

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

Fotokatalytische oxidatie voor behandeling van proceswaterstromen

Bijlagenrapport

Datum
februari 1997

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

Projectnummer
23938

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

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

Bestemd voor
Senter
Grote Marktstraat 43
's-Gravenhage

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.

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

Inhoudsopgave

1. Samenstelling van de begeleidingscommissie
2. Selectie modelstromen
 - 2.1.1 Consideraties
 - 2.1.2 FKO voor sluiting van proceswaterkringlopen
 - 2.1.3 Modelstromen
3. Immobilisatie van TiO_2
 - 3.1 Inleiding
 - 3.2 Immobilisatie op korrelvormige dragers
 - 3.3 Immobilisatie op poreuze films
- 4.1 Ontwerp van een fotokatalytische reactorsysteem
- 4.2 Stofoverdracht en activiteitsmetingen
- 4.3 Terugwinnen van gesuspendeerd TiO_2 in duurexperimenten
 - 4.3.1 Continue membraanfiltratie
 - 4.3.2 Centrifugering
 - 4.3.3 Drukfiltratie
 - 4.3.4 Agglomeraatvorming van titaandioxide onder verschillende condities
 - 4.3.5 Bezinksnelheid titaandioxide-deeltjes in de suspensie
- 4.4 Hechting van TiO_2 -agglomeraten aan wandmaterialen
- 4.5 Karakterisering van geïmmobiliseerde $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -deeltjes
- 4.6 Donkeradsorptie en vervluchtiging van modelverontreiniging
 - 4.6.1 Donkeradsorptie van SBB aan het titaandioxide-oppervlak
 - 4.6.2 Donkeradsorptie van 4-chloorfenol aan het titaandioxide-oppervlak
 - 4.6.3 Vervluchtiging 4-chloorfenol
 - 4.6.4 Spectrofotometrische scans van vloeistofmonsters uit batchexperimenten
- 4.7 Semi-technische opstelling voor duurexperimenten
 - 4.7.1 Schets van semi-technische opstelling voor fotokatalytische waterzuivering
 - 4.7.2 UV-intensiteit van UV-lampen in fotoreactor

- 4.8 Terugwinnen en hergebruiken van gesuspendeerd TiO_2 tijdens duurexperimenten
- 4.9 Regeneratie van titaandioxide uit de duurexperimenten
 - 4.9.1 Inleiding
 - 4.9.2 Regeneratie van teruggewonnen titaandioxide
 - 4.9.3 Bepaling fotokatalytische activiteit na regeneratie
- 4.10 Modelleren van de duurexperimenten
 - 4.10.1 Afleiding model
 - 4.10.2 Parameterschatting en discussie
 - 4.10.3 Afleiding semi-empirische relatie voor tijdseffect
- 4.11 Behandeling van twee verontreinigde stromen met heterogene fotokatalytische oxidatie

Bijlage 1 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)

Bijlage 2

2.1 Selectie modelstromen

2.1.1 Consideraties

Mede gelet op de doelstellingen van het onderzoek dienen de te selecteren modelstromen te voldoen aan de volgende voorwaarden:

1. geschikt voor behandeling met fotokatalytische processen;
2. meerdere modelstoffen in water, deels in mengsels om de selectiviteit van FKO te onderzoeken;
3. eenduidig van samenstelling;
4. representatief voor meerdere bedrijven in Nederland.

ad 1. Vanuit eerder onderzoek en de literatuur is bekend dat de gewenste fotokatalytische omzettingen met TiO_2 als fotokatalysator sterk geremd kunnen worden door een overmaat van concurrerende stoffen (nevenverontreinigingen), die een belangrijk deel van de actieve plaatsen op het katalysatoroppervlak bezetten. Hoewel een grotere selectiviteit van de katalysator een onderdeel van het project uitmaakt, zal er bij de selectie van modelstromen voor gewaakt moeten worden dat er geen excessieve verhoudingen bestaan tussen te verwijderen 'verontreinigingen' en onschuldige 'nevenverontreinigingen'. Een ratio van bijvoorbeeld 1 op 1000 zal immers door een katalysator niet of amper kunnen worden gecompenseerd met een hoge selectiviteit.

Verder zijn fotokatalytische processen minder of niet geschikt voor in water gesuspenderde deeltjes; de te verwijderen stoffen dienen daarom grotendeels opgelost te zijn.

Noot: Fotokatalyse zal in de praktijk veelal dienen te worden gecombineerd met andere technieken om tot een afdoende behandeling van proceswaterstromen te komen. Bijvoorbeeld door inzet van ontzoutingstechnieken of filtratie voor gesuspenderde deeltjes.

ad 2. Teneinde een fotokatalysator met een gerichte selectiviteit te ontwikkelen dienen een of meerdere modelstromen uit mengsels van stoffen te bestaan, die zowel te verwijderen stoffen als niet-te-verwijderen stoffen omvatten. Gepleit wordt voor een mengsels van twee of drie hoofdcomponenten; dit bevordert de inzichtelijkheid en de mogelijkheid tot interpretatie van experimentele resultaten. Ter verdere onderbouwing van de resultaten en de modelvorming zullen ook oplossingen van één enkele component in het onderzoek worden gebruikt en kunnen eventueel complexere mengsels worden ingezet ter toetsing van bepaalde modellen of hypothesen.

- ad 3. Aangezien het project tevens modelvorming tot doel heeft en gelijktijdig bij drie instituten wordt uitgevoerd, is het wenselijk dat de modelvloeistoffen eenduidig van samenstelling zijn.
Daarnaast is het vanuit praktisch oogpunt wenselijk om te werken met eenvoudig te bereiden modelstromen op basis van goed analyseerbare en beperkt-toxische stoffen.
- ad 4. De voorkeur gaat uit naar modelstromen die overeenkomsten vertonen met proceswaterstromen in meerdere Nederlandse bedrijven; met andere woorden er moet worden vermeden dat aan een zeer specifiek probleem wordt gewerkt.

2.1.2 FKO voor sluiting van proceswaterkringlopen

In het onderstaande wordt ingegaan op de vraag hoe water in de industrie wordt gebruikt en op welke wijze fotokatalytische methoden kunnen worden ingezet om tot een (verdergaande) sluiting van waterkringlopen te komen.

Industrieel watergebruik

Aan watergebruik in bedrijven liggen diverse functies en toepassingen ten grondslag:

Functie	Voorbeelden
– Product	Voedingsmiddelenindustrie (dranken, conserven etc.) Verfindustrie, Farmaceutische producten
– Transportmedium	Kolen-waterslurries Landbouwproducten (bieten, aardappelen)
– Dispergeermiddel (inclusief transport)	Fermentatieprocessen Papier- en kartonbereiding Baggerwerkzaamheden
– Scheidingsmiddel	Afvalverwerking (sink/floatprocessen) Stoomstrippen/-distillatie (gasvormig H ₂ O)
– Bindmiddel	Stofbestrijding bij opslagplaatsen (kolen, ertsen) Farmaceutische industrie (pelletiseren)
– Oplosmiddel	Chemische en farmaceutische industrie, Voedingsmiddelenindustrie (suiker), Hydrometallurgie, Galvanische industrie, Textielfinishing (verven, veredelen), Substraatteelt
– Reactiemedium	Chemische industrie (bijvoorbeeld zuur/base-reacties)
– Reactant	Chemische industrie (bijvoorbeeld hydrolyse, hydratatie)

- | | |
|---------------------|--|
| – Absorptiemiddel | Gaswassers/quenchers (algemeen, bijvoorbeeld NH ₃ , HCl, H ₂ S) |
| – Verwarmingsmedium | Warmwater en stoomcircuits (algemeen) |
| – Koelmedium | Circulatie- en doorstroomkoelsystemen (algemeen)
Compressiekoelsystemen (bijvoorbeeld voedingsmiddelen) |
| – Blusmiddel | Staalproductie, SiC-productie
Blussen van slakken (AVI's, kolenvergassing) |
| – Spoelen, reinigen | Tank- & vatenreiniging, hygiëne van ruimten & apparatuur (algemeen), productiewisselingen (fijnchemicaliën, textiel finishing en zuivelindustrie), afspoelen van verontreinigingen/hulpstoffen (emballage, textielveredeling, wasserijen, galvanisatie etc.) |

In een belangrijk aantal van de bovengenoemde functies en taken is het mogelijk het water (grotendeels) in circulatie te houden. Alleen in het geval van water als reactant of als product treedt binnen een bedrijf een feitelijk verbruik op (i.e. grondstof), in de andere gevallen is er veeleer sprake van een gebruik van water (i.e. hulpstof). Water is namelijk een goedkope en milieuvriendelijke stof met diverse gunstige fysisch-chemische eigenschappen.

In watercircuits zijn in de praktijk meestal spui- en suppletiestromen opgenomen, omdat anders door ophoping van allerlei stoffen de waterkwaliteit problematisch zou worden voor het betrokken proces. In sommige gevallen is daarbij sprake van rechtstreekse consequenties voor de productkwaliteit (bijvoorbeeld als het product in contact is geweest met dit water). Afhankelijk van het proces kunnen problemen in watercircuits ontstaan met betrekking tot:

- Hygiëne
- Biologische aangroei
- Ophoping van deeltjes
- Ophoping van anorganische stoffen (zouten, metalen, met als gevolg precipitatie of corrosie)
- Organische stoffen (nevenproducten, exogene verontreinigingen, kleur, geur en/of toxiciteit). Het kan daarbij om zeer uiteenlopende stoffen gaan.

Inzetbaarheid fotokatalyse

Fotokatalytische methoden zijn primair gericht op organische stoffen, maar kunnen in principe ook worden ingezet voor het verwijderen van anorganische stoffen (CN en meerwaardige kationen) en ziektekiemen of biologische aangroei.

Daarbij dient te worden opgemerkt dat het waarschijnlijk aantrekkelijker is deze methode in te zetten voor relatief lage concentraties te verwijderen stoffen dan voor hoge concentraties. Dit omdat de benodigde lichtenergie bij hoge concentraties vrijwel evenredig is met de 'COD-vracht' in het water.

De methode is intrinsiek minder of niet effectief voor de verwijdering van deeltjes,

zouten en biologische aangroei (op andere oppervlakken dan de katalysator). In deze gevallen zullen andere technieken dan fotokatalyse moeten worden ingezet, of voor een combinatie van technieken moeten worden gekozen.

Zoals eerder is opgemerkt, kunnen fotokatalytische omzettingen met de huidige TiO_2 -kwaliteiten worden geremd door de aanwezigheid van concurrerende stoffen, die een belangrijk deel van de actieve plaatsen op het katalysatoroppervlak bezetten (bijvoorbeeld chloride bij $> 300 \text{ mg/l}$). Hoewel in het project een grotere selectiviteit van de katalysator wordt nagestreefd, zullen er voor een efficiënt proces geen excessieve verhoudingen mogen bestaan tussen te verwijderen 'verontreinigingen' en onschuldige 'nevenverontreinigingen'. Dit is tevens wenselijk bij het gebruik van modelvloeistoffen.

Sturing van de selectiviteit

Een belangrijke eigenschap van de huidige TiO_2 -katalysatoren is dat vooral hydrofiele (maar ook onverzadigde en polaire) stoffen snel worden omgezet; de omzettingssnelheid van hydrofobe stoffen blijft hier duidelijk bij achter. Dit wordt vooral veroorzaakt door de beperkte adsorptie van hydrofobe stoffen aan het katalysatoroppervlak. Een verbetering van de **selectiviteit** van fotokatalytische methoden kan vooral worden bereikt door de oppervlakte-eigenschappen (adsorptie-eigenschappen, poriegrootte, aanwezigheid van co-katalysatoren) van TiO_2 gericht te kunnen veranderen, afhankelijk van de samenstelling van het proceswater. Hieruit kan worden geconcludeerd dat bij de selectie van modelstromen voor het onderzoek er behoefte is aan stoffen met verschillende adsorptie-karakteristieken. Daarnaast wordt gepleit voor een modelstroom waarbij naast organische verontreinigingen tenminste één inerte, anorganische verontreiniging aanwezig is. Een goed voorbeeld is chloride dat vrijwel altijd in waterstromen aanwezig is en in circulatiestromen zelfs in zeer hoge concentraties kan voorkomen. Een geringere adsorptie van chloride kan de selectiviteit c.q. effectiviteit van fotokatalyse sterk verbeteren.

2.1.3 Modelstromen

Op basis van de hiervoor verstrekte informatie kan worden geconcludeerd dat fotokatalyse kansrijk is in onder meer de volgende toepassingsgebieden:

- Fermentatieprocessen (desinfectie, soms enzymen of andere microcontaminanten)
- Substraatteelt (desinfectie of bestrijdingsmiddelen)
- Spoelwater levensmiddelensector (onder andere desinfectie)
- Spoelwater galvanische baden (cyaniden, eventueel metalen)
- Gaswassers (vaak a-selectief)
- Tankreiniging (vaak a-selectief)

- Textielfinishing (kleurstoffen)
- Bereiding/opslag ultra-zuiver water (a-selectief)
- Verwijdering van nevenproducten bij chemische reacties (waaronder fijn-chemicaliën)

In mengsels van modelstoffen is het aantrekkelijk een specifieke stofeigenschap te variëren die van belang bij de adsorptie en/of reactiviteit van de betreffende stof.

De mogelijk te variëren stofeigenschappen zijn:

- a. verzadigde-onverzadigde-aromatische verbindingen;
- b. de grootte van het molecuul;
- c. hydrofiele-‘amfotere’-hydrofobe verbindingen;
- d. aantal substituenten (bijvoorbeeld aantal chlooratomen);
- e. aard van substituenten (electronstuwende en -zuigende groepen).

De grootte van het molecuul (punt b) kan om redenen van de oplosbaarheid in het algemeen slechts beperkt of niet worden gevarieerd, waardoor deze minder geschikt is om concreet te onderzoeken. Tussen de punten c, d en e bestaat een zekere onderlinge relatie.

Bij dit alles dient te worden bedacht dat tijdens de fotokatalytische oxidatie er diverse tussenproducten ontstaan met andere stofeigenschappen dan de oorspronkelijke stoffen.

Tijdens de aanloopfase van het project zijn de volgende modelvloeistoffen (a t/m e) gesuggereerd die aan het boven genoemde zouden voldoen. Per modelvloeistof zijn de aanwezige componenten aangekruist.

Componenten	Modelvloeistoffen			
	a	c	d	e
chloorbenzeen	x			x
chloorbenzaldehyde			x	x
chlooraniline				x
furaan		x		
furfural		x		
benzaldehyde			x	
trichloorethaan	x			
trichlooretheen	x			
fenol		x	x	
trichloorfenol			x	
acetaldehyde				
azijnzuur				
monochloorazijnzuur				
trichloorazijnzuur				

Daarnaast is het mogelijk gebruik te maken van:

- Kleurstof plus anionogene detergenten (gericht op ontkleuring):
Special Brilliant Blue FFR, eventueel in combinatie met polyethyleenglycol
(bijvoorbeeld PEG-200)
- De combinatie van de voornoemde organochloorverbindingen met een relatief
hoge concentratie chloride (bijvoorbeeld modelvloeistof d met 1000 mg/l Cl)

Deze kleurstof is met name interessant voor het snel screenen op de activiteit van de bereide katalysatoren.

In beginsel kunnen deze modelstoffen op verschillende concentratieniveaus worden onderzocht, bijvoorbeeld 1-10 mg/l en 100-200 mg/l.

Bijlage 3

3. Immobilisatie van TiO_2

3.1 Inleiding

Er is een aantal oriënterende experimenten uitgevoerd, gericht op het immobiliseren van titaandioxide (Degussa P-25) op korrelvormige dragermaterialen. In het onderzoek bij de Rijksuniversiteit Groningen is de aandacht vooral uitgegaan naar immobilisatie van TiO_2 op vlakke of cilindrische, glazen oppervlakken.

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 een nagenoeg colloïdaal karakter hebben, is gestreefd naar deeltjes met een bezinksnelheid van 0,05 tot 0,25 mm per seconde (0,2 - 1 m/h), zie bijlage 4.3.5. Deze deeltjes zijn via vrij eenvoudige bezinkingstechnieken af te scheiden en kunnen bovendien in een upflow reactor met een lage superficiële snelheid een beduidend grotere verblijftijd dan de vloeistof hebben.

Verder hebben deeltjes kleiner dan ca. 50 μm het voordeel van een geringe onderlinge attritie en van een relatief grote stofoverdrachtscoëfficiënt tussen de deeltjes en de bulk van de vloeistof. In bijlage 4.2 zijn deze aspecten nader uitgewerkt.

Aansluitend is enige aandacht geschonken aan de immobilisatie van titaandioxide in poreuze films van organosiloxaan polymeren op glas. Dit is een alternatief voor de korrelvormige dragermaterialen.

De hechting van TiO_2 aan vlakke glasoppervlakken is beschreven in bijlage 4.4.

3.2 Immobilisatie op korrelvormige dragers

Dragermaterialen

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% SiO_2).

Er is tevens gezocht naar (pyrex)glazen korrels van ca. 20 μm diameter, maar deze waren niet in de handel te verkrijgen. De geselecteerde glasparels bevatten 25% loodoxide, waardoor ze sterk UV-absorberend zijn. Voor praktijktoepassingen is dit materiaal dus minder geschikt dan loodvrije glassoorten. Het materiaal is gebruikt om het principe van en de werkwijze bij de immobilisatie te onderzoeken. De zanddeeltjes (hoofdzakelijk kwarts) zijn bereid uit een tweetal zandhoudende monsters: fijn zand van een lokale zandhandel en een waterbodembereid uit het Rotterdamse havengebied. In beide gevallen hebben de monsters een voorbehandeling ondergaan om verontreinigingen (deels) te verwijderen (wassen met azijnzuur en gloeien bij 600 °C) en om de gewenste fractie te verkrijgen (via natte zieving en

bezinking). De andere monsters behoeften geen voorbehandeling alvorens de TiO_2 coating aan te brengen.

De opbrengst van de verkregen zandfracties bleek echter zeer laag te zijn, zodat is afgezien van het aanbrengen van TiO_2 op deze dragers. Tevens zijn er door de natuurlijke oorsprong van de monsters twijfels geweest over de zuiverheid van de monsters.

Tabel b3.1 Overzicht voorbehandelingen.

Dragermateriaal	Voorbehandelingen
glasparels	geen
zanddeeltjes	malen in schijvenmolen; natte zeving op 20 μm ; dispergeren (Ultrax Turrax) en fractionering via bezinking (15-240 minuten)
slibdeeltjes	kalkverwijdering met azijnzuur; natte zeving over 20 μm ; gloeien (600 °C); dispergeren en herhaald fractioneren via bezinking (15-240 minuten)
silicagel	geen

Aanbrengen titaandioxide

In alle gevallen is het titaandioxide (Degussa P-25) op de dragermaterialen aangebracht via de volgende werkwijze:

- Vaststellen van de gewenste belading met TiO_2 .
Op basis van de gemiddelde deeltjesgrootte van de drager en van de gewenste, gemiddelde laagdikte van de TiO_2 -coating om de drager wordt bepaald welke hoeveelheid TiO_2 voor een in behandeling te nemen hoeveelheid dragermateriaal is benodigd (x gram per kg TiO_2).
- Vaststellen van het (bulk) porievolume van het droge dragermateriaal (y ml per kg TiO_2).
- Aanmaken van een TiO_2 -slurry in demiwater met een concentratie die berekend wordt uit de bovenstaande waarden: x/y
- De slurry wordt aan het dragermateriaal toegevoegd totdat het bed van dragerdeeltjes juist onder vloeistof staat. Zo nodig wordt de bevochtiging bevorderd door roeren of door een ultrasoonbehandeling.
- De drager met TiO_2 -slurry wordt in een dunne laag (5 mm) ingedampt (105 °C of kamertemperatuur). Het mengsel wordt tijdens het drogen een enkele maal omgeroerd.
- Het gedroogde materiaal wordt vervolgens met een handmortier voorzichtig losgemaakt en gehomogeniseerd.
- Tenslotte wordt een warmtebehandeling gegeven (250 °C, 350 °C, 400 °C of 500 °C) om het water volledig te verwijderen en de TiO_2 -deeltjes sterker te doen binden aan de drager.

Om een homogene laag titaandioxide op de drager te verkrijgen, is het essentieel dat tijdens de droging geen overmatige vloeistofgradiënt in het bed van drager-

deeltjes ontstaat, waardoor de TiO_2 -slurry tijdens het drogen naar het oppervlak van het bed trekt. Dit zou daar tot overmatige afzetting van TiO_2 leiden. Tijdens de experimenten is dit slechts in zeer lichte mate waargenomen, dat wil zeggen dat de uiterste toplaag van het bed zichtbaar witter (c.q. meer TiO_2) was dan de rest van het bed, dat homogeen door het TiO_2 was aangekleurd. Een andere voorwaarde voor een nagenoeg homogene coating van TiO_2 is dat deze slurry op microschaal vrij homogeen over het beschikbare oppervlak verdeeld is en blijft. Bepalend zijn daarbij de afmetingen van de poriën tussen de deeltjes (grote poriën bevatten in verhouding meer TiO_2), de bevochtiging (oppervlaktespanning), de affiniteit van TiO_2 -deeltjes voor de drager en de effectieve viscositeit van de vloeistof.

Het risico op inhomogene TiO_2 -coatings is het grootst bij relatief grote dragerdeeltjes. De gecoate glasporels zijn onderzocht met een lichtmicroscop. Daaruit bleken geen belangrijke inhomogeniteiten. Wel bleek een deel van het monster te bestaan uit deeltjes kleiner dan $5\text{ }\mu\text{m}$. Dit zijn hoogstwaarschijnlijk fragmenten van de glasporels, die ontstaan bij de behandelingen die het heeft ondergaan, aangevuld met een klein deel van het toegevoegde titaandioxide (ruwweg 2%). Dit werd bevestigd door opslurriën in water. De bovenstaande vloeistof bleef na bezinking van de glasporels troebel.

De behandelde silicageldeeltjes bleken eveneens regelmatig te zijn gecoat met titaandioxide. Een deel van het TiO_2 werd echter bij een belading van 32% m/m niet gebonden en bleven als zeer kleine deeltjes ($<1\text{ }\mu\text{m}$) tussen de dragerdeeltjes aanwezig. Dit effect werd niet waargenomen bij een belading van 9% m/m TiO_2 op de drager. De warmtebehandeling had geen merkbaar effect op de aanhechting van de titaandioxidedeeltjes.

De lichtmicroscopische waarnemingen konden geen nader onderscheid maken in de kwaliteit van de aangebrachte TiO_2 -coatings. Via de elektronenmicroscop (SEM) bleek echter dat de TiO_2 -deeltjes niet een volledig homogene laag op de drager vormen; zie bijlage 4.5. Op het drageroppervlak bevinden zich oneffenheden ter grootte van ca. $1\text{ }\mu\text{m}$.

Activiteit van de bereide monsters

Een aantal monsters is op fotokatalytische activiteit getest met een oplossing van een kleurstof (Special Brilliant Blue) in demiwater. Hiervoor zijn alleen de op silicagel gebaseerde monsters gebruikt. De metingen zijn uitgevoerd in een lichtoven met 10 UV-A lampen à 40 W. Daarin zijn gelijktijdig 3 suspensies van TiO_2 , al dan niet op drager, op identieke wijze behandeld:

- 9% m/m TiO_2 op silicagel, nabehandeld bij 250°C
- 9% m/m TiO_2 op silicagel, nabehandeld bij 400°C
- Degussa P-25 (niet geïmmobiliseerd)

De experimenten zijn in duplo uitgevoerd, waarbij de concentratie in alle gevallen ongeveer 1 gram TiO_2 per liter vloeistof is geweest.

Er blijkt geen groot verschil in de activiteit van de twee geïmmobiliseerde katalysatoren te zijn. Eén duplometing van het silicagelmonster na behandeling op

400 °C lijkt een ca. 30% hogere activiteit dan de andere geïmmobiliseerde monsters te hebben. Mogelijk zijn de nauwkeurigheid van de meting (zie ook hieronder) en/of de reproduceerbaarheid van de immobilisatiemethode hier debet aan. De activiteitsmeting met Degussa P-25 blijkt sterk beïnvloed te worden door de donkeradsorptie van de kleurstof aan de katalysatordeeltjes. Deze veel sterkere adsorptie lijkt te duiden op een groter beschikbaar of toegankelijk oppervlak van Degussa P-25 zonder immobilisatie. De activiteit van deze monsters ligt in dezelfde ordegrootte als van geïmmobiliseerd titaandioxide, indien deze wordt uitgedrukt in de vorm van de initiële reactiesnelheidsconstante. Overigens is deze niet met zekerheid vastgesteld, omdat de kleurstofconcentratie bij één van beide duplo-experimenten onverwacht langzaam afnam.

3.3 Immobilisatie op poreuze films

Als alternatief voor de hierboven beschreven immobilisatie op korrelvormige dragers is onderzocht of titaandioxide kan worden aangebracht op een poreuze film. Hierdoor vervalt een eventuele afscheiding van korrelvormige katalysatoren uit het reactoreffluent.

Voor de bereiding van poreuze films is een technische kwaliteit siliconenkit gebruikt dat via verschillende oplosmiddelen en disperseermiddelen is verdund. Deze oplossingen en dispersies zijn in een dunne laag op glazen proefplaatjes gebracht, waarna het oplosmiddel via droging werd verwijderd. Het drogen is uitgevoerd bij een temperatuur tussen de omgevingstemperatuur en 105 °C. In één geval is reeds in de oplossing van siliconenkit TiO_2 gebracht.

De monsters zijn in eerste instantie op structuur beoordeeld via microscopische waarnemingen. Macroporiën konden niet worden waargenomen. Vermoedelijk zijn deze niet in grote getale aanwezig. De structuur is echter wel goed waarneembaar geweest en bleek per monster sterk te verschillen.

Tabel b3.2 Vorming van poreuze, polymere organosiloxaan dragers op glas ten behoeve van titaandioxide immobilisatie.

Dispergeermiddel, oplosmiddel	Concentratie siliconen (% m/m)	Nabehandeling	Beoordeling
1. ijsazijn	2,9	105 °C	suspensie; vormt onregelmatige afzetting
2 isopropyl-alkohol	3,4	105 °C	suspensie; vormt onregelmatige afzetting
3. toluen	2,3	105 °C	oplossing; vormt regelmatige afzetting, weinig structuur
4. toluen	8,2	20, 50, 105 °C	emulsie; vormt ruwe afzetting, structuur fijner naarmate temperatuur stijgt
5. RBS 25 in water (7,1%)	0,44	50 en 105 °C	emulsie; vormt grove, inhomogene afzetting bij 50 °C en een fijnere structuur bij 105 °C
6. RBS 25 in water (18%)	9,0	50 °C	emulsie; grove, inhomogene afzetting
7. toluen	8,8	50 °C	emulsie, vormt matig grove afzettingen
8. toluen met 7,6% TiO ₂	0,8	dispergeren in water; daarna drogen	plakkerige vlokken, die kleiner zijn naarmate meer water wordt gebruikt

Een drietal bereidingsrouten is vervolgens geselecteerd voor verdere experimenten, te weten route 6, 7 en 8 uit tabel b3.2. De monsterplaatjes van route 6 en 7 zijn gedompeld in een TiO₂-suspensie (10% respectievelijk 1% TiO₂), teneinde de actieve fotokatalysator op het substraat te brengen.

De fotokatalytische activiteit van drie geselecteerde immobilisaten uit de 1% TiO₂-serie is kwalitatief bepaald met enkele druppels van een oplossing van Special Brilliant Blue en tevens vergeleken met een standaard oplossing van 1% TiO₂ en met twee immobilisaten uit paragraaf 3.7.2 van het hoofdrapport. De resultaten zijn weergegeven in tabel b3.3.

Het blijkt dat de immobilisaten 6 en 7 een relatief lage tot zeer lage activiteit hebben. Uit visuele waarnemingen kon worden afgeleid dat deze immobilisaten slechts geringe hoeveelheden TiO₂ hebben opgenomen. Dit is een direct gevolg van de hydrofobiciteit van het monster. Deze geringe hoeveelheid TiO₂ beïnvloedt de overall snelheid. De vlokken gevormd uit een mengsel van siliconenkit, toluen en TiO₂ zijn het meest actief gebleken; dit is waarschijnlijk het gevolg van de extra grote hoeveelheid TiO₂ op het testplaatje. De overige monsters gedroegen zich zoals verwacht kan worden op basis van de in paragraaf 3.7 beschreven informatie. Een additioneel experiment (niet in het overzicht opgenomen) met een pyrex testplaatje waarop vooraf TiO₂ rechtstreeks uit een slurry is aangebracht, lijkt te duiden op een nog grotere activiteit dan immobilisaat 8. Dit betekent dat niet alleen de concentratie TiO₂, maar ook de vorm waarin het aanwezig is en/of het type drager

materiaal een sterke invloed heeft op de fotokatalytische activiteit. Dit laatste is ook in de literatuur beschreven ¹.

Tabel b3.3 Relatieve activiteit van TiO₂-preparaten.

Immobilisaat	Relatieve activiteit voor fotokatalytische verwijdering van een kleurstof
6. RBS; met 1% TiO ₂	0/-
7. toluen; met 1% TiO ₂	- -
8. vlokken met ca. 90% TiO ₂	+ + +
9. suspensie 1 g/l TiO ₂	+ +
10. 10 g/l 9% TiO ₂ op silicagel (250 °C)	+
11. 50 g/l 1% TiO ₂ op glasporel (350 °C)	0

Noot: de monsters 6, 7 en 8 zijn gebaseerd op een drager van siloxaan en zijn vooraf behandeld met aceton om het substraat beter te kunnen bevochtigen.

+++ : de hoogste activiteit

-- : de laagste activiteit

¹ N. Takeda et al; Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde; J. Phys.Chem. **99**, 9986-9991 (1995)

Bijlage 4

4.1 Ontwerp van een fotokatalytisch reactorsysteem

Belangrijke parameters en procesbepalende condities en grootheden die voor een ontwerp van fotokatalytisch systeem moeten worden beschouwd, zijn:

- Samenstelling te behandelen waterstroom:
 - te verwijderen verontreiniging(en)
 - nevenverontreinigingen
 - zouten (met name chloriden, sulfaten)
 - concentraties
 - absorptie van UV-licht (vooral tussen 310 en 380 nm)
- Intrinsieke grootheden waterstroom (temperatuur, pH)
- Gewenste zuiveringsrendement, eindconcentratie(s)
- Adsorptiegedrag katalysator (affiniteit met verontreiniging, selectieve adsorptie)
- Activiteit katalysator, bij gegeven reactiecondities
- Beschikbare katalysatoroppervlak
- Vorm van de katalysator, mede in relatie tot de aanstraling met UV-licht en de stofoverdracht van en naar het katalysatoroppervlak
- Belichtingsintensiteit op katalysatoroppervlak

Noot: een hoge lichtintensiteit resulteert in een meer compact reactorsysteem, maar in een relatief lage quantum yield ten opzichte van een lage lichtintensiteit.
- Aard van de lichtbron (vorm, vermogen en spectrale verdeling)
- Wijze van belichting (via vloeistof of via een UV-doorlatende drager; rechtstreeks en/of via scattering en reflecties)
- Vloeistofverblijftijd
- Katalystorverblijftijd
- Regeneratie van katalysator (de wijze waarop en de frequentie)
- Stroomlijnen, menging
- Concentratie elektronenacceptors (zuurstof, toegevoegde oxidantia)

4.2 Stofoverdracht en activiteitsmetingen

Poster gepresenteerd op de Internat. Conference for Advanced Oxidation Technologies, London (Ont) Canada, juni 1994

Mass transfer limitation and activity measurements in heterogeneous photocatalytic processes

J.W. Assink TNO-ME, P.O. box 342, 7300 AH Apeldoorn, Netherlands

T.P.M. Koster TNO-TPD, P.O. box 595, 5612 AZ Eindhoven, Netherlands

Introduction

Much research is done with immobilised forms of photocatalysts, avoiding the troublesome separation of suspended materials before and after treatment. However, external mass transfer can significantly influence the overall conversion rate of the process. The mass transfer phenomena are determining the conditions under which activity measurements of photocatalysts can be compared before and after immobilisation.

Mass Transfer

$$J/A = k_l (C_b - C_s) \quad [\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}] \quad (1)$$

k_l	= mass transfer coefficient	[m/s]
C_b	= concentration in bulk of liquid	[mol/m ³]
C_s	= concentration close to catalyst surface	[mol/m ³]

k_l Can be derived from a dimensionless relation:

$$k_l d/D = Sh = f(Re, Sc) \quad (2)$$

d	= characteristic length or diameter	[m]
D	= diffusion coefficient	[m ² /s]

These k_l -values have been calculated for different situations. Two of them are presented on the next page.

The calculated k_l -values are generally in the range of $5 \cdot 10^{-6}$ m/s to 10^{-4} m/s, except for low liquid velocities along flat plates ($k_l < 5 \cdot 10^{-6}$ m/s) and for very small particles (e.g. spheres $< 20 \mu\text{m}$: $k_l > 10^{-4}$ m/s).

Photocatalytic conversion

The photocatalytic conversion rate can be expressed both by the Langmuir-Hinselwood kinetic relation and by the product of the absorbed light and the quantum yield:

$$R = k_r K C_s / (1 + K C_s) \quad [\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}] \quad (3)$$

or

$$R = I \cdot Q \quad [\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}] \quad (4)$$

I = absorbed light

[Einstein/m²·s]

Q = quantum yield

[mol/Einstein]

Which one is the determining factor?

$R = J/A$ during (quasi) steady state conditions, hence:

$$I \cdot Q = k_r K C_s / (1 + K C_s) = k_l (C_b - C_s) \quad [\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}] \quad (5)$$

Now, two extremes can be distinguished:

$$\text{a. no mass transfer limitation: } C_s (=) C_b \text{ or } C_s/C_b > 0.9 \quad (6)$$

$$\text{b. mass transfer limited reaction: } C_s \ll C_b \text{ or } C_s/C_b < 0.1 \quad (7)$$

Comparing activity measurements

The activity of free suspensions of (sub)micron particles and immobilised forms of the same catalyst can be compared if I and Q (or R) are known or assessed in both situations. Substituting (6) or (7) into (5) results in two conditions:

$$\text{a. no mass transfer limitation: } I \cdot I \cdot Q < k_l C_b \quad [\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}] \quad (8)$$

$$\text{b. mass transfer limitation: } I \cdot Q (>) k_l C_b \quad [\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}] \quad (9)$$

Some examples are given below.

Example 1

Flat plate test cell

$L = 0.06 \text{ m}$; $v = 1 \text{ m/s}$
 estimated $k_l : 8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
 $Q = 0.04 \text{ mol/Einstein}$
 $C_b = 1 \text{ mol/m}^3$

No mass transfer limitation: $I < 2 \cdot 10^{-5} \text{ Einstein/m}^2 \cdot \text{s}$
 (or approx. 0.68 mW/cm^2)
 Severe mass transfer limitation: $I > 2 \cdot 10^{-4} \text{ Einstein/m}^2 \cdot \text{s}$
 (approx. 6.8 mW/cm^2)

Example 2

Spiral tube test cell

$C_b = 0.03 \text{ mol/m}^3$
 $v = 1 \text{ m/s}$
 estimated $k_l : 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
 Overall conversion rate $R' = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$

$k_l \cdot C_b = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$, hence $k_l \cdot C_b$ is only $1.6 R'$. Partial mass transfer limitation is therefore expected. This is confirmed by the experiments, in which $R' \propto v^{0.23}$.

Conclusions

- Immobilisation introduces the risk of (external) mass transfer limitation
- A simple constraint can be formulated in which case activity measurements may be compared.
- External mass transfer limitation can be avoided by using:
 - low light intensities
 - high concentration of reactant
 - high liquid velocities
 - small particles ($< 25 \mu\text{m}$), cylinders ($< 100 \mu\text{m}$) or other small forms.

N.B.: Any effects of internal mass transfer is not considered here, but may become important when the thickness of the TiO_2 layer is well above $1 \mu\text{m}$. The Thiele-modulus should be < 0.2 in order to avoid internal mass transfer limitation. An example of such calculation is given in annex 4.10.

4.3 Terugwinnen van gesuspendeerd TiO_2 in duurexperimenten

De toepassing van gesuspendeerd TiO_2 in een doorstroomopstelling vereist een relatief eenvoudige techniek om het TiO_2 terug te winnen uit het effluent en terug te voeren naar de voeding van de doorstroomopstelling. Het gesuspendeerd TiO_2 kan via on-line¹ of off-line² technieken worden teruggewonnen. Voor de terugwinning zijn een drietal technieken beproefd. De beproefde technieken zijn:

1. Continue membraanfiltratie van het effluent met behulp van een holle vezel membraan;
2. Batchgewijze centrifugering van het effluent;
3. Batchgewijze druk filtratie over een $1,2\ \mu\text{m}$ membraanfilter.

4.3.1 Continue membraanfiltratie

Het voordeel van de membraanfiltratietechniek is dat het titaandioxide ingedikt direct, na eventuele verdunning tot de gewenste concentratie en toevoeging van verontreiniging, teruggevoerd kan worden naar het voorraadvat. Een sterke indikking van het titaandioxide in het retentaat, met een factor 20 of hoger, vermindert de terugvoer van oxidatieproducten naar het voorraadvat. Het permeaat wordt, na bemonstering voor de analyses, direct afgevoerd.

De eisen, die aan membraanfiltratie gesteld zijn, zijn:

1. De poriën van het membraan moeten een dusdanige grootte hebben dat ze de titaandioxidedeeltjes afscheiden en tevens het restant verontreiniging en de oxidatieproducten ongehinderd door laten.
2. Het membraan mag geen verontreiniging of oxidatieproducten adsorberen.
3. Het proces moet een indikking van het titaandioxide van bij voorkeur een factor 20 realiseren.

Op basis van de grootte van titaandioxide-agglomeraten in water ($< 2\ \mu\text{m}$) zijn microfiltratie en ultrafiltratie geselecteerd als mogelijk geschikte filtratieprocessen. Er is in overleg met membraandeskundigen binnen TNO een tweetal membranen geselecteerd en daarna getest. Het ultrafiltratiemembraan is na een korte test al afgefallen, omdat het retentaatdebiet veel te laag was en verhoging van het voedingsdebiet resulteerde in lekkage van het membraanhuis. De testresultaten van het microfiltratiemembraan is in tabel b4.1 weergegeven.

¹ In geval van on-line terugwinning van het gesuspendeerd TiO_2 kan een continue proces worden ontworpen waarbij het teruggewonnen TiO_2 via een automatische verwerking (bijvoorbeeld terugvoer in voorraadvat na verdunning tot juiste concentratie en automatische dosering van verontreiniging) wordt gerecirculeerd in de opstelling.

² Als het gesuspendeerde TiO_2 niet via een terugwinteknik volledig geautomatiseerd kan worden verwerkt, zal de terugwinning van het TiO_2 off-line via een batchgewijze methode moeten gebeuren.

Uit de testresultaten blijkt dat geen van beide membranen voldeed, omdat:

1. het filtratieproces de gewenste indikkingsfactor onvoldoende benadert. Er is een indikkingsfactor van maximaal 22% behaald (permeaatdebiet/retentaatdebiet).
2. het retentaatdebiet daalt voor twee membranen tijdens een korte duurtest (maximaal 5 dagen) als gevolg van verstopping van de poriën (microfiltratiemembraan). Na gebruik zijn deze membranen gereinigd waarbij voor het oog grove vlokken TiO_2 (1-3 mm) verwijderd werden.
3. de kleurstof niet volledig door het membraan via het permeaat kan worden afgevoerd. Dit is onderzocht voor een microfiltratiemembraan, voordat er verstopping van de poriën optrad, te voeden met een suspensie van TiO_2 en kleurstof. Uit de massabalans van de kleurstof Special Brilliant Blue FFR blijkt dat bij een voeding van 3,78 gram kleurstof/uur de massabalans als volgt is:

$$\Phi_{\text{voeding}} * C_{\text{voeding}} = \Phi_{\text{permeaat}} * C_{\text{permeaat}} + \Phi_{\text{retentaat}} * C_{\text{retentaat}}$$

$$200 \text{ l/u} * 18,9 \text{ mg/l} = 9,2 \text{ l/u} * 9,3 \text{ mg/l} + 191 \text{ l/u} * 19,4 \text{ mg/l}$$

Deze massabalans is voor 99,7 gewichtprocent sluitend. Hoewel de afscheiding van titaandioxide voldoende functioneerde, werd ook de kleurstof door het membraan tegengehouden.

Door deze resultaten is van titaandioxide-terugwinning door middel van membraanprocessen verder afgezien.

Tabel b4.1 Test resultaten microfiltratiemembraan.

Test-duur	Debiet voeding	Debiet permeaat	Opmerking
uren	liter/uur	liter/uur	
0	onbekend	43	Start experiment
4,8	onbekend	51	Na 4,8 uur experiment tijdelijk stopgezet
4,8	onbekend	81	Experiment hervat, voedingsdebiet verhoogt.
5,1	198	27	Voedingsdebiet verlaagt.
5,4	198	27	-
5,8	367	65	Voedingsdebiet verhoogt.
11,8	207	24	Voedingsdebiet verlaagt, experiment tijdelijk gestaakt.
11,8	198	22	Experiment hervat
18,8	198	24	-
35,3	203	23	Experiment 's nachts door laten lopen.
41,3	198	24	-
59,3	201	24	Experiment 's nachts door laten lopen.
66,3	198	24	-
107,8	144	12	Druk loopt op, debieten gedaald door verstopping van membraan.

4.3.2 Centrifugering

Het gesuspendeerde titaandioxide kan op basis van verschil in dichtheid worden afgescheiden. Aan het centrifugeproces zijn de volgende eisen gesteld:

1. Het titaandioxide moet in een relatief korte tijd (maximaal 4-6 uur) zonder te grote arbeidsinspanning kunnen worden teruggewonnen uit 40 liter effluent;
2. Het afgescheiden titaandioxide moet eenvoudig uit de centrifugebuis worden verwijderd met aanvaardbare verliezen (<0,5 gewichtsprocent);
3. De centrifuge moet een hoog toerental kunnen draaien om een voldoende hoog G-getal te bereiken.

De aanwezige batch-centrifuges zijn door deze eisen niet bruikbaar, omdat ze een te grote arbeidsinspanning vragen en een te geringe capaciteit hebben (ca. 2,5-3 liter/uur). Voor de testen is een supercentrifuge¹ gebruikt die bij maximale toerental is gebruikt. Bij een maximaal voedingsdebiet van 4,5 liter/uur is het centrifugaat vrij van TiO_2 ; bij een voedingsdebiet van 18 liter/uur bevat het centrifugaat 5-12 mg TiO_2 /liter (1-2,5% van voeding).

Hoewel deze scheidingstechniek in staat is om het TiO_2 voldoende effectief af te scheiden, is de terugwinning van gesuspendeerd TiO_2 niet met de supercentrifuge uitgevoerd, omdat:

1. het centrifugeresidue (TiO_2) uiterst moeizaam te verwijderen is uit de centrifugebuis zonder dat acceptabele verliezen worden overschreden;
2. de doorlooptijd van 36 liter effluent bij het produceren van een TiO_2 -vrij centrifugaat langer dan 6 uur is;
3. omdat uit een korte duurproef (4 uur) blijkt dat het centrifugaat een niet te verwaarlozen drijfslaag olie bevat. Deze olielaag is afkomstig uit de smerinrichting van de centrifuge. Uit enkele testruns door de leverancier (Alfa-Laval) blijkt dat olie lekkage door smering niet te voorkomen is. De drijfslaag olie in het centrifugaat lijkt de mogelijkheid dat olie ook in het centrifugeresidue terecht komt niet uit te sluiten. Dit zou dan uiterst ongewenste vervuiling van het verwerkte titaandioxide veroorzaken.

4.3.3 Drukfiltratie

Het gesuspendeerde titaandioxide kan ook door middel van drukfiltratie worden afgescheiden. Aan het filtratieproces zijn de volgende eisen gesteld:

1. Het titaandioxide moet in een relatief korte tijd (maximaal 4-6 uur) zonder te grote arbeidsinspanning kunnen worden teruggewonnen uit 40 liter effluent;
2. Het afgescheiden titaandioxide moet eenvoudig uit de filterhouder worden verwijderd met aanvaardbare verliezen (<0,5 gewichtsprocent);
3. Het filtratiesysteem moet eenvoudig toe te passen zijn

¹ Sharpless Lab1A Supercentrifuge met doorstroombuis (doorsnede 44,3 mm en lengte 250 mm) en maximale toerental van 25.000 rpm (G-waarde van 15.450).

Met een drukfiltratiesysteem van Schleicher & Schuell¹ is vervolgens de terugwinning van het gesuspendeerde TiO_2 getest. Een titaandioxide-suspensie (36 liter) is in een druktank (inhoud 40 liter) gepompt. Vervolgens is de druktank afgesloten en is met een compressor een druk van 3,5-5,5 bar op de druktank gezet. Het effluent is via een stijgbuis in een RVS drukfilter (15 cm doorsnede) geperst. Het effluent is in het drukfilter door een 1,2 μm membraan geperst en vervolgens afgevoerd.

In de testperiode van het drukfiltratiesysteem is een aantal filtratiecurves bepaald. Voor alle experimenten geldt dat het effluent geen gesuspendeerd titaandioxide bevat. Tevens is het titaandioxide eenvoudig te verwijderen van membraanfilter. Daar het drukfiltratiesysteem voldoet aan de gestelde eisen, is het gebruikt voor de recirculatie van gesuspendeerd TiO_2 uit het effluent.

Naast de filtratiecurves is ook de adsorptie van SBB aan het membraanoppervlak gemeten. In tabel b4.2 is de adsorptie van SBB bij filtratie van een kleurstofoplossing zonder en met TiO_2 weergegeven.

Uit de meetresultaten blijkt dat het membraan er alleen significante kleurstofadsorptie plaatsvindt als er TiO_2 in de voeding aanwezig is. Blijkbaar adsorbeert de kleurstof tijdens de drukfiltratie aan het TiO_2 dat zich als filterkoek op het membraanfilter bevindt. Door deze adsorptie kan er geen analyse van het filtraat plaatsvinden na drukfiltratie. Daarom wordt het TiO_2 uit de monsters verwijderd door middel van een batch-laboratorium buizencentrifuge.

¹ Het drukfiltratiesysteem is opgebouwd uit een 40 liter drukvat (tot 7 bar), een gecombineerde 0.18 kWh druk/vacuümpomp en roestvrij stalen drukfilterhouder. Het membraanfilter wordt op een steunplaatje in de drukfilterhouder geplaatst.

Tabel b4.2 Adsorptie van Special Brilliant Blue FFR tijdens drukfiltratie.

Filtratietijd	Filtraatvolume	SBB in voeding	SBB in filtraat	geschatte adsorptie SBB aan membraan
minuten	liter	mg	mg	mg
Voeding: 16 liter SBB-oplossing (62 mg/liter)				
1	4,26	262	258	4
2	8,40	517	509	8
3	12,42	754	753	12
4	16,35	1006	992	14
Voeding: 16 liter SBB-oplossing (57 mg/liter; na donkeradsorptie) met 757 mg/liter TiO₂				
0,5	1,37	78	27	51
2	4,00	228	142	86
4	5,26	300	201	98
6	6,11	348	242	106
8	6,78	386	274	113
10	7,35	419	301	118
15	8,56	488	358	129
20	9,58	546	407	139
25	10,52	599	452	148
30	11,40	650	494	156
40	13,09	746	574	172
50	14,74	840	653	187
60	15,56	887	692	195

4.3.4 Agglomeraatvorming van titaandioxide onder verschillende condities

Voor optimale suspensiegedrag is de vorming van grote agglomeraten in de suspensie onwenselijk, omdat deze agglomeraten:

- het effectiviteit van de katalysator beïnvloeden;
- interne stofoverdrachtslimiteringen kunnen vertonen;
- meer bezinking van de agglomeraten in dode zones van het reactorsysteem veroorzaken.

Om deze reden is de agglomeratie van titaandioxide in water met diverse zouten onderzocht. Aan respectievelijk TiO₂-suspensie (1 gram/liter) in leidingwater en gedemineraliseerd water zijn lage concentraties natriumchloride, calciumchloride, polyethyleenglycol, zwavelzuur en natronloog (40-60 mg/liter) toegevoegd. In alle gevallen is de suspensie instabiel en zakken de TiO₂-agglomeraten < 3 minuten naar de bodem van de reageerbuizen. Alleen in het gedemineraliseerde water zonder zouttoevoegingen is de suspensie meer stabiel.

Vervolgens is titaandioxide gesuspendeerd (1 gram/liter) in respectievelijk leidingwater, gedemineraliseerd water en Milli-Q-water (water uit omgekeerde osmose-installatie). De stabiliteit van de suspensie blijkt sterk afhankelijk te zijn van de kwaliteit van het water. Het titaandioxide bezinkt voor ≥ 50 gewichtsprocent in

respectievelijk < 5 minuten, 2-3 uur en > 2 maanden (leidingwater, gedemineraliseerd en Milli-Q-water).

Conclusie is dat de kwaliteit van het water het gedrag van de gesuspendeerde TiO₂-deeltjes sterk beïnvloedt. Voor de uitvoering van de experimenten gekozen voor leidingwater als oplosmiddel. Immers, door de toevoeging van (niet zuivere) verontreinigingen en de vorming van oxidatieproducten worden ook in Milli-Q-water TiO₂-agglomeraten gevormd. Agglomeraatvorming is dus onvermijdelijk en kan daardoor beter direct worden toegelaten.

4.3.5 Bezinksnelheid titaandioxide-deeltjes in de suspensie

De gemiddelde stijgsnelheid van de vloeistof in de fotoreactor (binnendiameter buitenbuis: 0,099 m, buitendiameter binnenbuis: 0,070 m) is 34,3 meter/uur. De bezinksnelheid¹ van de deeltjes in de waterfase is afhankelijk van de soortelijke dichtheid van de deeltjes in het water en de verschijningsvorm (massieve deeltjes of agglomeraten). De bezinksnelheid is berekend voor titaandioxide-deeltjes (massief), geïmmobiliseerde titaandioxide op siliciumoxide-deeltjes (10 gewichtsprocent titaandioxide) en titaandioxide-agglomeraten (85 gewichtsprocent water in agglomeraten). Deze berekende bezinksnelheden staan in tabel b4.3 en afbeelding b4.1 weergegeven.

¹ De bezinksnelheid is berekend met de vergelijking van Stokes:

$$v_{bezink} = 3600 * g * d_{deeltje}^2 * \frac{dichtheid_{deeltje} - dichtheid_{water}}{18 * viscositeit_{water}}$$

Tabel b4.3 Berekende bezinksnelheden voor bolvormige deeltjes in water.

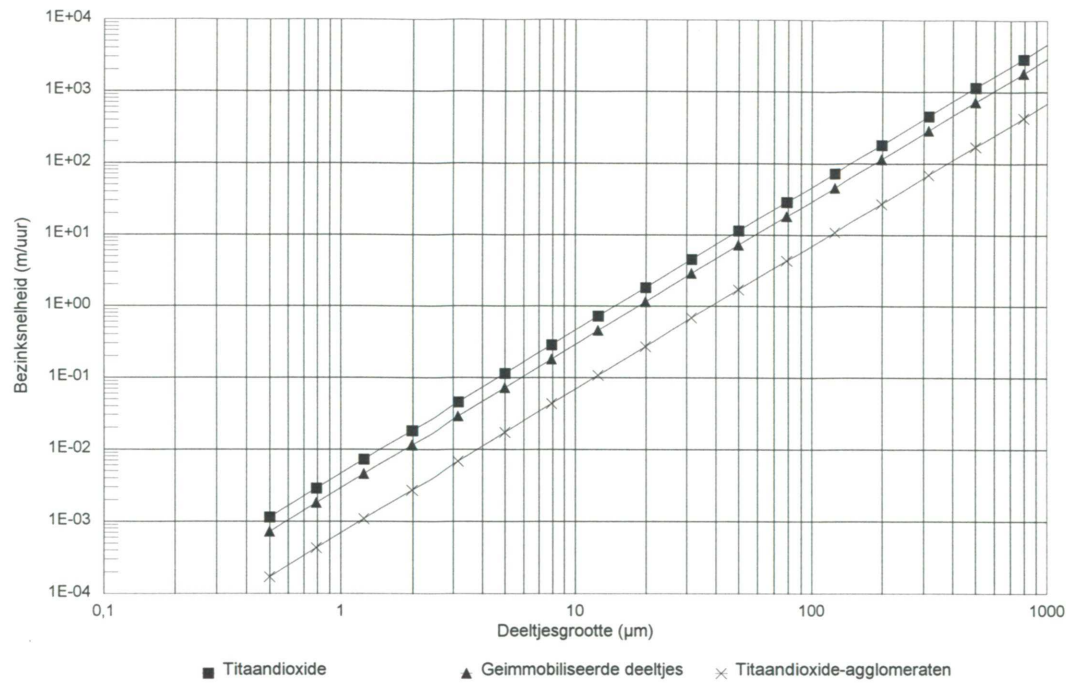
Deeltjesgrootte in μm	Bezinksnelheid van deeltjes (meter/uur)		
	TiO ₂	TiO ₂ op SiO ₂ [1]	TiO ₂ agglomeraten [2]
	$\rho = 3800 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 2765 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1418 \text{ kg/m}^3$
0,5	1,15e-03	7,16e-04	1,72e-04
1	4,58e-03	2,86e-03	6,87e-04
2	1,83e-02	1,14e-02	2,75e-03
4	7,33e-02	4,58e-02	1,10e-02
6	1,65e-01	1,03e-01	2,47e-02
8	2,93e-01	1,83e-01	4,40e-02
10	4,58e-01	2,86e-01	6,87e-02
15	1,03e+00	6,44e-01	1,55e-01
20	1,83e+00	1,14e+00	2,75e-01
25	2,86e+00	1,79e+00	4,29e-01
40	7,33e+00	4,58e+00	1,10e+00
60	1,65e+01	1,03e+01	2,47e+00
80	2,93e+01	1,83e+01	4,40e+00
100	4,58e+01	2,86e+01	6,87e+00
125	7,16e+01	4,47e+01	1,07e+01
150	1,03e+02	6,44e+01	1,55e+01
200	1,83e+02	1,14e+02	2,75e+01
250	2,86e+02	1,79e+02	4,29e+01
300	4,12e+02	2,58e+02	6,18e+01
400	7,33e+02	4,58e+02	1,10e+02
600	1,65e+03	1,03e+03	2,47e+02
800	2,93e+03	1,83e+03	4,40e+02
1000	4,58e+03	2,86e+03	6,87e+02

[1] Deeltjes met 10 gewichtsprocent TiO₂ en 90 gewichtsprocent SiO₂[2] Agglomeraten met 85 gewichtsprocent water en 15 gewichtsprocent TiO₂

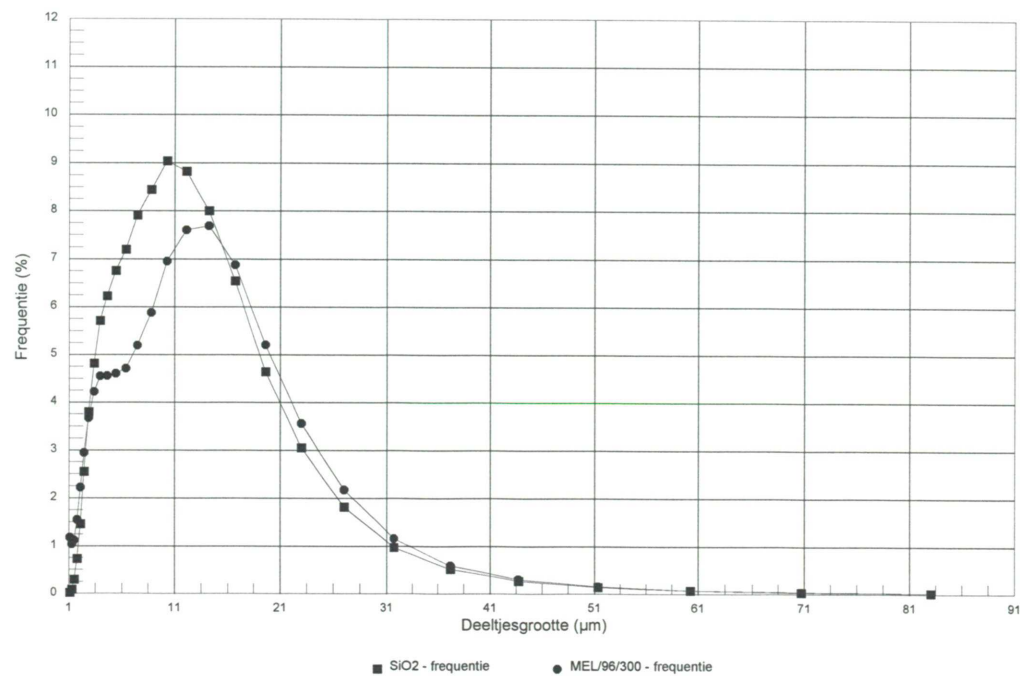
Tijdens de duurexperimenten zijn alleen titaandioxide-agglomeraten in het water aanwezig geweest. Daar de stijgsnelheid van de vloeistof in de fotoreactor 34,3 meter/uur is, is alleen bezinking in de fotoreactor voor agglomeraten > 220 μm te verwachten. Tijdens de duurexperimenten is altijd een relatief grote hoeveelheid titaandioxide bezonken op de bodem van de fotoreactor. Deze bezinking is voornamelijk ontstaan in de dode zones van het reactorsysteem.

De deeltjesgrootteverdeling van de geïmmobiliseerde TiO₂/SiO₂-deeltjes zijn met behulp van een laser gemeten. Deze deeltjesgrootteverdeling is opgenomen in afbeelding b4.2.

De gemiddelde deeltjesgrootte voor TiO₂/SiO₂-deeltjes is ca. 15 μm . Bij deze deeltjesgrootte is geen bezinking in de fotoreactor te verwachten.



Afbeelding b4.1: Bezinksnelheid van ronde deeltjes in water.



Afbeelding b4.2: Deeltjesgrootteverdeling van SiO₂-dragermateriaal en TiO₂/SiO₂-deeltjes na immobilisatie.

4.4 Hechting van TiO_2 -agglomeraten aan wandmaterialen

Het bestralen van gesuspendeerde katalysatordeeltjes in een annulaire doorstroomreactor kan mogelijk verstoord worden door TiO_2 -agglomeraten die de wand vervuilen. De vervuiling door adsorptie van TiO_2 -agglomeraten aan drie glastypen is bij diverse pH-waarden onderzocht. Voor het beoordelen van de vervuiling van testplaatjes van acrylaat-, pyrex- en kwartsglas is de volgende methode gevolgd:

- de testplaatjes worden met een oplossing van RBS 25 (tenside) in demiwater gereinigd (lichte mechanische reiniging om bekrassen glasoppervlak te voorkomen);
- de testplaatjes zijn na reiniging 30 minuten gedroogd bij 105 °C;
- de gedroogde testplaatjes, worden na afkoeling, ondergedompeld in een geroerde TiO_2 -suspensie in leidingwater. Van de testplaatjes, 8 cm lang, wordt 7 cm 10 minuten in de suspensie gedompeld.
- direct na het onderdompelen (binnen twee minuten) wordt het testplaatje gewassen. Deze spoelmethode zijn beschreven in de noot bij tabel b4.4.
- het gewassen testplaatje is in 10 minuten gedroogd bij 105 °C.

Na het spoelen en drogen zijn de testplaatjes gecontroleerd op de zichtbare aanwezigheid van titaandioxide.

In tabel b4.4 is een overzicht gegeven van de testcondities waarbij de plaatjes zijn behandeld.

Tabel b4.4 Testcondities met betrekking tot testen voor bepaling van hechting TiO_2 aan glas.

Glastype	Concentratie TiO_2 in suspensie	pH suspensie	Spoel- methode	Visueel zichtbare aanwezigheid TiO_2	Monster- code
	gram/liter				
Pyrex	0	-	-	-	Pyr-0
Pyrex	2,72	7,1	1	Licht (witte) neerslag	Pyr-1
Pyrex	1,00	7,1	1	Idem	Pyr-2
Pyrex	1,00	4,2	2	Witte neerslag	Pyr-3
Pyrex	1,00	6,8	2	Plaatjes ten dele bedekt met witte neerslag	Pyr-4
Pyrex	1,00	9,3	2	Nagenoeg geen witte neerslag	Pyr-5
Pyrex [1]	1,00	9,3	2	Duidelijk witte neerslag	Pyr-6
Kwarts	0	-	-	-	Qua-0
Kwarts	2,72	7,1	1	Licht witte neerslag	Qua-1
Kwarts	1,00	7,1	1	Idem	Qua-2
Kwarts	1,00	4,2	2	Witte neerslag	Qua-3
Kwarts	1,00	6,8	2	Plaatjes ten dele bedekt met witte neerslag	Qua-4
Kwarts	1,00	9,3	2	Nagenoeg geen witte neerslag	Qua-5
Kwarts [1]	1,00	9,3	2	Duidelijk witte neerslag	Qua-6
Acrylaatglas	0	-	-	-	Acr-0
Acrylaatglas	1,00	9,3	1	Licht witte neerslag zichtbaar	Acr-1
Acrylaatglas	1,00	6,7	1	Plaatjes ten dele bedekt met witte neerslag	Acr-2
Acrylaatglas	1,00	4,2	2	Witte neerslag zichtbaar	Acr-3

Opmerking [1]: De glasplaatjes met monstercode '-6' hebben een voorbehandeling gekregen. Het (niet gereinigde) glas is vantevoren vervuild door het onder te dompelen in paraffine-olie en het vervolgens te drogen bij 105 °C. Het glas voelt na droging vetig aan.

Spoelmethode 1: Reinigen van ondergedompeld glas door het glasplaatje in 30 seconden 14 maal onder te dompelen in gedemineraliseerd water.

Spoelmethode 2: Na onderdompeling wordt het glasplaatje 5 minuten in een geroerd demiwater (380 rpm) gehangen.

Uit eenvoudige microscoopbepalingen na het drogen van de behandelde glasplaatjes is een schatting gemaakt van de bedekking van het glasplaatoppervlak met TiO_2 -agglomeraten. Voor alle glasplaatjes is de verdeling als volgt geschat: 100% oppervlak bedekt bij pH 4, < 30% oppervlak bezet bij pH7 en < 5% oppervlak bezet bij pH 9.

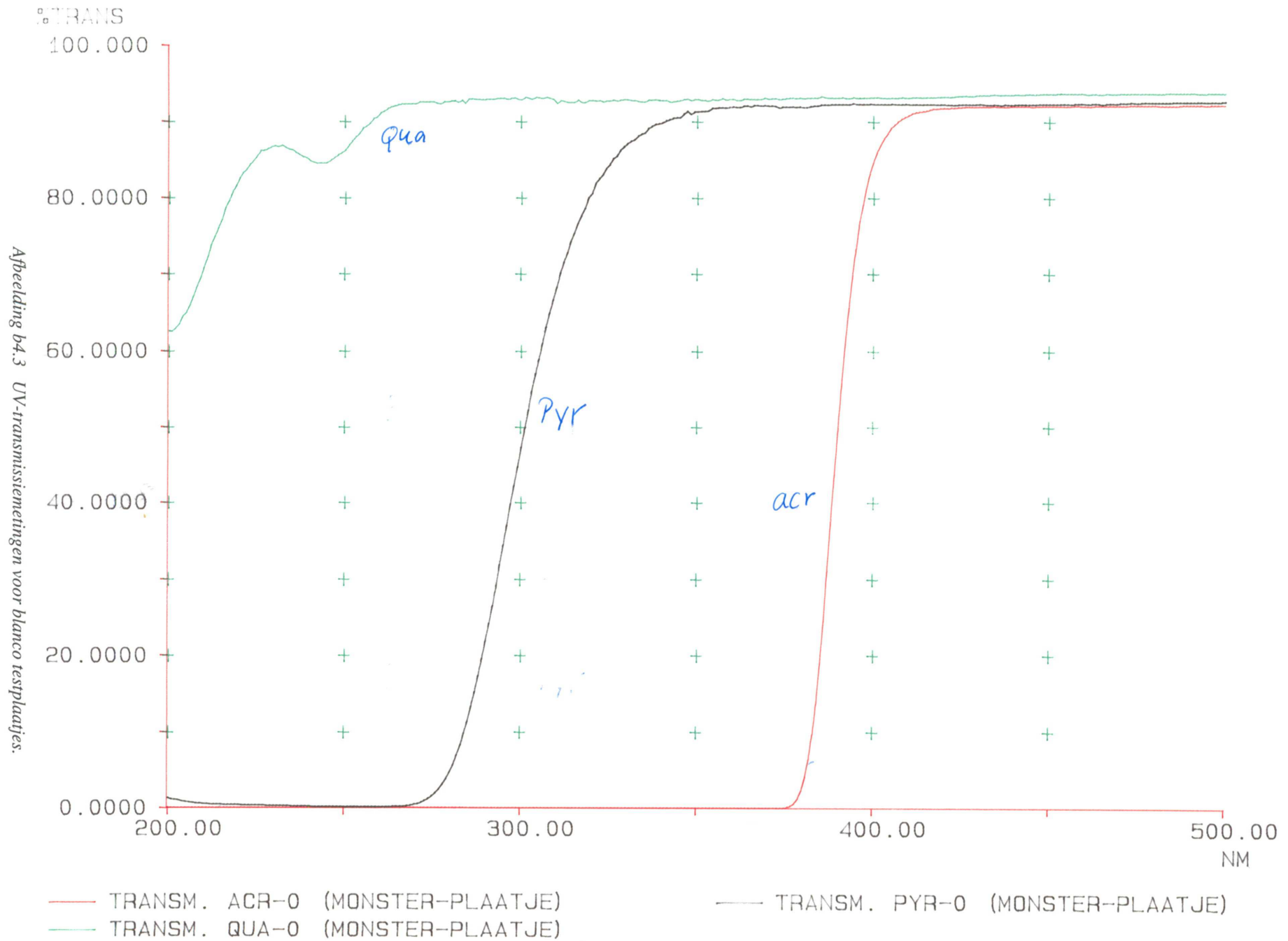
De gedroogde plaatjes zijn door Philips Lighting Eindhoven geanalyseerd op transmissie. De plaatjes zijn geplaatst in een aangepaste spectrofotometer en vervolgens is de transmissie van de plaatjes in het golflengtegebied 200-500 nm gemeten. Deze resultaten zijn in afbeelding b4.3 t/m b4.6 van deze bijlage opgenomen.

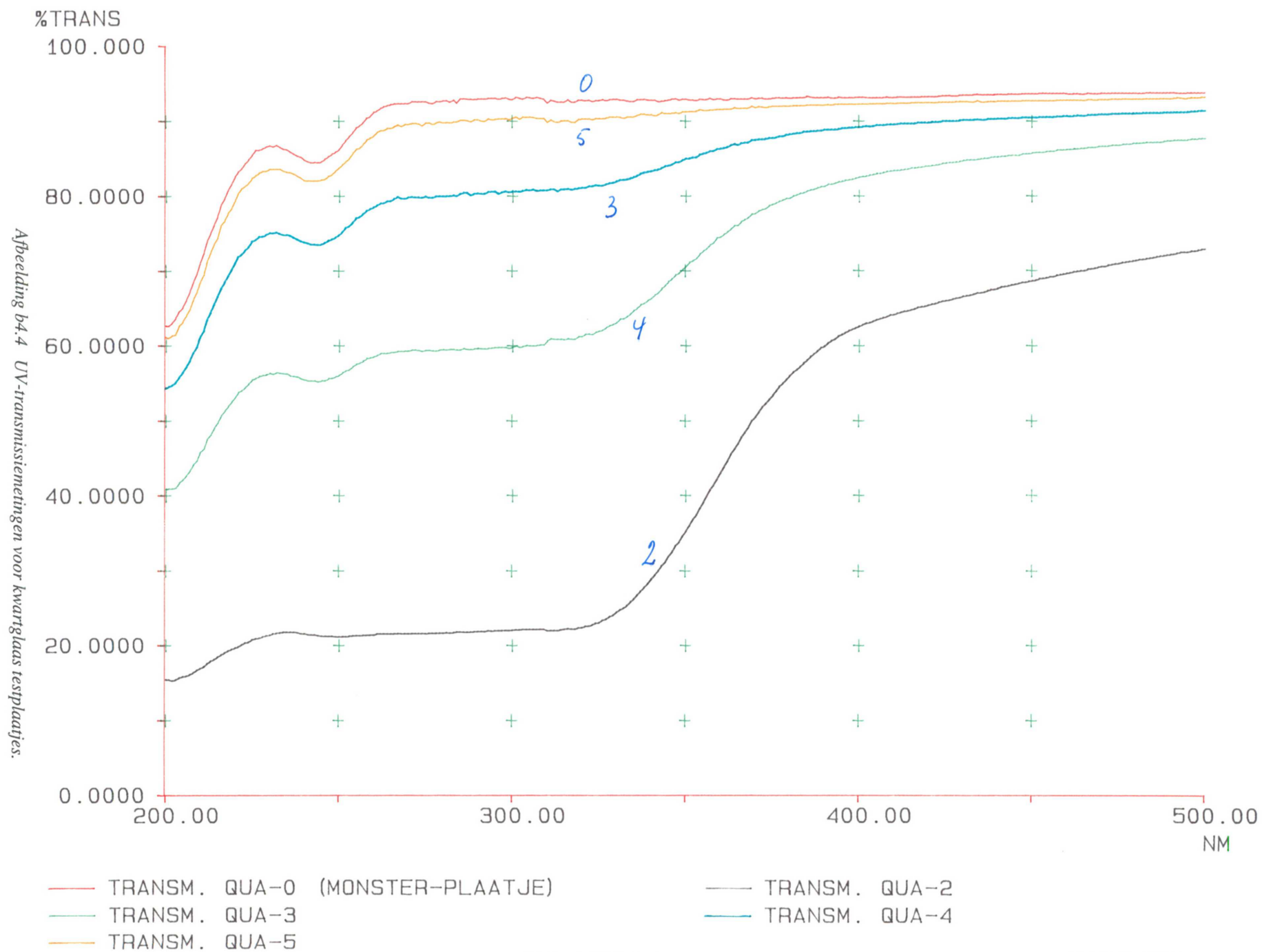
Aan de hand van de analyseresultaten zijn de volgende conclusies getrokken:

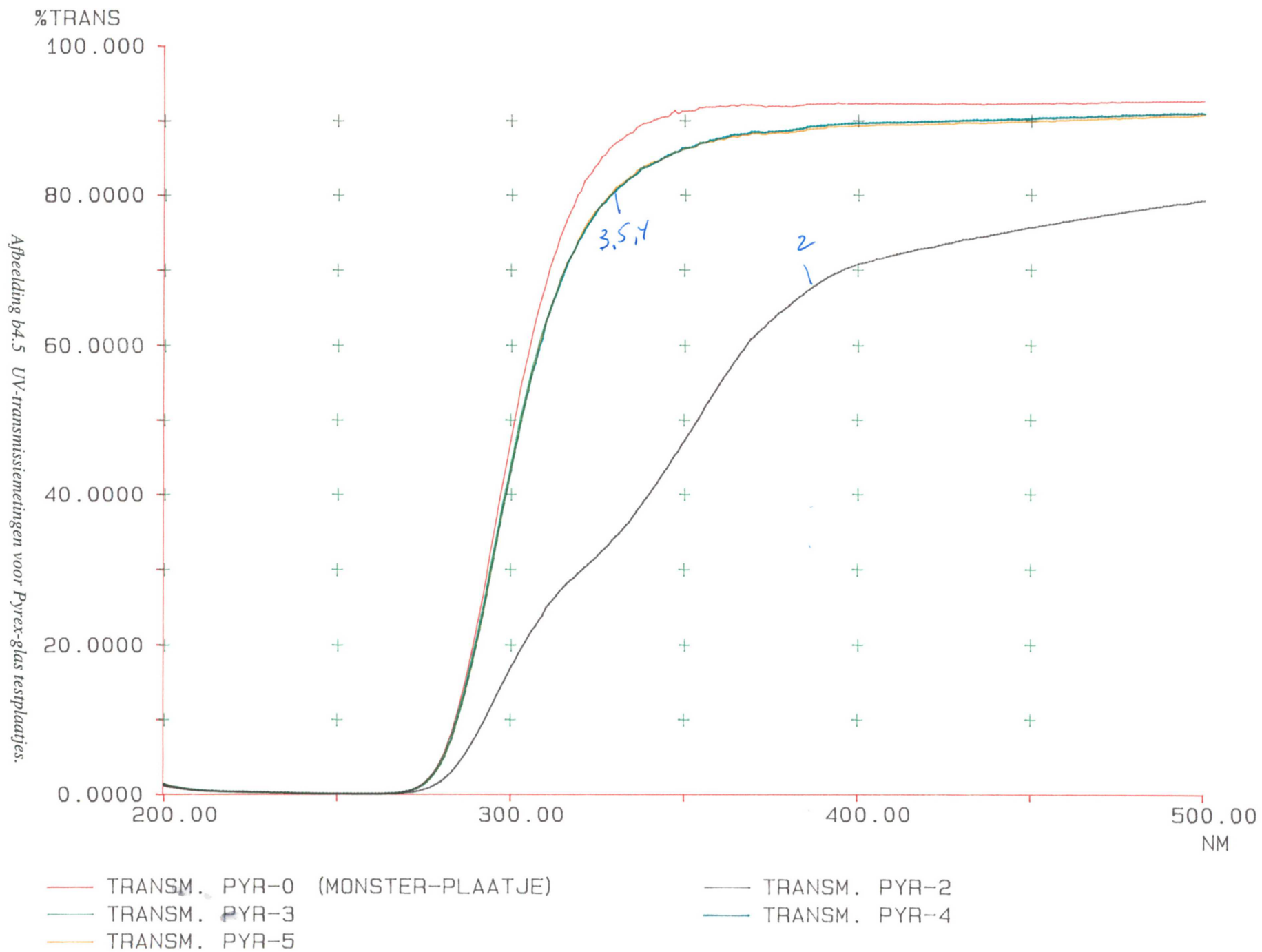
- de UV-transmissie van de toegepaste, onbehandelde acrylaatglasplaatjes, in het gebied waarin TiO_2 sterk absorbeert, is volstrekt onvoldoende. Daarom is dit acrylaatglas niet geschikt als constructiemateriaal voor de fotoreactor.
- de UV-transmissie van de toegepaste, onbehandeld Pyrex- en Kwartsglasplaatjes in het TiO_2 -adsorptiegebied is voldoende om deze materialen als constructiematerialen voor de fotoreactor te maken.
- de vervuiling van Pyrex-glas is niet afhankelijk van de pH. Het monster Pyr-2 vertoont een duidelijk lagere transmissie, maar dit monster is dat ten opzichte van de overige monsters onder mildere condities gewassen.
- de vervuiling van Kwarts-glas is afhankelijk van de pH. De afhankelijkheid van de pH geeft echter geen éénduidig beeld. Uit de transmissiemetingen blijkt dat de transmissie stijgt in de volgorde van pH 6,8 > 4,2 > 9,3. Monster Qua-1 is, net als monster Pyr-1, vanwege de milde spoelcondities een significant hogere transmissie dan de andere monsters.

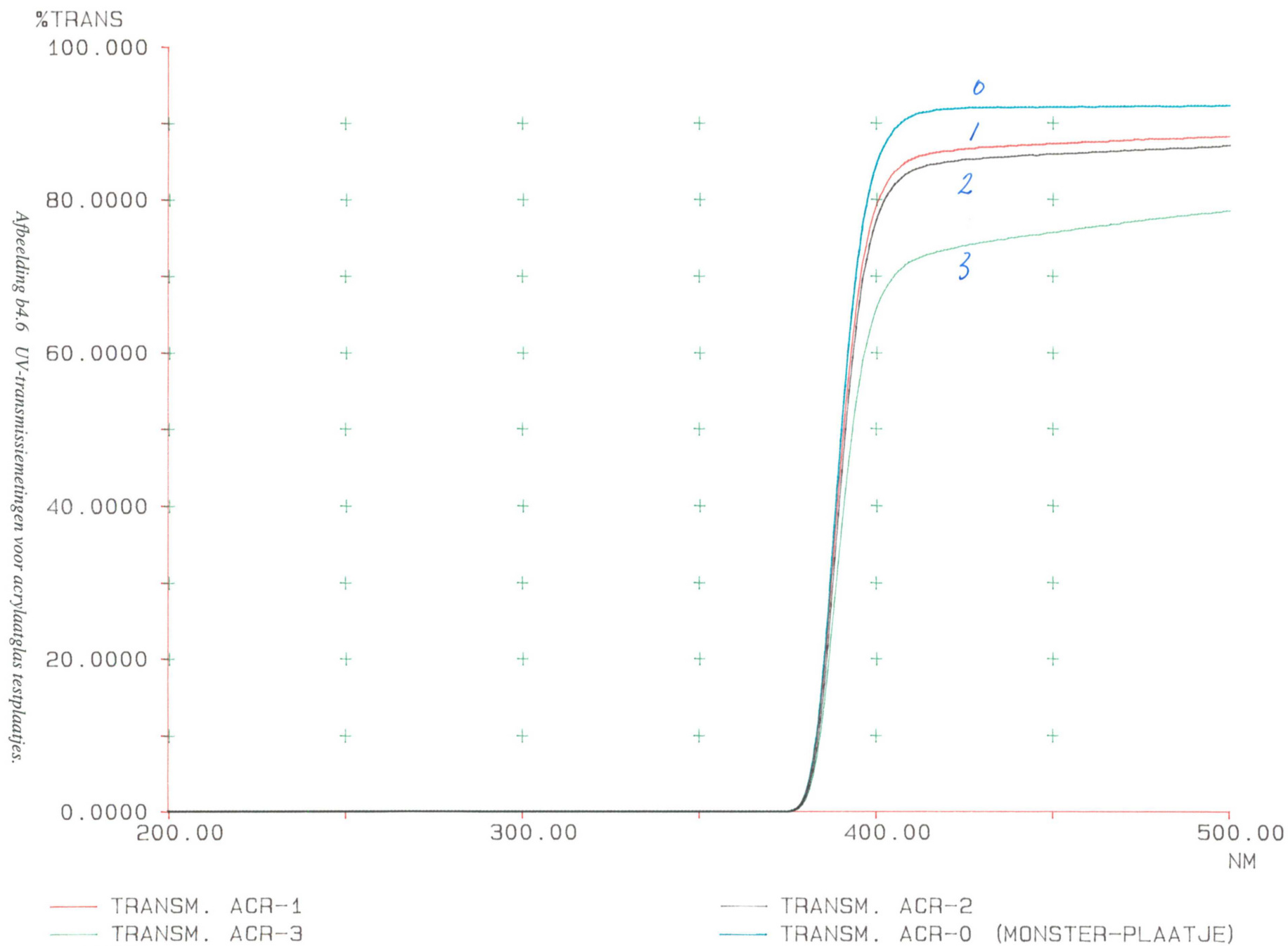
Naar aanleiding van deze resultaten, en in overleg met Philips, is besloten om een Pyrex-fotoreactor te gebruiken, omdat acrylaatglas onvoldoende UV-licht doorlaat en kwartsglas voor een dergelijk grote reactor een lastig materiaal is om te bewerken.

De suspensie wordt door middel van een pH-meet- en regelsysteem op pH >7 gehouden.



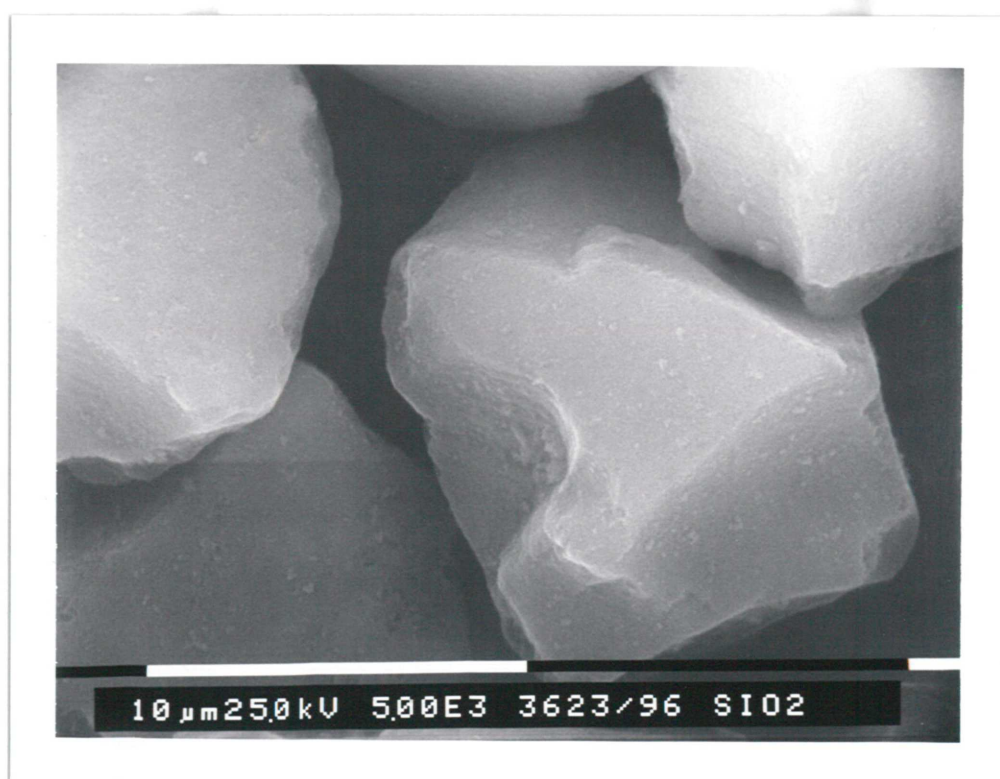




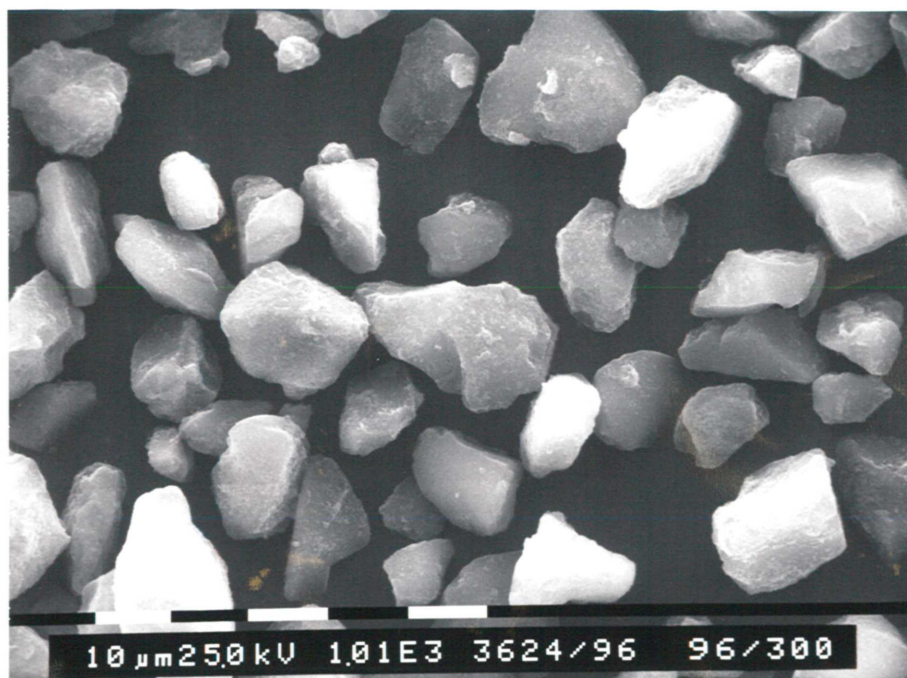




Afbeelding b4.7 SEM-opname van SiO₂-dragermateriaal (1000 maal vergroot).



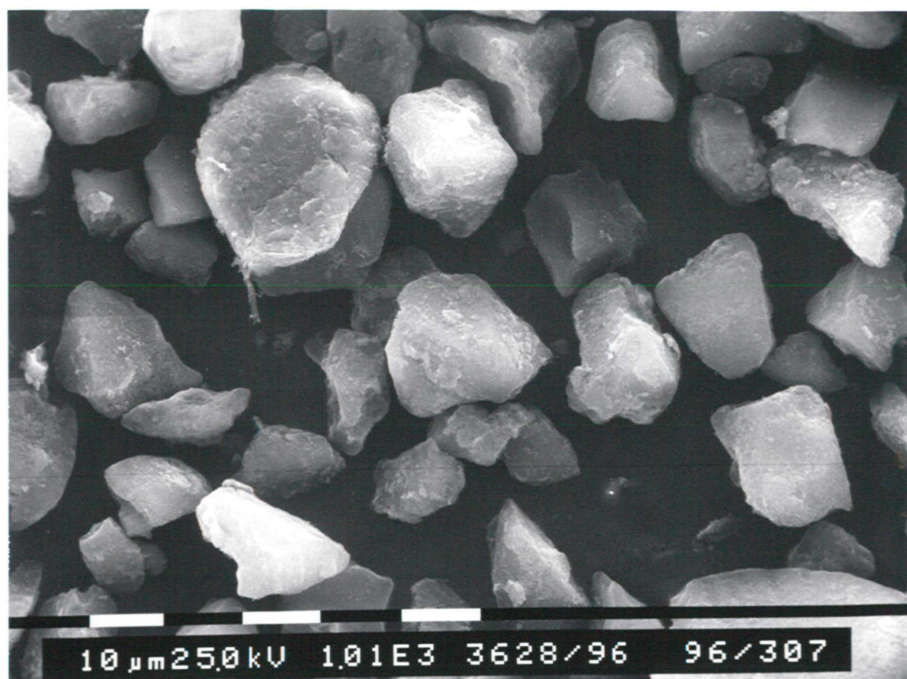
Afbeelding b4.8 SEM-opname van SiO₂-dragermateriaal (5000 maal vergroot).



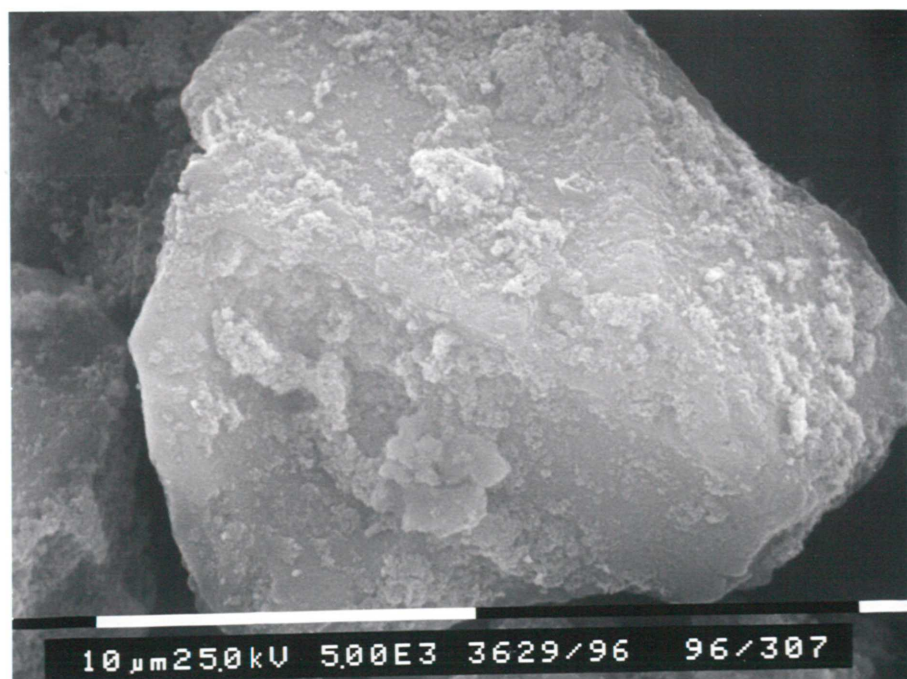
Afbeelding b4.9 SEM-opname van ongebruikte SiO₂/TiO₂-deeltjes (1000 maal vergroot).



Afbeelding b4.10 SEM-opname van ongebruikte SiO₂/TiO₂-deeltjes (5000 maal vergroot).



Afbeelding b4.11 SEM-opname van gebruikte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -deeltjes (1000 maal vergroot).



Afbeelding b4.12 SEM-opname van gebruikte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -deeltjes (5000 maal vergroot).

4.6 Donkeradsorptie en vervluchtiging van modelverontreiniging

4.6.1 Donkeradsorptie van SBB aan het titaandioxide-oppervlak

De zure kleurstof Special Brilliant Blue adsorbeert aan het katalysatoroppervlak. Door deze adsorptie, de zogenaamde donkeradsorptie, is de initiële concentratie kleurstof in de bulk lager dan uit de samenstelling van de oplossing kan worden verondersteld.

Om de donkeradsorptie van de kleurstof bij diverse zuurtegraden te meten, is een oplossing met bekende hoeveelheid kleurstof en titaandioxide op een bepaalde pH-waarde gebracht en enige tijd geroerd. Tussentijds zijn er monsters genomen die direct gecentrifugeerd zijn. Door de meting van de concentratie kleurstof in het centrifugaat is de donkeradsorptie bepaald.

In tabel b4.5 zijn de meetresultaten verwerkt.

In het neutrale en basisch milieu is de donkeradsorptie van de kleurstof aan het titaandioxide-oppervlak significant kleiner dan in het zwak zure milieu. Voor alle pH-waarden geldt dat de donkeradsorptie binnen 30 minuten stabiel zal zijn.

Tabel b4.5 Donkeradsorptie van SBB aan titaandioxide (1,00 gram TiO_2 /liter).

	pH-waarde suspensie			
Mengtijd	4,2	6,6	7,8	9,5
minuten	Concentratie SBB (mg/liter)			
0 ¹	16,6	17,3	17,4	17,4
12	11,4	14,7	15,3	14,1
30	11,1	15,2	15,4	13,8
60	10,9	15,8	15,2	13,7

¹ Concentraties SBB zoals toegevoegd aan de suspensie.

4.6.2 Donkeradsorptie van 4-chloorfenol aan het titaandioxide-oppervlak

In de opstelling voor duurexperimenten is een tweede blanco-experiment uitgevoerd om vast te stellen hoeveel 4-chloorfenol als gevolg van donkeradsorptie aan 'vers' titaandioxide adsorbeert. Dit blanco-experiment is uitgevoerd door de opstelling van de duur-experimenten gedurende 1320 minuten te voeden (1,5 liter/uur) met een 4-chloorfenol/ TiO_2 -oplossing (respectievelijk 41,1 en 601 mg/liter). De UV-lampen en het gascircuit zijn niet gebruikt.

Tijdens het blanco-experiment is een tiental monsters genomen waarvan er zes zijn geanalyseerd. In tabel b4.6 is het verloop van de concentratie 4-chloorfenol gedurende dit experiment weergegeven.

Uit de analyseresultaten blijkt dat de donkeradsorptie van 4-chloorfenol aan vers titaandioxide of andere oppervlakken in deze experimenten geen rol van betekenis speelt. Ook vindt er geen autolyse van chloorfenol aan het titaandioxide oppervlak plaats.

Tabel b4.6 Donkeradsorptie van 4-chloorfenol aan titaandioxide (601 mg TiO₂/liter)

Circulatietijd oplossing	Concentratie 4-chloorfenol
uren	mg/liter
0 1	41,4
0,5	40,9
2	41,3
8	41,3
16	40,4
22	41,1

¹ Concentratie 4-CP zoals toegevoegd aan de voeding.

4.6.3 Vervluchtiging 4-chloorfenol

In de opstelling voor duurexperimenten is een blanco-experiment uitgevoerd om vast te stellen hoeveel 4-chloorfenol als gevolg van vervluchtiging uit de oplossing wordt verwijderd. Dit blanco-experiment is uitgevoerd door de opstelling van de duur-experimenten gedurende ca. 22 uur te voeden (1,5 liter/uur) met een 4-chloorfenoloplossing (40,6 mg/liter).

Gedurende het experiment zijn de UV-lampen niet aangedaan en is er geen titaandioxide aan de oplossing toegevoegd. Wel is de suspensie belucht.

Tijdens het blanco-experiment is een negental monsters genomen waarvan er zes zijn geanalyseerd. In tabel b4.7 is de concentratie 4-chloorfenol gedurende dit blanco-experiment weergegeven.

Uit de analyseresultaten blijkt dat vervluchtiging van 4-chloorfenol in deze experimenten geen rol speelt.

Tabel b4.7 Vervluchting van 4-chloorfenol uit modeloplossing (0 mg/liter TiO_2).

Circulatietijd oplossing	Concentratie 4-chloorfenol
uren	mg/liter
0	40,8
0,5	41,1
2	40,6
8	40,7
16	39,9
21,8	40,3

4.6.4 Spectrofotometrische scans van vloeistofmonsters uit batchexperimenten

De UV-absorptie van een aantal monsters is in het golflengtegebied 190-900 nm gemeten (Perkin-Elmer, Lambda 3B, UV/VIS-spectrofotometer). In tabel b4.8 zijn deze monsters omschreven.

Tabel b4.8 Omschrijving van monsters.

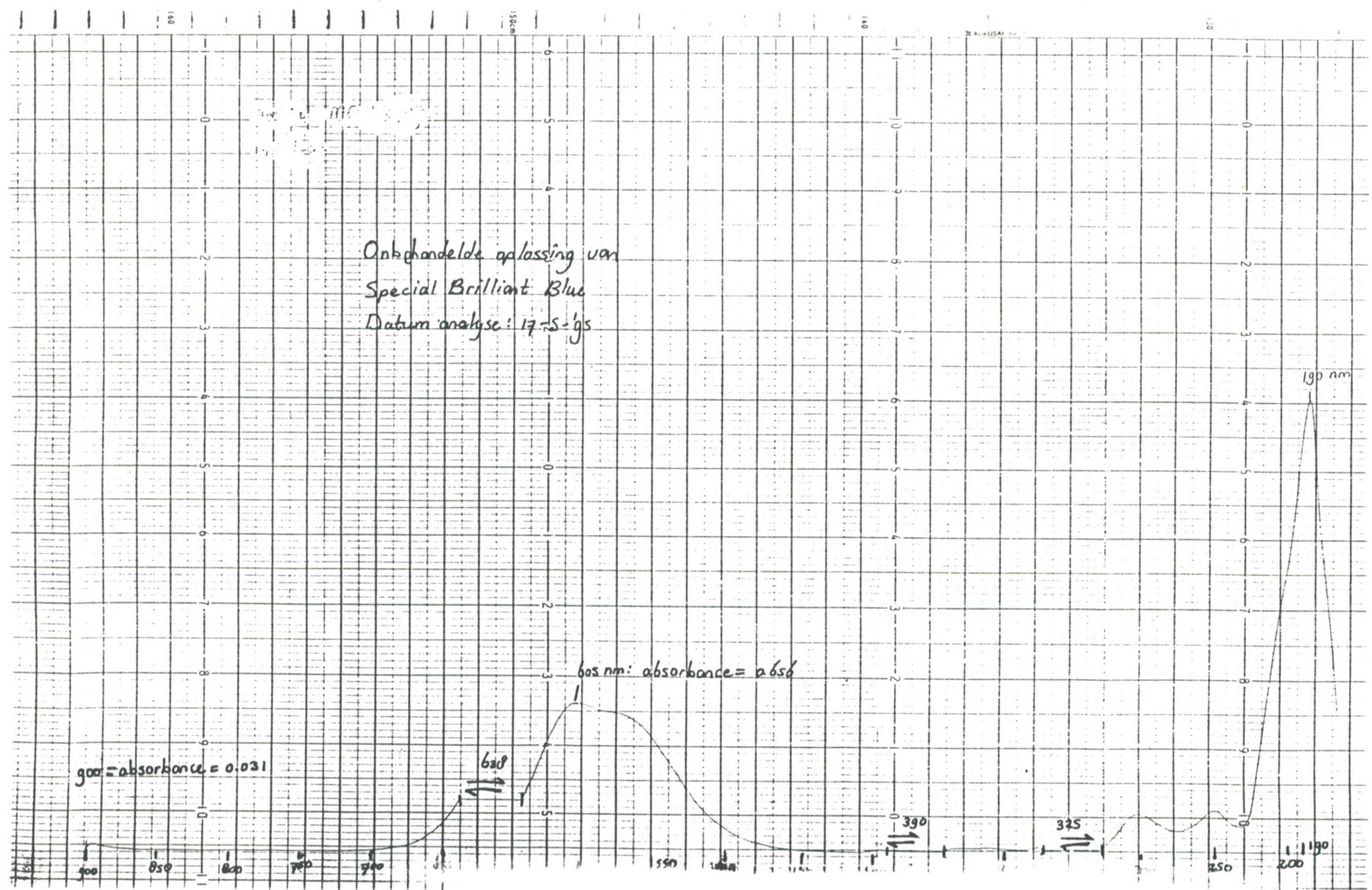
Monsteromschrijving	Herkomst monster	
Onbehandelde oplossing SBB	Aangemaakte oplossing (8,0 mg/liter)	Afbeelding b4.13
Monster MEL/96/293	Afkomstig uit derde cyclus (335 minuten) van SBB-experiment met cyclische belading (7,9 mg/liter SBB)	Afbeelding b4.14
Monster MEL/96/294	Na vierde cyclus SBB-experiment met cyclische belading (0,8 mg/liter SBB)	Afbeelding b4.15
Leidingwater	-	Afbeelding b4.16
Onbehandelde 4-CP-oplossing	Aangemaakte oplossing (11,9 mg/liter)	Afbeelding b4.17
Monster MEL/96/218	Monster uit 4-CP-duurexperiment Filtraat over periode 322-348 uur	Afbeelding b4.18
Monster MEL/96/272	Monster uit 4-CP-duurexperiment Filtraat over periode 444-467 uur	Afbeelding b4.19
Monster MEL/96/294	Monster uit 4-CP-duurexperiment. Filtraat na doorgezette oxidatie (periode: 467-491 uur)	Afbeelding b4.20

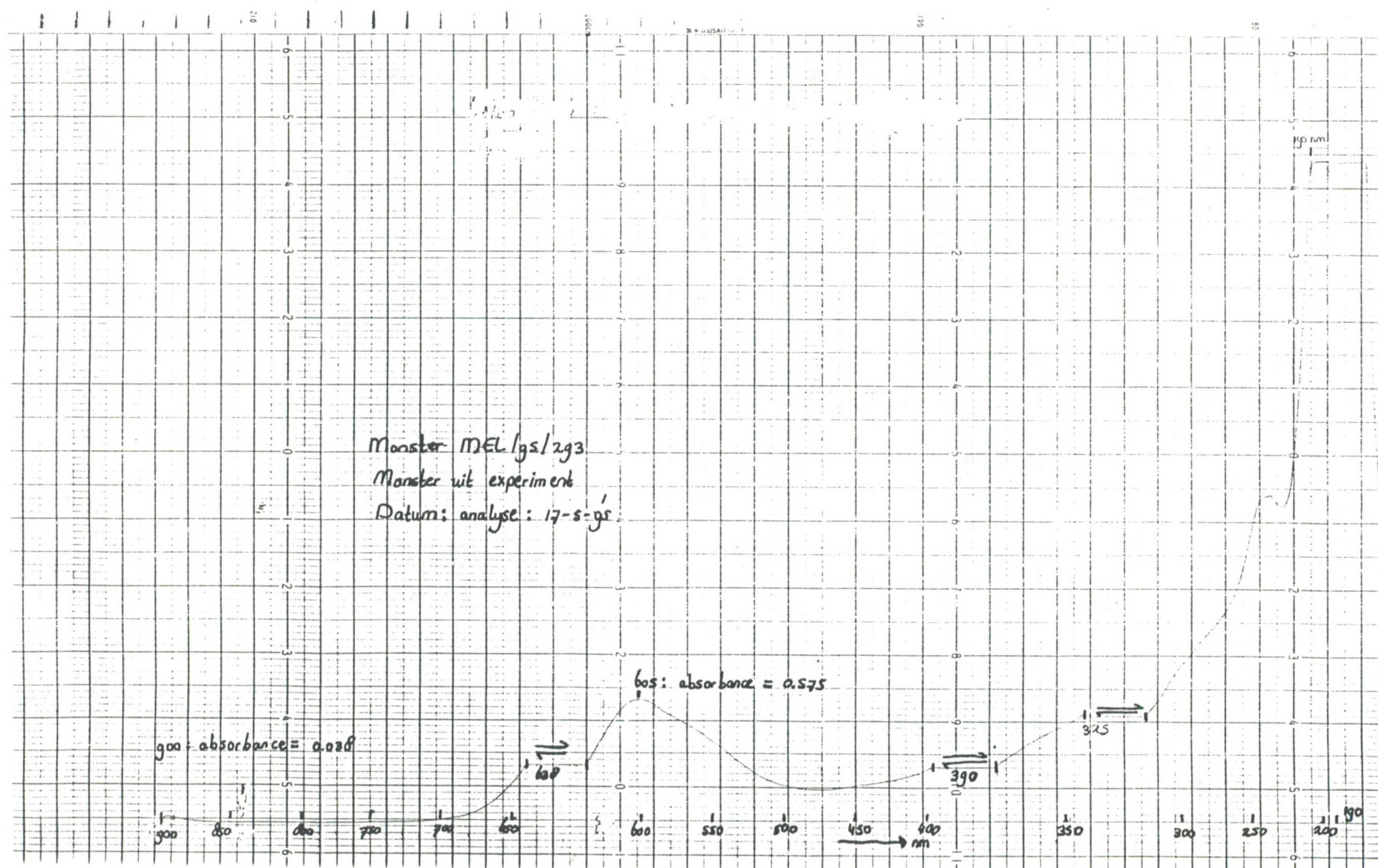
Uit de spectrofotometrische scans van het SBB-experiment met cyclische belading blijkt dat de UV-absorptie van het monster na de derde cyclische belading significant is (Absorbance = 0.2-0.5 voor 330-400 nm). Na doorgezette oxidatie (einde

vierde cyclus) is de Absorbance gedaald tot ca. 0.1. Het onbehandelde SBB absorbeert in dit UV-gebied nagenoeg geen licht.

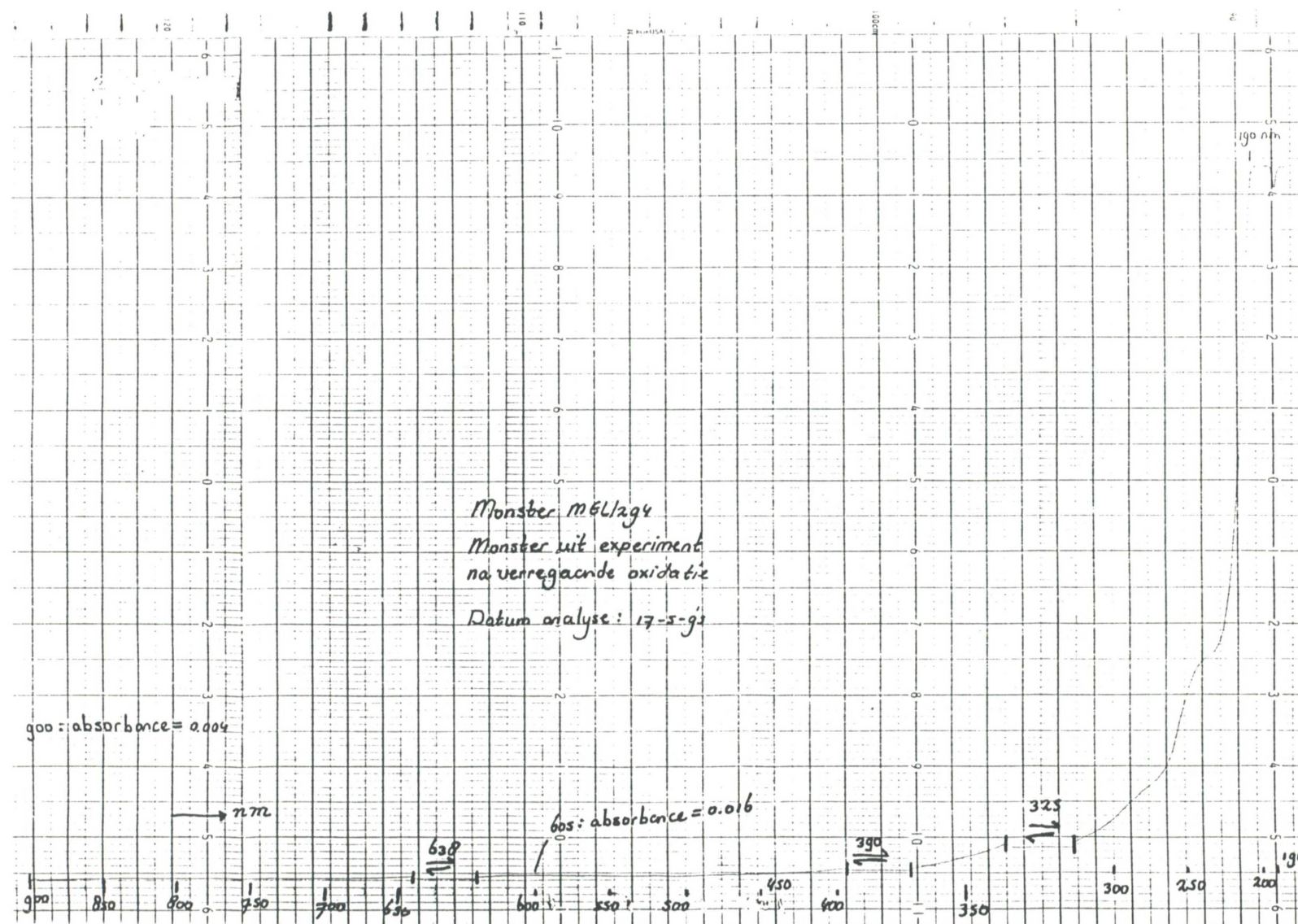
De spectrofotometrische scans van de 4-CP-monsters geven weer dat geen van deze monsters in het relevante UV-gebied (330-400 nm) een belangrijke absorptie vertonen. In het verre UV-gebied daalt de UV-absorptie sterk na doorgezette oxidatie.

Afbeelding b4.13: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van onbehandelde SBB-oplossing.

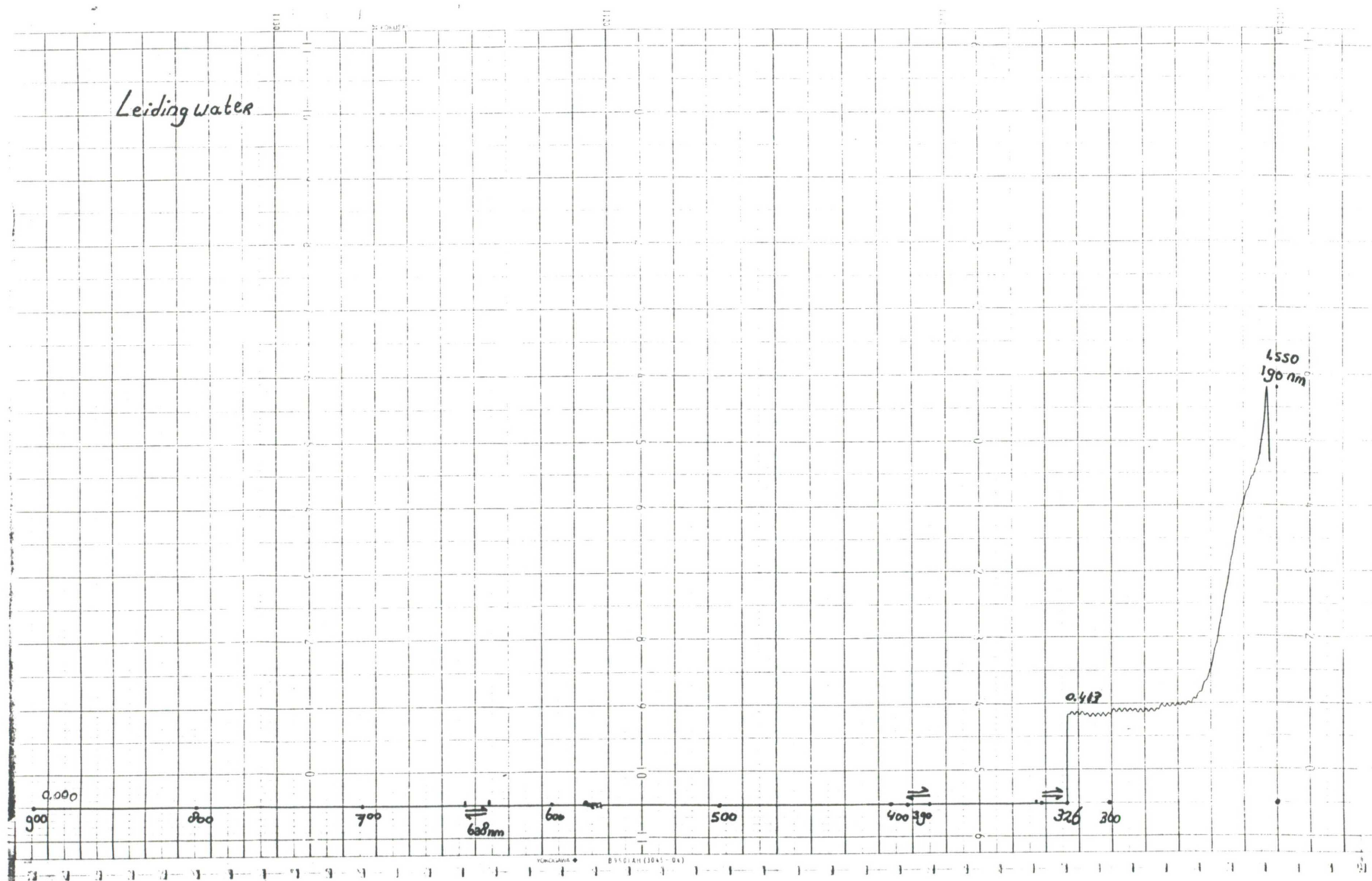


Afbeelding b4.14: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van MEL/95/293 (SBB na 3^e cyclus).

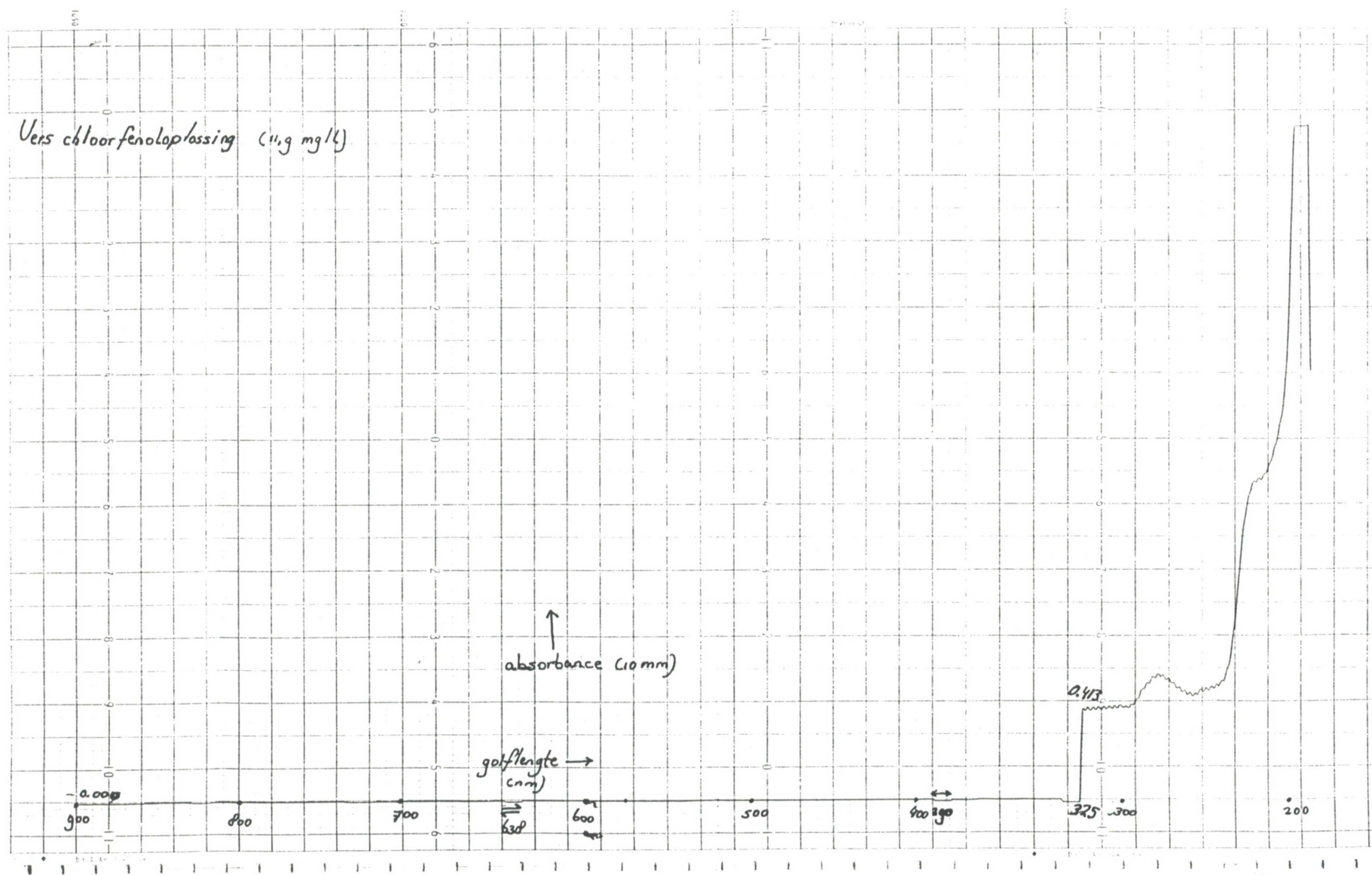
Afbeelding b4.15: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van MEL/95/294 (SBB na 4^e cyclus).



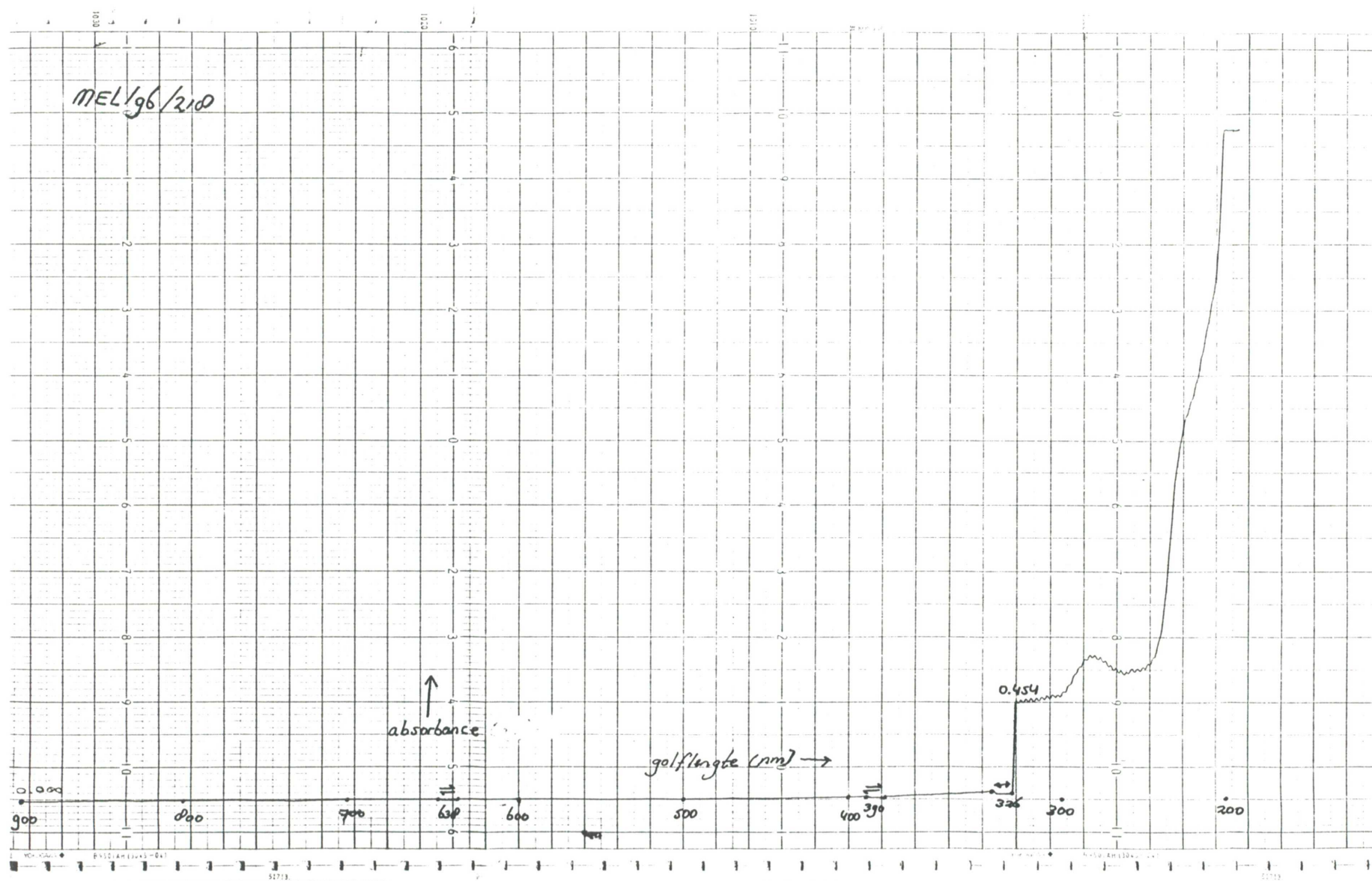
Afbeelding b4.16: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van leidingwater.



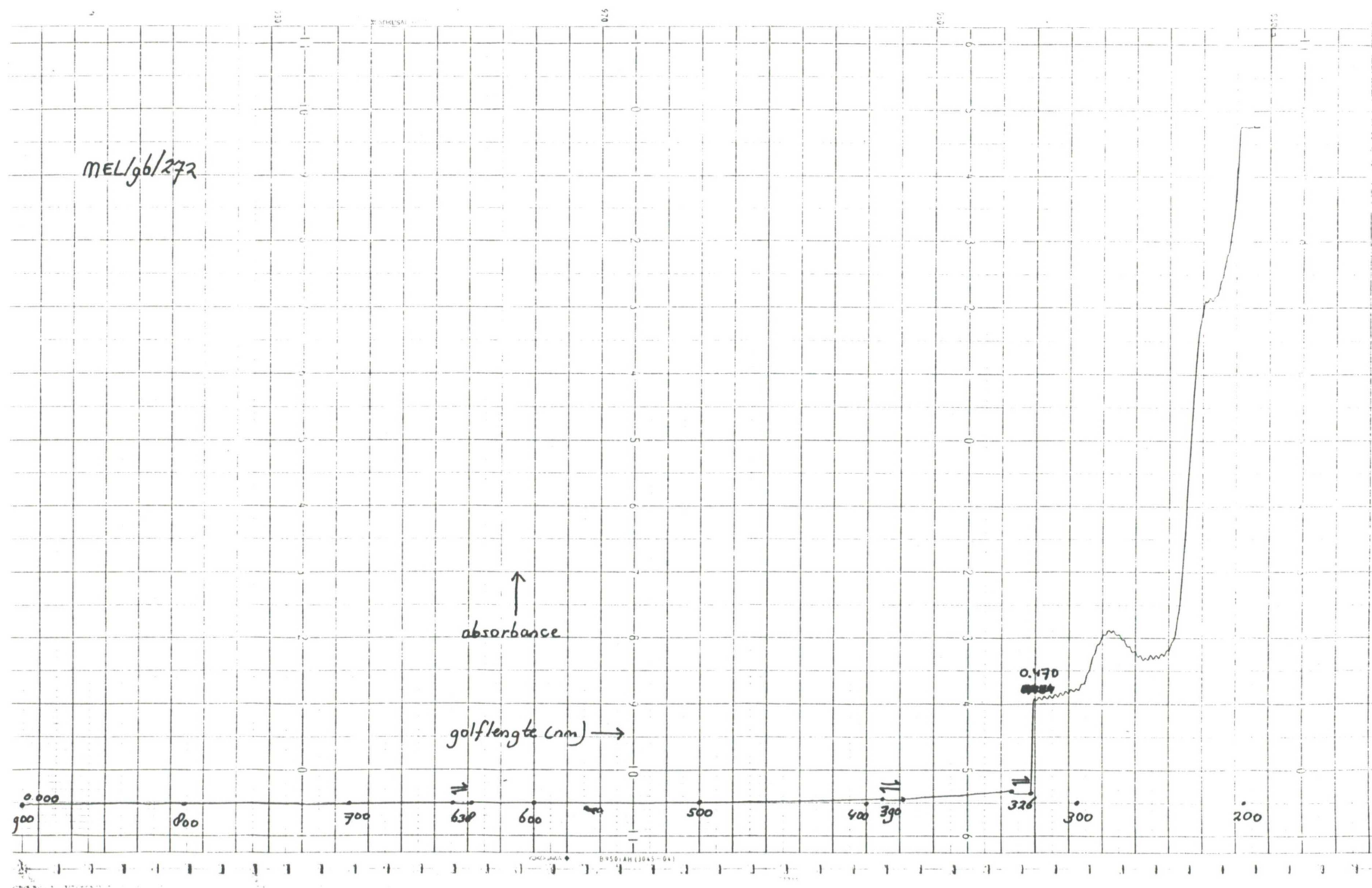
Afbeelding b4.17: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van verse 4-CP-oplossing.



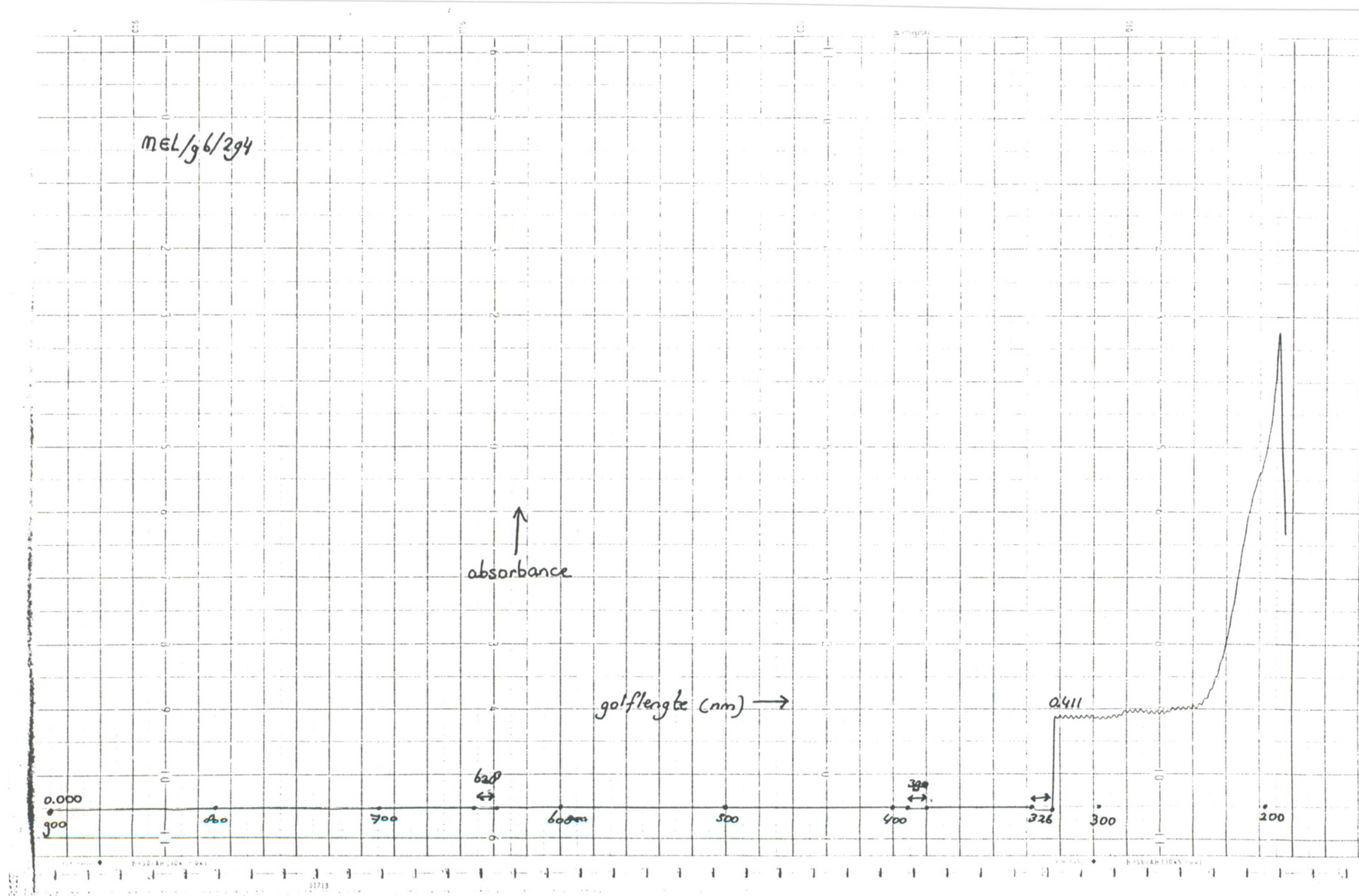
Afbeelding b4.18: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van monster MEL/96/218 (4-CP na 322-348 uur).



Afbeelding b4.19: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van monster MEL/96/272 (4-CP na 444-467 uur).



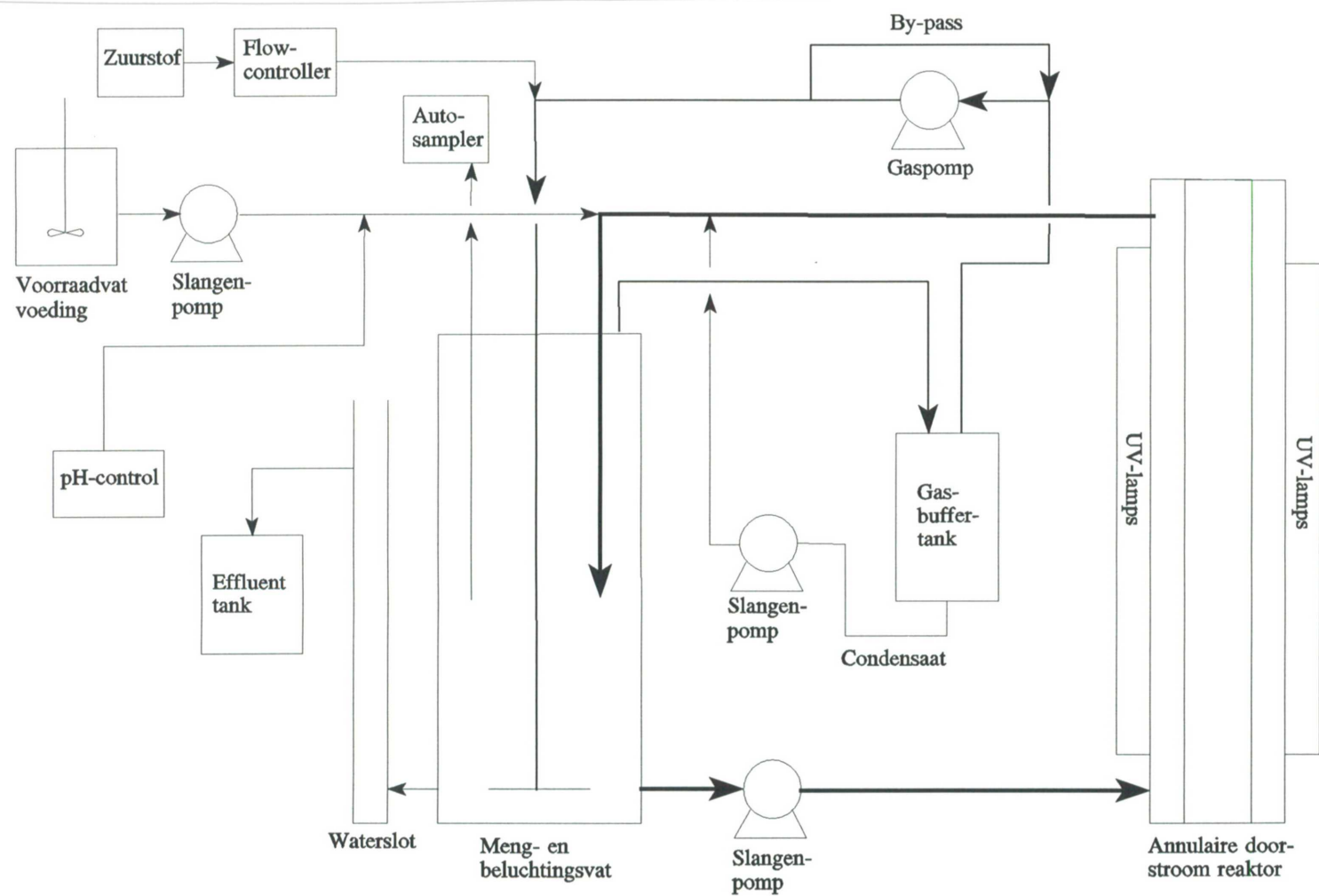
Afbeelding b4.20: Spectrofotometrische scan (190-900 nm) van monster MEL/96/294 (4-CP na doorgezette oxidatie).



4.7 Semi-technische opstelling voor duurexperimenten

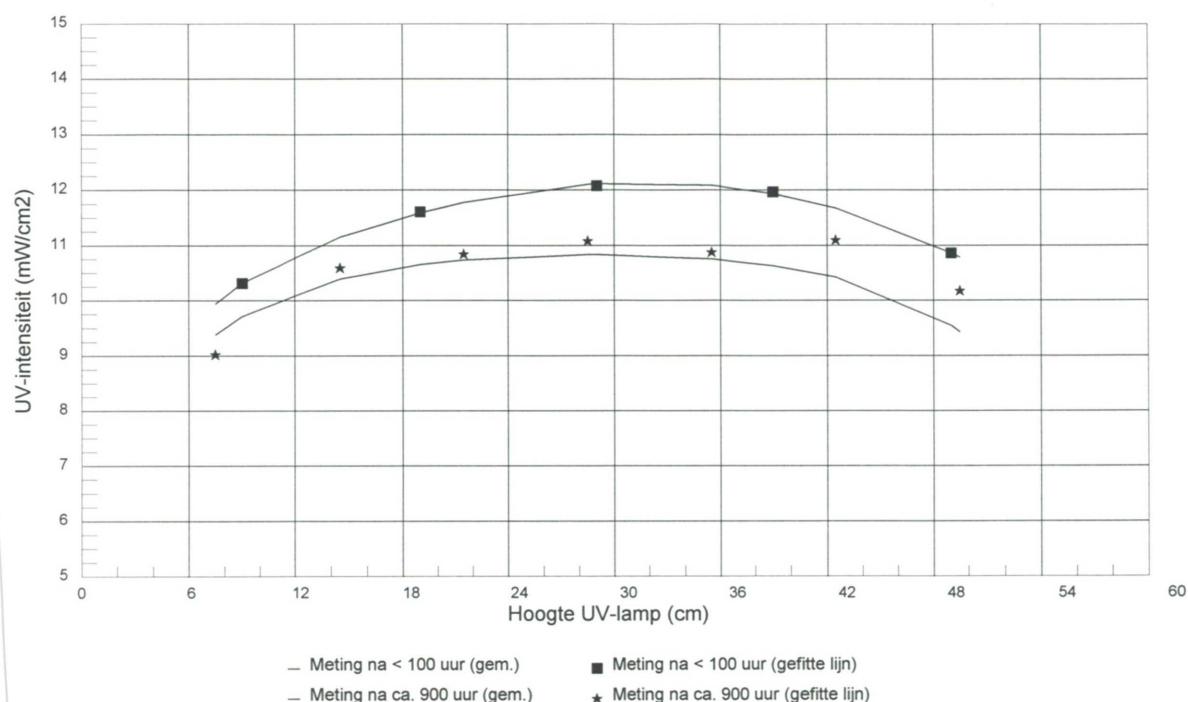
Afbeelding b4.21

Schets van semi-technische opstelling voor fotokatalytische waterzuivering.



4.7.2 UV-intensiteit van UV-lampen in fotoreactor

Met behulp van een fotometer (Macam, type UV 103) is de UV-intensiteit op het lampoppervlak gemeten. Per lamp is de intensiteit op een aantal lengte-afstanden gemeten. Van de tien UV-lampen zijn er van vijf lampen de UV-intensiteit gemeten. Deze UV-intensiteitsmetingen staan in afbeelding b4.22 weergegeven. Uit metingen blijkt dat bij deze UV-intensiteiten aan het lampoppervlak de UV-intensiteit aan de binnenzijde van de annulaire buis de UV-intensiteit gemiddeld 70 W/m^2 is.



Afbeelding b4.22 UV-intensiteit aan lampoppervlak gemeten bij diverse lamphoogten na 100 en 900 bedrijfsuren.

4.8 Terugwinnen en hergebruiken van gesuspendeerd TiO_2 tijdens duurexperimenten

Het effluent wordt tijdens de duurexperimenten verzameld in de 40 liter voorraadvat. Eénmaal per dag wordt het TiO_2 uit verzamelde effluent teruggewonnen door middel van drukfiltratie. De gevolgde werkwijze voor het terugwinnen van het TiO_2 en het vervolgens hergebruiken in de nieuwe voeding is als volgt:

- Het effluent in de druktank is, na wegen, met behulp van een compressor (3,5-5 bar) door het filterhouder geperst. In de filterhouder, die een grote opslag voor droge stof heeft, is een $1,2\ \mu\text{m}$ cellulose acetaat membraanfilter gelegd. Het effluent verlaat deeltjesvrij het drukfilter en wordt afgevoerd. Na een filtratietijd van 2,5-3,5 uur is de druktank nagenoeg leeg.
- Het restant in de druktank, na schoonspoelen (ca. 1000 ml deeltjesrijk effluent) wordt direct in de filterhouder uitgenomen. Het filterhouder wordt met het perslucht (olievrij) onder druk gezet tot de vloeistof deeltjesvrij de drukfilter heeft verlaten.
- Het natte membraanfilter met residue (TiO_2) wordt gewogen; het residue wordt gesuspendeerd met een Ultra-Turrax-dispergeerapparaat (IKA, type: T25) in ca. 250 ml leidingwater. Tevens wordt het TiO_2 uit de monsterflessen, na centrifugering van de monsters en meting van het TiO_2 -gehalte in de monsters, aan deze suspensie toegevoegd. De verontreiniging en eventueel antischuimmiddel (0,5 ml per 60 liter bij SBB-duurexperiment) wordt als laatste aan de suspensie toegevoegd. Dit geheel wordt gedurende 10 minuten gesuspendeerd.
- Deze suspensie wordt toegevoegd aan het voedingsvat. Het voedingsvat is vervolgens aangevuld met een hoeveelheid leidingwater (incl. gewicht suspensie) die overeenkomt met het gewicht effluent dat gefiltreerd is.

Deze handelingen zijn dagelijks verricht.

4.9 Regeneratie van titaandioxide uit de duurexperimenten

4.9.1 Inleiding

Uit de fotokatalytische duurexperimenten blijkt dat de effluentconcentratie van de modelverontreinigingen geleidelijk toeneemt. Deze toename is voor de fotokatalytische oxidatie van 4-chloorfenol significant groter dan voor Special Brilliant Blue FFR.

Eén van de mogelijke oorzaken is het door oxidatieproducten bezetten van actieve plaatsen op het katalysatoroppervlak. Met name fotokatalytisch inerte oxidatieproducten of moeilijk oxideerbare producten kunnen het aantal beschikbare adsorptieplaatsen verminderen. Verkleuring van het TiO_2 van wit naar geelbruin tijdens het duurexperiment lijkt deze veronderstelling te onderbouwen. Door verwijdering van deze stoffen van het katalysatoroppervlak kan de fotokatalytische activiteit wellicht weer op het oorspronkelijke niveau worden gebracht.

4.9.2 Regeneratie van teruggewonnen titaandioxide

Met vier fysisch-chemische regeneratieprocessen is de verwijdering van mogelijke geadsorbeerde oxidatieproducten van het katalysatoroppervlak onderzocht. Voor de regeneratieproeven zijn twee titaandioxide-monsters gebruikt, te weten monster MEL/95/1288 dat teruggewonnen is uit een samengesteld monster (effluent en restant voeding) aan het einde van het SBB-duurexperiment en monster MEL/96/297 dat teruggewonnen is uit het effluent aan het einde 4-chloorfenol-duurexperiment. Beide monsters zijn teruggewonnen door middel van drukfiltratie over een $1,2\ \mu\text{m}$ membraan. De filterkoek op het membraan is gewassen met ca. 500 ml leidingwater en daarna 2 uur gedroogd bij $50\ ^\circ\text{C}$. Dit gewassen TiO_2 is als basismateriaal voor de regeneratieproeven gebruikt.

De regeneratie-processen zijn:

Solvent-extractie (beide monsters). 1,02 gram monster is 20 seconden in een 100 ml mengsel van aceton/IPA¹ (50/50 v/v) gesuspenderd. De suspensie is daarna onder roeren 15 minuten ultrasoon behandeld. Na 15 minuten is het TiO_2 door vacuümfiltratie over een $0,45\ \mu\text{m}$ membraan teruggewonnen en opnieuw gesuspenderd in 100 ml aceton/IPA-mengsel van gelijke samenstelling. Opnieuw is de

¹ Voorafgaand aan de extractieproef is in een aantal extractiemengsels een TiO_2 -suspensie van vers Degussa P25 gemaakt. De stabiliteit van deze suspensies is vervolgens beoordeeld op uitzaksnelheid van de deeltjesrijke vloeistoflaag. De stabiliteit van de suspensies is als volgt:

Isopropylalkohol $\approx$ ethanol $\approx$ ethanol/aceton (50/50 v/v) $\approx$ isopropylalkohol/aceton (50/50 v/v) > demiwater > leidingwater > aceton

suspensie onder roeren 15 minuten ultrasoon behandeld en door middel van vacuümfiltratie teruggewonnen. Bij de laatste filtratie is het TiO_2 gewassen met 150 ml warm leidingwater. Het filterkoek is tenslotte 2,5 uur gedroogd bij 105 °C.

Chemische oxidatie (beide monsters). 1,52 gram monster is 20 seconden gesuspendeerd in 100 ml leidingwater. Vervolgens is 1,00 gram kaliummonopersulfaat¹ toegevoegd en is de oplossing met behulp van een magneetroerder 150 minuten gemengd. Het TiO_2 is door vacuümfiltratie teruggewonnen en gewassen met 150 ml warm leidingwater. Tenslotte is het TiO_2 18 uur gedroogd bij 50 °C.

Ultraviolette behandeling (alleen monster uit het 4-chloorfenol-duurexperiment). 1,52 gram monster is gesuspendeerd in 900 ml leidingwater. Deze suspensie is onder roeren 5 uur bestraald in een UV-reactor (150 W middenkwikdruk-lamp). Het TiO_2 is door middel van drukfiltratie teruggewonnen waarbij het filterkoek met 500 ml warm leidingwater is gewassen.

Thermische behandeling (alleen monster uit 4-chloorfenol-duurexperiment). 1,41 gram monster is met een handmortier fijn gemaakt (door voorbehandeling is er enige agglomeratie tot stand gekomen) en in een keramische schaal gelegd met een laagdikte van 1-2 mm. Vervolgens is het monster in een temperatuurgeregelde oven behandeld met het volgende programma: verhitten van 20 °C naar 105 °C in 30 minuten, 2 uur 105 °C, verhitten van 105 °C naar 400 °C in 45 minuten, 2 uur 400 °C en vervolgens afkoelen tot omgevingstemperatuur.

4.9.3 Bepaling fotokatalytische activiteit na regeneratie

Het geregenereerde titaandioxide is voor de bepaling van de activiteit beproefd in de carrousel fotoreactor van TNO TPD. Het geregenereerde TiO_2 is gesuspendeerd in een oplossing met verontreiniging en vervolgens verdeeld over een achttal buizen (30 ml voor de 4-chloorfenolproeven; 50 ml voor de SBB-proeven). De activiteit van het geregenereerde TiO_2 is bepaald door de concentratie verontreiniging als functie van de tijd te meten. Na afloop van een bestralingsexperiment (25 minuten) is het titaandioxide direct uit de monsters verwijderd door middel van centrifuge. De Special Brilliant Blue monsters zijn 24 uur na de monsternamen geanalyseerd en de 4-chloorfenol monsters zijn binnen 14 dagen na monsternamen geanalyseerd. Ter verbetering van de conservering van 4-chloorfenol zijn de monsters, na aanzuring met zwavelzuur tot pH 2, koel en donker bewaard.

¹ 1,5 gram TiO_2 bevat ca. $8 \cdot 10^{17}$ active sites (50-55 m²/gram TiO_2 waarbij 1 active site/100 nm²). Uitgaande van de bezetting van alle active sites door geadsorbeerde moleculen levert een adsorptieconcentratie van 1,25 µmol/1,5 gram TiO_2 op. Door dosering van 1,00 gram kaliummonopersulfaat is 1,47 mmol actief zuurstof beschikbaar oftewel 1200 moleculen actief zuurstof per active site. Als de dosering van monopersulfaat wordt gedaan op een veronderstelde mono-laagadsorptie (stel 5 moleculen per nm²) dan zal bij deze condities de dosering 2,5 mol actief zuurstof/mol verontreiniging zijn.

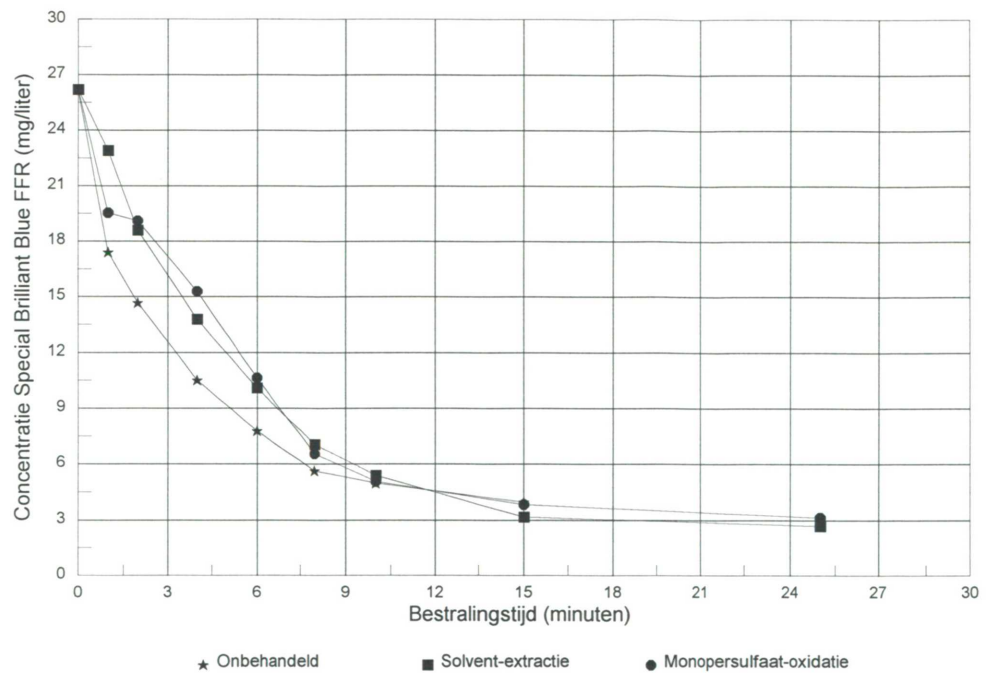
In tabel b4.9 zijn de uitgevoerde experimenten weergegeven. De resultaten zijn tevens verwerkt in afbeelding b4.23 (SBB-proeven) en b4.24 (4-CP-proeven). De vier regeneratiemethoden blijken geen verbetering van de fotokatalytische activiteit op te leveren. De initiële oxidatiesnelheid is voor SBB-oxidatie voor het onbehandelde titaandioxide zelfs significant groter. Het verwijderingspercentage SBB na 25 minuten oxidatie is echter voor de drie TiO_2 -monsters gelijk (85-88 gewichtsprocent).

De initiële oxidatiesnelheid is voor 4-chloorfenol voor alle behandelde TiO_2 -monsters van dezelfde orde van grootte. Het verwijderingspercentage 4-chloorfenol na 25 minuten oxidatie verschilt onderling wel (range: 23-35 gewichtsprocent). Gelet op de bereikte eindconcentraties 4-CP lijkt het UV-behandelde TiO_2 en thermisch behandelde TiO_2 actiever dan de andere monsters. De verschillen zijn echter dusdanig klein dat de geconstateerde activiteitsvermindering tijdens het duurexperiment met 4-chloorfenol deels ook andere oorzaken heeft.

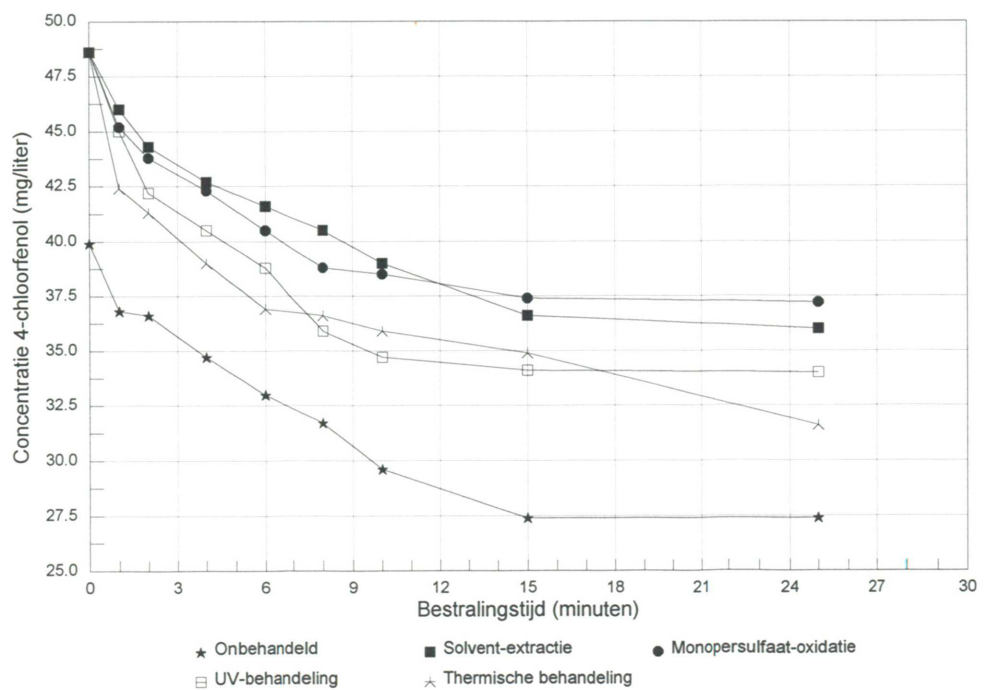
Bij dit alles dient echter te worden opgemerkt dat helaas geen directe vergelijking mogelijk is met de reactiesnelheidsconstanten die tijdens de duurexperimenten zijn bereikt. Ook is geen blanco-experiment uitgevoerd met een TiO_2 -monster zonder voorafgaande waterwassing.

Tabel b4.9 Concentratieverloop van verontreiniging tijdens oxidatieproeven na regeneratie TiO_2 uit duurexperimenten.

Regeneratie-techniek	Onbehandeld	Solvent-extractie	Monopersulfaat-oxidatie	Onbehandeld	Solvent-extractie	Monopersulfaat-oxidatie	UV-behandeling	Thermische behandeling
[TiO_2] (mg/l)	299	305	297	646	646	641	642	647
Verontreiniging	SBB	SBB	SBB	4-chloorfenol	4-chloorfenol	4-chloorfenol	4-chloorfenol	4-chloorfenol
[Verontreiniging] (mg/l)	25,0	24,9	24,9	44,9	48,6	48,6	48,6	48,6
Kleur TiO_2 na behandeling	Onbehandeld: blauw	Blauw	Blauwgrijs	Onbehandeld: Grijs	Grijs	Grijs	Grijs	Grijs
Kleur oplossing na behandeling	-	Blauw(grijs)	Blauwgrijs	-	Grijs	Grijs	Grijs	Licht grijs
Bestralingstijd	Concentratie Special Brilliant Blue of 4-chloorfenol							
minuten	mg/liter							
0	26,2	26,2	26,2	39,9	48,6	48,6	48,6	48,6
1	17,4	22,9	19,5	36,8	46,0	45,2	45,0	42,4
2	14,7	18,6	19,1	36,6	44,3	43,8	42,2	41,3
4	10,5	13,8	15,3	34,7	42,7	42,3	40,5	39,0
6	7,8	10,1	10,6	33,0	41,6	40,5	38,8	36,9
8	5,6	7,0	6,5	31,7	40,5	38,8	35,9	36,6
10	5,0	5,4	5,1	29,6	39,0	38,5	34,7	35,9
15	4,0	3,2	3,8	27,4	36,6	37,4	34,1	34,9
25	-	2,7	3,1	27,4	36,0	37,2	34,0	31,6



Afbeelding b4.23: Fotokatalytische oxidatie van Special Brilliant Blue met geregenereerd titaandioxide.



Afbeelding b4.24: Fotokatalytische oxidatie van 4-chloorfenol met geregenereerd titaandioxide.

4.10 Modelling van de duurexperimenten

4.10.1 Afleiding model

De reactiesnelheid in een fotokatalytische systeem met gesuspenderde TiO_2 -deeltjes is afhankelijk van een groot aantal parameters. Naast de reactorgeometrie zijn dit :

$$r = f(I, [\text{TiO}_2], [C], [A, B, \dots], \text{katalysator}) \quad (1)$$

met	I	= lichtintensiteit
	$[\text{TiO}_2]$	= concentratie katalysator
	$[C]$	= concentratie van de doelverontreiniging
	$[A, B, \dots]$	= concentratie van overige verontreinigingen of gevormde tussenproducten
	katalysator	= type en activiteit van de fotokatalysator

In de gebruikte proefopzet is de ingestraalde lichtintensiteit I in beginsel constant. De voeding bevat hoofdzakelijk de modelverontreiniging ($[C]$); eventuele nevenverontreinigingen in de voeding komen op een laag en vrijwel constant niveau voor, zodat deze tijdens de duurtest geen merkbare invloed op de reactiesnelheid zullen hebben. Het type katalysator is ook telkens de zelfde, maar door veroudering of ophoping van intermediaire producten ($[A, B, \dots]$), die tot een vorm van 'vergiftiging' leiden, kan de activiteit van de katalysator geleidelijk dalen. Tevens kan de agglomeraatvorm van de katalysator veranderen, die op haar beurt weer invloed heeft op de schijnbare activiteit van de katalysator. Dit impliceert dat de (schijnbare) activiteit een tijdsafhankelijke parameter is. Naarmate de katalysator langer in gebruik is c.q. meer componenten tot intermediaire stoffen heeft omgezet, zal de activiteit van de katalysator kunnen afnemen. Hierdoor is vergelijking (1) te vereenvoudigen tot:

$$r = f'([\text{TiO}_2], [C], t) \quad (2)$$

De factor tijd (t) is hier ingevoerd om zowel de verouderingsverschijnselen, de 'vergiftiging' met intermediairen als agglomeraatveranderingen in één parameter te vatten. Zonder nadere informatie is immers geen onderscheid te maken tussen deze verschijnselen.

De reactiesnelheid r, uitgedrukt in gram verontreiniging per uur per g katalysator, is als volgt gerelateerd aan de drie variabelen uit vergelijking (2).

$$r \propto \frac{1 - \exp(-2.303 \cdot \epsilon \cdot [\text{TiO}_2] \cdot \alpha \cdot L)}{2.303 \cdot \epsilon \cdot [\text{TiO}_2] \cdot \alpha \cdot L} \quad (3)$$

met ε = de schijnbare molaire absorptiecoëfficiënt van TiO_2 voor UV-A
 α = exponent in de lichtintensiteit
 L = totale weglengte van het licht in de TiO_2 -slurry (coherente bundel)

$$r \therefore k * \frac{K_1 * C}{1 + K_1 * C} \quad (4)$$

$$r \therefore (1 - K_2) * \exp(-K_3 * t) + K_2 \quad (5)$$

Vergelijking (4) is de vereenvoudigde vorm van de Langmuir-Hinselwood reactiesnelheid. De afleiding van de vergelijkingen (3) en (5) is weergegeven in bijlage 4.10.3.

Indien deze termen worden gesubstitueerd in vergelijking (2) ontstaat:

$$r = k_{ref} * \frac{K_1 * C}{1 + K_1 * C} * ((1 - K_2) * \exp(-K_3 * t) + K_2) * \frac{1 - \exp(-K_4 * [\text{TiO}_2])}{K_4 * [\text{TiO}_2]} \quad (6)$$

waarbij geldt:

$$\begin{aligned} K_4 &= \ln 10 \varepsilon \alpha L = 2,303 \varepsilon \alpha L \\ K_i &\geq 0, \text{ voor } i = 1 \dots 4 \\ K_2 &\leq 1 \end{aligned}$$

De massabalans over de doorstroomreactor luidt:

$$\text{accumulatie} = \text{in} - \text{uit} + \text{productie},$$

ofwel:

$$V * \frac{\delta C}{\delta t} = Q_{feed} * (C_{feed} - C) - r * M_{\text{TiO}_2} \quad (7)$$

met V = totale reactor volume (liter)
 Q = debiet voeding = debiet van het effluent (l/h)
 C_{feed} = concentratie in voeding (g/l)
 M_{TiO_2} = massa TiO_2 in het belichte deel van de reactor (g)
 en r uitgedrukt als positieve waarde (g/h per g).

Er geldt bovendien $M_{\text{TiO}_2} = [\text{TiO}_2] * V_{\text{ill}}$, met V_{ill} = het effectieve volume dat met UV-A belicht wordt.

Met behulp van vergelijking (7) is het mogelijk de experimentele waarde voor de reactiesnelheid r te berekenen.

Tijdens de experimenten is $d[C]/dt$ niet 0 geweest en is dus geen sprake van een stationaire situatie. Hoewel uit de experimenten blijkt dat de linkerterm in vergelijking (7) veel kleiner is dan het verschil van 'in' en 'uit', is in de beschrijving van de resultaten deze accumulatieterm niet verwaarloosd. Omdat dC/dt niet momentaan is gemeten, maar gewoonlijk driemaal per dag (eenmaal per gemiddelde hydraulische verblijftijd), is de bedoelde term in vergelijking (7) benaderd met:

$$\frac{\delta C}{\delta T} \approx \frac{C_{day\ x} - C_{day\ x+1}}{\Delta t} \quad (8)$$

Uit de experimenten blijkt verder dat de veranderingen in $[C]$ meestal vrij langzaam zijn en veelal binnen de meetruis vallen. Om fouten als gevolg van deze meetruis te verminderen, is gekozen voor een berekening van $[C]_{av}$ op basis van het voortschrijdend gemiddelde van drie waarden.

Uit vergelijking (7) en (8) volgt nu:

$$r = \frac{Q_{feed} * (C_{feed} - C_{effluent,av.})}{[TiO_2] * V_{illuminated}} - \frac{\Delta C_{day} * V_{system}}{\Delta t * V_{illuminated}} * \frac{I}{[TiO_2]} \quad (9)$$

De meetgegevens zijn gebruikt om via relatie (9) de reactiesnelheid te berekenen (in g verontreiniging per uur per g katalysator). De aldus berekende waarde kan worden gezien als een gemiddelde over een etmaal c.q. de gemiddelde reactiesnelheid per aangemaakte voeding.

4.10.2 Parameterschatting en discussie

Vergelijking (6) is als basis gebruikt voor het interpreteren van de gevonden resultaten. Met behulp van SAS Statistical Software is een parameterschatting uitgevoerd voor beide duurproeven. De parameters zijn in beginsel k_{ref} , K_1 , K_2 , K_3 en K_4 . De variabelen zijn in beide gevallen de concentratie titaandioxide, de concentratie verontreiniging en de tijd.

Omdat het aantal meetwaarden per experiment vrij beperkt is, is ervoor gekozen de waarde voor K_2 gelijk aan 0 te stellen. Dit betekent dat de activiteit van de katalysator na verloop van zeer lange tijd verwaarloosbaar klein is. Bij $K_2 > 0$ zou een zekere restactiviteit te verwachten zijn. Door de beperkte, maar schijnbaar nog voortdurende afname van de katalysatoractiviteit tijdens de experimenten is het niet goed mogelijk een 'restactiviteit' te bepalen of in te schatten.

Bij de iteratieve schatting van de overige parameters in vergelijking (6) is uitgegaan van startwaarden die uit ander onderzoek zijn geschat.

De volgende gegevens zijn gebruikt:

Totaal volume	V = 12,0 liter	
Belicht volume	V _{ill} = 2,25 liter	
	<i>Kleurstof SBB</i>	<i>4-chloorfenol</i>
Voedingsdebiet	1,48 liter/uur	1,51 liter/uur

De startwaarden voor de SAS-schatting, gestelde grenswaarden en de gevonden schatters zijn weergegeven in tabel b4.10.

Bij gebruik van verschillende startwaarden bleek dat hiervoor de parameters k_{ref} en K_1 erg gevoelig zijn, met name bij 4-chloorfenol. K_3 en K_4 varieerden wel binnen relatief kleine bandbreedten. De bij andere startwaarden gevonden schatters voor k_{ref} en K_1 blijken waarden te leiden die voor chloorfenol vele factoren hoger of lager zijn dan in tabel b4.10 gepresenteerde. Bij sommige startwaarden werd zelfs geen convergentie bereikt. Voor een belangrijk deel kan dit worden verklaard door het feit dat de concentratie C slechts in beperkte mate varieert, zodat de variatie in de term $K_1[C]/(1+K_1[C])$ van vergelijking (6) vrij klein is. Voor de parameterschatting via SAS is dan geen onderscheid meer te maken tussen deze term en k_{ref} en daarom zou het wellicht beter zijn met het product $(k_{\text{ref}} * K_1 C / (K_1 C + 1))$ een schatting uit te voeren.

In geval van de kleurstof SBB is de waarde voor K_1 zeer groot, waardoor de voornoemde term in vergelijking (6) dicht bij 1 ligt. Dit impliceert dat de reactie schijnbaar nulde orde in de concentratie SBB is, hetgeen **niet** wordt bevestigd door de experimenten. In dit geval is blijkbaar geen nauwkeurige schatter voor K_1 en k_{ref} te geven.

De geschatte waarde voor K_4 is in vergelijking met de geldende fysische parameters in vergelijking (3) iets groter dan de verwachte waarde. Dit kan worden verklaard aan de hand van UV-absorptie door de verontreinigingen en de gevormde tussenproducten. De absorptie van deze stoffen is immers niet meegenomen in vergelijking (3).

Uit de geschatte waarden voor k_{ref} lijkt te volgen dat de initiële activiteit van de katalysator voor chloorfenol ruim tweemaal zo hoog is als voor de kleurstof. Gezien de geringe betrouwbaarheid van de schatters voor k_{ref} en K_1 mogen hier echter geen harde conclusies aan worden verbonden.

Wel zijn er verschillen merkbaar met betrekking tot de initiële conversiesnelheid in beide systemen, zoals ook uit de batchexperimenten is gebleken (zie hoofdstuk 4). Deze verschillen kunnen worden verklaard in termen van de reactiviteit van de verontreiniging aan het oppervlak van de katalysator, maar ook door eventuele stofoverdrachtslimiteringen. De kleurstof SBB is groot molecuul zodat de diffusie van SBB door de poriën van een TiO_2 -agglomeraat langzamer is dan van chloorfenol en mogelijk hierin zelfs geheel geblokkeerd wordt.

Tabel b4.10 Geschatte waarden voor de parameters in vergelijking (6) met $K_2 = 0$ (inclusief start- en grenswaarden¹ gebruikt in SAS Statistical Software).

	Schatter	Startwaarde	Grenswaarde
<i>Duurexperiment 4-chloorfenol</i>			
k_{ref} ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	0,540	1	100
K_1 (liter/g)	598	100	5000
K_3 (h^{-1})	0,00205	0,005	0,1
K_4 (liter/g)	11,15	8	-
<i>Duurexperiment kleurstof SBB</i>			
k_{ref}	0,223	0,20	100
K_1	$(10^{13})^2$	5000	-
K_3	0,000739	0,01	0,1
K_4	13,84	8	20

¹ bovendien alle waarden > 0

² K_1 is 'oneindig' groot, waardoor in vergelijking (6) de term $K_1[C]/(1+K_1[C]) = 1$ kan vervallen.

Inwendige diffusielimitering

Om na te gaan of inwendige diffusielimitering kan optreden moet een Thiele-modulus worden afgeschat. In geval van een eerste orde reactie is geen limitering te verwachten als de Thiele-modulus $\varphi < 0,2$, met andere woorden als:

$$\varphi = d_p/6 \{k/D\}^{0,5} < 0,2 \quad (10)$$

met k = pseudo eerste orde reactiesnelheidskonstante gerelateerd aan het belichte TiO_2 oppervlak (s^{-1})

D = diffusiecoëfficiënt (m^2/s)

d_p = diameter katalysatordeeltje c.q. agglomeraat (m)

De waarde voor k is gelijk aan de waargenomen omzettingssnelheid per m^3 katalysatordeeltje (vlok) gedeeld door de concentratie van de modelverontreiniging aan het grensvlak van het deeltjes.

Uit de experimenten met SBB laat zich een k berekenen van maximaal $0,10/3600/0,9 \cdot 10^{-6}/5 = 6,2 \text{ s}^{-1}$. Hierbij is aangenomen dat al het TiO_2 op een gelijkwaardige wijze in de belichte zone van de reactor meedoet. Lokaal kan echter een hogere of lagere waarde voor k gelden. Als geen intensieve radiale menging in de annulus optreedt, kan bij de reactorwand een ruim tweemaal zo grote waarde voor k gelden dan hier is aangenomen.

De diffusiecoëfficiënt wordt voor SBB via de relatie van Wilke-Chang afgeschat op $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Voor diffusiecoëfficiënten in deeltjes dienen deze nog te worden gecorrigeerd met een factor 0,5 à 0,7 voor de tortuositeit van de poriën. Indien wordt aangenomen dat de vlokjes $1 \mu\text{m}$ groot zijn, laat zich een Thiele-modulus berekenen van ongeveer 0,04, hetgeen betekent dat er geen inwendige diffusielimitering is. Enige diffusielimitering is wél te verwachten wanneer de agglomeraten

duidelijk groter zijn dan 5 μm .

De grootte van vlokjes is niet bekend. Uit onderzoek van onder andere Min Huang¹ blijkt ca. 90 % van (ongebruikte) Degussa P25 agglomeraten in de range tussen 0,2 en 5 μm te liggen. Het is echter niet ondenkbaar dat tijdens de duurexperimenten de agglomeraten in grootte zijn toegenomen; het meest waarschijnlijk is dit voor het experiment met 4-chloorfenol, vanwege de toenemende bezinksnelheid.

Voor chloorfenol is de diffusiecoëfficiënt in water vrijwel $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, maar de initiële reactiecoëfficiënt is ongeveer een factor 2 kleiner dan voor SBB. Dit betekent dat de Thiele-modulus ongeveer 60 % kleiner is dan bij SBB, zodat bij de omzetting van 4-CP iets minder snel een diffusielimitering merkbaar zal kunnen zijn (i.e. vanaf $d = 12 \mu\text{m}$).

Halfwaardetijd reactiesnelheid

De waarden voor K_3 laten een schatting toe van de tijdsduur die nodig is om tot een halvering van de (overall) reactiesnelheid te komen:

$$t_{0,5} = \ln 2/K_3 \quad (11)$$

Voor chloorfenol laat zich aldus een periode van 339 uur berekenen voor halvering van de overall reactiesnelheid. Bij de kleurstof SBB is dit periode te berekenen op 938 uur. In beide systemen komen deze waarden redelijk overeen met het visuele beeld uit de grafieken.

Uit het model kan worden berekend dat na ca. 670 uur de twee reactiesnelheden elkaar benaderd zullen hebben. Wat hierna gebeurt is speculatief, maar het model indiceert dat de conversie van 4-CP dan achterblijft bij SBB. Een verklaring hiervoor moet worden gezocht in de gevormde tussenproducten. Mogelijk is een deel hiervan in eniger mate resistent tegen afbraak via hydroxyl reacties, zoals te verwachten met chinonachtige verbindingen.

4.10.3 Afleiding semi-empirische relatie voor tijdseffect

Algemeen aangenomen wordt dat er op het TiO_2 actieve plaatsen zijn waar de reacties met de verontreinigingen of geadsorbeerd zuurstof kunnen plaatsvinden.

$$r \therefore [\text{active sites}] \quad (12)$$

Voor de deactivatie van katalysatoren zijn verschillende modellen mogelijk. In eerste instantie is uitgegaan van (deels) reversibele deactivering via adsorptie van concurrerende stoffen of (oplosbare) anorganische stoffen.

¹ Min Huang et al; Factors affecting catalyst efficiency during TiO_2 photocatalysis for destruction of organics in wastewater; paper Second Internat. Conf. on TiO_2 photocatalytic purification and treatment of water and air, Cincinnati (OH), USA, 26-29 october 1996

Indien we hiervoor reactiesnelheidsconstanten k_1 en k_2 veronderstellen en aannemen dat het totale aantal 'sites' constant is en gelijk aan 1 (arbitraire eenheid), dan volgt:

$$-\frac{\delta[act]}{\delta t} = k_1 * [act] - k_2 * [deact] \quad (13)$$

$$-\frac{\delta[act]}{\delta t} = (k_1 + k_2) * [act] - k_2 \quad (14)$$

[act] = concentratie active sites op TiO_2 oppervlak (arbitraire eenheid)
[deact] = idem, gedeactiveerd

Omschrijven en integreren levert:

$$\left[\ln \left([act] - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) \right]_{t=0}^{t=t} = \left[-(k_1 + k_2) * t \right]_0^t \quad (15)$$

$$\ln \left[\frac{[act]_t - \frac{k_2}{k_1 + k_2}}{[act]_0 - \frac{k_2}{k_1 + k_2}} \right] = -(k_1 + k_2) * t \quad (16)$$

$$[act]_t = \exp(-(k_1 + k_2) * t) * \left([act]_0 - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (17)$$

Met [act] = 1 op $t = 0$ en een herdefiniëring van konstanten volgt uit verg. 17:

$$r \because [act]_t = (1 - K_2) * \exp(-K_3 * t) + K_2 \quad (18)$$

met:

$$K_3 > 0 \text{ en } 0 \leq K_2 < 1$$

Een bijzondere situatie ontstaat wanneer gedeactiveerde sites niet meer actief kunnen worden. Dan is $k_2 = K_2 = 0$ en vergelijking 18 luidt dan:

$$r \because \exp(-K_3 * t) \quad (19)$$

Een andere benaderingswijze voor de deactivering van TiO_2 is de aanname dat uit de fotokatalytische reactie intermediären en producten ontstaan die concurreren met de oorspronkelijke verontreiniging. De accumulatie van deze 'inhibiterende'

producten, $[I]$, is in principe evenredig met de hoeveelheid omgezette verontreiniging. Derhalve dient de reactiesnelheid over de tijd te worden geïntegreerd.

$$[I] = \sum_0^t (r \cdot \delta t) \quad (20)$$

$$r = f(I) = K_4 \cdot \frac{([I]_{\max} - [I])}{[I]_{\max}} \quad (21)$$

Bij substitutie van verg. 20 in 21 en integratie volgt weer een exponentiële relatie, analoog aan verg. 18.

4.11 Behandeling van twee verontreinigde stromen met heterogene fotokatalytische oxidatie

mei 1996

4.11.1 Introductie

Fotokatalytische oxidatie blijkt volgens de literatuur en dit IOP project een brede toepasbaarheid te hebben voor stromen die met organische stoffen zijn verontreinigd. Op verzoek van AKZO-Nobel is nagegaan in hoeverre twee waterstromen uit de praktijk met deze techniek kunnen worden behandeld.

4.11.2 Monsters en experimentele opzet

Monsters

De volgende monsters zijn onderzocht:

- Grondwater verontreinigd met dichloorethaan (EDC); de samenstelling van dit monster is vermeld in tabel b4.11.
- Afvalwater van een fabriek voor gewasbeschermingsmiddelen; vanwege de wisselende en deels onbekende samenstelling van deze stroom is gekozen voor spiking met 8 chlooraromaten en o-cresol op een niveau van ca. 10 mg/l.
- Een drietal modeloplossingen waarmee de invloed van zekere (hoofd)verontreinigingen op de conversie van een verontreiniging uit het water zoals bedoeld onder b. De samenstelling is gegeven in tabel b4.12.

Tabel b4.11 Samenstelling van twee praktijkmonsters.

	Grondwater		Gespiked CPC water	
Monstercode	P2507 B d.d. 12-10		C870 d.d. 19-10-95 (MCPP-campagne)	
Samenstelling (mg/l)	EDC	290	2,4-D	13.1
	Calcium	110	MCPA	11.9
	IJzer	13.5	2,4-DP	12.6
	Chloride	1300	MCPP	11.8
	CZV	190	o-cresol	21.0
	CZV na purgen	46	6-Cl-cresol	6.2
	N-kjehldahl	27	4-Cl-cresol	11.0
			2,4-DCP	12.0
			4,6-diCl-cresol	5.5
			*)	

*) Verder naar schatting ca. 500 mg/l melkzuur, 200 mg/l propionzuur, 500 mg/l 1-butanol, 35 g/l NaCl en ca. 3000 mg/l CZV; de pH is ongeveer 1.

Tabel b4.12 Samenstelling van drie modeloplossingen.

Oplossing	A	B	C
MCPP (mg/l)	106.0	107.8	106,8
Melkzuur (mg/l)		109	109
NaCl (g/l)			35

Experimenten

De toepasbaarheid van fotokatalytische oxidatie op de watermonsters is op laboratoriumschaal onderzocht in de lichtreactor van de TPD-TNO. Deze is omschreven in hoofdstuk 3.

Per monster zijn drie testbuizen met ca. 20 ml vloeistof gevuld; hieraan is per liter vloeistof ca. 500 mg titaandioxide toegevoegd (Degussa P25). Daarna is zuurstofgas boven de vloeistof gebracht, en zijn de testbuizen luchtdicht afgesloten.

Een buis is gedurende 1, 5 of 16 uur bestraald, waarna de testbuis uit de reactor is genomen en afgeschermd van licht. Het titaandioxide is niet afgefilterd.

Tevens zijn nulmonsters aangemaakt, dat wil zeggen monsters die de zelfde behandeling ondergaan, maar niet zijn aangestraald met UV-licht.

Analyses

De analyses zijn verzorgd door AKZO Nobel met behulp van gaschromatografie (ten behoeve van EDC-bepaling) en reversed phase HPLC (ten behoeve van de overige bepalingen). Het titaandioxide is voorafgaand afgescheiden via filtratie.

4.11.3 Resultaten en discussie

De gevonden meetwaarden zijn gepresenteerd in de tabellen b4.13 en b4.14.

Uit de meetwaarden blijkt het volgende:

- MCPP wordt snel afgebroken (monsters A, B, en C). Het feit dat in oplossing C en het gespikede monster veel chloride aanwezig is (ook bij lage pH) lijkt geen invloed te hebben. Melkzuur heeft eveneens geen merkbaar effect op de afbraaksnelheid van MCPP. Dit duidt op een hoge selectiviteit van FKO ten aanzien van MCPP.
- 4-Chloor-o-cresol en 2,4-dichloorfenol lijken tijdens de behandeling niet sterk af te nemen, maar juist iets toe te nemen of een maximum te doorlopen. Dit kan worden verklaard door het feit dat dit intermediaire producten zijn van de afbraak van MCPP/MCPA respectievelijk 2,4-D/2,4-DP. De relatief snelle afbraak van 6-chloor-o-cresol in oplossing A, B en C, dat niet of amper uit MCPP zal ontstaan, ondersteunt deze hypothese.
- o-Cresol lijkt in alle gevallen nauwelijks in concentratie te variëren en neemt soms licht toe. Ook deze stof dient als intermediair afbraakproduct te worden gezien die qua yield en reactiviteit voor dooroxidatie weinig verschilt van 4-chloor-o-cresol.

- Het EDC in het grondwatermonster wordt afgebroken, maar langzamer dan MCPP. De reactiesnelheid lijkt qua orde van grootte overeen te komen met die van 2,4-D en 2,4-DP.
- De concentraties van diverse stoffen op $t = 0$ zijn veel lager dan verwacht mag worden op basis van de gehalten uit tabel b4.11 en b4.12. Voor een beperkt deel kan dit worden verklaard door donkeradsorptie van de stoffen aan de katalysator. Voor het grootste deel moet de verklaring echter worden gezocht in de wijze waarop de monsters zijn opgeslagen tot analyse. Abusievelijk zijn hiervoor polyethylenen flesjes gebruikt die slecht voor een kwart gevuld waren. Hierdoor konden de stoffen tijdens de vrij langdurige opslag en handling van de monsters vervluchtigen en/of door het plastic worden opgenomen. De gevonden analysewaarden dienen derhalve slechts als **indicatief** te worden beschouwd. Omdat de handling en opslag voor alle monsters identiek was, hebben de waarden echter wel een relatieve betekenis. Melkzuur bleek helaas niet te analyseren als gevolg van interferentie met afbraakproducten.

De slechte afbraak van o-cresol is opmerkelijk, omdat de stof in zuivere oplossingen wel wordt afgebroken (cresol lijkt bovendien sterk op fenol). In de onderzochte cocktails van stoffen lijkt een (onbedoelde) selectiviteit in de fotokatalytische afbraak van stoffen te zijn opgetreden. Overigens kan niet worden uitgesloten dat een terugvormingsreactie optreedt (vergelijk: hydroquinon $\leftrightarrow$ benzoquinon bij de afbraak van 4-chloorfenol).

4.11.4 Evaluatie

De resultaten van de experimenten zijn gebruikt om de haalbaarheid van FKO voor de twee monsters **indicatief** te bepalen. Aangenomen is dat de behandeling gericht is op verwijdering van de 'doelverontreinigingen'. Overige verontreinigingen en afbraakproducten van de doelverontreiniging worden verondersteld te kunnen worden verwijderd in een nageschakelde techniek, bijvoorbeeld een aërobe biologische zuivering. Twee situaties worden nu onderscheiden:

- a. Verwijdering MCPP/MCPA $> 99\%$;
dit is bereikt na 1 uur bestraling onder laboratoriumcondities.
- b. Verwijdering van EDC $> 90\%$;
dit is bereikt na 10 uur bestraling onder laboratoriumcondities.

Tevens is aangenomen is dat de te verwijderen stoffen via een schijnbaar eerste orde reactie verdwijnen, hetgeen bij relatief lage concentraties van de te verwijderen stof een reële aanname is.

Hierdoor is het mogelijk om de kosten per m^3 afvalwater rechtstreeks te berekenen uit de verkregen laboratoriumresultaten.

Opmerking:

Bij vertaling van de resultaten naar waterstromen met aanzienlijk hogere beginconcentraties MCPP of EDC dient ermee rekening te worden gehouden dat de initiële reactiesnelheid door verschillende factoren tot een bepaald maximum gelimiteerd kan zijn, waardoor de behandelingsduur langer kan uitvallen dan volgens de uitgevoerde experimenten is bepaald.

Vertaling van de resultaten op laboratoriumschaal naar een behandeling op praktijkschaal kan als volgt plaatsvinden:

- Labopstelling: 35 W/m² lichtintensiteit (295-400 nm);
fotonenflux: ca. 1,05.10⁻⁴ Einstein/m².s
netto in buis: ca. 0,75.10⁻⁴ Einstein/m².s
aangestraald oppervlak: ca. 0,133 m² per l vloeistof
effectieve lichtinstraling: 10 mEinstein/s.m³ ofwel 36 Einstein/m³.uur
- Voldoende katalysator om al het ingestraalde licht te absorberen
- Geschatte, gemiddelde quantum yield QY_g:
bij C_{in} = 10 mg/l MCPP (MW = 214,5) QY_g = 1,29 10⁻³
bij C_{in} = 100 mg/l MCPP QY_g = 1,29 10⁻²
bij C_{in} = 10 mg/l EDC (MW = 99) QY_g = 2,6 10⁻⁴
- Benodigd netto lampvermogen: P_{netto} = I/(8,35 lambda), dus
P_{netto} = 10.10⁻³/8,35.360.10⁻⁹ = 3,0 kW/m³
- Bruto energieverbruik bij ε = 0,3: P_{tot} = 10 kW/m³
Voor MCPP is het totale energiegebruik: 10 kWh/m³
Voor EDC is het totale energiegebruik: 100 kWh/m³
- bij een energieprijz van f 0,12 per kWh bedragen de energiekosten globaal 30 tot 50 % van de totale kosten van het proces (excl. gebouw en inclusief onderhoud, rente en afschrijving apparatuur; annuïteit = 0.25); cf. TNO rapport [1]
- De kosten per m³ zijn aldus:
 - MCPP: totaal ca. f 3,50 per m³; energie ca. f 1,20 per m³
 - EDC: totaal ca. f 30,00 per m³; energie ca. f 12,00 per m³

Tabel b4.13 Resultaten van het experiment met EDC-gecontamineerd grondwater.

Component ¹	Concentraties (in mg/l na filtratie) na:			
	0 uur	1 uur	5 uur	16 uur
dichloorethaan (EDC)	11	10	6	< 1
o-cresol	0,3	0,4	0,4	0,3
2,4-D	-	0,2	-	-
2,4-DP	0,2	0,1	-	-

¹ - = beneden detectiegrens (0,1 mg/l)
andere stoffen, zoals vermeld in tabel b4.14, zijn niet aangetroffen

Tabel b4.14 Resultaten van de experimenten met afvalwater en de drie modeloplossingen (tabel b4.12).

Component ¹	Concentraties (in mg/l na filtratie) na verschillende behandelingstijden															
	gespiked afvalwater				modeloplossing A				modeloplossing B				modeloplossing C			
	0 h	1 h	5 h	16 h	0 h	1 h	5 h	16 h	0 h	1 h	5 h	16 h	0 h	1 h	5 h	16 h
MCPPP	9,3	-	-	-	82	0,2	-	-	91	-	-	-	92	0,2	-	-
MCPA	12	5,3	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-cresol	16	13	11	15	0,6	0,5	-	0,9	-	0,3	0,4	0,6	0,8	0,4	0,3	0,7
6-Cl-o-cresol	-	-	-	-	0,9	-	-	-	1,1	-	-	-	0,8	-	-	-
4-Cl-o-cresol	4,0	5,7	4,8	3,6	2,5	3,1	-	-	1,1	8,7	-	1,7	1,1	9,8	0,1	3,6
2,4-D	13	7,4	1,5	4,1	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-
2,4-diCl-fenol	2	2	1,5	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-DP	10	6,2	0,8	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,6-diCl-o-cresol	-	2,0	-	0,8	0,1	-	-	-	0,1	-	-	0,2	0,1	-	-	-

¹ - = niet aanwezig c.q. beneden detectiegrens (0,1 mg/l)

MCPA en 2,4-dichloorfenol vallen hier samen, bepaald als MCPA

De berekende quantum yields (QY) voor MCPPE zijn in absolute zin slechts zeer matig, maar kunnen vanwege de matrix (hoog gehalten melkzuur en NaCl) en de lage beginconcentratie MCPPE desondanks goed genoemd worden.

Uit eerder onderzoek bleek dat gegechloreerde alkanen langzamer door FKO worden afgebroken dan de meeste andere organische stoffen. Dit verklaart de relatief lage QY voor EDC (onder gelijke condities ca. 20 keer kleiner dan MCPPE). De behandeling van EDC-houdend grondwater met FKO lijkt derhalve economisch niet haalbaar.

Indien een lagere lichtintensiteit wordt gebruikt, kan een hogere quantum yield worden bereikt, maar zullen de investerings- en onderhoudskosten als gevolg van de grote verblijftijd hoger liggen, zodat hiermee netto geen voordeel wordt bereikt. Wel is een kostenvoordeel te bereiken wanneer de concentraties MCPPE hoger liggen en/of wanneer van daglicht in plaats van kunstlicht gebruikt kan worden gemaakt. Deze laatste optie lijkt alleen reëel voor grondwaterbehandeling. Een kostenevaluatie van deze opties is niet uitgevoerd.

De kosten voor FKO zijn hoger dan de huidige kosten voor de Fentonsbehandeling van het MCPPE/MCPA houdende afvalwater. De variable kosten voor de Fentonsbehandeling bedragen ca. f 1,60 per m³; de vaste lasten zijn vrij klein. Voor FKO moet rekening worden gehouden met ruwweg f 1,20 voor energiekosten en in totaal f 3,00 tot f 3,50 per m³.

FKO zal concurrerend met de Fentonsreactie kunnen zijn, indien de activiteit van de katalysator voor de MCPPE-omzetting met tenminste een factor 2 wordt verhoogd. Theoretisch is een dergelijke verhoging zeker mogelijk¹, maar de ontwikkeling van een dergelijke katalysator vereist doelgericht speurwerk.

Volledigheidshalve dient te worden opgemerkt dat voor een volledige dechlorering van het MCPPE-houdende afvalwater een hogere lichtdosis moet worden gehanteerd. In dat geval valt de vergelijking met FKO gunstiger uit voor de Fentonsreactie.

Referentie: Analyseresultaat nr 96.036 (AKZO-Nobel, Hengelo)

¹ Er zijn katalysatoren bekend met een QY van 0,05 of meer.