 °C, 500 °C en 600 °C is verwijderd.



Figuur 3.10 Invloed van nabehandelingstemperatuur op fotokatalytische afbraak van SBB.

Röntgendiffractiemetingen aan deze poeders toonde aan dat bij 350 °C en 500 °C een toenemende anataas kristalliniteit wordt aangetroffen en dat bij 600 °C rutielvorming begint op te treden. In figuur 3.10 is duidelijk zichtbaar dat bij 500 °C de beste resultaten werden verkregen, maar dat deze niet-competitief zijn met hetgeen voor P25 wordt gemeten.

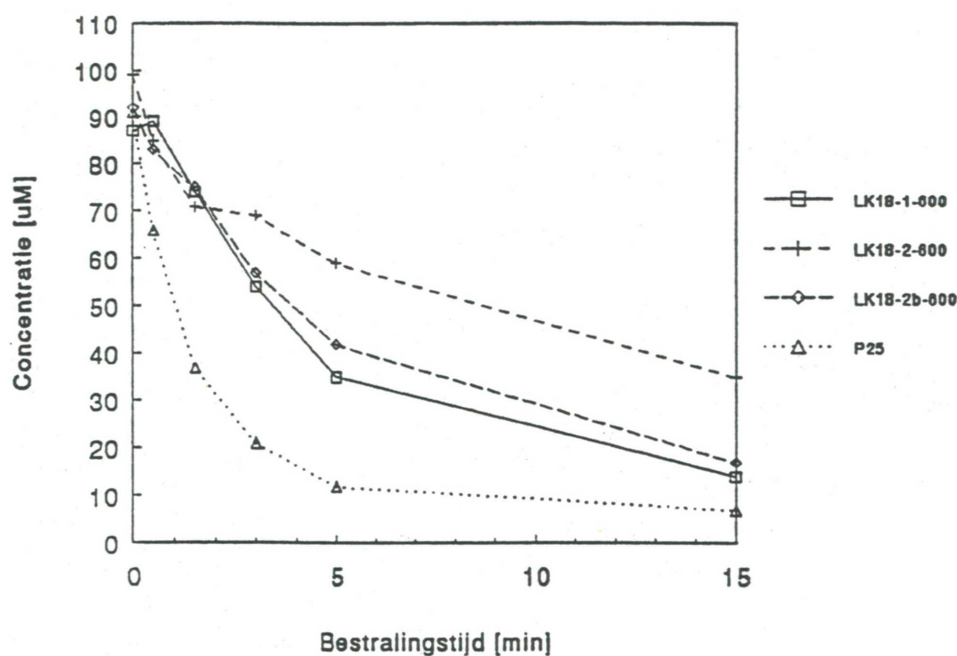
Betere resultaten zijn verkregen voor materiaal waarbij het barnsteen zuur middels hydrolyse is verwijderd voorafgaande aan de thermische nabehandeling.



Figuur 3.11 Invloed bereidingsmethode op FKO-activiteit voor ontleding SBB van LK18-monsters in verband met P25.

In deze gevallen wordt voor de bij 500 °C en 600 °C gestookte monsters een vrijwel vergelijkbare activiteit gemeten, die de afbraaksnelheid van P25 beter benadert dan bij de LK18-1 monsters het geval is (figuur 3.11).

De experimenten als hiervoor beschreven zijn herhaald in aanwezigheid van chloorbenzeen. De gevonden afbraaksnelheden zijn vergelijkbaar met P-25, zoals uit figuur 3.12 blijkt.



Figuur 3.12 Invloed bereidingsmethode op FKO-activiteit voor ontleding chloorbenzeen van LK18-monsters in verband met P25.

Opvallend is dat, in tegenstelling tot wat is waargenomen voor afbraak van SBB, er bij afbraak van chloorbenzeen hogere activiteiten zijn gemeten voor de monsters waarbij het barnsteen zuur is verwijderd door middel van een thermische behandeling. Opnieuw is dit een aanwijzing voor de veronderstelling dat de specifieke adsorptie-affiniteit tussen het af te breken molecuul en het TiO_2 -oppervlak bepalend is voor de degradatiesnelheid.

Om na te gaan of bij gebruikmaking van hogere dan de standaardconcentraties (0,5 g/l) LK18-materiaal een verbetering van resultaten optreedt, zijn de experimenten met chloorbenzeen herhaald bij concentraties tot 2,0 g/l. In alle gevallen zijn echter gelijke resultaten verkregen als weergegeven in figuren 3.10 en 3.11.

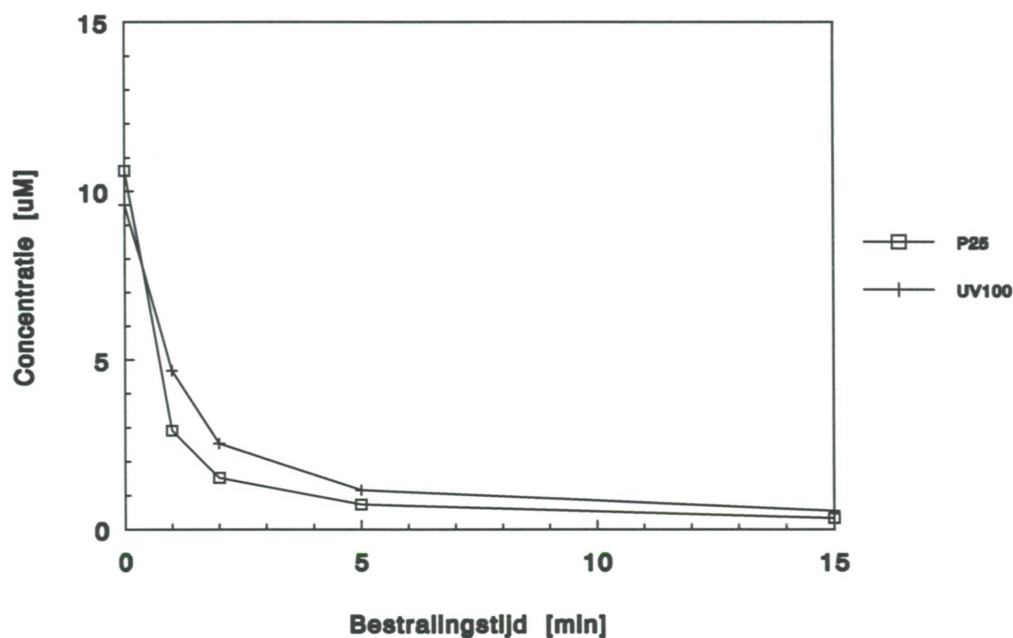
Samenvattend is uit de resultaten van het uitgevoerde onderzoeksprogramma gebleken dat door inbouw van matrijsmoleculen een sterke beïnvloeding van deeltje-eigenschappen mogelijk is, die echter in geen van de onderzochte gevallen een duidelijke verbetering ten opzichte van Degussa P25 heeft opgeleverd.

3.5 Externe monsters

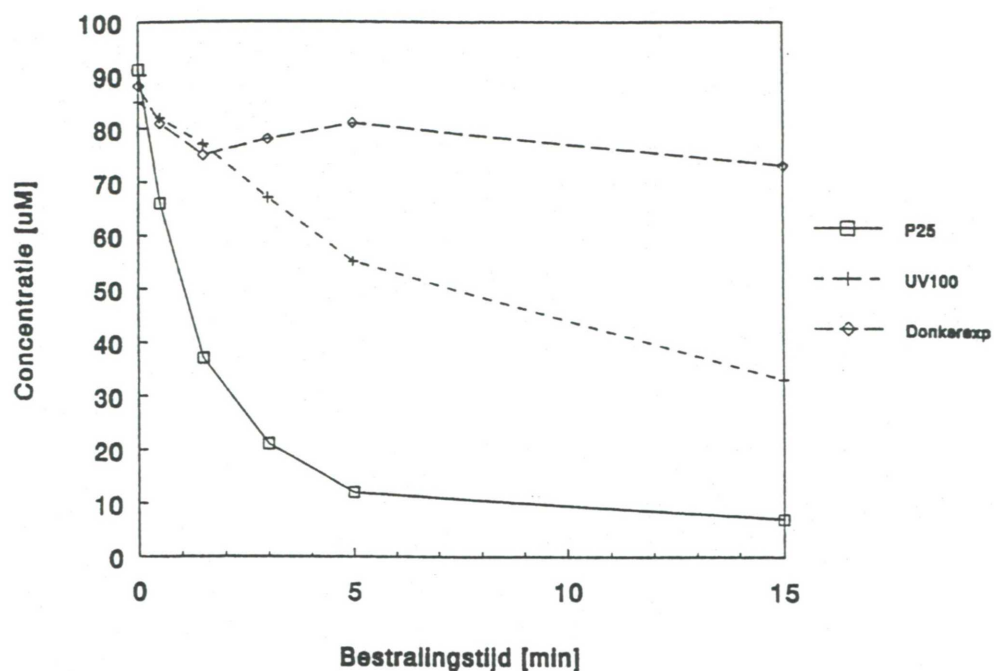
In de loop van het onderzoek zijn diverse uit andere bronnen afkomstige TiO_2 -monsters verkregen en getest.

Opvallend goede resultaten zijn verkregen bij een serie uit onderzoek aan de Universiteit Twente voortkomend monster [34]. Voor afbraak van SBB blijkt bij het anataasmonster in deze serie zelfs een betere activiteit dan voor P25. Metingen aan de afbraak van organochloorverbindingen toonden aan dat deze verbetering niet universeel was. Een zekere selectiviteit in de adsorptie van SBB zal hieraan ten grondslag liggen.

Eenzelfde conclusie moet worden getrokken voor het in de loop van het onderzoek door de firma Sachtleben beschikbaar gestelde 'UV-100 Hombikat'. Met name voor sterk adsorberende (ionogene) verbindingen en bij hoge concentraties is door derden aangegeven dat dit materiaal met hoog specifiek oppervlak ($>300 \text{ m}^2/\text{g}$) een verbeterde activiteit ten opzichte van P25 laat zien. In het huidige onderzoek uitgevoerde metingen voor SBB en organochloorverbindingen tonen wederom aan dat het geen universele verbetering betreft (figuur 3.13 en 3.14).

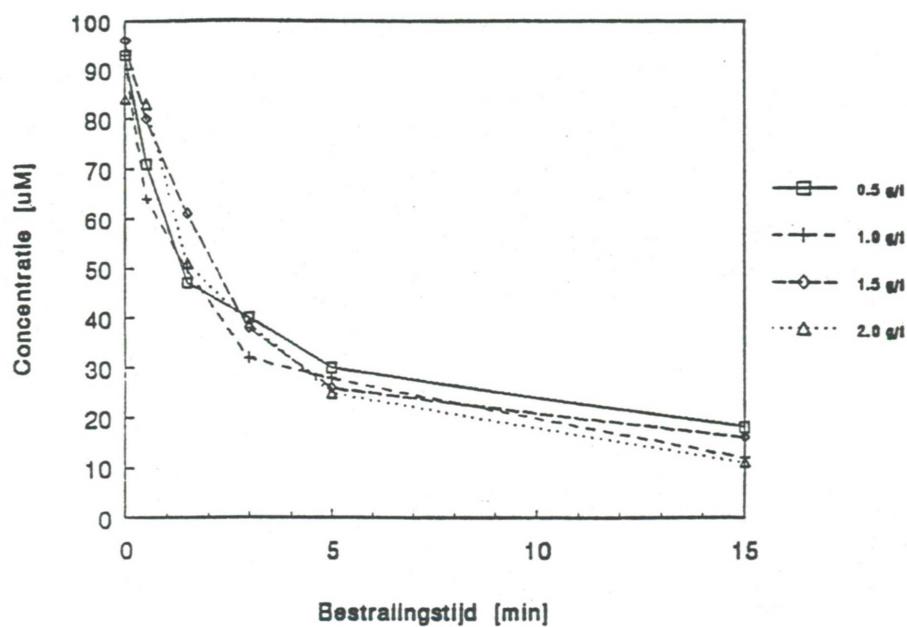


Figuur 3.13 Vergelijking FKO-activiteit P25 en UV-100 voor afbraak van SBB

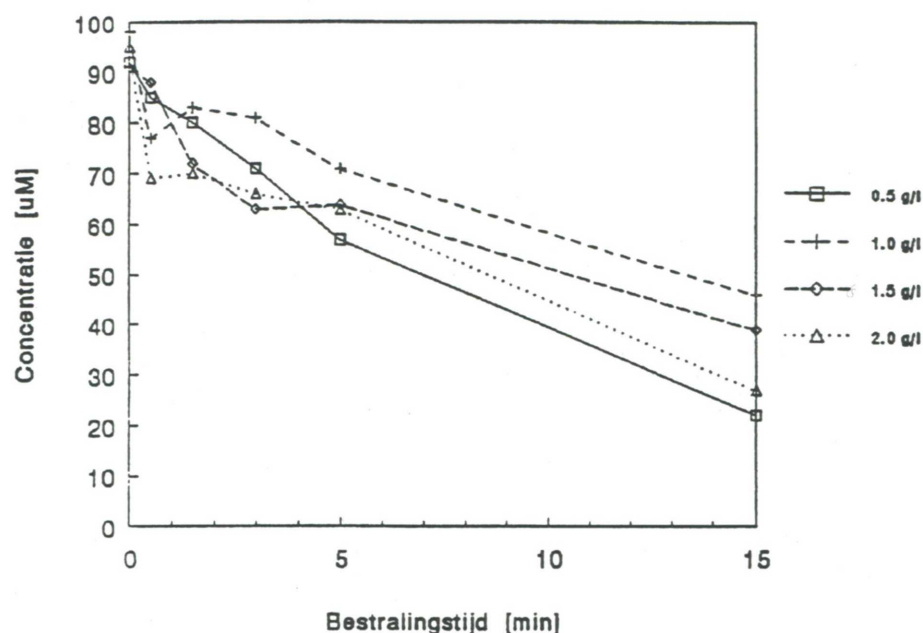


Figuur 3.14 Vergelijking FKO-activiteit P25 en UV-100 voor afbraak van chloorbenzeen.

Gezien de vermeende invloed van de concentratie UV-100 zijn deze experimenten herhaald tot maximaal suspendeerbare concentraties fotokatalysator. In figuren 3.15 en 3.16 zijn de verkregen resultaten weergegeven.



Figuur 3.15 Invloed hoeveelheid UV-100 voor afbraak van SBB.



Figuur 3.16 Invloed hoeveelheid UV-100 voor afbraak van chloorbenzeen.

Gebleken is dat voor chloorbenzeen geen snellere afbraak ten opzichte van de resultaten voor standaardconcentraties van 0,5 g/l worden verkregen. Wel is zichtbaar dat de uitgangskonzentraties van het sterk adsorberende SBB voorafgaande aan de bestraling duidelijk lager worden bij toenemende hoeveelheden SBB.

3.6 Discussie en conclusies katalysatorbereiding

Katalysatorbereiding

Samenvattend moet worden geconcludeerd dat het, alle inspanningen ten spijt, niet gelukt is om in het kader van het IOP-onderzoek het beoogde scala van katalysatormaterialen met een duidelijk verbeterde effectiviteit en selectiviteit te verwezenlijken.

Als beste resultaat is te vermelden dat materialen zijn geproduceerd met een activiteit en samenstelling die vergelijkbaar is met Degussa P25.

Ook andere onderzoeksgroepen zijn er tot op heden niet in geslaagd belangrijke, universele verbeteringen te bereiken ten opzichte van van de standaard die door Degussa P25 is gezet. Wel blijken met enige regelmaat uit laboratoriumstudies verbeterde fotokatalysatoren te worden gerapporteerd voor specifieke modelsystemen. Deze resultaten zijn in het algemeen matig tot slecht reproduceerbaar en hebben, behoudens hetgeen door de firma Sachtleben is bereikt, geen serieuze (commerciële) vervolgonwikkelingen.

Uit het hier gerapporteerde onderzoek en uit hetgeen door anderen is gepubliceerd, blijkt dat ook Degussa P-25 als fotokatalytisch materiaal via modificaties slechts beperkt te verbeteren is. Alle fysische en chemische modificaties die met dit materiaal zijn uitgevoerd hebben weinig succes geleverd en eventuele voordelen blijken slechts voor specifieke (model)stromen te bestaan.

Rol van adsorptie

Verder is bevestigd dat adsorptieprocessen in hoge mate bepalend zijn voor de in mengsels van verbindingen te bereiken resultaten. Zo treedt bijvoorbeeld bij chloorbenzeen een remming van de fotokatalytische afbraak door hoge concentraties Cl^- ionen op, die zelfs zeer sterk wordt bij lage pH-waarden. Anderzijds is in een mengsel van NaCl, melkzuur en een gesubstitueerde aromaat (MCP) gevonden dat de hoge chlorideconcentraties niet belemmerend werken (zie paragraaf 4.2.4). MCP wordt blijkbaar preferent geadsorbeerd, zelfs in aanwezigheid van zeer hoge concentraties melkzuur.

Het moge duidelijk zijn dat in een mengsel aanwezige, sterk adsorberende en moeilijk of niet-afbreekbare verbindingen het oppervlak kunnen afschermen voor op zich beter afbreekbare componenten, waarvan de verwijdering wordt beoogt. Dit benadeelt de efficiëntie van FKO die slechts via een aangepaste selectiviteit van de katalysator te niet kan worden gedaan. In praktijkvloeistoffen, met name bij sterk wisselende samenstellingen, zal het derhave moeilijk zijn de gewenste selectiviteit te allen tijde te behouden.

Samenhang der factoren

Uit het onderzoek is duidelijk geworden dat voor een efficiënt verlopend fotokatalytisch proces een delicaat samenspel nodig is tussen diverse intrinsieke (halfgeleiderstructuur, kristalliniteit, zuiverheid etc.) en extrinsieke (oppervlaktetoestand, porositeit, deeltjesgrootte etc.) materiaaleigenschappen. Degussa P25 is wat dit betreft een voorbeeld van wat bij productie op technische schaal kan worden gerealiseerd. In het huidige onderzoek is aangetoond dat ook langs andere weg vervaardigde TiO_2 -kwaliteiten met Degussa P25 vergelijkbare activiteiten en resultaten voor FKO kunnen worden bereikt.

Gelet op wat er op dit gebied inmiddels al is geprobeerd en onderzocht, kan worden vermoed dat de momenteel verkregen en in de handel verkrijgbare fotokatalytische materialen een acceptabel compromis zijn tussen een veelheid van bepalende factoren. In dit onderzoek is het onvoldoende gelukt de adsorptie-eigenschappen van de fotokatalysator zodanig te controleren en dat de efficiëntie en de selectiviteit in mengsels eenduidig kan worden opgelegd.

Vanuit wetenschappelijk oogpunt is het bovenstaande niet bevredigend. Het vormt daardoor een uitdaging voor nieuw en verdergaand fundamenteel onderzoek in deze richting.

Suggesties voor verder onderzoek

Duidelijk is dat het verkrijgen van kleine TiO_2 -deeltjes met een groot, toegankelijk oppervlak en anataas kristallijniteit een voorwaarde zijn voor een maximale basisactiviteit. Ook is duidelijk dat door het beperken en/of onderdrukken van de mogelijkheden voor recombinatie een efficiëntieverbetering kan worden verkregen, hetgeen wijst in de richting van zuivere defectvrije materialen. Verder zijn de adsorptie-eigenschappen ten opzichte van de af te breken verbindingen van groot belang, zeker als (in praktijkomstandigheden) mengsels van verbindingen aanwezig zijn. Hiertoe zou meer aandacht aan de relatie tussen de oppervlaktegesteldheid en de adsorptie-eigenschappen dienen te worden gegeven. Verder is duidelijk dat een benadering voor gesuspendeerde deeltjes een compleet ander optimum kan opleveren dan voor deeltjes in geïmmobiliseerde toestand.

Verder onderzoek op deze thema's zal zeker meer inzicht kunnen opleveren in welke processen onder welke omstandigheden bepalend zijn voor momenteel verkregen activiteiten.

Fotokatalyse is in het huidige ontwikkelingsstadium nog steeds meer een 'kunst' is dan een 'wetenschap', een situatie die overigens voor vele industrieel toegepaste katalytische processen nog steeds bestaat of heeft bestaan. Door de veelheid van factoren die bij fotokatalyse optreden, ligt de uitdaging er om een goede synthese te bereiken van materiaalkundige, katalytische en fotolytische expertise. Werkend vanuit ieder van de afzonderlijke disciplines wordt momenteel veelal aan de andere aspecten te weinig aandacht besteed.

Met een goede verdeling van de aandacht en diepgaande kennisopbouw op ieder van de deelaspecten, moet het mogelijk zijn een universele fotokatalytische basistheorie te ontwikkelen die de fundamentele mogelijkheden en beperkingen toont. Hoewel wezenlijke verbeteringen van de katalysatorefficiëntie en een zekere sturing van de selectiviteit zeker tot de mogelijkheden lijken te behoren, blijft het de vraag of op een termijn van enkele jaren een echte doorbraak in fotokatalyse kan worden bereikt.

Bij de verdere ontwikkeling van FKO dient te worden bedacht dat deze technologie zijn praktische randvoorwaarden kent én een positie dient te verwerven ten opzichte van andere, concurrerende danwel aanvullende technieken. Vanuit deze analyse is het mogelijk gericht ontwikkelingsonderzoek te starten, waarbij FKO een aantrekkelijke niche-markt vindt.

3.7 Immobilisatie van Degussa P25

3.7.1 Inleiding

Bij de toepassing van een heterogene katalysator in een fotokatalytisch systeem is het wenselijk dat de katalysator zoveel mogelijk in het belichte deel van de reactor blijft. Buiten het belichte deel zullen immers geen noemenswaardige omzettingsreacties plaatsvinden. Met andere woorden, de verblijftijd van katalysator in de reactor dient bij voorkeur veel groter te zijn dan de verblijftijd van de vloeistof. In de voorgaande paragrafen is geconstateerd dat de activiteit van de fotokatalysator toeneemt naarmate de afmetingen van de primaire deeltjes afneemt. Ook de agglomeraten van deze deeltjes zijn klein. Het gebruik van zeer kleine deeltjes impliceert echter dat deze colloïdaal in de waterfase aanwezig zijn en dezelfde stroombanen zullen volgen als de vloeistof. De verblijftijden van water en de katalysatordeeltjes in de reactor zijn dat geval identiek.

Een belangrijke mogelijkheid tot verlenging van de verblijftijd van de katalysator is immobilisatie van het katalysatormateriaal op een geschikte drager, zonder daarmee de afmetingen en andere relevante eigenschappen van de primaire katalysatordeeltjes nadelig te beïnvloeden [38] [39]. Als belangrijk bijkomend voordeel kan worden genoemd dat dan geen (kostbare) scheidingsstap is benodigd voor de terugwinning van de katalysator uit het effluent.

Gedetailleerde informatie over de bereiding van de geïmmobiliseerde monsters en de beoordeling van het resultaat is te vinden in bijlage 3. Hieronder zijn de hoofdlijnen van de experimenten en de resultaten weergegeven.

Er is een aantal oriënterende experimenten uitgevoerd, gericht op het immobiliseren van titaandioxide (Degussa P-25) op korrelvormige dragermaterialen. Gekozen is voor korrels met een kleine diameter, omdat deze in vergelijking met plaatmaterialen een veel groter specifiek oppervlak bieden. Teneinde te voorkomen dat de deeltjes moeilijk of niet zijn af te scheiden, is gestreefd naar deeltjes met een bezinksnelheid van 0,05 tot 0,25 mm per seconde (0,2 - 1 m/h). Verder hebben deeltjes kleiner dan ca. 50 µm het voordeel van een geringe onderlinge attritie en een relatief grote stofoverdrachtscoëfficiënt tussen de deeltjes en de bulk van de vloeistof. In bijlage 4.2 en 4.3.5 zijn deze aspecten nader uitgewerkt. De immobilisatie van Degussa P-25 is uitgevoerd met de volgende korrelvormige dragermaterialen:

- glasparels (40-50 µm, loodglas)
- zanddeeltjes (< 20 µm, uit zowel zand als waterbodembereid)
- amorf siliciumoxide c.q. silicagel (5-20 µm; > 99% SiO₂)

Aansluitend is enige aandacht geschonken aan de immobilisatie van titaandioxide in poreuze films van organosiloxaan polymeren op glas. Dit is een mogelijk alternatief voor de korrelvormige dragermaterialen. Er is gekozen voor organosiloxaan polymeren op glas. Deze polymeren zullen na gedeeltelijke oxidatie van organische zijketens gunstige mogelijkheden bieden voor de aanhechting van TiO_2 -deeltjes, aangezien het materiaal dan op glas gelijkende eigenschappen zal hebben. Gestreefd wordt naar een poreuze filmlaag, omdat deze een relatief groot oppervlak biedt. De poriën dienen voldoende groot te zijn om de laag toegankelijk te maken voor inbreng van de TiO_2 -deeltjes en een goede stofoverdracht te garanderen; gedacht is aan poriën tussen globaal 10 en 200 μm . Getracht is poriën te vormen door het substraatmateriaal in verschillende oplosmiddelen en dispergeermiddelen te brengen en daarna snel te drogen op een ondergrond van glas. De filmlaagdikte is daarbij ca. 0,5 tot 2 mm geweest. Uiteraard dient de laagdikte in de praktijk te worden afgestemd op de poriegrootte en de beladingsgraad van TiO_2 .

Andere dragermaterialen zijn reeds in eerder onderzoek aan de orde gekomen en hier niet nogmaals onderzocht (intern onderzoek TNO-MEP; zie ook [1]). De hechting van TiO_2 aan vlakke glasoppervlakken is beschreven in bijlage 4.4. Dit laatste is van belang omdat bij het uitvoeren van duurexperimenten TiO_2 zou kunnen hechten aan het glazen reactorvat en zo de effectieve instraling van het UV-licht belemmert.

3.7.2 Resultaten

Immobilisatie van titaandioxide op verschillende (glasachtige) korrelvormige dragers blijkt mogelijk. Amorf siliciumoxide (silicagel) is goed bruikbaar gebleken. Er is een praktische bovengrens aan de mogelijke belading van de deeltjes met TiO_2 . De thermische nabehandeling (tot 400°C) is van ondergeschikt belang op de aanhechting van TiO_2 op de drager en vermoedelijk ook van geringe invloed op de activiteit van de geïmmobiliseerde katalysator. De activiteit van de katalysator (voor Special Brilliant Blue) blijkt niet sterk te worden verminderd door de immobilisatie op silicagel; wel is de donkeradsorptie door de immobilisatie sterk afgenomen, hetgeen waarschijnlijk duidt op moeilijk toegankelijke of deels geblokte poriën.

Op basis van de positieve resultaten is besloten een silicamonster met ca. 10% m/m TiO_2 in een duurproef te gebruiken. De resultaten zijn in paragraaf 4.3.4. gepresenteerd.

De immobilisatie van titaandioxide in onregelmatige gevormde lagen van organosiloxaan polymeren op glas is weinig succesvol gebleken. Vermoedelijk is de hydrofobiciteit van de siloxanen hierin bepalend geweest. Nader onderzoek is nodig om de potenties van deze bereidingsrouten beter te verkennen en te kunnen beoordelen.

4. Praktijkgerichte duurexperimenten

4.1 Inleiding

In praktijktoepassingen van fotokatalytische oxidatie dient rekening te worden gehouden met een groot aantal condities en voorwaarden die de werking van een fotokatalytische reactor kunnen beïnvloeden. In bijlage 4.1 zijn de belangrijkste ontwerpparameters opgesomd. Hieronder zijn deze parameters in beschrijvende zin toegelicht en gekwantificeerd.

Voor een efficiënte reactor en een kosteneffectief proces is het nodig dat:

- a. bij voorkeur lampen worden ingezet die in de handel verkrijgbaar zijn (dit in verband met de vooralsnog beperkte seriegrootten voor fotokatalyse).
- b. de verliezen bij de conversie van elektrische stroom tot UV-licht en vervolgens het transport en de daadwerkelijke absorptie door de fotokatalysator worden geminimaliseerd.
- c. de lichtintensiteit op de katalysator laag is (dit resulteert in een relatief hoge quantum yield)
- d. een groot katalysatoroppervlak aanwezig is en wel in een dusdanige vorm dat het stoftransport naar en van het katalysatoroppervlak niet wordt belemmerd en dat de aanstraling met licht daadwerkelijk (en voldoende homogeen) plaatsvindt.
- e. er geen componenten in de vloeistof aanwezig zijn, die de reactie storen (concurrerende reacties, radicaal scavengers) of de katalysator vergiftigen.
- f. de katalysator in het systeem blijft of op een simpele wijze uit het effluent kan worden terug gewonnen.
- g. een katalysator wordt gekozen die een hoge fotokatalytische activiteit vertoont en voldoende adsorptie vertoont ten opzichte van de te verwijderen verontreiniging.

Twee wezenlijke stappen in het reactorontwerp zijn de keuze voor een bepaald type lichtbron en de keuze tussen een geïmmobiliseerde katalysator of een vrij gesuspendeerde katalysator, die op een of andere wijze wordt teruggewonnen uit de vloeistof.

In afstemming met Philips Lighting is gekozen voor fluorescentielampen in TL-formaat. Het betreft met name UV-A lampen die vooral in solaria of medische toepassingen worden gebruikt. Alternatieve lampsystemen zijn minder gunstig als gevolg van hun spectrale verdeling, de hoge bedrijfstemperatuur en/of de relatief hoge lichtintensiteit. Ook is het energetisch rendement van de gekozen TL-lampen vrij hoog (ca. 30%).

Met betrekking tot de vorm van de katalysator is gekozen voor een vrije suspensie. De argumenten voor deze keuze zijn de volgende:

- een zeer groot katalysatoroppervlak is mogelijk (per volume-eenheid van de reactor);
- er zijn geen constructief lastige of dure dragermaterialen nodig;
- in principe worden in een gemengd systeem alle zijden van katalysatordeeltjes evengoed belicht, met dien verstande dat het oppervlak niet vol continue wordt bestraald;
- in principe zijn er geen beperkingen ten aanzien van de stofoverdracht (zie bijlage 4.2);
- er is geen risico op activiteitsverlies ten gevolge van immobilisatie van katalysatoren;
- suspensies geven de mogelijkheid zelf-bereide katalysatormaterialen (poeders) eenvoudig te testen;
- de RU Groningen besteedt aandacht aan het ontwerpen van reactorsystemen met geïmmobiliseerde fotokatalysatoren.

Nadeel van deze werkwijze is dat de TiO_2 -deeltjes uit de vloeistof moeten worden teruggewonnen. De hiervoor te volgen methodiek is separaat onderzocht (zie 4.2). Als basis voor de duurexperimenten is een suspensie van Degussa P-25 gebruikt. Veel onderzoek in binnen- en buitenland wordt uitgevoerd met deze katalysator vanwege zijn relatief hoge fotokatalytische activiteit. In het oorspronkelijke onderzoekplan is tevens sprake van experimenten met zelf-bereide katalysatoren, maar omdat deze geen van allen een wezenlijk grotere activiteit vertoonden dan Degussa P-25 is hiervan afgezien (zie hoofdstuk 3). Wel is een kortlopend experiment uitgevoerd met een katalysator bestaande uit silicageldeeltjes, waarop Degussa P-25 is aangebracht (zie paragraaf 3.7).

Verder is gekozen voor experimenten met bekende en goed reproduceerbare modeloplossingen van een tweetal stoffen, te weten 4-chloorfenol (aangeduid als 4-CP) en een zure kleurstof (Special Brilliant Blue, aangeduid als SBB). Nadere gegevens over het gebruikte reactorsysteem zijn te vinden in paragraaf 4.3.1.

Tevens zijn enkele verkennende experimenten uitgevoerd met praktijkmonsters. Gezien het aantal experimenten en de beschikbare volumina van deze monsters is gekozen voor experimenten in de laboratoriumopstelling, zoals beschreven in hoofdstuk 3. De resultaten zijn beschreven in paragraaf 4.2.4.

4.2 Voorbereidend en flankerend onderzoek

4.2.1 Terugwinning van TiO_2 uit suspensies

De primaire titaandioxide deeltjes van Degussa P-25 hebben een diameter van ca. 30 nm. Deze deeltjes komen in demiwater of leidingwater grotendeels voor als

agglomeraten, met diameters in de ordegrootte van 0,5 tot 10 μm [35]. De agglomeraten hebben in het algemeen geen sterke structuur.

Om de katalysator volledig uit het behandelde water terug te winnen, zal bij voorkeur een techniek moeten worden gekozen die in staat is de kleinste c.q. primaire deeltjes af te scheiden. Ultrafiltratie en mogelijk microfiltratie lijken hiervoor in aanmerking te komen. Ook centrifugering komt in aanmerking, indien (vrijwel) alle TiO_2 -deeltjes voldoende zijn geagglomereerd.

Door onder meer zuurstofhoudende macromoleculen, een lage pH (zeta-potentiaal = 0 bij pH = 5,4 à 6) en/of hoge zoutconcentraties in het water kunnen de agglomeraten uitgroeien en minder open worden. Hierdoor neemt de bezinksnelheid van de agglomeraten toe en is zelfs via een eenvoudige bezinking een groot deel van de katalysator terug te winnen.

De afscheiding van TiO_2 -deeltjes uit leidingwater en andere waterstromen is ter voorbereiding op de duurproeven uitgebreid onderzocht. De resultaten hiervan zijn in bijlage 4.3 weergegeven. Deze bijlage bevat ook gegevens over vlokvorming en bezinksnelheden van verschillende typen deeltjes.

Na afweging van alle mogelijkheden is voor de duurexperimenten gekozen voor een terugwinning via drukfiltratie.

4.2.2 Overig fysisch-chemisch onderzoek

Onderzocht is onder welke condities de hechting van Degussa P-25 aan de glaswand van de lichtreactor minimaal is. Een aangroei van TiO_2 -laag op deze wand reduceert immers de instraling van UV-licht in de bulk van de vloeistof. De resultaten van het onderzoek zijn vermeld in bijlage 4.4. Bij voorkeur dient bij glas in neutraal of basisch milieu te worden gewerkt.

Tijdens de duurtesten bleek overigens dat door de bestraling van de reactor géén afzetting van TiO_2 aan de glaswand plaatsvindt. Dit in tegenstelling tot de overige glaswanden, waar een lichte afzetting was waar te nemen.

Verder zijn onderzocht:

- donkeradsorptie van de modelverontreinigingen aan Degussa P25;
- de mogelijke vervluchtiging van 4-chloorfenol;
- spectrofotometrische scans van de modelverontreinigingen vóór en ná een fotokatalytische behandeling;
- de UV-intensiteit als functie van de positie ten opzichte van de UV-lamp.

De resultaten zijn gepresenteerd in bijlage 4.6.

4.2.3 Regeneratie

Na afloop van de duurexperimenten is nagegaan of de fotokatalytische activiteit van de gebruikte TiO_2 monsters kon worden verbeterd via simpele 'regeneratiemethoden'. Daarvoor zijn gebruikt: een thermische behandeling, een solvent, een oxidator (kaliummonopersulfaat, SO_5^{2-}) en een doorgezette oxidatie met UV-licht

van een middendruk lamp. De resultaten zijn opgenomen in bijlage 4.9. Geen van de gebruikte methoden blijkt een significante verbetering van de activiteit op te leveren. In sommige gevallen, vooral bij de solvent gaat de activiteit verder achteruit, hetgeen verklaard kan worden door restanten solvent op het oppervlak, die deels ook als radicaalscavenger fungeren (met name aceton).

4.2.4 Laboratoriumonderzoek aan praktijkmonsters

Via AKZO-Nobel zijn twee praktijkmonsters onderzocht:

- grondwater, verontreinigd met dichloorethaan (EDC);
- afvalwater van een gewasbeschermingsfabriek, verontreinigd met onder andere MCP.

Voor een beter begrip van de invloed van macrocomponenten (NaCl, melkzuur) in het MCP-houdende monster op de fotokatalytische activiteit is in dit laatste geval tevens een aantal modeloplossingen verkregen.

De uitgevoerde experimenten en resultaten zijn uitgebreid beschreven in bijlage 4.11.

Zowel EDC als MCP kunnen met FKO (suspensie van Degussa P25) goed worden verwijderd. De conversie van MCP verloopt veel sneller dan voor EDC. De reactie van MCP wordt niet of nauwelijks beïnvloed door de gelijktijdige aanwezigheid van NaCl en/of melkzuur in het monster. Dit duidt op een hoge affiniteit van MCP met het TiO_2 .

Uit een oriënterende berekening van de kosten voor FKO blijkt dat behandeling van EDC met een suspensie van Degussa P25 en kunstlicht economisch niet haalbaar is. Voor het gebruik van zonlicht kan het kostenplaatje gunstiger uitvallen. Door de hoge selectiviteit van de fotokatalytische behandeling voor MCP, is de behandeling van de andere stroom economisch veel aantrekkelijker. Echter, in vergelijking met de kosten van de huidige behandeling (Fentonsreagens) lijkt FKO nog niet volledig te kunnen concurreren. De quantum yield (nu: < 1%) zal nog met enkele factoren moeten worden verhoogd.

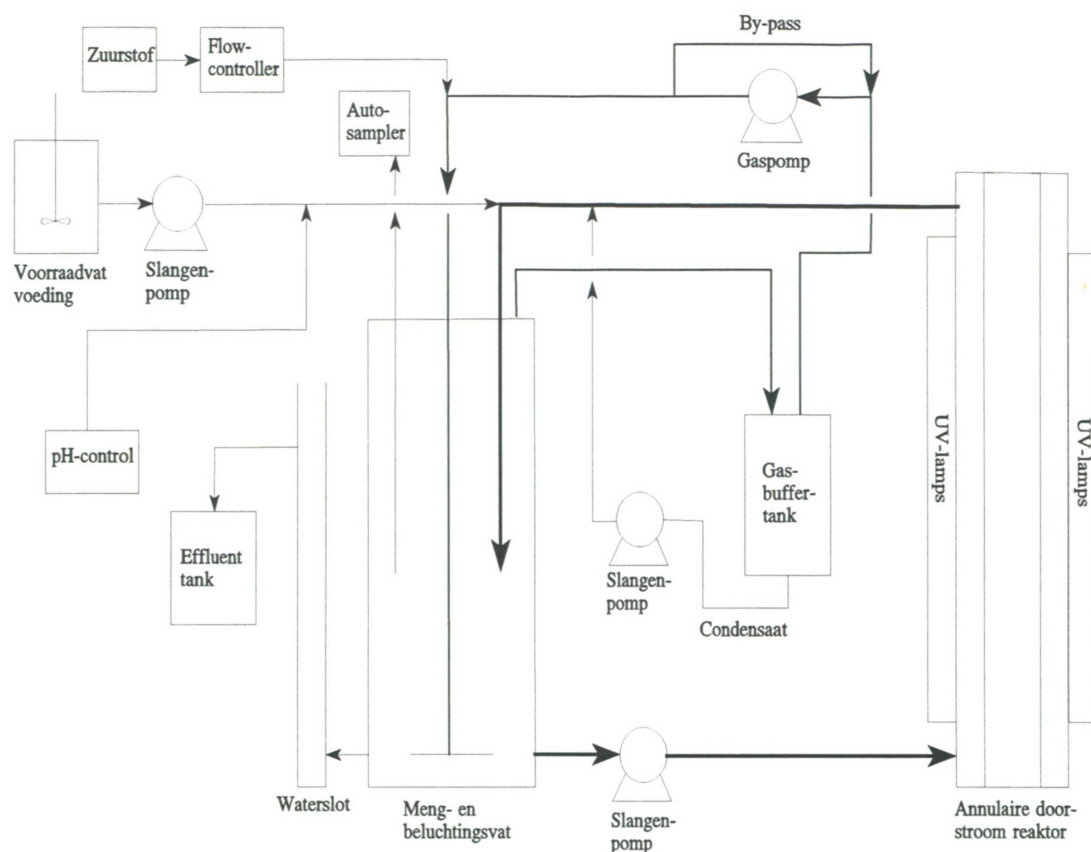
4.3 Experimenten in doorstroomreactor

4.3.1 Experimentele methoden

De experimenten zijn uitgevoerd met een doorstroomd reactorsysteem, bestaande uit:

- een voedingsvat (60 liter, roestvrij staal);
- een vloeistofcircuit (ca. 12 liter), waarin opgenomen:
 - een pyrexglazen buffervat, met begassing via een glasfrit
 - een pyrexglazen reactor, inclusief externe bestralingsunit
 - een circulatiepomp
 - meet- en bemonsteringsfaciliteiten
- een effluentvat (60 of 40 liter, roestvrij staal)
- gascirculatie- en voedingssysteem, waarin opgenomen:
 - voeding vanuit gascylinder met zuurstof
 - een buffervat
 - een condensopvangvat (met Watson & Marlow slangenpomp type 101 U voor terugvoer condensaat)
 - een teflongecoate gasmembraanpomp voor gascirculatie (type: Thomas 107CDTFEL)

Een schema van de opstelling is opgenomen in bijlage 4.7 en figuur 4.1. De gascirculatie is uitgevoerd in grotendeels gesloten systeem, teneinde verlies aan eventuele vluchtige stoffen uit het systeem te minimaliseren. Vanwege het grotendeels gesloten karakter is gekozen voor suppletie met zuurstofgas om een tekort aan zuurstof in de vloeistof te voorkomen. Het gascircuit biedt tevens de mogelijkheid vrijkomende gassen te analyseren via een TEENAX adsorptiebuisje, waarvan overigens geen gebruik is gemaakt.



Figuur 4.1 Schematische weergave van opstelling voor duurexperimenten.

De circulatiepomp voor de vloeistof is tijdens de eerste duurproef en een deel van de tweede duurproef een magnetisch aangedreven centrifugaalpomp (type: IWAKI Magnet Pump model MD 6Z; 5,5 liter/uur; max. opvoerhoogte 2,5 meter) geweest. Tijdens de tweede duurproef is deze pomp vervangen door een slangenpomp (type: Watson & Marlow model 605). Argument hiervoor was de geleidelijke accumulatie van TiO_2 in het pomphuis en de als gevolg hiervan afnemende pompwerking.

De volgende tabel geeft een overzicht van de belangrijkste units, dimensies en parameters van de opstelling.

De set-points voor de samenstelling van de voeding is mede gebaseerd op experimenten met een cyclische belading van de katalysator (zie 4.3.2). Tevens is de meetbaarheid van de conversiegraad een belangrijke leidraad voor het vaststellen van de debieten en beginconcentraties geweest. Bij een conversie tot ca. 90% zijn voldoende betrouwbare resultaten te verwachten.

Tabel 4.1 Dimensies van de opstelling en procescondities tijdens de duurexperimenten.

Lichtunit	10 UV-A lampen (Philips TLK 40W/10R UV-A) (afzonderlijk schakelbaar); opgenomen vermogen: max. 400 W; lichtopbrengst: 70 W/m ² of 2.10 ⁻³ Einst/min (totaal ingestraald) materiaal: reflector aluminium	
Reactor (annulair)	lengte 1020 mm (totaal) 600 mm (effectief belicht) diameter 105 mm (uitwendig) 99 mm (inwendig) annulus 70 mm (uitwendig) dikte wand 3 mm materiaal: pyrexglas	
Debieten en condities	temperatuur: 27 - 31 °C pH in reactor: 8,3 ± 0,3 circulatieweide: 130 liter/uur voedingsdebiet: 1,5 liter/uur gasdebiet: ca. 250 liter/uur (circulerend) O ₂ voeding: ca. 4 liter/uur	
Set-points voeding	<i>kleurstof SBB</i> [SBB] = 25,0 mg/liter [TiO ₂] = 300 mg/liter	<i>4-chloorfenol</i> [SBB] = 40,0 mg/liter [TiO ₂] = 750 mg/liter
Terugwinning katalysator	dagelijks een batch-gewijze drukfiltratie over een 1,2 µm celluloseacetaat membraanfilter	

De installatie is continu bedreven, met dien verstande dat de voeding en belichting in elk weekend is onderbroken. Circulatiepompen bleven wel voortdurend ingeschakeld.

Eenmaal per dag is de voeding aangemaakt. In de juiste verhouding zijn leidingwater, de teruggewonnen katalysator en de verontreiniging met elkaar gemengd. Deze methode is in bijlage 4.8 nader beschreven.

Tevens is eenmaal per dag het effluent opgewerkt om het daarin aanwezige titaandioxide terug te winnen. De drukfiltratie is uitgevoerd met een opstelling van Schliecher & Schuell waarin in één keer tot 20 liter water kan worden behandeld. Membraanfilters van 10 cm doorsnede maakten een voldoende filtratiesnelheid mogelijk. Bij een druk van 5 à 6 atmosfeer is de dagelijkse hoeveelheid effluent (30-40 liter) na 3 tot 5 uur opgewerkt. Het hoeveelheid titaandioxide is nat gewonnen en is daarna met een 'high shear mixer' (IKA Ultra-Turrax T25) gesuspenderd in een kleine hoeveelheid leidingwater. Deze suspensie is daarna direct en integraal gebruikt voor de bereiding van de voeding.

4.3.2 Analysemethoden

De monsters uit de duurexperimenten zijn voorbehandeld om de verontreinigingen zonder problemen te kunnen analyseren. Deze voorbehandeling bestaat uit het verwijderen van gesuspendeerd TiO_2 door middel van een laboratoriumcentrifuge (Hereaus Sepatech Megafuge 1.0, 4000 rpm, 10 minuten). Het centrifugeresidue is weer bij het aanmaken van nieuwe voeding gebruikt. Aan het centrifugaat is in geval van 4-chloorfenolmonsters zwavelzuur toegevoegd om de houdbaarheid van de monsters te vergroten. Daarna zijn deze monsters tot aan de analyse koel (4 °C) bewaard.

De Special Brilliant Blue monsters (SBB) zijn direct na centrifugering geanalyseerd met behulp van een spectrofotometer (Unicam PU 8625 VIS/UV) bij 605 nm. Met behulp van een ijklijn is uit de absorptie een concentratie kleurstof afgeleid.

De 4-chloorfenolanalyses zijn in alle gevallen door AKZO-Nobel uitgevoerd. De concentratie 4-chloorfenol (4-CP) is door middel van reversed phase High Pressure Liquid Chromatografie gemeten [36].

4.3.3 Resultaten

Batchexperimenten met cyclische belading

Als aanloop tot de duurexperimenten is gestart een tweetal batchexperimenten waarin de katalysator vier keer cyclisch is beladen met de twee geselecteerde modelverontreinigingen. Doelen van deze batchexperimenten zijn:

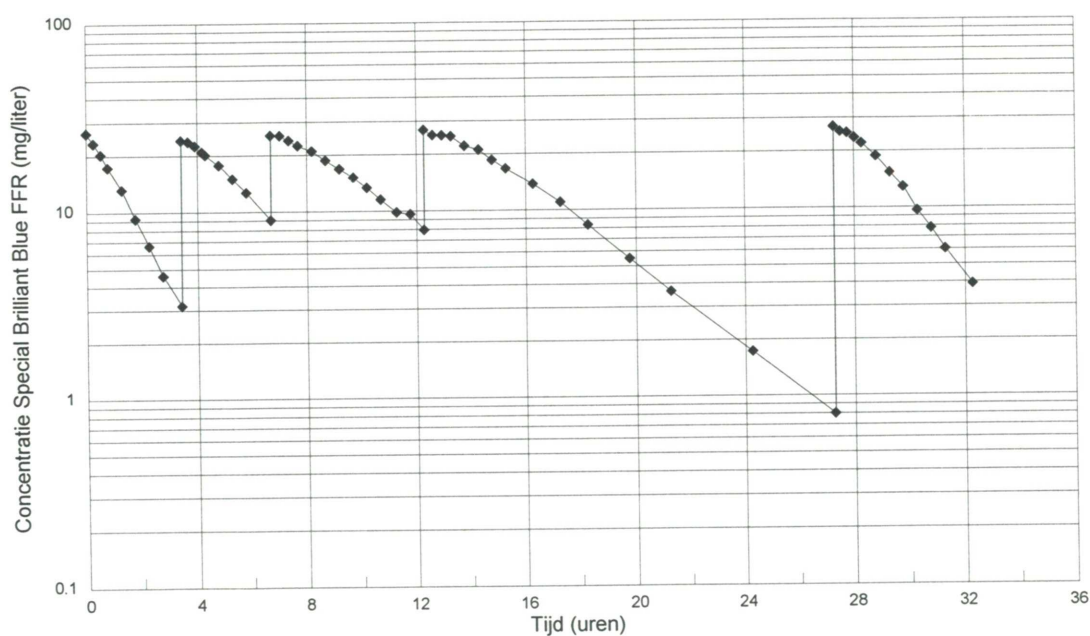
- het uittesten van het opgebouwde systeem;
- gegevens verwerven met betrekking tot de in te stellen procescondities; en
- inzicht verwerven in de mogelijke afname van de als gevolg van de mogelijke ophoping van intermediaire stoffen.

In het geval van de kleurstof SBB is na de vierde cyclus de katalysator uit de reactor teruggewonnen en in een royale hoeveelheid water gespoeld (TiO_2 :water = 1:1250 m/m). Het op deze wijze ‘geregenereerde’ katalysatormateriaal is opnieuw in een batchexperiment met SBB gebruikt teneinde na te gaan in hoeverre de oorspronkelijke activiteit van de katalysator kan worden hersteld door het (gedeeltelijk) uitspoelen van stoffen die zich op het katalysatoroppervlak ophopen.

De resultaten van deze batchexperimenten zijn weergegeven in de figuren 4.2 en 4.3. Uit curven blijkt dat de reactiesnelheid bij beide stoffen afneemt na de eerste cyclus. Bij SBB neemt de reactie in de volgende cycli verder af. In de vijfde cyclus is een gedeeltelijk herstel van de oorspronkelijk reactiesnelheid waar te nemen. Dit is het gevolg van de spoeling met schoon water.

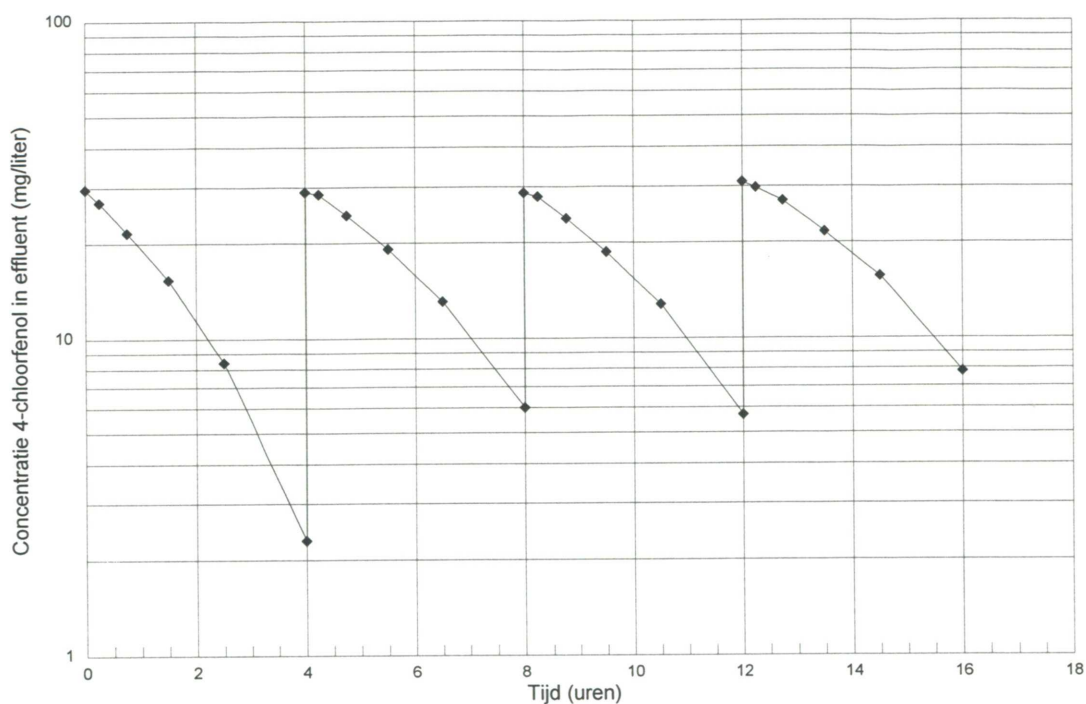
Aan de hand van de tijdsduur voor een concentratievermindering van 0% tot 70% (bij SBB: van 10% tot 70%) is in beide systemen de relatieve reactiesnelheid berekend. Deze resultaten zijn vermeld in tabel 4.2. Hieruit blijkt dat na de eerste cy-

clus de reactiesnelheid voor 4-CP ca. 30% gedaald is, maar daarna vrijwel constant blijft. Bij de kleurstof SBB is een verdere terugval van de 'initiële' reactiesnelheid waar te nemen. Bovendien zijn 3 cycli nodig om een stabiele waarde te bereiken, in plaats van de 2 cycli bij 4-CP. De gevormde tussenproducten hebben blijkbaar een grote invloed op deze initiële reactiesnelheid van SBB. De uit de batchexperimenten verkregen gegevens zijn gebruikt om geschikte procescondities te kiezen voor de duurexperimenten.



Na vierde belading is het TiO_2 door filtratie teruggewonnen en gewassen.
Het teruggewonnen TiO_2 is tijdens de vijfde belading in een verse oplossing SBB gebruikt.

Figuur 4.2 Concentratieverloop van de kleurstof SBB tijdens batchexperimenten met cyclische belading. Tussen de vierde en vijfde cyclus is de fotokatalysator gespoeld met leidingwater (water: TiO_2 = 1250:1 m/m).



Figuur 4.3 Concentratieverloop van 4-chloorfenol tijdens batchexperimenten met cyclische beladingen.

Tabel 4.2 Afname van de reactiesnelheid bij de cyclische belading van TiO₂ in de batch-experimenten.

Cyclusnummer	Relatieve reactiesnelheidsconstante ¹	
	SBB	4-CP
2	51.5%	70.5%
3	36.1%	70.0%
4	37.6%	69.9%
5	70.0% ²	-

¹ Relatief ten opzichte van de eerste cyclus. Bepalend is de helling van de afbraakkrommen in figuur 4.3 in de range tussen 0% en 70% conversie (4-CP) en in figuur 4.2 tussen 10% en 70% conversie (SBB).

² Na een spoelstap met vers leidingwater (S/L ratio = 1 : 1250 m/m)

Duurtesten

Twee duurrexperimenten met de kleurstof SBB en 4-chloorfenol zijn uitgevoerd in de periode december 1995 tot en met februari 1996. De resultaten van deze duurrexperimenten zijn opgenomen in tabel 4.3 en grafisch weergegeven in de figuren 4.4 en 4.5.

Uit de figuren blijkt dat de effluentconcentratie in beide gevallen sterk varieert. In het geval van de kleurstof SBB lijkt er een omgekeerd verband te zijn met de concentratie TiO_2 . Dit kan worden verklaard door het feit dat de concentratie TiO_2 op sommige momenten zo laag is geweest dat niet al het UV-licht in de annulaire ruimte van de reactor kon worden benut. Later wordt ingegaan op de oorzaken van de variaties in TiO_2 -concentratie.

In het geval van chloorfenol lijkt er duidelijk een tijdseffect te zijn: na 400 uur is de concentratie 4-CP in het effluent ruim 11 mg/l hoger dan bij de aanvang van het experiment ($t = 24$ h). Bij SBB is eveneens een dergelijke trend te onderscheiden, maar deze is veel bescheidener dan bij 4-CP. Het concentratieverschil bij SBB over het gehele experiment is slechts ca. 3 mg/l. Blijkbaar worden bij de omzetting van 4-CP stoffen gevormd die remmend werken op de omzetting van 4-CP.

Als gevolg hiervan is een tweetal watermonsters uit het duurexperiment onderzocht op gevormde producten, alsmede een monster uit het batchexperiment met chloorfenol. De resultaten zijn vermeld in tabel 4.4. Op basis van de gegevens uit het batchexperiment is een koolstof- en chloridebalans opgesteld. De koolstofbalans is gepresenteerd in tabel 4.5. Van het TOC na de behandeling is 66% van kwantitatief geïdentificeerd. Glycolzuur en chloorazijnzuren maken mogelijk deel uit van de resterende 34%. Met betrekking tot de chloridebalans blijkt 86% van het omgezette chloor uit 4-CP te worden teruggevonden als chloride. Er worden dus geen grote hoeveelheden gechloreerde bijproducten gevormd. Bovendien verdwijnen deze weer bij verdergaande oxidatie.

De concentratie TiO_2 bleek tijdens het eerste duurexperiment met SBB niet constant te kunnen worden gehouden. De concentratie nam geleidelijk af. Verliezen aan TiO_2 werden op dat moment verklaard door verliezen bij de handling van het effluent of door ophoping van TiO_2 in de dode zones van de reactor en leidingen. De precieze omvang van deze verliezen kon pas na het experiment worden gekwantificeerd. Uit de gegevens in tabel 4.3 blijkt dat het substantiële hoeveelheden bezonken materiaal betreft. Omdat na 120 uur de concentratie TiO_2 zodanig laag was geworden dat niet al het UV licht door de katalysatordeeltjes kon worden benut, is besloten extra TiO_2 toe te voegen. Na 260 uur is nogmaals vers Degussa P25 toegevoegd. Als gevolg hiervan zijn na beëindiging van de duurtest naast elkaar deeltjes aanwezig die ca. 360 uur, ca. 240 uur en ca. 100 uur operationeel zijn geweest. Dit duurexperiment dient derhalve met de nodige terughoudendheid te worden beschouwd als het gaat om de stabiliteit van de fotokatalysator.

Tijdens het tweede duurexperiment met chloorfenol bleek na ca. 130 uur dat de gebruikte centrifugaalpomp voor de circulatiestroom over de reactor tevens als een separator werkte. Op dat moment viel de capaciteit van de pomp merkbaar terug en is deze pomp vervangen door een slangenpomp. Bij het openen van het pomphuis van de centrifugaalpomp kwam een hoeveelheid aangekoekt TiO_2 vrij (ook van het eerste experiment), waarvan wordt aangenomen dat dit een belangrijk deel van de 'verliezen' in de massabalans vormt (tabel 4.3).

Met betrekking tot de scherpe daling van de TiO_2 concentratie in het duurexperi-

ment met 4-CP na 410 uur wordt opgemerkt dat door toenemend flocculatiegedrag van de fotokatalysator het steeds moeilijker werd het TiO_2 kwantitatief over te brengen uit het voorraadvat van de drukfiltratie naar de klein feitelijke filtratiecel. In de periode tussen 420 en 465 uur is twee maal geconstateerd dat een deel van het TiO_2 in dit drukvat achterbleef, waardoor dit gedeelte van de TiO_2 -massa tijdelijk buiten de duurproef is gebleven.

Naast de twee duurproeven met Degussa P25 is een kort lopend experiment uitgevoerd met een geïmmobiliseerde katalysator. Gekozen is voor fixatie van Degussa P25 op silicagel deeltjes met een grootte tussen globaal 5 en 20 μm . Voor de bereidingswijze wordt verwezen naar 3.7.1 en bijlage 3. Dit katalysatormonster is getest met de kleurstof SBB. De concentratie TiO_2 op de katalysator deeltjes is 10%. Om dezelfde mate van UV benutting in de reactor te realiseren, is rekening gehouden met het TiO_2 gehalte in de katalysatordeeltjes.

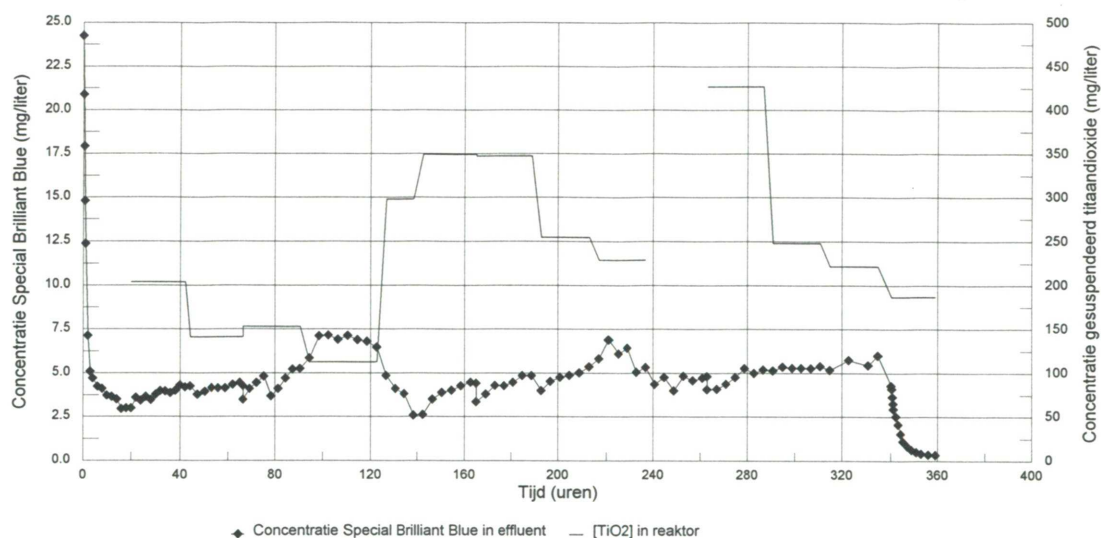
De experimentele resultaten zijn grafisch weergegeven in figuur 4.6. De voeding is tweemaal gestopt: na 16 en na 48 uur. Na 24 uur is het experiment opnieuw gestart met een verse oplossing SBB. De initiële reactiesnelheid van de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ katalysator is slechts 30-35% lager dan voor Degussa P-25. Het moge echter uit de grafiek duidelijk zijn dat de (virtuele) activiteit van deze katalysator snel verminderd. De effluentconcentratie neemt binnen 48 uur toe van ca. 10 tot ca. 30 mg SBB/l. De SBB-conversie halveert daardoor van 77% naar 38%; ook de quantum yield halveert. De tijdsduur om bij een stopgezette voeding de restconcentratie SBB te verlagen van ca. 13 mg/l naar 3 mg/l neemt binnen een looptijd van 40 uur toe van 6 uur naar 15 uur. Deze waarnemingen hebben doen besluiten het duurexperiment voortijdig te beëindigen.

Tabel 4.3 Resultaten van de duurexperimenten.

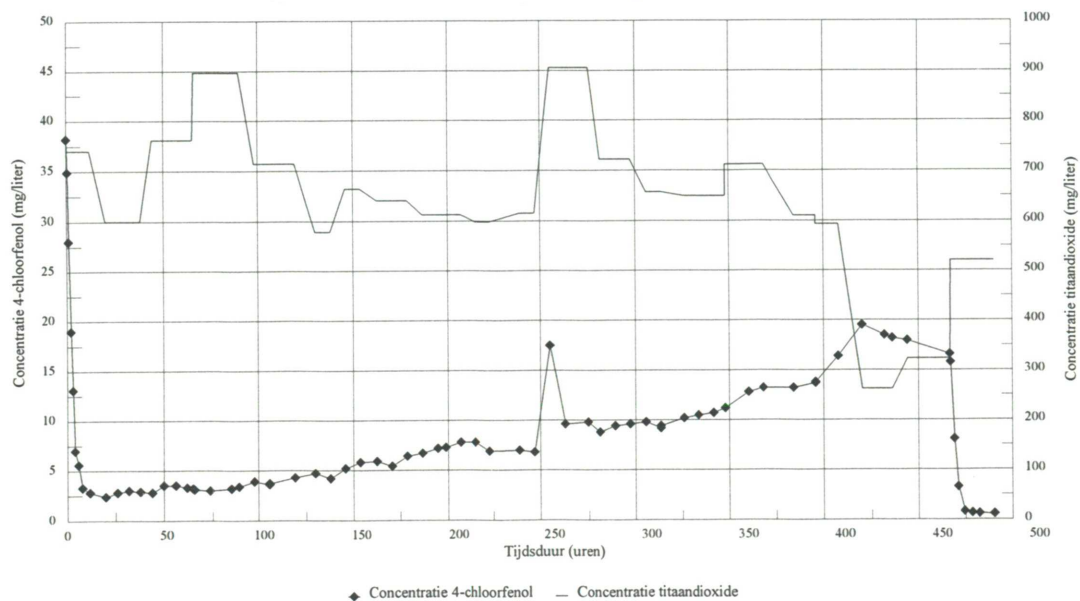
Parameter	Dimensie	Special Briljant Blue		4-chloorfenol	
looptijd	uur	359		491	
Conversie	%	gemiddeld	82	gemiddeld	81
		maximaal	89	maximaal	94
		minimaal	71	minimaal	56
Reactiesnelheid ⁵	gram/uur per gram TiO ₂	gemiddeld	0.063	gemiddeld	0.039
		maximaal	0.10	maximaal	0.065
		minimaal	0.031	minimaal	0.025
Turn-over-rate ¹	gram per gram TiO ₂	0.31		0.51	
Quantum Yield ²	mol/Einstein	gemiddeld	0.031%	gemiddeld	0.38%
		maximaal	0.035%	maximaal	0.41%
		minimaal	0.028%	minimaal	0.24%
TiO ₂ balans:	gram				
— initieel		18.01		39.00	
— toegevoegd tijdens test		14.89		11.30	
— bezonken ³		12.04		14.52	
— verliezen ⁴		8.07		5.06	

Opmerkingen:

- ¹ Omgezette massa modelverontreiniging gedeeld door totale massa TiO₂ ingezet bij het experiment.
- ² Gemiddelde over het gehele experiment, vanaf t = 16 h; minimaal en maximaal in het algemeen aan het eind respectievelijk. Aan het begin van het experiment. Q.Y. uitgedrukt als mol omgezet per netto Einstein UV-licht (niet gecorrigeerd voor perioden met onvolledige UV absorptie door TiO₂).
- ³ afzettingen in reactor, leidingen, buffervat en dergelijke.
- ⁴ Totale massa TiO₂ toegevoegd minus de teruggevonden hoeveelheid TiO₂ op het eind van het experiment; verliezen hoofdzakelijk als gevolg van drukfiltratie en ophoping in circulatiepomp.
- ⁵ Betrokken op de belichte massa TiO₂, dus $r = Q(C_{in} - C_{uit}) / ([TiO_2] \cdot V_{III})$ met $V_{III} = 2,25$ liter



Figuur 4.4 Concentratieverloop van de kleurstof SBB en TiO₂ (Degussa P-25) in het effluent van de doorstroomreactor (eerste duurexperiment).



Figuur 4.5 Concentratieverloop van 4-chloorfenol en TiO₂ (Degussa P-25) in het effluent van de doorstroomreactor (tweede duurexperiment).

Tabel 4.4 Geïdentificeerde producten in drie monsters van experimenten met chloorfenol. Concentraties in mg/l.

Component	Batch experiment ¹	Duurtest (211-231 h)	Duurtest met doorgezette oxidatie (488 h)
<i>4-Chloorfenol</i>			
Concentratie 4-CP voeding	50.6	44.5	44.5
Concentratie 4-CP reactor	7.8	7.4	0.47
Verwijderingsgraad	84.6%	83.4%	98.9%
<i>Andere componenten</i>			
Chloride	28.3 ²	21	26 ³
1,4-benzoquinon	0.6		
Cyclische aromaten		n.a.	n.a.
Mierezuur	4.1	aanwezig (<4 mg/l)	n.a.
Oxaalzuur	9.8	aanwezig	n.a.
Aziijnzuur	4	aanwezig	n.a.
Glycolzuur		aanwezig	n.a.
Onbekende, onverzadigde organochloorverbinding	0.1		
Monochloor- and dichloor-aziijnzuur		aanwezig	n.a.
Total Organic Carbon TOC	15.6 ⁴	28	17

Opmerkingen:

¹ Na de vierde cyclus

² inclusief. achtergrondwaarde water: 14.2 mg/liter chloride..

³ inclusief. achtergrondwaarde water: 18 mg/liter chloride.

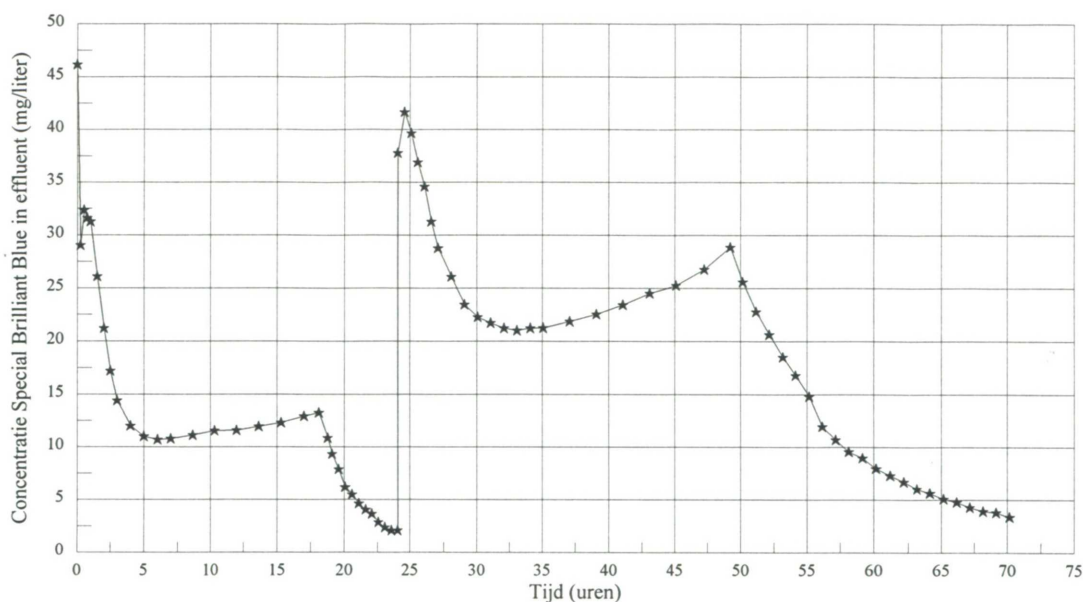
⁴ TOC van voeding is 30.2 mg/liter

n.a. niet aangetoond (indicatief: < 0.1 mg/l)

Tabel 4.5 Koolstofbalans over het batchexperiment met chloorfenol.

TOC gemeten bij start experiment	30,2 mg C/l	
TOC gemeten bij einde	15,6 mg C/l	
Verwijderd	14,6 mg C/l (48%)	
Beginconcentratie 4-CP (50,6 mg/l)	28,4 mg C/l	
Eindconcentratie 4-CP (7,8 mg/l)	4,4 mg C/l	
Verwijderd:	24,0 mg C/l (85%)	
Producten (eind experiment)	Concentratie C (mg C per liter)	Bijdrage t.o.v. TOC _{eind}
4-chloorfenol	4,4	28,0%
1,4-benzoquinon	0,4	2,6%
oxaalzuur	2,6	16,8%
mierezuur	1,3	8,4%
aziijnzuur	1,6	10,2%
deficiet	5,3 ¹	34 % ¹

¹ deficiet op de TOC balans, i.e. niet-geïdentificeerde producten



Na 19 uur is voeding tijdelijk gestopt; na 24 uur is voeding weer gestart; na vijftig uur is voeding weer gestopt

Figuur 4.6 Concentratieverloop van de kleurstof SBB in het effluent van de doorstroomreactor bij gebruik van de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -katalysator (derde duurexperiment).

4.4 Modelleren

De gevonden resultaten zijn gebruikt om de reactiesnelheid te berekenen.

De reactiesnelheid zoals waargenomen in de duurexperimenten hangt primair van:

- de concentratie modelverontreiniging
- de aard en concentratie intermediaire producten
- de concentratie TiO_2
- de vorm/activiteit van de fotokatalysator.

Deze parameters hebben binnen bepaalde ranges gevarieerd tijdens de duurexperimenten, waarbij alleen de concentraties modelverontreiniging en TiO_2 bekend zijn.

Stromingscondities, lichtintensiteit, temperatuur, samenstelling leidingwater en pH zijn tijdens de duurexperimenten vrijwel constant en hebben dientengevolge geen merkbare invloed op de reactiesnelheid.

Een fysisch model van de duurexperimenten is gemaakt om de gevonden resultaten beter te kunnen begrijpen. De belangrijkste parameters in dit model zijn de con-

concentratie verontreiniging, de TiO_2 -concentratie en de tijdsduur van het experiment. Met deze laatste factor, i.e. de tijdsduur, worden twee verschijnselen die niet onderling kunnen worden onderscheiden, als één variabele in het model gebracht. Het betreft enerzijds de activiteitsafname van de katalysator door bijvoorbeeld inhibiterende stoffen of andere oorzaken en anderzijds de mogelijke accumulatie van tussenproducten die in toenemende mate concurreren bij de afbraak van de modelverontreiniging.

Het model dat voor de parameterfitting is gebruikt luidt:

$$r = k_{\text{ref}} * \frac{K_1 * C}{1 + K_1 * C} * ((1 - K_2) * \exp(-K_3 * t) + K_2) * \frac{1 - \exp(-K_4 * [\text{TiO}_2])}{K_4 * [\text{TiO}_2]} \quad (1)$$

waarin:

k_{ref} = reactiesnelheidconstante (g/h per g TiO_2)

K_1 = adsorptie-evenwichtsconstante in Langmuir-Hinselwood relatie

K_2 = constante (relatieve activiteit TiO_2 op $t = \infty$)

K_3 = tijdsconstante (h^{-1})

K_4 = $\ln 10 \varepsilon \alpha L = 2,303 \varepsilon \alpha L$ (liter per gram TiO_2)

Verder geldt:

k_{ref} is betrokken op het belichte gedeelte van het reactorsysteem
($V = 2,25$ liter)

$K_i \geq 0$, voor $i = 1 \dots 4$

$K_2 \leq 1$

In bijlage 4.10 is het fysische model dat ten grondslag ligt aan dit model in detail beschreven.

Met behulp van Statistical Software SAS zijn de meetwaarden van de duurexperimenten gefit op het hierboven gegeven model. Daarbij is aangenomen dat $K_2 = 0$, omdat de looptijd van de duurexperimenten te kort is geweest om te kunnen inschatten of de reactiesnelheid bij $t = \infty$ nihil wordt of op een constante, stabiele eindwaarde uitkomt.

Gebruik van SAS heeft de in tabel 4.6 vermelde schatters voor k_{ref} , K_1 tot en met K_4 opgeleverd.

Tabel 4.6 Parameterschatting voor relatie [1].

Parameter	SBB	4-CP
k_{ref} ($g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	0,223	0,540
K_1 (liter/g)	$(1013)^1$	598
K_2 (-)	0^2	0^2
K_3 (h^{-1})	0,000739	0,00205
K_4 (liter/g)	13,84	11,15

¹ Geen betrouwbare schatter. Doordat $K_1 \gg 10^4$ is de term $K_1 C / (K_1 C + 1)$ gelijk aan 1

² Aanname

De parameterfitting is met sterk uiteenlopende startwaarden uitgevoerd. Dit resulteerde in verschillende sets van schatters. Tevens bleek het programma niet altijd te kunnen convergeren. Dit betekent dat de schatters in tabel 4.6 niet erg betrouwbaar zijn. Vooral voor k_{ref} en K_1 geldt dat de variatie in de concentratie modelverontrengingen te klein is geweest om deze parameters betrouwbaar te kunnen schatten. De meest waarschijnlijke set van schatters voor 4-CP is in tabel 4.6 gegeven; voor SBB zijn de waarden voor K_1 en k_{ref} niet betrouwbaar. Zie verder paragraaf 4.5.

De waarden voor K_3 en K_4 lijken daarentegen redelijk goed te kloppen met de verwachtingen. Omdat $K_4 = \ln 10 \varepsilon \alpha L$ wordt theoretisch een waarde rond 10 à 11 verwacht ($L = 1,5$ cm; $\alpha = 0,8-0,9$ en $\varepsilon = 3,5$ l/g.cm). De schatters voor K_4 zijn iets groter, hetgeen vermoedelijk wordt veroorzaakt door UV-absorberende producten in het medium c.q. op het TiO_2 (zie bijlage 4.6). Ook kan een kleurstof de lichtverstrooiende eigenschappen beïnvloeden waardoor de effectieve ε groter is dan de literatuurwaarde [37].

De waarde voor K_3 geeft aan dat de activiteit bij chloorfenol aanzienlijk sneller afneemt dan voor de kleurstof SBB. Uit de K_3 waarden laat zich berekenen dat voor 4-CP na 339 uur een halvering van de overall reactiesnelheid optreedt. Bij de kleurstof SBB is dit 938 uur. Deze waarden komen vrij goed overeen met het visuele beeld uit de figuren 4.4 en 4.5.

4.5 Discussie

Vlokvorming TiO_2

Een belangrijke waarneming tijdens de beide duurexperimenten is dat het flocculatiegedrag van het Degussa P-25 geleidelijk veranderd. Naarmate het experiment langer loopt, vormen zich agglomeraten die relatief snel bezinken. Oorzaken kunnen zijn gelegen in de ophoping van intermediären die de oppervlaktelading van de TiO_2 -deeltjes beïnvloeden en/of in de wijze van terugwinning en resuspendering van het katalysatormateriaal. Door herhaalde drukfiltratie (0,6 MPa) kan immers een geleidelijke compactering van de oorspronkelijke vlokjes optreden.

Een duidelijker beeld kan worden verkregen als een TiO_2 monster **zonder** modelverontreinigingen precies dezelfde bewerkingen zou hebben ondergaan als in de twee duurexperimenten en/of als een gebruikt TiO_2 -monster herhaaldelijk via drukfiltratie zou zijn opgewerkt. Deze gegevens ontbreken echter.

Aangezien het vlokgedrag in beide duurexperimenten niet geheel identiek is, mag worden aangenomen dat de gevormde intermediairen invloed uitoefenen op de flocculatie en compactering van TiO_2 agglomeraten.

Afname reactiesnelheid en kinetiek

Zoals bij de **batchexperimenten** is opgemerkt neemt de reactiesnelheid voor SBB na 2 cycli sterker af dan bij chloorfenol.

De vermoedelijke verklaring hiervoor is de grootte van het SBB molecuul, waardoor meer tussenproducten gevormd kunnen en zullen worden dan bij chloorfenol. Aangezien dit grotendeels producten zijn met één of meerdere zuurstofgroepen zullen deze sterk aan het TiO_2 adsorberen. Door onderlinge concurrentie kan dus een afname van de reactiesnelheid in SBB worden verwacht.

De geschatte K_1 ($>> 10^4$ l/g) voor SBB is waarschijnlijk veel te hoog. Dit impliceert immers dat de reactie schijnbaar nulde orde in de SBB-concentratie is, hetgeen in tegenspraak is met de volgende waarnemingen.

In de batchexperimenten is gebleken dat, na een trage start, de kleurstof vrijwel via een eerste orde in SBB verdwijnt (schatting voor de schijnbare orde: 0,9). Ook het kinetisch onderzoek bij de RU Groningen met geïmmobiliseerd TiO_2 levert een eerste orde reactie in SBB op en er laat zich uit deze experimenten een bescheiden waarde voor K_1 berekenen: $4,69 \text{ m}^3/\text{mol}$ ofwel $5,78 \text{ liter/g}$. Verder lijkt de gevonden donkeradsorptie van SBB geen zeer hoge bedekkingsgraad toe te laten¹.

Toch kan geen volledige zekerheid over de schijnbare orde, dan wel de K_1 waarde worden verkregen. Voor 4-CP wordt namelijk gevonden dat de donkeradsorptie veel kleiner is dan van SBB, waardoor eveneens een lage bedekkingsgraad en een schijnbaar eerste orde reactie in 4-CP wordt verwacht. De batch-experimenten vertoonden echter een afname van de concentratie 4-CP die met een gebroken orde (schatting van de schijnbare orde: ca. 0,4) in 4-CP te beschrijven valt. Ook de in tabel 4.6 gevonden K_1 waarde ondersteunt een schijnbaar gebroken orde in de reactie met 4-CP, vooral in de range tussen 1 en 10 mg/l . Op basis hiervan zou voor SBB eveneens een gebroken orde of mogelijk een schijnbaar nulde orde in SBB worden verwacht.

Kern van het probleem met de schatting voor K_1 is de kleine bandbreedte van de SBB-concentratie ($2,5\text{--}7,5 \text{ mg/l}$) tijdens het duurexperiment. De parameterschatting met de K_1 van de RUG ($5,78 \text{ liter/g SBB}$) als vaste parameter in formule 1

¹ De bedekkingsgraad van SBB op TiO_2 , zoals deze uit de donkeradsorptie van SBB volgt, is berekend op tenminste $0,02$ moleculen per nm^2 . Indien we een molecuulgrootte van 1 à 2 nm veronderstellen, is de bedekkingsgraad vergelijkbaar met de waarde die volgt uit de K_1 van de RUG bij $[\text{SBB}] = 25 \text{ mg/l}$, i.e. een bedekkingsgraad van ca. 3%.

leverde helaas een slechte fit van de resultaten uit het duurexperiment van TNO. Verder zij opgemerkt dat SBB niet goed aan de gangbare Langmuir-Hinselwood relatie voldoet. Hiervoor zijn volgende argumenten te geven:

- de ‘vertraagde start’ in de batchexperimenten; na iedere cyclus schijnen eerst de restanten van tussenproducten van de vorige cyclus fotokatalytisch te moeten worden verwijderd, voordat weer ‘plek’ is ontstaan voor SBB-adsorptie en -conversie aan het TiO_2 -oppervlak.
- extra adsorptie van SBB in de TiO_2 -filterkoek bij de drukfiltratie; ondanks het eerder ingestelde (schijnbare ?) adsorptie-evenwicht, kan de ‘concentratie’ SBB aan het TiO_2 -oppervlak als gevolg van de filtratie meer dan verdubbelen.

Een mogelijke verklaring is dat het grote en starre SBB molecuul moeilijk diffundeert door de poriën van een vlok waardoor het adsorptie-evenwicht niet of pas na zeer lange tijd wordt bereikt. De gemeten K_1 onder UV-belichting zal dan onder meer afhangen van de belichtingsintensiteit.

Het bovenstaande leidt tot de constatering dat de Langmuir-Hinselwood relatie niet altijd bruikbaar is voor de eenduidige beschrijving van (duur)experimenten. Dit is in versterkte mate het geval als er veel (niet-geïdentificeerde) producten in een mengsel aanwezig zijn of als intermediaire producten kunnen ontstaan. Tevens wordt het betwijfeld of de in kinetisch onderzoek gevonden waarden voor K_1 (en dus ook k_{ref}) altijd een reële betekenis hebben. Dit wordt mede in gegeven door het feit dat in eerder onderzoek van TNO [1] het niet mogelijk bleek op basis van de gevonden waarden voor K_1 in modeloplossingen van 1,1,1-trichloorethaan, tetrachlooretheen en chloorbenzeen een goede voorspelling te doen over de reactiesnelheden in een mengsel van deze componenten. Blijkbaar kan de gevonden K_1 nog afhankelijk zijn van andere parameters zoals lichtintensiteit en toegankelijkheid van poriën in het agglomeraat. Ook kan er multilaag-adsorptie gaan optreden. De uitgevoerde batchexperimenten kunnen worden vergeleken met de resultaten van de duurexperimenten. Hiertoe zijn de overall reactiesnelheden op verschillende tijdstippen berekend. Bij de batchexperimenten zijn de reactiesnelheden berekend op het concentratieniveau dat het gemiddelde vormt van de effluentconcentratie bij de duurexperimenten.

Omdat de gemiddelde concentratie verontreiniging in het reactorsysteem tijdens het duurexperiment klein is, is voor de batch-experimenten de reactiesnelheid berekend in het concentratiegebied waarin de oxidatie tijdens de duurexperimenten plaatsvinden. In tabel 4.7 is een overzicht van de conversiesnelheden tijdens de batch- en duurexperimenten weergegeven.

Vergelijking van de overall reactiesnelheden wijst uit dat deze voor SBB in beide testen qua orde van grootte gelijk zijn. Alleen bij de vierde cyclus in het batchexperiment is een relatief lage conversiesnelheid bereikt. Bij 4-CP zijn de waarden eveneens qua orde van grootte gelijk, maar hier is blijkbaar tijdens het duurexperiment een lagere conversiesnelheid bereikt dan bij de batchexperimenten met cyclische belading.

Tabel 4.7 Overall reactiesnelheden (mg/uur) tijdens batch- en duurexperimenten ¹.

Batchexperiment	Conversiesnelheid SBB in mg/uur	Conversiesnelheid 4-CP in mg/uur
Cyclusno.	Range: 5,5 - 4,5 mg/l	Range: 9,0 - 8,0 mg/l
1	38,9	69,9
2	38,1	54,1
3	22,2	54,1
4	16,3	57,6
5	26,9	-
Duurexperimenten	Conversiesnelheid SBB in mg/uur Periode: 20-340 uur	Conversiesnelheid 4-CP in mg/uur Periode: 20-467 uur
Gemiddeld	30,3	55,7
Minimaal	25,0	37,3
Maximaal	34,0	64,6

¹ batch- en duurexperimenten hebben geen identieke concentraties SBB en 4-CP.

$$r_{batchexp} = V * \frac{(C_{x \text{ mg/l}} - C_{x-1 \text{ mg/l}})}{\Delta t} \quad (\text{mg / uur})$$

$$r_{duurexp} = \phi_{voeding} * (C_{voeding} - C_{effl}) \quad (\text{mg / uur})$$

Opgemerkt wordt dat een toenemende grootte van de vlokjes de fotokatalytische activiteit nadelig kan beïnvloeden. Min Huang *et al.* [35] heeft gevonden dat relatief grote TiO₂-vlokjes (>> 1 µm) lagere quantum yields bereiken dan kleine vlokjes

(< 1 µm). Aangezien de vlokjes in het duurexperiment met chloorfenol groter leken te zijn dan bij SBB (de snelle bezinking duidt op vlokjes die deels groter zijn dan 10 µm), kan dit een gedeeltelijke verklaring zijn voor de sterker afnemende conversie in dit experiment.

Een andere mogelijke reden is de vorming hydroquinon en benzoquinon uit chloorfenol. Theurich [41] heeft gevonden dat deze twee stoffen in een vaste verhouding aanwezig zijn, waardoor deze stoffen voortdurend uit elkaar ontstaan. Door deze 'kortsluiting' van het fotokatalytisch proces wordt de quantum yield nadelig beïnvloed. Dit kan slechts worden opgeheven als gevormde quinonen doorreageren tot uiteindelijk CO₂ en H₂O; hiervoor zijn mogelijk additieven als ozon nodig.

De activiteit van de **TiO₂/SiO₂ katalysator** bleek snel achteruit te gaan. Deze teruggang kan meerdere oorzaken hebben. Ten eerste is een deel van de kleinere TiO₂/SiO₂ deeltjes uitgespoeld, zodat de effectieve TiO₂-concentratie geleidelijk afneemt (zie ook bijlage 47). Gelet op de gemeten TiO₂-concentratie na 25 uur kan dit slechts een gedeeltelijke verklaring vormen; naar schatting is tot 40 uur voldoende TiO₂ in het systeem aanwezig om het UV licht volledig te benutten. Ten tweede kan door de gekozen bereidingswijze de agglomeraatvorm van

het TiO_2 nadelig zijn beïnvloed, zodat de diffusie van grote SBB moleculen in de porieën wordt gehinderd. De relatief kleine donkeradsorptie van SBB en de elektronenmicroscopische opnamen lijken deze veronderstelling te ondersteunen (zie bijlage 4.5). Ten derde kan de drager (SiO_2) en de kwaliteit daarvan van invloed zijn op de electrochemische processen aan het TiO_2 -oppervlak ([39], [42], [43]). Nader onderzoek is nodig om de feitelijke oorzaken te achterhalen en mogelijke oplossingen hiervoor te bieden.

Onderzoeksbehoeften voor praktijktoepassingen

Fotokatalytische oxidatie kan voor verschillende doeleinden worden ingezet, zoals desinfectie, ontkleuring en verwijdering van organische stoffen, en biedt daarom interessante mogelijkheden voor toepassing op waterstromen in de procesindustrie (zie bijlage 2).

Voordat fotokatalyse in de praktijk zal worden toegepast zal duidelijk moeten gemaakt welke technische, economische en (milieu)hygiënische voordelen fotokatalytische processen precies hebben. Er zijn immers reeds veel technieken op de markt waarmee proceswater behandeld kan worden. Het huidige onderzoek heeft niet expliciet tot doel gehad antwoorden te geven op deze vragen, maar het maakt wel duidelijk dat er nog veel fundamenteel en praktijkgericht onderzoek nodig is om van een volwassen techniek te kunnen spreken die -in gegeven omstandigheden- optimaal kan worden ingezet.

Uit de experimenten met de twee praktijkvloeistoffen (bijlage 4.11) blijkt onder meer dat de quantum yield met Degussa P25 in deze gevallen nog te laag is om FKO goed te laten kunnen concurreren met andere technieken, waaronder de Fentonsreactie. Katalysatorontwikkeling, wellicht voor specifieke stromen en met het doel een quantum yield van meerdere procenten te bereiken, is en blijft derhalve een belangrijk punt van verder onderzoek.

Voor praktijktoepassingen, bijvoorbeeld ten behoeve van hergebruik van proceswater, is het verder nodig dat de handling van de katalysator eenvoudig is. Immobilisatie van TiO_2 , zonder activiteitsverlies, is dan een aantrekkelijke optie. Immobilisatie op SiO_2 leidde echter tot een snelle achteruitgang van de activiteit.

Indien dit niet realiseerbaar is, dient primair te worden gedacht aan gesuspendeerde katalysatoren. Daarvoor is het nodig te beschikken over een robuuste scheiding tussen water en TiO_2 -deeltjes. De in dit onderzoek gevolgde werkwijze is minder geschikt. Nader onderzoek naar flocculatie en bezinkgedrag en/of het gebruik van geschikte membraanscheidingstechnieken strekt tot aanbeveling.

Gelet op de gevonden resultaten bij de duurexperimenten is het wenselijk bij het ontwerp van een eventuele praktijkinstallatie niet uit te gaan van de reactiesnelheden zoals deze bij laboratoriumexperimenten worden gevonden. Over lengte van tijd gevormde intermediären kunnen een belangrijke invloed hebben op de werking en efficiency van het fotokatalytisch systeem. Hetzelfde geldt voor het gedrag van fijn gesuspendeerd katalysator materiaal. Veranderingen in de structuur van vlokken worden pas na verloop van tijd merkbaar en kunnen een belangrijke invloed hebben op de werking van een systeem.

Onderzocht dient te worden welke kinetische relaties het best gebruikt kunnen worden voor de beschrijving van de reactiesnelheid onder praktijkomstandigheden.

5. Conclusies en aanbevelingen

Fotokatalysator

- De activiteit van een fotokatalytisch materiaal wordt door een groot aantal intrinsieke en extrinsieke factoren bepaald die deels een onderlinge samenhang vertonen. Gunstig voor de activiteit zijn onder meer een kleine primaire deeltjesgrootte (doch niet kleiner dan 5 nm), een hoge kristalliniteit (bij voorkeur anataas) en een zeer open agglomeraatstructuur (toegankelijkheid voor stoftransport en licht). Degussa P25 komt als ‘standaard’ katalysator vrij dicht bij dit ideaal.
- Een sterke adsorptie van de om te zetten stof aan de katalysator is gunstig voor een relatief snelle omzetting. De aard en concentratie van de stof en de eigenschappen van het katalysatoroppervlak zijn derhalve mede bepalend voor de effectieve reactiesnelheid.
- H_2O_2 en IO_4^- zijn bruikbaar als additionele electronenacceptoren en versnellen het oxidatieproces door bevordering van het simultaan verlopende reductieproces aan de katalysator.
- Modificatie van Degussa P25 via het aanbrengen van diverse additionele oxidatie/reductie-katalysatoren, chemical vapour deposition (rutiel) en verandering van hydrofobiciteit van het oppervlak, leverde in geen van de gevallen een verhoogde activiteit voor de kleurstof SBB of chloorbenzeen.
- Langs vier verschillende nat-chemische synthesesrouten (sol-gel techniek) is een groot aantal kwaliteiten TiO_2 bereid.
- De beste kwaliteiten zijn verkregen via het gebruik van ‘matrijsmoleculen’ (i.e. barnsteen zuur) die een ruimtelijke structuur aan de precursor van TiO_2 geven. In de navolgende thermische stap blijft de zeer open structuur grotendeels behouden. Qua fysische en fotokatalytische eigenschappen is dit materiaal goed vergelijkbaar met Degussa P25.

Duurexperimenten

- Het is mogelijk fotokatalytische conversie met een gesuspenderde katalysator (Degussa P25) te bedrijven over een periode van enkele honderden uren. Verliezen aan katalysator materiaal treden vooral op door ophoping in dode zones en in de gebruikte centrifugaalpomp. Selectie en dimensionering van procesapparatuur en -condities dient derhalve zorgvuldig te gebeuren.

- Het flocculatiegedrag van Degussa P25 verandert geleidelijk, hoogstwaarschijnlijk als gevolg van de ophoping van tussenproducten en door de dagelijkse opwerking met drukfiltratie. Als gevolg hiervan is het steeds moeilijker het katalysatormateriaal in suspensie te brengen en te houden.
- De reactiesnelheid neemt geleidelijk af. Het tempo waarmee dit gebeurt is groter bij 4-chloorfenol dan bij de kleurstof Special Brilliant Blue (SBB). Er zijn twee mogelijke redenen aan te geven:
 - a. de bij chloorfenol gevormde tussenproducten (hydroquinon en benzoquinon) veroorzaken een ‘kortsluiteffect’ voor elektronen en elektronengaten en leiden tot een lagere quantum yield.
 - b. de vorming van relatief grove vlokken TiO_2 , waardoor de efficiency van het fotokatalytisch proces afneemt (onder andere door inwendige diffusielimitering).Er zijn geen concrete aanwijzingen gevonden voor inhibitie van de katalysator.
- Immobilisatie van Degussa P25 op zeer kleine silicageldeeltes leidt tot een ca. 30% lagere initiële activiteit voor de kleurstof SBB dan bij vrij gesuspendeerd P25. Echter, na enkele tientallen uren is de activiteit sterk gedaald, waardoor deze katalysator niet of minder geschikt wordt geacht voor praktijktoepassingen dan Degussa P25.
- Modelleren van de reactiesnelheid is mogelijk gebleken. Belangrijkste parameters zijn de concentratie TiO_2 en de factor tijd, ervan uitgaande dat de lichtintensiteit, pH en temperatuur constant zijn. De concentratie van 4-chloorfenol (3 - 20 mg/l) heeft een beperkte invloed op de reactiesnelheid; bij de kleurstof SBB (2,5 - 7,5 mg/l) is geen invloed waarneembaar. De bruikbaarheid van de Langmuir-Hinselwood relatie voor de beschrijving van de reactiesnelheid in praktijksituaties wordt in twijfel getrokken. Wel is de relatie bruikbaar bij de ontwikkeling van en het onderzoek naar betere fotokatalysatoren.
- Via vier verschillende methoden (thermisch, dooroxidatie met UV, spoelen met solvent en oxidatie met SO_5^{2-}) is het niet gelukt de activiteit van de gebruikte fotokatalysatoren te sterk vergroten c.q. op de initiële waarde terug te brengen. Wel blijkt spoelen met een grote overmaat water de oorspronkelijke activiteit gedeeltelijk te herstellen.

Aanbevelingen

- Voor de bereiding van in de praktijk bruikbare katalysatoren dient rekening te worden gehouden met adsorptiecompetitie tussen verschillende, al dan niet oxideerbare stoffen in het medium, alsmede met de ontstane tussenproducten. Het is wenselijk meer fundamentele kennis te verkrijgen over de relatie tussen

de oppervlaktegesteldheid van het TiO₂ en de adsorptie van verschillende stoffen c.q. stofgroepen, al dan niet in mengsels, aan het TiO₂ oppervlak.

- De grenzen van de maximaal haalbare activiteit voor (geagglomereerde) ana-taaskristallinieten dient verder verkend te worden.
De keuze voor een systeem met gesuspenderde deeltjes (agglomeraten) kan overigens een ander optimum opleveren dan een systeem met geïmmobiliseerde deeltjes. De onderliggende vraag is daarbij welke factoren onder welke omstandigheden bepalend zijn voor de gevonden activiteiten.
- Uit onderzoek bij andere researchcentra is gebleken dat belangrijke verbeteringen in de activiteit mogelijk zijn via de juiste keuze van substraten (voor fixatie van TiO₂), co-katalysatoren voor elektronenoverdracht of een elektrische veld. Verder onderzoek op deze terreinen is dan ook van groot belang om enerzijds tot een beter begrip te komen van de optredende, fundamentele processen in de fotokatalysator en anderzijds op termijn een nieuwe generatie, verbeterde fotokatalysatoren te kunnen realiseren.
- Voor praktijk toepassingen, bijvoorbeeld ten behoeve van hergebruik van proceswater, is het nodig dat de handling van de katalysator eenvoudig is. Immobilisatie van TiO₂, zonder activiteitsverlies, of een continue werkende scheiding tussen water en TiO₂ deeltjes is dan wenselijk. In het huidige onderzoek is gebleken dat deze nog niet optimaal zijn.
- Het vlokgedrag van TiO₂ deeltjes kan een grote invloed hebben op de werking van fotokatalytische processen. Aanbevolen wordt colloïdchemisch onderzoek te doen naar de bepalende parameters en de mogelijkheden de vloggrootte te beheersen.
- Onderzocht dient te worden welke kinetische relaties het best gebruikt kunnen worden voor de beschrijving van de reactiesnelheid onder praktijkomstandigheden (i.e. mengsels van meerdere stoffen, aanwezigheid van tussenproducten).
- In het kader van dit project is er onvoldoende gelegenheid geweest mengsels van modelcomponenten te testen. Ook zijn slechts twee praktijkmonsters getest. Aanbevolen wordt in toekomstig onderzoek hier meer aandacht aan te geven.
- Tevens kan worden overwogen een kleinschalige pilotproef uit te voeren bij een bedrijf om meer gegevens te verzamelen voor een uitgebreide technisch-economische evaluatie. Dit is van belang voor een beter inzicht in de toepassingmogelijkheden en de positie van fotokatalytische oxidatie ten opzichte van andere technologieën voor behandeling van (proces)water. Dit laatste zowel met betrekking tot concurrerende technieken als met betrekking tot zinvolle

combinaties van technieken. Indien hierop meer zicht is ontstaan, kunnen nieuwe reactorsystemen én geschikte fotokatalysatoren meer doelgericht worden ontwikkeld.

6. Referenties

- [1] J.W. Assink, T.P.M. Koster, J.M. Slaager; Fotokatalytische oxidatie voor afvalwaterbehandeling; TNO rapport nr 93-137, juni 1993.
- [2] Bahnemann D., Bockelmann D., Goslich R.; Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Materials*, 24, pp 564-583, 1991.
- [3] Di Dominico A.; Sunlight-induced inactivation of halogenated aromatics in aqueous media; Photodegradation Report, Nato-CCMS Meeting, Bilthoven, 1988.
- [4] Organic heterogeneous photocatalysis: Chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors, Fox M.A., *Acc. Chem. Res.*, 16, 314-321, 1983.
- [5] Ollis D.F.; Contaminant degradation in water; *Environ. Sci. Technol.*, vol 19, no 6, 480-484, 1985.
- [6] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N.; Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification; *in* Photocatalysis, fundamentals and applications, ed. by Serpone N. & Pelizzetti, E., Wiley & Sons, New York., pp. 603-637, 1989.
- [7] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N.; Photocatalyzed destruction of water contaminants; *Environ. Sci. Technol.*, vol 25, no. 9, pp. 1523-1529, 1991.
- [8] Pelizzetti E., Minero C., Maurino V.; The role of colloidal particles in the photodegradation of organic compounds of environmental concern in aquatic systems; *Adv. Colloid Interface Sci.*, 32, 271-316, 1990.
- [9] Rizzuti I., Schiavello M.; Chemical treatment of hazardous and toxic wastes; Management of hazardous and toxic wastes in the process industries, S.T., Kolackowski and B.D. Crittenden, Elsevier Applied Science, London and New York, 1987.
- [10] Rominders p.S. et.al; Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants; *Water Environment Research*, Vol 65, no 5, 1993.
- [11] Al-Ekabi H., Serpone N., Pelizzetti E., Minero C., Fox M.A., Draper R.B.; Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO₂-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media; *Langmuir* vol 5, 250-255, 1989.

- [12] Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A.; Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder; Bull. Chem. Soc. Jpn, 58, 2023-2028, 1985.
- [13] Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M. Itaya A.; Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder; Bull. Chem. Soc. Jpn, 58, 2015-2022, 1985.
- [14] Ollis D.F.; Contaminant degradation in water; Environ. Sci. Technol., vol 19, no 6, 480-484, 1985.
- [15] Schmidt M., Steinemann S.G., Fresenius J.; XPS studies of amino acids adsorbed on titaniumdioxide surfaces; anal. Chem., 341, 412-415., 1991.
- [16] Turchi C.S., Ollis D.F.; Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition; Journal of catalysis, vol 119, 483-496, 1989.
- [17] Wei T-Y., Wan C-C.; Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide, Powders; Ind. Eng. Chem. Res. 30 pp 1293-1300, 1991.
- [18] Mackor et. Al; Foto-electrochemische productie van waterstof uit H₂S; TNO-rapport 88/049/4201-13318/AM/JV, 1988 (uitgevoerd in opdracht van STW, opdrachtnr BTN 33.0527
- [19] Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.L. Palmisano L., Tilley R.J.D.; A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts; J. Solid State Chem., 92, pp 178-190, 1991.
- [20] Gerischer H. ; Electron-transfer kinetics of redox reactions at the semiconductor/electrolyte contact. A new approach; J. Phys. Chem., 95, 1356-1359, 1991.
- [21] Gerischer H.; Photoelectrochemical catalysis of the oxidation of organic molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO₂ as an example; Electrochimica Acta., Vol. 38, pp 3-9, 1993.
- [22] Farin et. al; Size effects in photoprocesses on dispersed catalysts; J. Phys. Chem., 93, pp 5851-5854, 1989.
- [23] Herrman J-M., Disdier J., Pichat P., Fernandez A., Gonzalez-Elipse A., Munuera G., Leclercq C.; 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, pp 490-497, 1991.

- [24] Stadler K.H., Boehm H.P.; The photochemical deposition of noble metals onto n-type semiconductors; Proc. Int. Congr. Catal. 8th Meeting Date 1984 vol 4, Verlag Chemie, 1984.
- [25] Wang C.-M., Heller A., Gerischer H., J.; Palladium Catalysis of O₂ Reduction by Electrons Accumulated on TiO₂ Particles during Photoassisted Oxidation of Organic Compounds; Am. Chem. Soc, 114, pp 5230-5234, 1992.
- [26] Kato K.; Photosensitized oxidation of ethanol on alkoxy derived TiO₂-powders; Bull. Chem. Soc. Jpn, 65, 34-38, 1992.
- [27] Look J.L., Zukoski C.F.; Alkoxide-derived titania particles: use of electrolytes to control size and agglomeration levels; J. Am. Ceram. soc., 75, 6, 1587-95, 1992.
- [28] Campbell L.K., et al.; Synthesis and characterization of TiO₂-aerogels; Chem. mater., 4, 1329-1333, 1992.
- [29] Qian Y. et.al; Preparation of ultrafine powders of TiO₂ by hydrothermal H₂O₂ oxidation starting from metallic Ti; J.Mater. Chem., 3(2), 203-205, 1993.
- [30] Montoya I.A.; On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO₂.; Catalysis Letters, 15, 207-217, 1992.
- [31] Hsu et. al.; Paper whiteners. I. Titania coated silica; J. Coll. Interf. Sc. 156, 56-65, 1993.
- [32] Roger C., Hampden Smith M.J.; Hydrolysis and condensation of modified tin(IV)alkoxyde compounds to form controlled porosity materials; Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 271, 1992.
- [33] Roger C., Hampden Smith M.J.; Building porosity in metal oxide ceramics; Chemtech, october 1993.
- [34] Koebrugge et al.; Thermal stability of nanostructured titania and titania-ceria ceramic powders prepared by the sol-gel process; J. Mater. Chem., 3(11), 1095-1100, 1993.
- [35] Min Huang et al; Factors affecting catalysts efficiency during TiO₂ photocatalysis for the destruction of organics in wastewater; paper voor: The second International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air; Cincinnati OH, USA 26-29 October 1996.

- [36] B.H. Schel; Fotokatalytische oxidatie van 4-chloorfenol. Analyse van watermonsters afkomstig van proeven bij TNO-Apeldoorn; AKZO-Nobel rapportnr 95.80.085 (27-6-1995).
- [37] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano; Parameters for photocatalytic reactor design, absorption and scattering coefficients of TiO_2 suspensions in Oxidation technologies for water and wastewater treatment - international conference; A. Vogelpohl (ed); may 12-15 1996, Goslar BRD
- [38] A. Haarstrick, O. Kut, E. Heinzle; TiO_2 -Assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor; Environ.Sci.Technol., 30, 3, 817-824 1996.
- [39] Rajeshwar; Photoelectrochemistry and the environment; J. Appl. Electrochemistry 25, 1067-82 1995.
- [40] V. Augugliaro et al; Performance of heterogeneous photocatalytic systems: influence of operational variables on photoactivity of aqueous suspensions of TiO_2 ; J. Catalysis; vol. 153, 32-40 1995.
- [41] J. Theurich., D.W. Bahnemann; Mechanisms of the photocatalytic degradation of catalytic compounds; a key to the understanding of low efficiencies, paper for: The second International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air; Cincinnati OH, USA, 26-29 October 1996.
- [42] M.S. Ahmed, Y.A. Attia; Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water; J. Non-crystalline Solids, vol. 186, 402-407, 1995.
- [43] A. Fernandez et al; Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysis supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in waterpurification; Applied Catalysis B: Environmental vol. 7, 49-63, 1995.
- [44] Caruana, Claudia M.; Photocatalysts aim to make light work of pollution cleanup; Chemical Engineering Progress, page 11-20, february 1995.
- [45] Dillert, Ralf; Bahnemann, D.; Photocatalytic water treatment: Chances and Limitations; in Oxidation technologies for water and wastewater treatment - international conference; A. Vogelpohl (ed); may 12-15 1996, Goslar BRD.
- [46] Robertson, Michael K.; United States Patent 4,892,712; 1990.

- [47] Matthews, R.W.; Abdullah, M.; Low, G.K.C.; Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis; *Analytica Chimica Acta*, vol 233, page 171-179, 1990.
- [48] Cesareo, D.; Domenico, A. di; Marchini, S.; Passerini, L.; Tosato, M.L.; Environmental photochemistry of chlorinated aromatics in aqueous media. A review of data.; *in* Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, book, editors: Pelizzetti and Serpone, page 593-627, 1986.
- [49] Barbeni, Massino; Pramauro, Edmondo; Pelizzetti, Ezio; Photodegradation of 4-chlorophenol catalyzed by titanium dioxide particles; *Vouveau Journal de Chimie*, vol. 8, page 547-550, 1984.
- [50] Al-Ekabi, Hussain; Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix; *Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, nr. 20, page 5726-5731, 1988.
- [51] Tseng, J.M.; Huang, C.P.; Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation; *Water Science Technology*, vol. 23, page 377-387, 1991.
- [52] J. Cunningham, P. Sedlak; Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, 1. Aqueous monochlorophenol-TiO₂(P25) suspensions; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* Vol. 77, 255-263, 1994.
- [53] Matthews, Ralph; Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand; *Water Research*, vol. 25, nr. 10, page 1169-1176, 1991.
- [54] G. Cooper, M.A. Ratcliff; Photocatalytic treatment of water; US patent no 5,118,422, June 2, 1992.

7. Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

Senter
Grote Marktstraat 43
's-Gravenhage

Namen en functies van de primaire projectmedewerkers:

Ir. J.W. Assink (TNO-MEP)	- onderzoeker
Drs. T.P.M. Koster (TNO-TPD)	- onderzoeker
Ing. J.M. Slaager (TNO-MEP)	- projectmedewerker

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

Philips Lighting, Eindhoven
AKZO-Nobel Research, Hengelo/Arnhem

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

1993 - 1996

Ondertekening:

Ir. J.W. Assink
onderzoeker

Goedgekeurd door:

Dr. Ir. I.W. Koster
divisiemanager