

**Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met
behulp van**

- waterstofperoxide en UV-straling,**
- titaandioxide, uv-straling en zuurstof,**
- ozon en UV-straling**

Intern rapport

Referentienummer 91-335
Dossiernummer 112322-16489
Datum september 1991
NP

Auteurs
J.W. Assink
J.M. Slaager

Trefwoorden

- chemische oxidatie
- ozon
- waterstofperoxide
- titaandioxide
- fenol
- pentachloorfenol
- UV-straling

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Inhoudsopgave

1	Inleiding	4
2	Het chemisch oxideren van fenol met waterstofperoxide en UV-straling	5
2.1	Inleiding	5
2.2	Werkwijze van experiment 910213: Fenol, H ₂ O ₂ en vier UV-lampen	5
2.2.1	Monsternamen 910213	5
2.2.2	Werkwijze van experiment 910214: Fenol, H ₂ O ₂ en één UV-lamp	6
2.2.3	Monsternamen 910214	6
2.2.4	Analysemethode	6
2.3	De resultaten en discussie	7
2.4	Conclusie experimenten 910213 en 910214	9
3	Het chemisch oxideren van pentachloorfenol met waterstof-peroxide en UV-straling	10
3.1	Inleiding	10
3.2.1	Werkwijze van experiment 910215: PCF, H ₂ O ₂ en vier UV-lampen	10
3.2.2	Monsternamen 910215	11
3.2.3	Werkwijze van experiment 910218: PCF, H ₂ O ₂ en één UV-lamp	11
3.2.4	Monsternamen 910218	11
3.2.5	Analysemethode	11
3.3	Resultaten en discussie	12
3.4	Conclusies experimenten 910215 en 910218	13
4	Het chemisch oxideren van fenol en pentachloorfenol met titaandioxide, zuurstof en UV-straling	14
4.1	Inleiding	14
4.2	Werkwijze van experiment 910221: Fenol, TiO ₂ en vier UV-lampen	14
4.2.1	Monsternamen	14
4.2.2	Werkwijze van experiment 910222: PCF, TiO ₂ en vier UV-lampen	15
4.3	Resultaten en discussie	15
4.4	Conclusies experimenten 910221 en 910222	17
5	Het chemisch oxideren van fenol en pentachloorfenol met ozon en UV-straling	18
5.1	Inleiding	18
5.2	Werkwijze van experiment 910313-100: Fenol, O ₃ en vier UV-lampen	18
5.2.1	Monsternamen	18
5.2.2	Werkwijze van experiment 910313-200: PCF, O ₃ en 4 UV-lampen	19
5.3	Resultaten en discussie	19
5.4	Conclusies experimenten 910313-100 en 910313-200	22

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– *waterstofperoxide en UV-straling,*
– *titaandioxide, uv-straling en zuurstof,*
– *ozon en UV-straling*

6	Evaluatie van de resultaten	24
6.1	De invloed van de UV-dosering op de oxidatie.....	24
6.2	Oxidatie met waterstofperoxide, titaandioxide of ozon.....	24
7	Vergelijking met literatuurgegevens	26
7.1	Chemische oxidatie van fenol met waterstofperoxide en UV-straling	26
7.2	Chemische oxidatie van fenol met titaandioxide, zuurstof en UV-straling	27
7.3	Chemische oxidatie van fenol met ozon en UV-straling.....	28
8	Referenties	29
9	Verantwoording	30

<i>Bijlage 1</i>	<i>Flowsheet opstelling chemische oxidatie</i>
<i>Bijlage 2</i>	<i>De samenstellingen van de oplossingen</i>
<i>Bijlage 3</i>	<i>Het verloop van de pH, temperatuur, UV-intensiteit en ozonconcentratie tijdens experimenten</i>

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– *waterstofperoxide en UV-straling,*
– *titaandioxide, uv-straling en zuurstof,*
– *ozon en UV-straling*

1 Inleiding

In een strategische discussie in TNA is geconcludeerd dat chemische oxidatie van microverontreinigingen in afvalwater een belangrijk aandachtspunt is. In 1990 is deswege besloten kennis en experimentele faciliteiten op te bouwen op het gebied van chemische oxidatie. Daartoe is in het kader van de basissubsidie in januari 1991 een semi-technische opstelling voor chemisch oxyderen van organische verbindingen in modelvloeistoffen of afvalwater gebouwd. Een beschrijving en een werkvoorschrift van de opstelling is reeds eerder beschikbaar gekomen. In bijlage 1 is een processchema van de opstelling afgebeeld.

Met de opstelling is een aantal experimenten uitgevoerd die tot doel hadden basiservaring op te doen met de techniek en de opstelling. De volgende experimenten zijn uitgevoerd:

- chemische oxidatie van fenol met waterstofperoxyde en UV-straling,
- chemische oxidatie van pentachloorfenol met waterstofperoxyde en UV-straling,
- chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met titaandioxide, zuurstof en UV-straling,
- chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met ozon en UV-straling.

In dit rapport zijn de resultaten van de experimenten beschreven.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

2 Het chemisch oxyderen van fenol met waterstofperoxyde en UV-straling

2.1 Inleiding

Het chemisch oxyderen van fenol is reeds op laboratoriumschaal onderzocht waarbij H_2O_2 als oxidator en Fe^{2+} als katalysator zijn gebruikt. Hieruit is gebleken dat fenol door $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ wordt geoxydeerd, maar dat de oxidatiesnelheid laag was.

Bij de hier beschreven experimenten (910213 en 910214) is fenol chemisch geoxydeerd door H_2O_2 en UV-straling. Het verschil tussen beide experimenten is dat experiment 910213 met een UV-intensiteit van $1.09 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ ¹⁾ UV-straling is uitgevoerd en experiment 910214 met een UV-intensiteit van $0.27 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ UV-straling.

2.2 Werkwijze van experiment 910213: Fenol, H_2O_2 en vier UV-lampen

De concentratieniveau's en condities voor dit experiment komen overeen met die bij de chemische oxidatie van fenol met H_2O_2 en Fe^{2+} gebruikt zijn (50 mg/l fenol en 150 mg/l H_2O_2). De pH is met H_2SO_4 op pH 3 gesteld. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2.

Het experiment is gestart door 19 liter demi-water, 1 liter H_2SO_4 -oplossing en 1 liter fenoloplossing door de opstelling te laten circuleren. Nadat een H_2O_2 -oplossing is toegevoegd, heeft de vloeistof 5 minuten gecirculeerd en zijn vervolgens de UV-lampen aangezet. Dit tijdstip wordt als t_0 aangehouden. Het pompdebiet is ingesteld ($0.414 \pm 0.004 \text{ m}^3/\text{uur}$).

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH en UV-transmissie. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven.

2.2.1 Monsternamen 910213

Voordat de UV-lampen worden aangezet is het eerste monster genomen. Dit monster is de referentiewaarde waarmee de overige monsters vergeleken zullen worden.

¹⁾ De UV-intensiteit is het UV-C-vermogen dat per liter vloeistof wordt ingestraald. Het energetische rendement van één UV-lamp (15 W) is ten aanzien van UV-C-straling is ca. 40%, zodat de UV-intensiteit ca. $0.27 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ per lamp is (22 liter vloeistof). De quantumstroom van een UV-lamp is afhankelijk van de golflengte en het effectief vermogen: $F_q = 8.33 P_{\text{eff}} [\text{W}] * 1 [\text{m}]$. Voor de gebruikte UV-C-lamp (254 nm) is de quantumstroom $5.77 * 10^{-7}$ Einsteins/s.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

De overige monsters zijn na 8, 19, 25, 35, 45, 55, 65, 95, 125, 155 en 185 minuten genomen. Alle monsters zijn met behulp van de kraan aan het monstervat genomen (kraan 7, bijlage 1). De procedure van monsternamen, zoals beschreven in het concept werkvoorschrift, is voor dit experiment gevolgd. Voor het verwijderen van het restant H_2O_2 is voor alle experimenten in de monsterflesjes vooraf NaHSO_3 gedoseerd (concentratie NaHSO_3 na monsternamen 2.0-2.5 g/liter).

2.2.2 Werkwijze van experiment 910214: Fenol, H_2O_2 en één UV-lamp

De concentratieniveaus en condities voor deze experimenten zijn dezelfde als ook gebruikt tijdens experiment 910213 (50 mg/l fenol en 150 mg/l H_2O_2). De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2. Ook het opstarten van de experimenten is gedaan zoals bij experiment 910213.

Tijdens experiment 910214 is maar één UV-lamp gebruikt, terwijl bij experiment 910213 vier UV-lampen zijn gebruikt, zodat vanuit deze experimenten de invloed van de UV-dosis kan worden bepaald.

Na het toevoegen van het H_2O_2 heeft de vloeistof 5 minuten gecirculeerd en is één UV-lamp aangezet. Dit tijdstip wordt als t_0 aangehouden.

Het pompdebiet is ingesteld ($0.427 \pm 0.005 \text{ m}^3/\text{uur}$).

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH en UV-transmissie. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven.

2.2.3 Monsternamen 910214

Nadat de vloeistof, na toevoeging van de H_2O_2 -oplossing, 5 minuten heeft gecirculeerd, is het eerste monster genomen. Dit monster is de referentiewaarde waarmee de overige monsters vergeleken zullen worden. De overige monsters zijn na 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 en 240 minuten genomen.

2.2.4 Analysemethode

De fenolanalyses zijn verricht volgens het NEN-voorschrift 6670 waarin staat een fotometrische bepaling van fenolconcentraties in waterige oplossingen staat beschreven. Deze analysemethode is ook voor de voorafgaande experimenten toegepast.

Om de oxidatie van fenol met H_2O_2 en UV-straling te kunnen beschrijven is het van belang de concentratieverloop van H_2O_2 tijdens de oxidatie te bepalen. De H_2O_2 -concentratie kan met behulp van een jodometrische methode worden bepaald.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

De methode is gebaseerd op een terugtitratie van jodide met thiosulfaat:



Voor dat het natriumjodide aan de oplossing wordt toegevoegd, is eerst NaHCO_3 toegevoegd om het opgeloste O_2 uit de oplossing te verwijderen, zodat het O_2 niet wordt meebepaald. Bovendien is de analyse uitgevoerd in een sterk alkalisch milieu ($\text{pH} > 12$). Als indicator voor de terugtitratie is thiodeen gebruikt. De kleuromslag is van geel naar kleurloos. Aangezien tijdens de oxidatie hydroquinone is gevormd heeft de oplossing een geelbruine kleur. Door de achtergrond kleur van de oplossing is het niet mogelijk geweest een duidelijk omslagpunt waar te nemen, zodat de analysemethode voor de vloeistof van deze experimenten niet geschikt was. Voor het bepalen van het concentratieverloop H_2O_2 wordt gezocht naar een andere analysemethode.

2.3 De resultaten en discussie

Door het aanstralen van de vloeistof met UV-straling wordt door de vloeistof warmte van de UV-lampen opgenomen, zodat de temperatuur van de vloeistof stijgt. Deze stijging is afhankelijk van het aantal lampen dat aangeschakeld is, want bij vier aangeschakelde UV-lampen stijgt in 3 uur de temperatuur van de vloeistof 4.7°C (begintemperatuur 17.1°C) en bij één aangeschakelde UV-lamp stijgt deze temperatuur in 3 uur 2.3°C (begintemperatuur 14.7°C). Opvallend is dat het aanschakelen van vier UV-lampen in plaats van één lamp de hoeveelheid opgenomen warmte niet heeft doen toenemen met een factor 4, maar met een factor 2.0. Doordat de UV-lampen uitwendig van de reaktorbuis zijn geplaatst, wordt blijkbaar de meeste warmte door de lucht in de reaktorkast afgevoerd.

Tijdens experiment 910213 is de pH niet veranderd ($\text{pH } 3.2$), maar tijdens experiment 910214 wordt een kleine stijging van $\text{pH } 3.2$ naar $\text{pH } 3.4$ waargenomen. De pH-meter heeft een meetnauwkeurigheid van ± 0.1 pH-eenheid.

De UV-intensiteit daalt bij vier aangeschakelde UV-lampen in 125 minuten van 32% naar 21%, maar daarna stijgt de UV-intensiteit in 140 minuten van 21% naar 39% waargenomen. De daling wordt veroorzaakt door een oxidatieproduct van fenol, hydroquinone.

Hydroquinone is een aromatische kleurstof, dat UV-straling beter adsorbeert dan fenol, zodat de UV-intensiteit afneemt. De UV-intensiteit blijft afnemen totdat waarschijnlijk het hydroquinone wordt geoxydeerd tot andere organische verbindingen die minder UV-straling adsorberen. De vorming en oxidatie van hydroquinone kan visueel worden waargenomen, want door hydroquinone verkleurt de vloeistof naar een lichte, geelbruine kleur en zodra deze kleur weer afneemt, stijgt de UV-intensiteit van de vloeistof.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

Bij één aangeschakelde lamp wordt hetzelfde verloop van de UV-intensiteit waargenomen, namelijk een daling van 26% naar 19%, maar daarna blijft de UV-intensiteit constant. Blijkbaar wordt het hydroquinone niet verder geoxydeerd. De oxidatiesnelheid van hydroquinone is bij één aangeschakelde lamp langzamer dan bij vier aangeschakelde lampen, doordat de UV-dosering dan lager is.

De analyseresultaten zijn in bijlage 4 (tabel 1a/b) verwerkt. In grafiek 1 (bijlage 5) is het concentratieverloop van fenol (procentuele waarde van beginconcentratie) uitgezet tegen de oxydatietijd.

Uit de resultaten blijkt dat het fenol met behulp van H_2O_2 en UV-straling chemisch wordt geoxydeerd en de concentratie praktisch tot nul kan worden teruggebracht. De tijd, waarin deze totale verwijdering kan plaatsvinden, kan door het veranderen van de condities worden gevarieerd. Uit de experimenten is gebleken dat de UV-dosering grote invloed heeft op de afbraaksnelheid. Uit de experimenten blijkt dat de concentratie fenol bij een UV-dosering van $1.09 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ binnen twee uur met 95 gewichtsprocent wordt vermindert, terwijl bij een UV-intensiteit van $0.27 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ de concentratie fenol met 68.9 gewichtsprocent wordt vermindert.

Vanuit het concentratieverloop in de tijd is de oxidatiesnelheid in de tijd berekend. De berekende oxidatiesnelheden zijn in tabel 4 (bijlage 4) verwerkt.

De oxidatiesnelheid is mede afhankelijk van de UV-intensiteit, concentratie fenol en concentratie H_2O_2 . Bij een constante UV-intensiteit daalt de oxidatiesnelheid van fenol ten gevolge van een daling van de concentratie fenol door oxidatie en bovendien ten gevolge van een daling van de concentratie H_2O_2 . Door concurrerende oxidatiereacties tussen de oxidatieproducten en fenol zal H_2O_2 worden aangewend voor meerdere oxidatiereacties, zodat bij het stijgen van de concentratie oxidatieproducten de oxidatiesnelheid van fenol afneemt. Dit blijkt ook uit de asymptotische afname van de concentratie fenol.

De oxidatiesnelheid is de eerste 10 minuten bij een UV-intensiteit van $1.09 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ een factor 3-4 sneller dan bij een UV-intensiteit van $0.27 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$. Hieruit blijkt dat de oxidatiesnelheid de eerste 10 minuten vrijwel alleen bepaald is door de UV-intensiteit. De oxidatiesnelheid van fenol wordt dan nog niet beïnvloed door een afname van de fenolconcentratie dan wel door concurrerende oxidatiereacties. Na 10 minuten wordt de oxidatiesnelheid van fenol blijkbaar voornamelijk beïnvloed door de afname van de concentratie fenol en de concurrerende reacties, want ondanks het feit dat de UV-intensiteit tussen beide experimenten een factor 4 verschilt is er nagenoeg geen verschil in oxidatiesnelheid waarneembaar.

Voor het *volledig* oxyderen van fenol tot CO_2 en H_2O wordt theoretisch 5.06 g H_2O_2 per g fenol verbruikt. De concentratie H_2O_2 in de vloeistof is te laag om volledige oxidatie te bereiken, want per g fenol is slechts 3.48 g H_2O_2 beschikbaar. Voor de oxidatie van fenol naar bijv. hydroquinone ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) of cathecol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) is slechts 0.36 respectievelijk 0.72 g H_2O_2 per g fenol voor nodig. De concentratie H_2O_2 is dus toereikend geweest voor het, niet volledig, oxyderen van fenol.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

2.4 Conclusie experimenten 910213 en 910214

De begincondities voor het chemisch oxyderen van fenol met H_2O_2 zijn gelijk geweest, namelijk de pH 3.2, de temperatuur 15-17 °C. De gemeten UV-transmissies verschilden tussen de experimenten, maar dat is veroorzaakt door het feit dat 2 UV-intensiteiten zijn gebruikt.

Door de UV-intensiteit te verhogen wordt fenol sneller geoxydeerd. Bovendien is de oxidatiesnelheid dermate hoger dat de invloed van de oxidatieprodukten pas later merkbaar wordt. De invloed van de oxidatieprodukten is voor een UV-intensiteit van 1.09 $\text{W}_{\text{eff}}/\text{l}$ pas merkbaar nadat reeds 32 gewichtsprocent fenol is geoxydeerd, terwijl voor een UV-intensiteit van 0.27 $\text{W}_{\text{eff}}/\text{l}$ de invloed van de oxidatieprodukten reeds merkbaar was nadat 19 gewichtsprocent was geoxydeerd.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

3 Het chemisch oxyderen van pentachloorfenol met waterstof-peroxide en UV-straling

3.1 Inleiding

Het chemisch oxyderen van pentachloorfenol (=PCF) is reeds op laboratoriumschaal onderzocht waarbij H_2O_2 als oxidator en Fe^{2+} als katalysator zijn gebruikt. Hieruit is gebleken dat fenol door $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ wordt geoxydeerd, maar dat de oxidatiesnelheid laag was.

Bij de hier beschreven experimenten (910215 en 910218) is pentachloorfenol chemisch geoxideerd door H_2O_2 en UV-straling. Het verschil tussen beide experimenten is dat experiment 910213 met UV-intensiteit van $1.09 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$ is uitgevoerd en experiment 910214 met UV-intensiteit van $0.27 \text{ W}_{\text{eff}}/\text{l}$.

3.2.1 Werkwijze van experiment 910215 : PCF, H_2O_2 en vier UV-lampen

De concentratieniveau's en condities voor deze experimenten komen overeen met die voor de chemische oxidatie van PCF met H_2O_2 en Fe^{2+} zijn gebruikt (15 mg/l PCF en 150 mg/l H_2O_2).

Het PCF is volgens de volgende methode opgelost in water: verpulverde PCF-kristallen zijn in 100 ml demi-water gebracht waaraan 0.81 g NaOH is toegevoegd. Vervolgens is deze oplossing 30 minuten geroerd, zodat geen restant verpulverd PCF zichtbaar in de oplossing achterbleef. Vervolgens is de oplossing aangevuld tot 1000 ml. Doordat PCF in een sterk alkalisch milieu is opgelost, moet aan de modelvloeistof meer H_2SO_4 worden toegevoegd om pH 3.0 te verkrijgen. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2.

Het experiment is gestart door 19 liter demi-water, 1 liter H_2SO_4 -oplossing en 1 liter fenoloplossing door de opstelling te laten circuleren. Nadat een H_2O_2 -oplossing is toegevoegd, heeft de vloeistof 5 minuten gecirculeerd en zijn vervolgens de UV-lampen aangezet.

Nadat de kolom is gevuld en het pompdebiet ingesteld ($0.42 \text{ m}^3/\text{uur}$) is de H_2O_2 -oplossing in 2 minuten toegevoegd. Vervolgens heeft de vloeistof 5 minuten gecirculeerd en zijn vier UV-lampen aangezet. Dit tijdstip wordt als t_0 aangehouden.

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH en UV-transmissie. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

3.2.2 Monsternamen 910213

Voordat de UV-lampen worden aangezet is het eerste monster genomen. Dit monster is de referentiewaarde waarmee de overige monsters vergeleken zullen worden. De overige monsters zijn na 10, 20, 30, 40, 50, 80, 110, 140, 170, 230 en 290 minuten genomen.

De monsters zijn volgens de reeds beschreven methode genomen. Voor het verwijderen van het restant H_2O_2 is voor alle experimenten in de monsterflesjes vooraf NaHSO_3 gedoseerd (concentratie NaHSO_3 na monstername 2.0-2.5 g/liter).

3.2.3 Werkwijze van experiment 910218 : PCF, H_2O_2 en één UV-lamp

De concentratieniveaus en condities voor deze experimenten zijn dezelfde als ook gebruikt bij experiment 910215 (15 mg/l PCF en 150 mg/l H_2O_2). Het PCF is volgens de reeds beschreven methode opgelost in demi-water. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2.

Het opstarten van het experiment is zoals beschreven in § 3.2.1, echter is tijdens dit experiment maar één UV-lamp aangezet.

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH en UV-transmissie. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven.

3.2.4 Monsternamen 910213

Voordat de UV-lamp is aangezet is het eerste monster genomen. Dit monster is de referentiewaarde waarmee de overige monsters vergeleken zullen worden. De overige monsters zijn na 10, 20, 30, 40, 50, 80, 110, 140, 170, 230, en 290 minuten genomen.

De monsters zijn volgens de reeds beschreven methode genomen. Voor het verwijderen van het restant H_2O_2 is voor alle experimenten in de monsterflesjes vooraf NaHSO_3 gedoseerd (concentratie NaHSO_3 na monstername 2.0-2.5 g/liter).

3.2.5 Analyse methode

De PCF-analyses zijn verricht met behulp van een gaschromatograaf verricht. De gaschromatografische techniek, die voor het analyseren van PCF is toegepast, is een purging trap met elektron capture detector geweest.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

Met behulp van deze techniek kan behalve het concentratieverloop PCF ook direct het concentratieverloop tetrachloorfenol en trichloorfenol uit de chromatogram worden afgelezen. De bepaling van tetra- en trichloorfenol zijn echter in een later stadium pas uitgevoerd.

3.3 Resultaten en discussie

Door het aanstralen van de vloeistof met UV-straling wordt door de vloeistof warmte van de UV-lampen opgenomen, zodat de temperatuur van de vloeistof stijgt. Deze stijging is afhankelijk van het aantal lampen dat aangeschakeld is, want bij vier aangeschakelde UV-lampen stijgt in 5 uur de temperatuur van de vloeistof 6.6 °C (begintemperatuur 16.7 °C) en bij één aangeschakelde UV-lamp stijgt in 3 uur de temperatuur 3.5 °C (begintemperatuur 16.7 °C).

Opvallend is dat het aanschakelen van vier UV-lampen in plaats van één lamp de hoeveelheid opgenomen warmte niet heeft doen toenemen met een factor 4, maar met een factor 1.9. Doordat de UV-lampen uitwendig van de reaktorbuis zijn geplaatst, wordt blijkbaar de meeste warmte door de lucht naar de reaktorkast afgevoerd.

Tijdens de experimenten 910214 en 910215 is de pH constant gebleven (pH 3.1 respectievelijk pH 3.4-3.5).

De UV-transmissie daalt bij vier aangeschakelde UV-lampen in 20 minuten van 51% naar 47%, maar daarna stijgt de UV-transmissie in 270 minuten van 47% naar 83% waargenomen. De tijd waarin de UV-transmissie daalt komt overeen met de tijd waarin de emulsie, veroorzaakt door PCF, visueel niet meer waarneembaar is. Daarna stijgt de UV-transmissie direct. De afname van de UV-transmissie wordt veroorzaakt door de oxidatie van PCF. De tussen- en eindproducten van de oxidatie van PCF absorberen blijkbaar minder UV-straling, zodat de UV-transmissie stijgt.

Bij één aangeschakelde lamp wordt hetzelfde verloop van de UV-intensiteit waargenomen, namelijk binnen 40 minuten een daling van 28%) naar 25% en vervolgens in 250 minuten een stijging van 25% naar 31%. Blijkbaar is het oxidatiemechanisme hier gelijk, doch door lagere UV-dosering minder snel dan bij vier UV-lampen.

De analyseresultaten zijn in bijlage 4 (tabel 1a/b) verwerkt. In grafiek 1 (bijlage 5) is het concentratieverloop van PCF (procentuele waarde van beginconcentratie) uitgezet tegen de oxidatietijd.

De beginconcentratie PCF is veel lager dan vanuit de hoeveelheid afgewogen PCF kan worden verwacht (3 mg/l in plaats van 15 mg/l). De oorzaak hiervan is uitvoerig in § 5.3 beschreven.

Uit de resultaten blijkt dat het PCF met behulp van H₂O₂ en UV-straling chemisch wordt geoxydeerd. Bij deze condities blijkt dat de PCF-concentratie bij 1.09 W_{eff}/l UV-dosering binnen 50 minuten 99.0 gewichtsprocent wordt gereduceerd, terwijl bij een UV-dosering van 0.27 W_{eff}/l de PCF-concentratie 65.4 gewichtsprocent wordt gereduceerd. Na 290 minuten is de reductie van de PCF-concentratie voor beide UV-doseringen vrijwel gelijk (99.7% respectievelijk 99.5%).

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

Voor het volledig oxyderen van PCF naar CO_2 , H_2O en HCl wordt theoretisch 1.40 g H_2O_2 per g PCF verbruikt. De concentratie H_2O_2 in de vloeistof is voldoende om volledige oxidatie te bereiken, want per g PCF is 12.8 g H_2O_2 beschikbaar. De concentratie H_2O_2 ten opzichte van de concentratie PCF is veel groter dan verwacht, doordat de concentratie PCF in de vloeistof lager is dan vanuit de afgewogen hoeveelheid PCF kan worden verwacht. Vermoedelijk is een deel van het PCF aan de wanden, e.d. geadsorbeerd. Het PCF zal vermoedelijk niet geheel geoxydeerd worden, zodat de verhouding tussen H_2O_2 en PCF nog gunstiger is.

Vanuit het concentratieverloop in de tijd is de oxidatiesnelheid in de tijd berekend. De berekende oxidatiesnelheden zijn in tabel 5 (bijlage 4) verwerkt. Direct na het start is bij een UV-dosering van 1.09 $\text{W}_{\text{eff}}/\text{l}$ de oxidatiesnelheid een factor 9-10 sneller dan bij een UV-dosering van 1.09 $\text{W}_{\text{eff}}/\text{l}$. De oxidatiesnelheid neemt vervolgens af naar mate de concentratie PCF in de vloeistof afneemt, doordat dan een concurrentie ontstaat tussen PCF en de oxidatieproducten van PCF. Naar mate de concentratie oxidatieproducten toeneemt zal de oxidatiesnelheid van PCF afnemen. Door de hogere UV-intensiteit is de oxidatiesnelheid dermate hoog dat de afname van PCF in de vloeistof sneller plaatsvindt dan bij lagere UV-intensiteit, ondanks het feit dat de concurrentie tussen de oxidatieproducten en PCF eerder zal plaatsvinden.

3.4 Conclusies experimenten 910215 en 910218

Ten eerste is gebleken dat de concentratie PCF uit de beide blanco monsters aanmerkelijk lager is dan verwacht kan worden uit de hoeveelheid afgewogen PCF (3.5 en 2.8 mg/l ten opzichte van 15.0 mg/l). Het afgewogen PCF is dus niet volledig opgelost in de modelvloeistof. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door het aanzuren van de modelvloeistof waardoor een deel van het reeds opgelost PCF in emulsie gaat. Een deel van het geëmulgeerde PCF kan dan vervolgens aan de wand, e.d. adsorberen.

Het PCF, ook in geëmulgeerde vorm, kan door H_2O_2 en UV-straling snel worden geoxydeerd. De snelheid van de oxidatie is afhankelijk van de UV-dosering en van de concentratie PCF in de vloeistof. Het verhogen van de UV-dosering versnelt de oxidatie. De oxidatiesnelheid van PCF daalt tijdens de reactie door concurrentie tussen de oxidatie van PCF en de oxidatieproducten van PCF.

Uit de analyseresultaten blijkt dat het oxyderen van PCF sneller verloopt dan het oxyderen van fenol. Dit wordt ten eerste veroorzaakt doordat voor de oxidatie van PCF relatief meer H_2O_2 beschikbaar is geweest (PCF: 71 mol H_2O_2 /mol PCF; Fenol: 6.8 mol H_2O_2 /mol fenol). Bovendien is dechlorering van de aromatische ring zoals bij PCF is preferent ten opzichte van substitutie van een zuurstofmolecuul aan de aromatische ring zoals bij fenol.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

4 Het chemisch oxyderen van fenol en pentachloorfenol met titaandioxide, zuurstof en UV-straling

4.1 Inleiding

Het chemisch oxideren van organische verbindingen met TiO_2 is gebaseerd op heterogene fotokatalytische principe waarbij TiO_2 als heterogene katalysator, O_2 als oxidator en ultraviolette straling als energiebron fungeert. Voor een optimale heterogene fotokatalytische oxidatie moet o.a. de vloeistof met O_2 belucht worden (constante, hoge O_2 -concentratie) moet de vloeistof goed doorlaatbaar zijn voor ultraviolette straling.

Inmiddels zijn een tweetal experimenten verricht met het chemisch oxideren van fenol en PCF met behulp van TiO_2 , O_2 en ultraviolette straling).

4.2 Werkwijze van experiment 910221 : Fenol, TiO_2 en vier UV-lampen

De concentratieniveau's en condities fenol zijn komen overeen met de overige beschreven experimenten waarbij fenol chemisch is geoxydeerd (50 mg/l fenol). De concentratie TiO_2 is op 0.1 g per liter gesteld. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2.

De vloeistof is tijdens het experiment niet belucht, maar door het circuleren van de vloeistof en bovenal het in de kolom inbrengen van de vloeistof vindt toch massa-overdracht van zuurstof uit de gasfase naar de vloeistoffase plaats. Inmiddels hebben experimenten echter aangetoond dat een dergelijke O_2 -inbreng veel minder snel verloopt dan beluchting ($0.19 \text{ mg/minuut} \cdot \text{l}$) respectievelijk $5.7 \text{ mg}(\text{minuut} \cdot \text{l})$) en bovendien ligt de maximale O_2 -concentratie in de vloeistof dan veel lager dan bij beluchting ($\approx 9 \text{ mg/l}$ respectievelijk $\approx 50 \text{ mg/l}$). Door deze vorm van beluchting tijdens het experiment kan de O_2 -concentratie een limiterende factor voor snellere oxidatie zijn geweest.

Het experiment is gestart door 12 liter demi-water, 2 liter TiO_2 -oplossing en 1 liter fenol door de kolom te circuleren. Na 8 minuten zijn vier UV-lampen aangezet. Dit tijdstip wordt als t_0 aangehouden. De vloeistof had door het toegevoegd van de TiO_2 -suspensie een witte, melkachtige kleur.

Het pompdebiet is tijdens de experimenten $0.35 \text{ m}^3/\text{uur}$.

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH, UV-transmissie. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven.

4.2.1 Monstername

Nadat de vloeistof, na toevoeging van de oplossingen, 5 minuten heeft gecirculeerd, is het eerste monster genomen. Dit monster is de referentiewaarde waarmee de overige monsters vergeleken zullen worden. De overige monsters zijn na 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 en 240 minuten genomen.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

Het TiO_2 moest uit de monsters worden verwijderd, omdat het de fotometrische bepaling van fenol stoort. Bovendien kan het fenol zelfs onder invloed van zichtbaar licht bij de aanwezigheid van TiO_2 chemisch worden geoxideerd. Door het monster 5 minuten bij 3000 rpm te centrifugeren werd meer dan 99.9 gew% van het TiO_2 afgescheiden (witte, melkachtig gekleurde monster werd na centrifugeren kleurloos). De gecentrifugeerde monsters werden in aluminiumfolie verpakt, zodat het daglicht niet de chemische oxidatie van het fenol door het restant TiO_2 mogelijk zou kunnen maken. Aan deze monsters is geen NaHSO_3 toegevoegd.

4.2.2 Werkwijze van experiment 910222 : PCF, TiO_2 en vier UV-lampen

De concentratieniveau's en condities komen overeen met de reeds beschreven experimenten waarbij PCF chemisch is geoxydeerd (15 mg/l PCF en 0.1 mg/l TiO_2). Het PCF is volgens de reeds beschreven methode opgelost in demiwater. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2.

Het experiment is uitgevoerd zoals in § 4.2 staat beschreven.

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH, UV-transmissie. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven.

De monsternamen en monstervoorbereiding is volgens dezelfde methode gedaan als in § 4.2.2 is beschreven.

4.3 Resultaten en discussie

De UV-lampen zetten circa 40% van het toegevoerde energie om in UV-straling en een deel van de overige 60% wordt omgezet in warmte. Deze warmte wordt voor een deel door de vloeistof opgenomen, zodat de temperatuur hiervan stijgt. De temperatuur van de vloeistof is voor zowel de chemische oxidatie van fenol met TiO_2 als die van PCF met TiO_2 4-5 °C gestegen.

De pH blijft tijdens de experimenten constant. Tijdens het chemisch oxyderen van fenol met TiO_2 is de pH 3.42 ± 0.05 en tijdens het chemisch oxyderen van PCF met TiO_2 is de pH 3.11 ± 0.02 . Blijkbaar heeft de vorming van oxidatieproducten geen invloed op de pH.

De vloeistof heeft door de zeer fijne TiO_2 -emulsie een lage doorlaatbaarheid van UV-straling, zodat de UV-transmissie laag is. Bij voorafgaande experimenten is gebleken dat ook de opgeloste verbindingen de UV-doorlaatbaarheid beïnvloeden, maar in geval van TiO_2 is die invloed te verwaarlozen. Tijdens het oxyderen van fenol neemt de UV-transmissie in 240 minuten af van 19% naar 16%. Deze daling wordt veroorzaakt door oxidatieproducten van fenol. Een mogelijk oxidatieproduct is hydroquinone, hetgeen UV-straling sterk absorbeert. In de tijd waarin de UV-transmissie daalt de concentratie fenol 77.5 gewichtsprocent.

Tijdens het oxyderen van PCF daalt de UV-transmissie in 40 minuten van 18% naar 17% en stijgt dan in 200 minuten van 17% naar 19.5%. De PCF-concentratie in dat tijdstip daalt in de eerste 60 minuten 96 gewichtsprocent in de volgende 180 minuten nog slechts 4%.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van

- waterstofperoxide en UV-straling,
- titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
- ozon en UV-straling

Zodra de concentratie PCF sterk daalt, neemt de intensiteit af, hetgeen dus wordt veroorzaakt door de oxidatieproducten van PCF. De oxidatieproducten van PCF absorberen dus meer UV-straling dan PCF zelf. Zodra de concentratie PCF aanzienlijk minder sterk daalt, wordt een stijging van de UV-intensiteit waargenomen. Blijkbaar worden de oxidatieproducten van PCF geoxydeerd tot producten die minder UV-straling absorberen.

De analyseresultaten zijn in bijlage 4 (tabel 1) verwerkt. In grafiek 2 (bijlage 5) is het concentratieverloop van fenol of PCF (procentuele waarde van beginconcentratie) uitgezet tegen de oxidatietijd. Uit de resultaten blijkt dat het fenol en het PCF chemisch zijn geoxydeerd. De concentratie fenol daalt in vier uur 77.5 gewichtsprocent, terwijl de concentratie PCF in vier uur met 99.9 gewichtsprocent daalt. De absolute oxidatiesnelheid van fenol is echter tijdens de oxidatie een factor 8-20 hoger dan die PCF. Door de lage beginconcentratie PCF (2.5 mg/l) daalt de relatieve concentratie sneller dan die bij fenol ($C_0 = 44.4$ mg/l).

Vanuit het concentratieverloop in de tijd is de oxidatiesnelheid in de tijd berekend. De berekende oxidatiesnelheden zijn in tabel 5 (bijlage 4) verwerkt. Voor zowel fenol als PCF daalt de oxidatiesnelheid in de loop van de tijd als gevolg van het dalen van de concentratie in de vloeistof. Voor fenol is de oxidatiesnelheid bij nog relatieve hoge concentraties (10.0 mg/l) al zo laag dat het verwijderen van deze hoeveelheid veel langer zal duren dan het oxyderen van 44.4 mg/l fenol naar 10.0 mg/l. De afname van de oxidatiesnelheid lijkt dan niet alleen te worden veroorzaakt door de afname van de concentratie fenol in de vloeistof.

Voor PCF is de oxidatie tijdens het experiment zodanig geweest dat de totale hoeveelheid PCF is geoxydeerd ($[PCF] = 0$). De afname van de oxidatiesnelheid lijkt dan hier alleen te worden veroorzaakt door de sterke afname van de concentratie PCF in de vloeistof.

De hoeveelheid opgelost zuurstof in de vloeistof is voor fenol een limiterende factor geweest om een snellere oxidatie te verkrijgen. De volledige oxidatie van fenol en PCF wordt door de onderstaande reactievergelijkingen beschreven:



Voor het volledig oxyderen van fenol is 2.89 gram O_2 per gram fenol nodig, terwijl voor het volledig oxyderen van PCF 0.54 gram O_2 per gram PCF nodig is. De concentratie fenol in de vloeistof is op t_0 44.4 mg/l, zodat voor volledig oxyderen van fenol 136 mg/l O_2 noodzakelijk is. De concentratie PCF is op t_0 2.5 mg/l, zodat voor volledige oxidatie van PCF 5.1 mg/l O_2 noodzakelijk is.

In rapport 006 (hoofdstuk 4) is het zuurstoftoevoervermogen berekend als de vloeistof niet wordt belucht, maar alleen wordt gecirculeerd. Het zuurstoftoevoervermogen is dan berekend voor demi-water en blijkt 39 mg O_2 per liter per uur te zijn. Het zuurstoftoevoervermogen zal tijdens de oxidatie met TiO_2 lager zijn geweest, omdat door de hoge concentratie TiO_2 en andere condities minder zuurstof in de vloeistof oplost. Vanuit de concentratieverloop van fenol en PCF kan worden afgeleid hoeveel zuurstof is verbruikt. Voor deze berekening gaan we uit van volledige oxidatie, zoals weergegeven in de bovenstaande reactiemechanismen. De concentratie fenol en PCF dalen in het begin vrijwel lineair. Vanuit deze lineaire daling kan met behulp van lineaire regressie de concentratiedaling per minuut worden berekend.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

Met behulp van lineaire regressie is berekend dat de concentratie fenol de eerste 60 minuten met 15.0 mg/(l*uur) daalt. Voor de volledige oxidatie van fenol is dan maximaal 45.8 mg/(l*uur) zuurstof noodzakelijk. Het zuurstoftoevoervermogen is slechts 39 mg/(l*uur). Het fenol zal niet direkt volledig worden geoxydeerd, zodat het zuurstofverbruik lager zal zijn, maar een zekere mate van limitering van de oxidatiesnelheid door de zuurstofoverdracht zal plaatsvinden.

Met behulp van lineaire regressie is berekend dat de concentratie PCF de eerste 30 minuten met 3.78 mg/(l*uur). Voor de volledige oxidatie van PCF is dan 7.8 mg/l zuurstof nodig. Voor de (volledige) oxidatie van PCF is het zuurstoftoevoervermogen toereikend. De oxidatiesnelheid is dermate hoog dat het PCF binnen één uur geoxydeerd zou kunnen zijn. Echter door concurrentie voor oxidatie tussen PCF en de oxidatieproducten van PCF daalt de oxidatiesnelheid, zodat het PCF op een later tijdstip praktisch tot nul is geoxydeerd.

4.4 Conclusies experimenten 910221 en 910222

Met behulp van TiO_2 en O_2 kan fenol en PCF worden geoxydeerd. De oxidatie van PCF verloopt sneller dan die van fenol. Voor de oxidatie van PCF is de zuurstoftoevoer toereikend geweest, maar voor de oxidatie van fenol is de zuurstoftoevoer ontoereikend geweest. De (beperkte) limitering van zuurstoftoevoer voor de oxidatie van fenol kan worden voorkomen door de vloeistof te beluchten. Ook de reaktiesnelheid van PCF zal sterk toenemen als de vloeistof wordt belucht.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

5 Het chemisch oxyderen van fenol en pentachloorfenol met ozon en UV-straling

5.1 Inleiding

Het chemisch oxyderen van organische verbindingen met O_3 is gebaseerd op hetzelfde principe als de chemische oxidatie met H_2O_2 . Het O_3 is een sterke oxidator die volgens twee reaktiemechanismen met organische verbindingen kan reageren, namelijk via rechtstreekse oxidatie (redox-reactie) waarbij O_3 sterke elektrofiële eigenschappen vertoont of via radicalen. De afbraak via radicalen kan sterk worden bevorderd door bijvoorbeeld het bestralen van het opgeloste O_3 met ultraviolette straling. Het 'redoxmechanisme' wordt echter niet geheel uitgesloten, want zolang het opgeloste O_3 niet wordt aangestraald vindt bij $pH \leq 3$ oxidatie via dat mechanisme plaats.

De oxidatie via radicalen is selectief, zodat ieder (an)organische verbinding in de vloeistof kan worden geoxydeerd. Voor de oxidatie via de redox-reactie geldt dat voornamelijk onverzadigde verbindingen en anorganische stoffen worden geoxydeerd.

5.2 Werkwijze van experiment 910313-100: Fenol, O_3 en vier UV-lampen

Voor dit experiment is een concentratie van 50 mg/l fenol en een aanstraling door vier UV-lampen gekozen. Door de vloeistof wordt 200 liter/uur O_2/O_3 -gas geleid dat ca. 22 mg O_3 per liter bevat. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2. Het experiment is gestart door 2 liter fenoloplossing met demi-water tot 22 liter vloeistof te verdunnen. De vloeistof is voor een goede menging 5 minuten door de opstelling gecirculeerd en belucht met O_2 -gas. Na het beëindigen van de O_2 -toevoer door de kolom, is het O_2 -gas door de ozonmonitor geleid en vervolgens is de ozongenerator aangezet. Na 5-10 minuten was de concentratie O_3 in de gasstroom vrijwel constant, zodat het experiment dan gestart is door middel van het omschakelen van de gasstroom naar de kolom en het aanschakelen van vier UV-lampen.

Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH, UV-transmissie en ozonconcentratie in het voedings- en afgas. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven. Het verloop van de concentratie O_3 in het voedings- en afgas wordt in § 5.3 besproken.

5.2.1 Monstername

Het referentiemonster is na doorleiden van O_2 -gas genomen. Na het nemen van dit monster is gestart met doorleiden van O_3 -gas door de vloeistof. Na 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 en 70 minuten is een monster genomen.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

5.2.2 Werkwijze van experiment 910313-200: PCF, O₃ en 4 UV-lampen

Voor dit experiment is een concentratie van ca. 15 mg/l PCF en een aanstraling door 4 UV lampen gekozen. De condities zijn gekozen zoals beschreven in § 5.2.1. De samenstelling van de vloeistof op basis van afgewogen hoeveelheden is beschreven in bijlage 2. Het experiment is gestart door 1 liter PCF-oplossing met 17 liter demi-water te verdunnen en vervolgens is met 2 liter H₂SO₄-oplossing en demi-water de hoeveelheid vloeistof tot 22 liter aangevuld. De vloeistof is voor een goede menging 5 minuten door de opstelling gecirculeerd en belucht met O₂-gas. Na het beëindigen van de O₂-toevoer door de kolom, is het O₂-gas door de ozonmonitor geleid en vervolgens is de ozongenerator aangezet. Na 5-10 minuten was de concentratie O₃ in de gasstroom vrijwel constant, zodat het experiment dan gestart is door middel van het omschakelen van de gasstroom naar de kolom en het aanschakelen van vier UV-lampen. Tijdens het experiment zijn enkele procesparameters gevolgd: temperatuur, pH, UV-transmissie en ozonconcentratie in het voedings- en afgas. Deze parameters zijn in bijlage 3 weergegeven. Het verloop van de concentratie O₃ in het voedings- en afgas wordt in § 5.3 besproken.

5.3 Resultaten en discussie

Tijdens beide experimenten verkleurde de vloeistof tijdens het beluchten met O₂-gas van kleurloos naar een witte, emulsie-achtige kleur, zodra het O₂-gas door de kolom werd geleid. De vloeistof werd echter na het beëindigen van het gastoevoer weer kleurloos.

Het pompdebiet is tijdens de experimenten 0.40 m³/uur geweest.

Door het aanstralen van de vloeistof met UV-straling wordt door de vloeistof warmte van de UV-lampen opgenomen, zodat de temperatuur van de vloeistof stijgt. Tijdens de experimenten is de temperatuur ten gevolge van de uitgestraalde warmte 2 °C gestegen.

Het verloop van de pH tijdens de experimenten is niet te verklaren. Door fenol te oxideren kunnen zure oxidatieproducten, zoals carbonzuur, ontstaan, zodat de pH door de oxidatie daalt. Door PCF te oxideren wordt bovendien HCl (maximaal 0.28 mmol) gevormd, zodat de pH door de oxidatie zal dalen. De pH daalt in de eerste instantie bij beide experimenten, maar na enige tijd stijgt de pH. Deze stijging is vanuit de literatuur en theorie niet te verklaren.

Het verloop van de UV-intensiteit wordt eveneens bepaald door de oxidatie van fenol en PCF. Door de oxidatie van fenol daalt de UV-transmissie tot 'volledige' oxidatie is bereikt (47% naar 24%). Deze daling wordt veroorzaakt door de oxidatieproducten van fenol. Onduidelijk is welke oxidatieproducten hiervoor verantwoordelijk zijn. Na volledige oxidatie stijgt de UV-transmissie tot vrijwel een constant niveau van 68%. Door verder oxideren van de oxidatieproducten stijgt de UV-transmissie sterk. Als het fenol volledig is geoxideerd zal CO₂ zijn ontstaan. Het CO₂ zal met behulp van het zuurstofgas worden gestript, zodat minder stoffen in de vloeistof achterblijven die UV-straling adsorberen.

Door de oxidatie van PCF stijgt de UV-transmissie van 29% naar 77%. Deze stijging wordt veroorzaakt door de oxidatieproducten. De oxidatieproducten van PCF blijken minder UV-straling te absorberen dan PCF. Als het PCF volledig is geoxideerd kan eveneens CO₂ zijn ontstaan.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Een dergelijke stijging van de UV-transmissie is ook bij de oxidatie van PCF met H_2O_2 en vier UV-lampen waargenomen. Bij dit experiment was echter de beginconcentratie PCF veel lager, zodat minder organische stoffen (PCF en oxidatieproducten) de UV-straling adsorbeerden. Bij de overige experimenten wordt een ander verloop van de UV-transmissie waargenomen. Dit kan mogelijk worden veroorzaakt door het ontstaan van andere oxidatieproducten, maar ook doordat de oxidatie minder snel verloopt.

De analyseresultaten (ook van oxidatieproducten) zijn in bijlage 4 (tabel 1a/b) verwerkt. In grafiek 3 (bijlage 5) is het concentratieverloop van het fenol en het PCF (procentuele waarde van beginconcentratie) uitgezet tegen de oxidatietijd.

Het referentiemonster van experiment 910313 weergeeft vrijwel de verwachte beginconcentratie fenol (44.2 mg/l). Het referentiemonster van experiment 910313-200 weergeeft echter een veel hogere concentratie PCF dan bij voorafgaande experimenten bij gelijke hoeveelheid afgewogen PCF. De pH is op tijdstip t_0 dan ook veel hoger geweest (pH 10.4, maar binnen 1 minuut nam de pH sterk af). Door de hogere pH kan worden verondersteld dat het PCF was gedissocieerd. De maximale concentratie fenolaationen in water is veel hoger dan ongedissocieerd PCF. Door dit feit is een hogere beginconcentratie PCF bereikt. Bij lagere pH-waarden, zoals bij de voorafgaande experimenten (pH 3) wordt dit ion niet gevormd, zodat een deel van het PCF in emulsie gaat. Deze emulsie hecht zich tijdens het circuleren van de vloeistof aan de wand, slangenmateriaal e.d. adsorberen, want de analyses geven de totale fenolconcentratie weer (geëmulgeerde en opgeloste PCF). Voor volgende experimenten bij hogere PCF-concentraties wordt dan ook pH > 8 geadviseerd.

Het verloop van de oxidatie wordt aan de hand van de O_3 -concentratie in de vloeistof besproken.

Tijdens het experiment is de concentratie O_3 in het voedings- en afgas in de loop van de tijd gemeten. Deze concentraties zijn in de onderstaande tabel 4a (bijlage 3) weergegeven. Vanuit het verschil van de concentratie O_3 in het voedings- en afgas kan worden berekend hoeveel O_3 in de vloeistof is opgenomen. Een O_3 -concentratie in de vloeistof kan niet worden berekend, aangezien onbekend is hoeveel O_3 door oxidatie wordt verbruikt. Het totale ozonverbruik ten gevolge van oxidatie en autolyse wordt berekend door de volumestroom gas vermenigvuldigt met de ozonconcentratie in het gas te sommeren in de tijd en dan te delen door het vloeistofvolume.

Het totale ozonverbruik is in tabel 4b en grafiek 4 (bijlage 4) verwerkt.

Uit de berekeningen blijkt dat tijdens het 'volledig' chemisch oxideren (tot [fenol] = 0) van 44.2 mg/l fenol, hetgeen in 30 minuten wordt gerealiseerd, 91.3 mg O_3 is verbruikt. Vanuit de oxidatievergelijking blijkt dat voor het volledig chemisch oxideren van fenol (tot CO_2 en H_2O) 105.2 mg/l O_3 wordt verbruikt:



Uit het verschil blijkt dat nog niet al het organisch materiaal (oxydatieproducten) omgezet kan zijn tot H_2O en CO_2 .

Uit de berekeningen blijkt dat in 70 minuten 178 m/l O_3 is verbruikt, hetgeen veel meer is dan noodzakelijk voor de volledige oxidatie van fenol. Deze hoeveelheid O_3 wordt verbruikt door autolyse ten gevolge van het continue bestralen van de vloeistof met UV-straling. De hoeveelheid O_3 , die door het aanstralen van de vloeistof wordt verbruikt, is na 20 minuten 'constant' in de tijd.

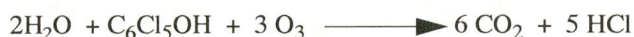
Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Het verloop van het totaal ozonverbruik vanaf het moment dat het fenol volledig is geoxydeerd tot het moment dat het experiment wordt beëindigd blijkt inderdaad lineair te zijn. In tabel 4b en grafiek 4 (bijlage 4) is met behulp van lineaire regressie dan ook het verloop van het ozonverbruik in dat termijn berekend. Het ozonverbruik is berekend tijdens (0-20 minuten) en na (20-70 minuten) de oxidatie van fenol:

0-20 minuten	$d[O_3]/dt = 3.27$	{mg/(l*minuut)}	($r^2 = 0.9987$)
20-70 minuten	$d[O_3]/dt = 2.22$	{mg/(l*minuut)}	($r^2 = 0.9986$)

Zodra in de vloeistof nog fenol aanwezig is, is het ozonverbruik hoger. Door de oxidatie van fenol wordt blijkbaar meer ozon naar de vloeistoffase overgedragen. In de literatuur wordt vermeld dat de oxidatie van fenol met ozon snel verloopt, zodat in de filmlaag rond de gasbellen reeds fenol wordt geoxideerd. Dit verbetert de ozonoverdracht naar de vloeistof ten opzichte van een situatie waarin de oxidatie langzaam verloopt of wanneer in de vloeistof geen oxidatie plaatsvindt (hetgeen na 20 minuten het geval is). Het ozon, dat niet nuttig wordt aangewend voor de oxidatie, wordt door middel van autolyse afgebroken tot H_2O_2 en O_2 .

Voor het volledig chemisch oxideren van het 12 mg/l PCF, hetgeen voor 99.7 gewichtsprocent wordt gerealiseerd in 30 minuten, is 54.0 mg/l O_3 verbruikt. Uit de reaktievergelijking blijkt dat voor volledige oxidatie van 12 mg/l PCF theoretisch 6.5 mg/l O_3 nodig is:



In 5 minuten daalt de PCF-concentratie met 97 gewichtsprocent en dan is het ozonverbruik 13.2 mg/l. Het ozonverbruik voor het chemisch oxyderen van PCF blijkt onafhankelijk te zijn van de concentratie PCF, maar wordt alleen bepaald door de hoeveelheid O_3 die door UV-straling in radicalen wordt omgezet. De 'concentratie' radicalen in de vloeistof is dan ook constant in de tijd. De eerste 5 minuten wordt het grootste deel van de radicalen verbruikt voor oxidatie, maar daarna neemt het 'radicalenverbruik' ten gevolge van autolyse toe. De hoeveelheid O_3 , die door UV-straling wordt omgezet in radicalen, wordt berekend zoals reeds beschreven. Het totaal ozonverbruik blijkt in het tijdsinterval van 0 tot 70 minuten te worden beschreven door de vergelijking:

$$d[O_3]/dt = 1.75 \quad (r^2 = 0.9995).$$

Door UV-straling wordt dus 1.75 mg/l O_3 in radicalen omgezet. Dat is minder dan bij het chemisch oxidatie van fenol. De pH is voor de PCF-oxidatie hoger (pH 5-7) dan voor de fenol-oxidatie (pH 3.5-4). In rapport 006 is aangetoond dat het ozonverbruik door autolyse voor pH 6-9 vrijwel gelijk is. Mogelijk wordt het lagere ozonverbruik veroorzaakt door een andere configuratie van de gasbellen. Als bijvoorbeeld coalescentie van de gasbellen heeft opgetreden, is het contactoppervlak afgenomen ten aanzien van het contactoppervlak tijdens de oxidatie van fenol. Het verlagen van het contactoppervlak verslechtert de ozonoverdracht naar de vloeistof.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Het aantal fotonen, dat door de vier UV-lampen wordt geëmmiteerd, kan met behulp van de onderstaande formule worden berekend:

$$F = 8.33 * P_{\text{eff}} * l$$

De fotonenstroom F is dus afhankelijk van het effectief vermogen P_{eff} (W) en van de golflengte l (m). Het effectief vermogen is mede afhankelijk van de temperatuur van de UV-lampen, maar aangenomen is dat het gemiddelde effectief vermogen 6 W per lamp is. De golflengte van deze lampen is 253.7 nm. Hieruit blijkt dat de fotonenstroom $3.04 * 10^{-5}$ Einsteins/minuut is. Vanuit de fotonenstroom kan worden berekend hoeveel fotonen beschikbaar zijn per molecuul ozon. Het pompdebiet is voor beide experimenten 6.7 liter/minuut geweest, zodat in één liter vloeistof $4.54 * 10^{-4}$ fotonen is geëmmiteerd. Bij een ozonverbruik van 1.75-3.27 mg/(l*minuut) zijn dan ca. 6-13 fotonen per molecuul ozon beschikbaar geweest. Voor het omzetten van ozon in radicalen is deze verhouding voldoende geweest.

De absolute oxidatiesnelheid van fenol is sneller dan die van PCF. De relatieve concentratie PCF daalt echter sneller dan die van fenol, maar dat wordt veroorzaakt doordat de beginconcentratie fenol een factor 3.7 hoger is dan de beginconcentratie van het PCF. De oxidatie van het fenol is bij deze condities preferent ten opzichte van de oxidatie van fenol. De oxidatie van fenol en PCF lijkt afhankelijk te zijn van de ozondosering. Tijdens de oxidatie van beide componenten is de ozonconcentratie in het afgas nul geweest. De concentratie ozon in het voedingsgas kan dan nog worden verhoogd totdat de concentratie in het afgas net (geen) nul meer is. In dat geval zal de oxidatiesnelheid sterk zijn toegenomen.

Tijdens de oxidatie van PCF vindt o.a. dechlorering van de aromatische ring plaats. De dechlorering van de aromatische ring is kwalitatief door analyses aangetoond. Analyses toonde de aanwezigheid van de volgende gechlorideerde fenolen aan: 2,3,4,5-tetrachloorfenol, 2,3,4,6-tetrachloorfenol, 2,3,5,6-tetrachloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en 2,3,5-trichloorfenol. Vanuit de analysesresultaten lijkt de dechloring van de chlooratomen op de meta-positie preferent te zijn ten opzichte van de dechloring van de chlooratomen op de ortho- en para-posities.

5.4 Conclusies experimenten 910313-100 en 910313-200

Het oxyderen van fenol en PCF verloopt met de combinatie O_3 en UV-straling snel. Na 20 minuten is het fenol van 44.2 mg/l tot onder de detectiegrens van de analyse (= 0.01 mg/l) geoxydeerd. In dezelfde tijdstermijn is het PCF van 12.0 mg/l tot 0.075 mg/l geoxydeerd.

Het ozonverbruik blijkt tijdens de oxidatie van fenol afhankelijk te zijn van het oxidatieverloop. Zolang in de vloeistof nog fenol aanwezig is (0-20 minuten), is het ozonverbruik 3.27 mg/(l*minuut). Zodra het fenol is geoxydeerd daalt het ozonverbruik tot 2.22 mg/(l*minuut) (20-70 minuten). Tijdens de oxidatie van fenol is door een snelle reactie tussen ozon en fenol de massaoverdracht naar de vloeistof beter geweest dan de massaoverdracht nadat het fenol is geoxydeerd. Door de ozonconcentratie in het voedingsgas te verhogen (totdat de ozonconcentratie in het afgas net (geen) nul is) kan de oxidatiesnelheid wordt verhoogd.

Het ozonverbruik blijkt voor de oxidatieverloop van PCF niet afhankelijk te zijn van het oxidatieverloop. Het ozonverbruik is voor de oxidatie van PCF (0-70 minuten) 1.75 mg/(l*minuut) geweest.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van

- waterstofperoxide en UV-straling,*
- titaandioxide, uv-straling en zuurstof,*
- ozon en UV-straling*

De fotonenstroom in de reactor is bij een effectief vermogen van 6 W per lamp en een pompdebiet van 6.7 liter/minuut 4.54 Einsteins/minuut geweest. Uitgaande van het ozonverbruik voor de oxidatie van fenol kan worden geconcludeerd dat per molecuul ozon 7-10 fotonen door de lampen zijn geëmmiteerd. Voor de oxidatie van PCF zijn 12 fotonen per molecuul ozon door de lampen geëmmiteerd. Voor deze verhouding is echter wel aangenomen dat het ozonverbruik in de UV-reactor ten gevolge van de fotonen plaatsvindt. Deze aanname gaat in de praktijk voor fenol vermoedelijk niet op, want de oxidatie van fenol door ozon is dusdanig snel dat de oxidatie vermoedelijk via het redox-mechanisme verloopt.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

6 Evaluatie van de resultaten

De experimenten zijn uitgevoerd met diverse oxidatiecombinaties, doch de concentratieniveaus en condities komen redelijk overeen, zodat de experimenten onderling kunnen worden vergeleken.

6.1 De invloed van de UV-dosering op de oxidatie

Het oxideren van fenol bij een UV-intensiteit van $1.09 W_{\text{eff}}/\text{l}$ verloopt de eerste 10-15 minuten vier maal zo snel als bij een UV-intensiteit van $0.27 W_{\text{eff}}/\text{l}$. Na 20 minuten daalt oxidatiesnelheid voor beide intensiteiten tot praktisch nul. Dit wordt veroorzaakt door een afname van de concentratie H_2O_2 en fenol. Bovendien ontstaat een concurrentie tussen de oxidatieproducten en het fenol, zodat niet het H_2O_2 dan nog maar voor een deel wordt verbruikt voor de oxidatie van fenol. De ordegrrootte van de oxidatiesnelheid is voor beide UV-intensiteiten na 20 minuten gelijk. Blijkbaar heeft de afname van de concentratie H_2O_2 en fenol en de concurrentie tussen de oxidatieproducten en het fenol meer invloed op de oxidatiesnelheid dan de UV-intensiteit. Doordat de oxidatiesnelheid alleen in de beginfase afhankelijk is van de UV-intensiteit, is de invloed daarvan beperkt.

Het oxyderen van PCF verloopt voor beide UV-doseringen anders dan het oxyderen van fenol. De oxidatiesnelheid van PCF daalt hogere UV-intensiteit sneller tot praktisch nul dan bij een lagere UV-intensiteit, terwijl bij fenol de oxidatiesnelheid na verloop van tijd onafhankelijk van de UV-intensiteit lijkt te zijn. De UV-intensiteit heeft blijkbaar voor de oxidatie van PCF een grotere invloed. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door het feit dat het oxyderen van het PCF preferent is ten aanzien van het oxyderen van de oxidatieproducten, zodat de oxidatiesnelheid van het PCF nauwelijks door de oxidatieproducten wordt beïnvloed. Alleen als de concentratie PCF sterk is gedaald (en dus de concentratie oxidatieproducten sterk is gestegen) wordt de oxidatiesnelheid door de oxidatieproducten beïnvloed. De reactie kan dus worden versneld door alleen de UV-intensiteit te verhogen.

6.2 Oxidatie met waterstofperoxyde, titaandioxide of ozon

In bijlage 5 is het concentratieverloop van fenol (grafiek 4a) en van PCF (grafiek 4b) tijdens de oxidatie met waterstofperoxyde, titaandioxide en ozon bij een constante UV-intensiteit van $1.09 W_{\text{eff}}/\text{l}$ weergegeven.

Voor de oxidatie van fenol en PCF onder de beschreven condities blijkt dat het oxyderen met behulp van ozon het snelst verloopt en de oxidatie met titaandioxide het meest langzaam.

De oxidatie van fenol met waterstofperoxyde en ozon is uitgevoerd bij een gelijke oxidatorconcentratie (ca. 150 mg/l totaal).

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van

- waterstofperoxide en UV-straling,
- titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
- ozon en UV-straling

De techniek van toevoegen van oxidator verschilt echter sterk, alle waterstofperoxyde wordt direct bij het starten van het experiment toegevoegd, terwijl ozon geleidelijk door beluchten wordt toegevoegd. Als alle ozon net als het waterstofperoxide zou kunnen worden toegevoegd dan zou het fenol nog sneller volledig zijn geoxydeerd.

Voor het oxyderen van fenol met ozon lijkt de ozondosering de oxidatiesnelheid te bepalen (concentratie ozon in afgas nul tijdens oxidatie!) en niet de concentratie fenol. Het oxyderen van fenol met behulp van de katalysator titaandioxide is het meest langzaam ten opzichte van de overige oxidatiesnelheden. Dit wordt echter veroorzaakt door de procescondities tijdens het experiment, want deze zijn zodanig geweest dat het zuurstoftoevoervermogen niet toereikend is geweest om het fenol snel te kunnen oxyderen. Bovendien is de UV-transmissie tijdens dit experiment veel lager geweest. Voor het vergelijken van het oxyderen van fenol met behulp van titaandioxide moet het experiment onder andere condities worden uitgevoerd.

Voor het oxyderen van PCF wordt dezelfde trend gevonden als bij fenol. Oxidatie van PCF met ozon is het snelst en met titaandioxide het meest langzaam. Bovendien daalt de relatieve concentratie PCF bij alle oxydatiesnelheden sneller dan bij fenol. Dit wordt echter veroorzaakt doordat voor de beginconcentratie van het PCF veel lager is geweest dan die van fenol. Bovendien is voor de oxidatie van PCF relatief hogere concentraties oxidator (katalysator) gebruikt. De hogere concentratie oxidator is veroorzaakt doordat de concentratie PCF tijdens de experimenten veel lager was dan verwacht. Bovendien is tijdens het oxyderen met titaandioxide en ozon dezelfde condities aangehouden als bij de oxidatie van fenol (gelijke oxidator- en katalysatorconcentratie).

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

7 Vergelijking met literatuurgegevens

7.1 Chemische oxidatie van fenol met waterstofperoxyde en UV-straling

De gegevens uit twee publikaties [1,2] over het chemisch oxyderen van fenol met waterstofperoxyde zijn enigszins vergelijkbaar met de gegevens uit de in hoofdstuk 2 beschreven experimenten.

Door Mansour [1] wordt melding gemaakt van het chemisch oxyderen van fenol in een continue geroerd glazen cilinder. Het mengen van de vloeistof tijdens de oxidatie wordt verbeterd door continue de vloeistof met N_2 -gas te beluchten. De temperatuur is 20-25 °C en de pH 5.9. Onder deze condities wordt 14 mg/l fenol geoxydeerd door H_2O_2 (14.3 mg/l) en UV-straling (125 W lamp). De UV-lamp straalde $4.72 \cdot 10^{-6}$ Einsteins/seconde uit naar een onbekend volume vloeistof. Het effectieve vermogen is dan voor een golflengte van 254 nm ca. 2.2 W.

Onder deze condities wordt in 180 minuten 49.7% fenol afgebroken. Bij de in hoofdstuk 2 beschreven experimenten wordt in 180 minuten 97.7% respectievelijk 80.2% fenol afgebroken (UV-intensiteit $1.09 W_{eff}/l$ respectievelijk $0.27 W_{eff}/l$). Deze reducties worden echter bereikt bij een grotere verhouding waterstofperoxyde ten opzichte van fenol (43 mg/l fenol, 150 mg/l H_2O_2), een lagere pH (pH 3.2) en een grotere fotonenstroom ($5.07 \cdot 10^{-5}$). Een relatief hogere H_2O_2 -concentratie in de vloeistof resulteert in meer OH-radicalen die voor de oxidatie van fenol beschikbaar zijn. De pH beïnvloedt de oxidatiesnelheid, zodat bij pH 3.2 de oxidatiesnelheid anders is dan bij pH 5.9. Doordat onbekend is wat de UV-intensiteit is geweest (per liter vloeistof!) en bovendien onbekend is welke de golflengten exact wordt toegepast, zijn de oxydatiecondities zoals beschreven door Mansour [1] niet te exact te vergelijken. De resultaten lijken dezelfde orde van grootte te hebben van de resultaten uit hoofdstuk 2.

Uit de beschrijving van Sundstrom blijkt dat hun oxydatiemethode vrijwel overeen komt met de in hoofdstuk 2 gevolgde methode. De fenoloplossing (3300 ml) wordt gecirculeerd vanuit een reservoir naar een UV-reactor en dan terug naar het reservoir. In de UV-reactor bevindt zich één UV-lamp (254 nm, $5.3 W_{eff}$ UV-vermogen) waarvan de lampoppervlakte door een verwarmde gasstroom constant op 40 °C wordt gehouden (de UV-lampen hebben de grootste effectiviteit voor 254 nm bij 40 °C). De vloeistof temperatuur is 25 °C en de pH is met een fosfaatbuffer op pH 6.8 gesteld. De fenolconcentratie op t_0 is 18.8 mg/l en de H_2O_2 -concentratie 47.6 mg/l (molverhouding 1:7).

Onder deze condities is de concentratie fenol na 20 minuten 15.4 mg/l fenol geoxideerd en na 40 minuten totaal 17.9 mg/l fenol. Bij de condities zoals beschreven in hoofdstuk 2 ($C_0 = 43.4$ mg/l) is dan 17.9 mg/l respectievelijk 28.0 mg/l (UV-dosering: $1.09 W_{eff}/l$) geoxideerd. De oxidatie zoals door Sundstrom beschreven verloopt in de eerste twintig minuten vrijwel gelijk (0.16-0.18 mmol fenol geoxideerd), maar van 20 tot 40 minuten verloopt de oxidatie van fenol zoals beschreven in hoofdstuk 2 sneller (0.11 mmol ten opzichte van 0.03 mmol). Bij Sundstrom is na 20 minuten de concentratie fenol dermate laag (ten opzichte van het experiment zoals beschreven in hoofdstuk 2) dat de afname van de oxidatiesnelheid waarschijnlijk wordt veroorzaakt door de afname van de concentratie fenol.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Hoewel de oxidatiesnelheden in de eerste twintig minuten vrijwel gelijk zijn, zijn de condities verschillend geweest. Ten eerste is de UV-dosering bij Sundstrom hoger, namelijk 1.60 W_{eff}/l , hetgeen kan resulteren in een snellere oxidatie van fenol. Ook een andere pH kan de oxidatiesnelheid beïnvloeden. Zoals beschreven in hoofdstuk 2 is de pH gesteld op pH 3.2 met H_2SO_4 , terwijl de pH zoals beschreven in de publikatie is gebufferd met fosfaat op pH 6.8. De aard van de anionen en kationen in de vloeistof kunnen de oxidatie beïnvloeden, zodat bij verschil in anorganische samenstelling van de vloeistof de oxidatie al anders kan zijn. De verhouding fenol ten opzichte van H_2O_2 komt redelijk overeen, namelijk 7 mol H_2O_2 per mol fenol (Sundstrom) en 9.4 mol H_2O_2 per mol fenol zoals in hoofdstuk 2 beschreven.

7.2 Chemische oxidatie van fenol met titaandioxide, zuurstof en UV-straling

Het chemisch oxyderen van fenol met titaandioxide, zuurstof en licht is beschreven door Auglugliaro [3]. In een glazen batchreaktor wordt 2 liter fenoloplossing continue geroerd. In de vloeistof bevindt een ondergedompelde 500 W lage druk kwiklamp (golflengte 385 nm). De pH is gesteld op pH 3 met HCl of H_2SO_4 . De vloeistof wordt continue belucht met zuiver O_2 (18 liter/uur). De concentratie fenol is 80 mg/l en de concentratie TiO_2 is 1 g/l. Onder deze condities is fenol bij diverse pH's geoxideerd. De monsters uit deze experimenten zijn direct na monsternamen gecentrifugeerd en de fenolconcentratie is gemeten volgens een standaard colorimetrische methode. Vanuit de concentratieverloop tijdens de experimenten blijkt dat de oxidatie van fenol een 1^e orde reactie is:

$$C_{fenol} = C_{0, fenol} * e^{(-k * t)}$$

Vanuit de concentratieverlopen bij de diverse pH's kan een kinetische reactieconstante worden berekend. Binnen de pH-range van pH 1-13 blijkt dat de reactieconstante bij pH 3.4 het grootst is.

In hoofdstuk 4 is de oxidatie van fenol met TiO_2 , O_2 en UV-straling beschreven. Het fenol is onder andere condities geoxideerd dan in [3]. In de vloeistof is slechts 50 mg/l fenol en 0.1 g/l TiO_2 aanwezig geweest (pH 3.4). Bovendien is de vloeistof niet belucht geweest, maar is O_2 door circulatie van de vloeistof opgelost. De UV-straling heeft een golflengte van 254 nm. Uit het concentratieverloop blijkt dat de oxidatie niet verloopt volgens een 1^e orde reactie. Hierdoor is het niet mogelijk om de reactieconstante rechtstreeks te vergelijken.

Auglugliaro beschrijft ook de invloed van de partiële druk van het zuurstof, de beginconcentratie van fenol en de golflengte van het licht. Het verlagen van de partiële druk van het zuurstof doet de reactieconstante afnemen. Het beluchten door circulatie resulteert in een veel lagere partiële druk dan het beluchten met zuurstofgas.

Het verlagen van de beginconcentratie fenol verhoogt de reactieconstante ($k_{(40 \text{ mg/l})} = 1.3 \cdot k_{(80 \text{ mg/l})}$). Titaandioxide blijkt bij 385 nm licht het sterkst te absorberen, zodat bij het gebruik van deze golflengte de oxidatie sneller zal verlopen dan bij 254 nm. Door het vergelijken van de condities tussen beide experimenten blijkt dat de oxidatie, zoals beschreven in de publikatie [3], beter verloopt dan beschreven in hoofdstuk 4.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Het concentratieverloop uit hoofdstuk 4 wordt veroorzaakt door het ontoereikende zuurstoftoevoervermogen. Dit resulteert in het direkt wegreageren van de zuurstof in de vloeistof met fenol zodra de UV-lampen worden aangezet. Doordat het zuurstof sneller door de reactie wordt verbruikt dan door circulatie toegevoerd, zal een evenwicht ontstaan tussen het zuurstofverbruik door oxidatie en zuurstoftoevoer door circulatie. Tijdens dit evenwicht verloopt de reactie dan volgens een lineair verband. Doordat de condities voor de oxidatie meer verschillen dan alleen het beluchten zijn de resultaten uit hoofdstuk 4 en Auglugliaro nauwelijks te vergelijken.

7.3 Chemische oxidatie van fenol met ozon en UV-straling

Het chemisch oxideren van fenol met ozon zonder UV-straling wordt beschreven door Singer [4]. In een 500 ml gaswasflesje wordt ozon door middel van een filterplaat in de vloeistof gebracht. De temperatuur wordt door middel van een thermostaatbad op 20 °C gehouden. De pH is met H₂SO₄ op pH 3.0 gesteld.

De ozondosering is 9 mg/(l*minuut) ($k_{1a} = 60$ 1/uur; $[O_3]_{verz} = 9$ mg/l). Het fenol wordt met behulp van HPLC kwantitatief geanalyseerd. In tabel 1 is het oxidatieverloop ([fenol]afname en ozonverbruik) weergegeven voor de experimenten beschreven door Singer en in hoofdstuk 5.

Bron	T _{oxidatie} minuut	Fenol mmol/l	O ₃ /Fenol mol/mol
{1}: Singer	0	1.498	-
	4	0.882	0.821
	10	0.287	0.529
{2}: HFD 5	0	0.470	-
	5	0.288	0.485
	10	0.193	0.275

De oxidatiesnelheid van {1} is een factor 4-5 hoger dan de oxidatiesnelheid van {2}. Bovendien daalt de oxidatiesnelheid van {1} minder snel dan bij {2}. De oxidatiesnelheid direkt na het starten van een experimenten kan o.a. worden verhoogd door de beginconcentratie fenol te verhogen. Bovendien zal een hogere ozonverbruik de oxidatiesnelheid meer doen toenemen. De oxidatiesnelheid is bij Singer [4] sneller, omdat de beginconcentratie een factor 3.2 hoger is geweest. Bovendien is het ozonverbruik per mol fenol hoger geweest, zodat de oxidatiesnelheid ook daardoor hoger is. Ondanks deze verschillen tussen beide experimenten lijkt de orde grootte van oxidatiesnelheid redelijk overeen te komen.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

8 Referenties

- [1] Photolysis of Aromatic Compounds in W in the Presence of Hydrogen Peroxide, M. Mansour, Bulletin Environmental Contamination and Toxycology, 1985, vol 34, page 89-95..
- [2] Destruction of Aromatic Pollutants by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide, D.W. Sundstrom, Environmental Progress, vol 8, No 1, February 1989.
- [3] Photocatalytic Degredation of Phenol in aqueous Titanium Dioxide Disper-sion, V. Auglugliaro, Toxycological and Environmental Chemistry, Vol. 16, 1988, page 89-100.
- [4] Dynamics of the Ozonation of Phenols - I, P.C. Singer, Water Res., vol 17, no. 9, 1983, page 1163-1171.

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

9 Verantwoording

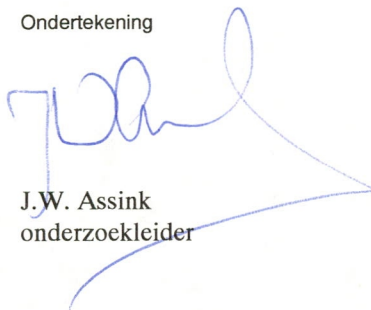
Naam en adres van de opdrachtgever
Basissubsidieprogramma

Namen en functies van de medewerkers
J.W. Assink, onderzoeksleider
J.M. Slaager, researchmedewerker

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed
TNO-IMW, afdeling Analytische Chemie

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
maart 1991 tot en met juli 1991

Ondertekening



J.W. Assink
onderzoeksleider

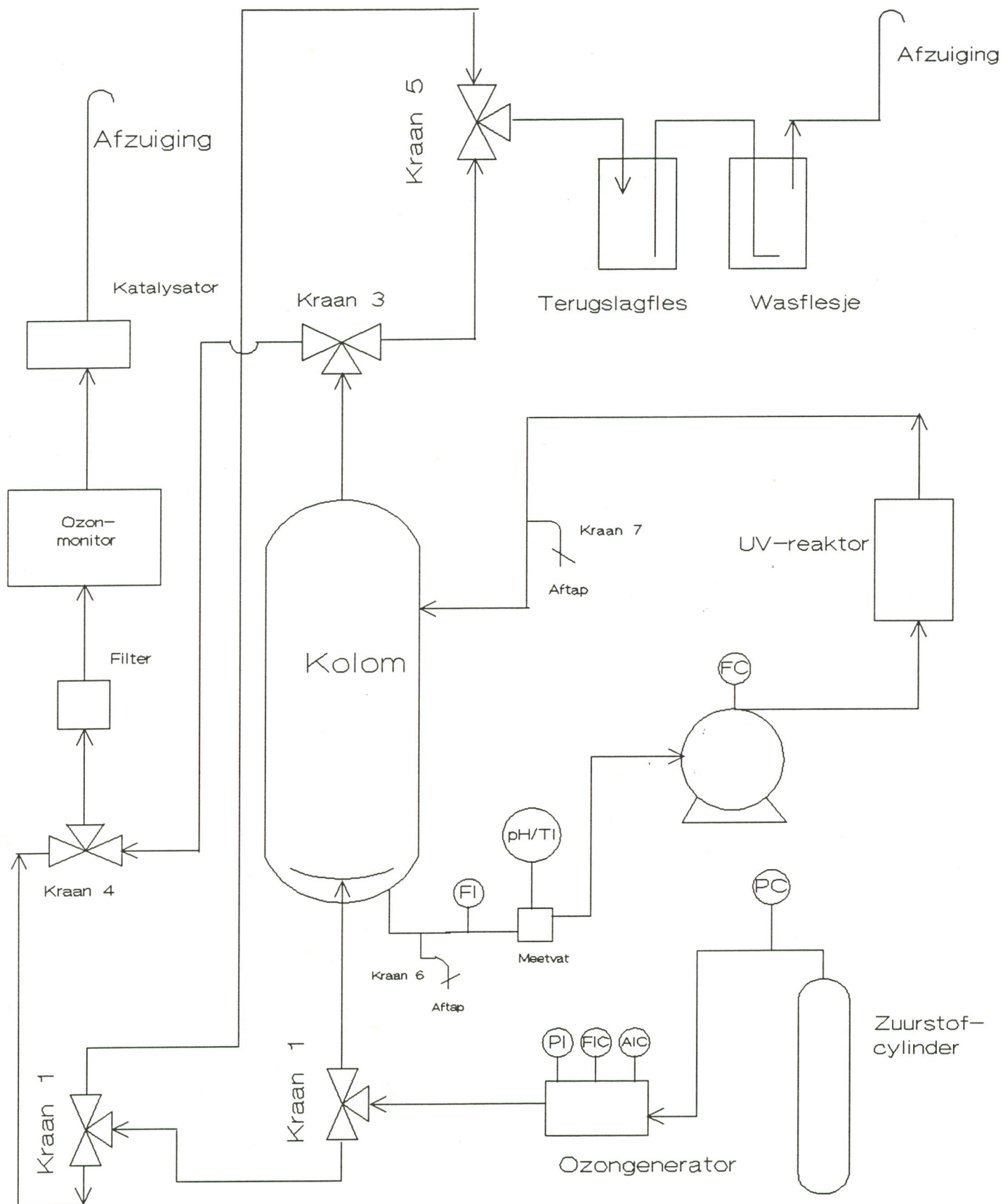
Goedgekeurd door



H.J. van Veen
werkgroepsleider

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
– waterstofperoxide en UV-straling,
– titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
– ozon en UV-straling

Bijlage 1 Flowsheet opstelling chemische oxidatie



Bijlage 1: Flowsheet opstelling chemische oxidatie

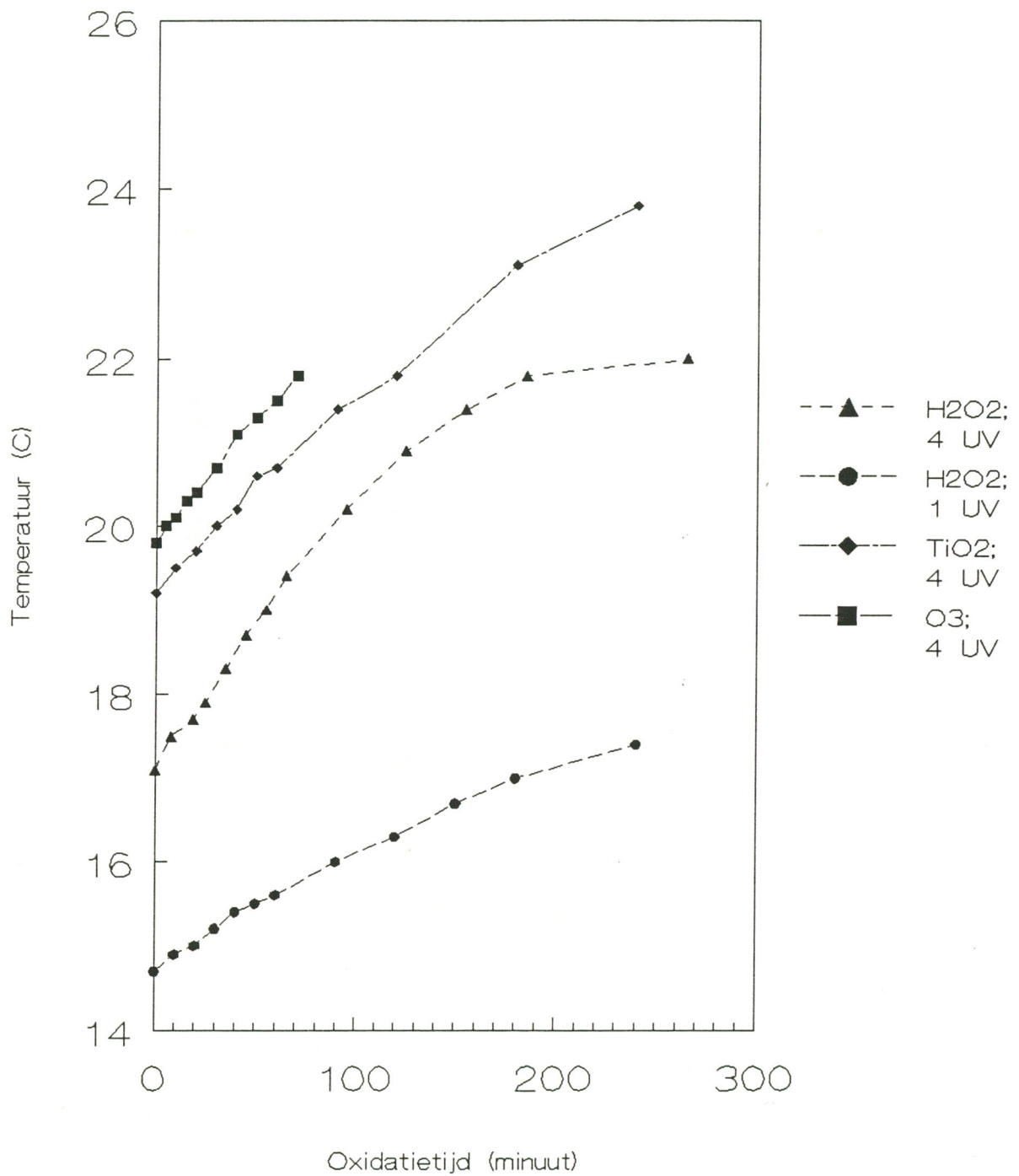
Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Bijlage 2 De samenstellingen van de oplossingen

In deze bijlage zijn de samenstellingen van de vloeistoffen, die tijdens de experimenten zijn gebruikt. Deze samenstellingen zijn op basis van afgewogen hoeveelheden berekend.

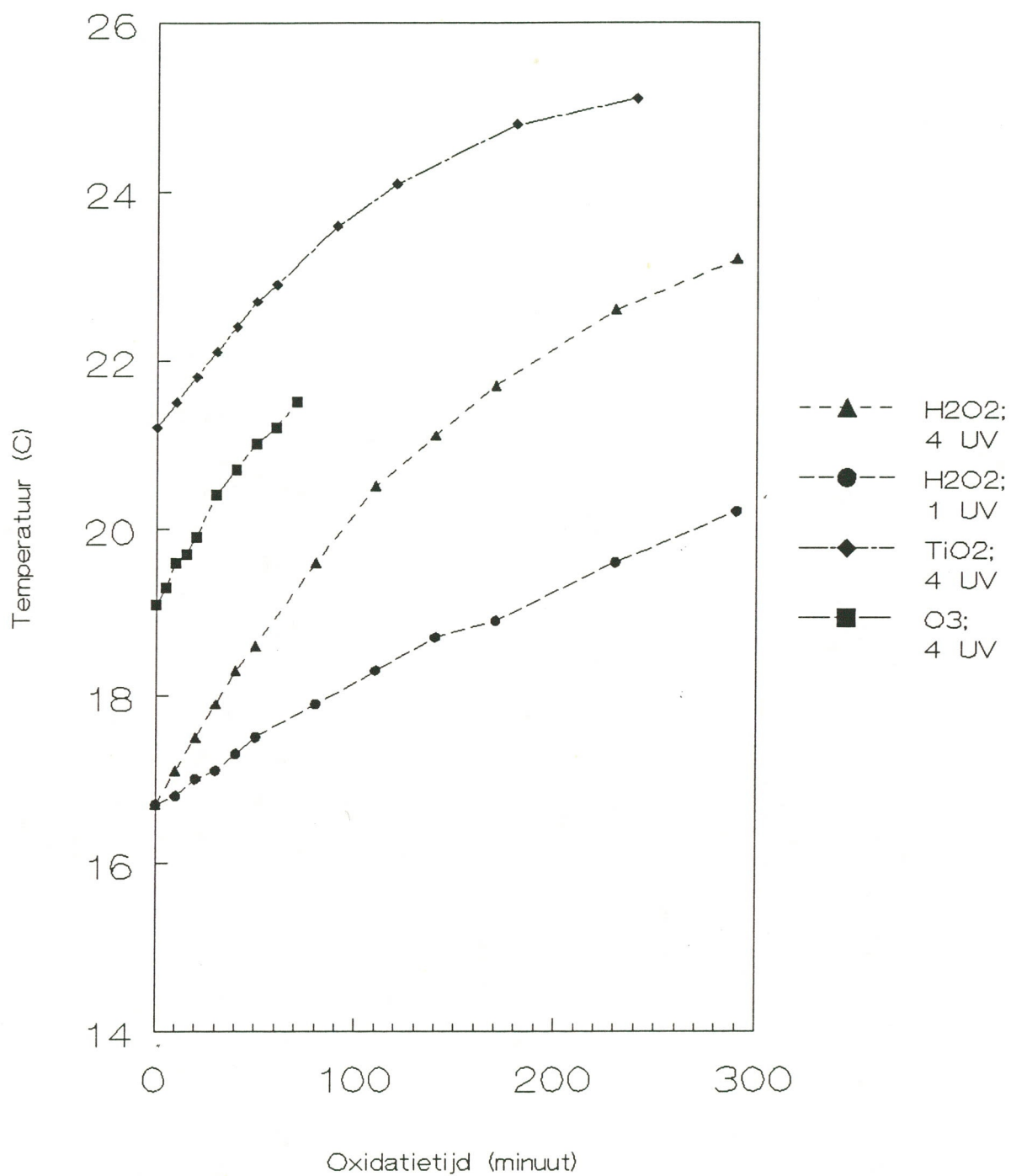
Experiment	Concentratie		H ₂ O ₂	TiO ₂	H ₂ SO ₄	NaOH
	Fenol	PCF				
910213-100	50.2	-	150.0	-	52.3	-
910214-100	50.2	-	150.0	-	51.7	-
910215-100	-	15.1	44.8	-	74.5	37.2
910218-100	-	15.0	45.2	-	74.5	37.0
910221-100	49.9	-	-	100.3	33.6	-
910222-100	-	10.6	-	100.0	109.0	36.3
910313-100	50.2	-	-	-	-	0.3
910313-200	-	15.1	-	-	24.0	35.3

Temp bij chem. ox. van fenol
Diverse oxidatiesystemen



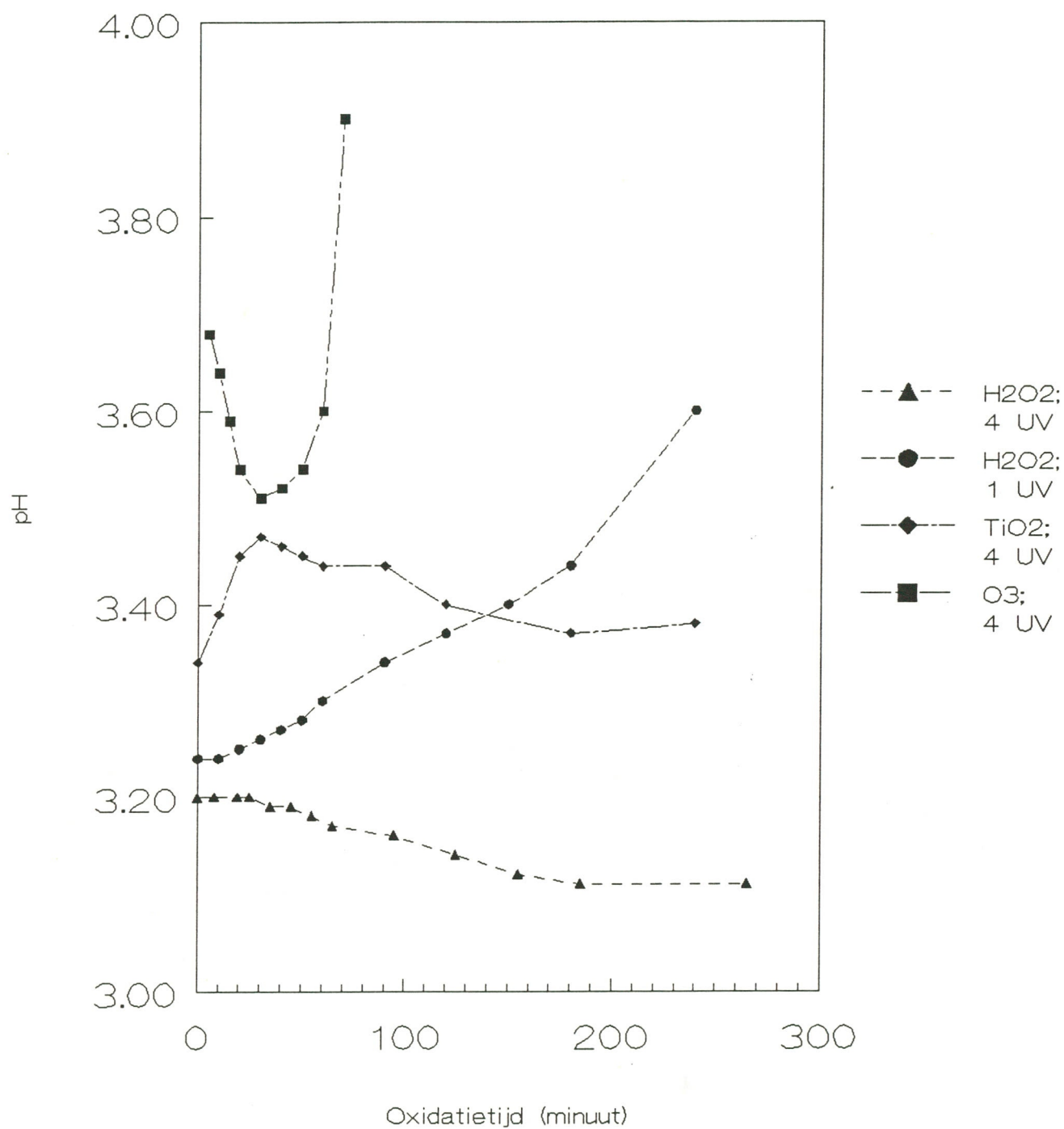
Grafiek 1a

Temp bij chem. ox. van PCF
Diverse oxidatiesystemen



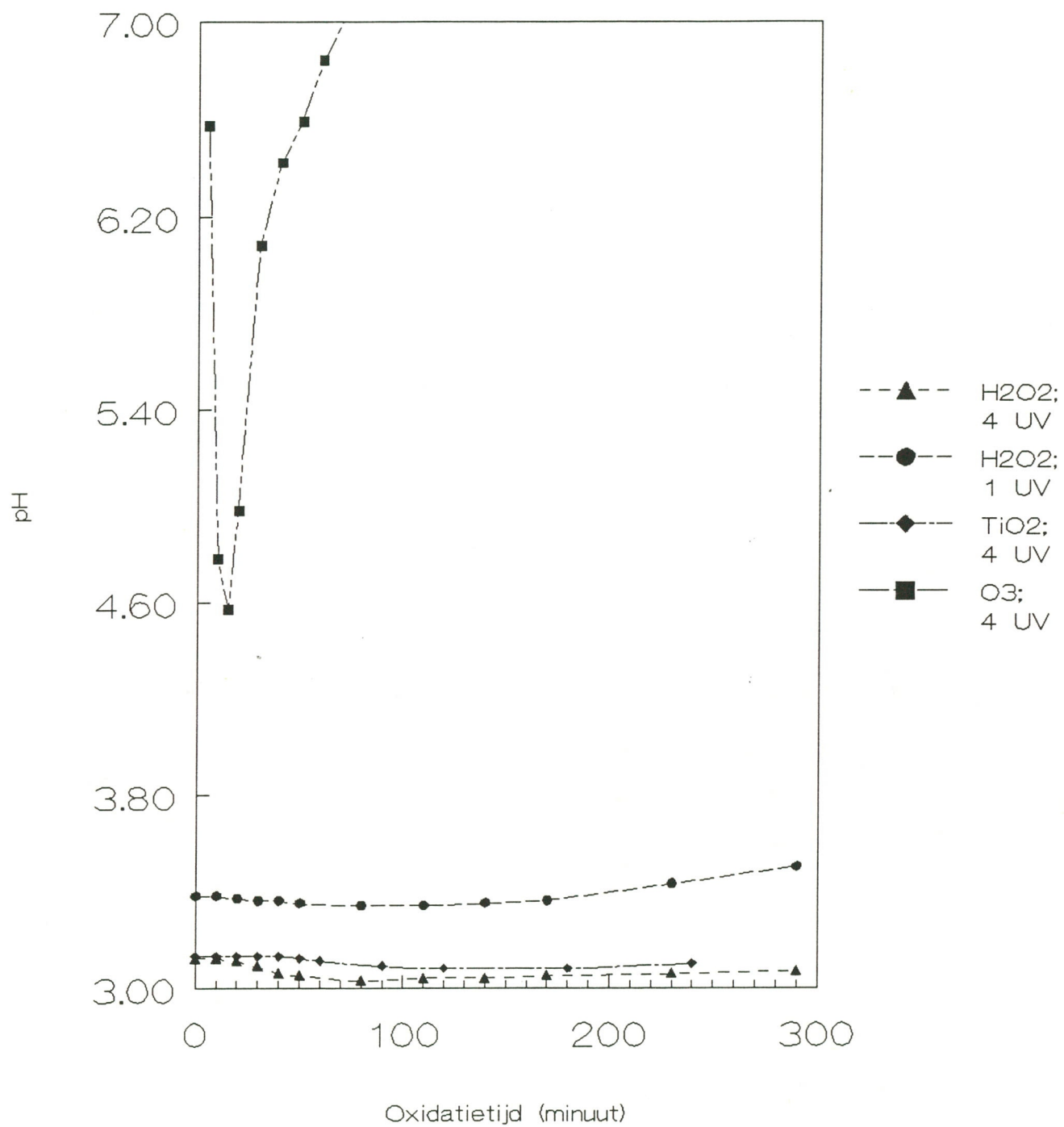
Grafiek 1b

pH bij chem. ox. van fenol Diverse oxidatiesystemen



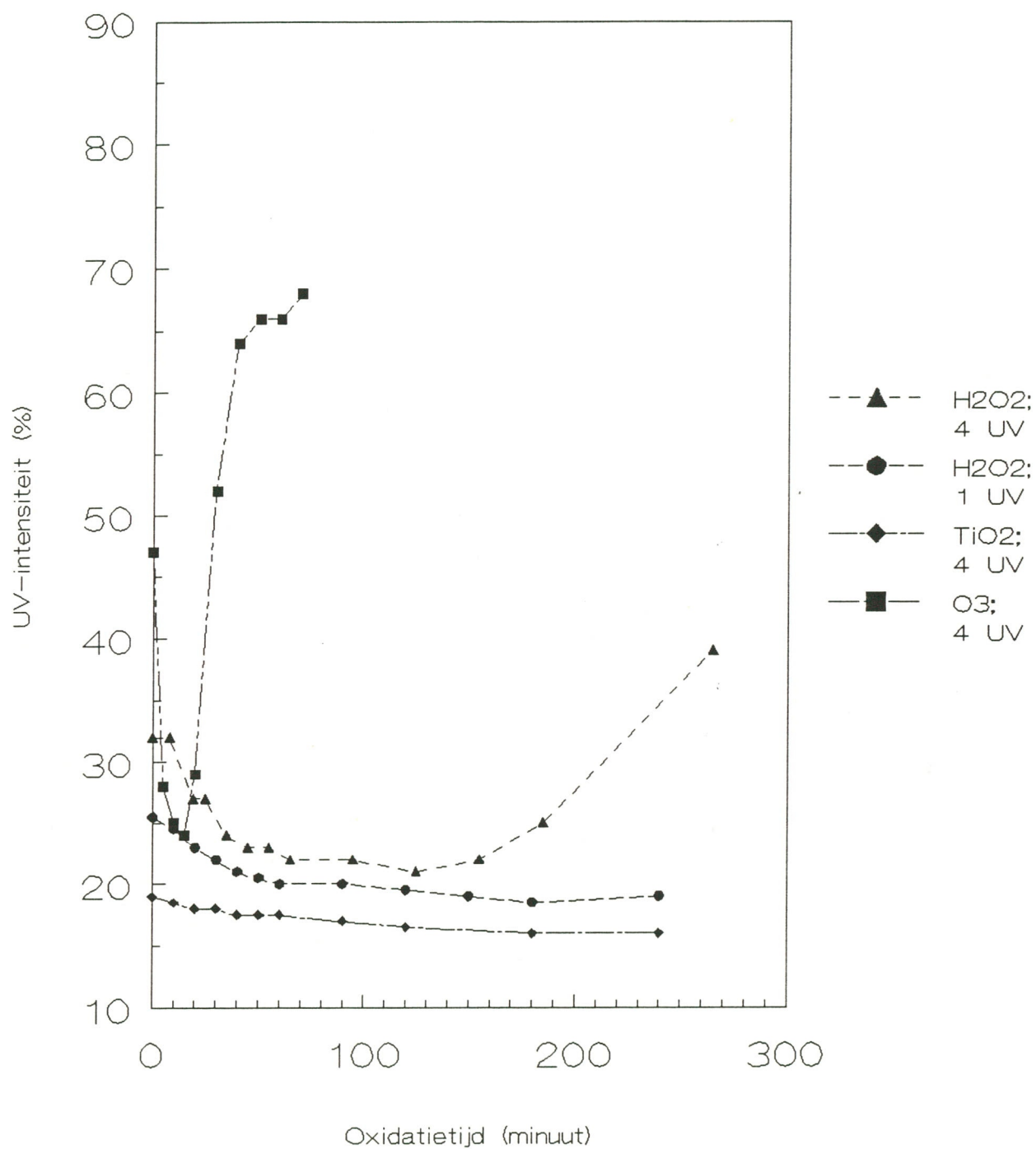
Grafiek 2a

pH bij chem. ox. van PCF Diverse oxidatiesystemen



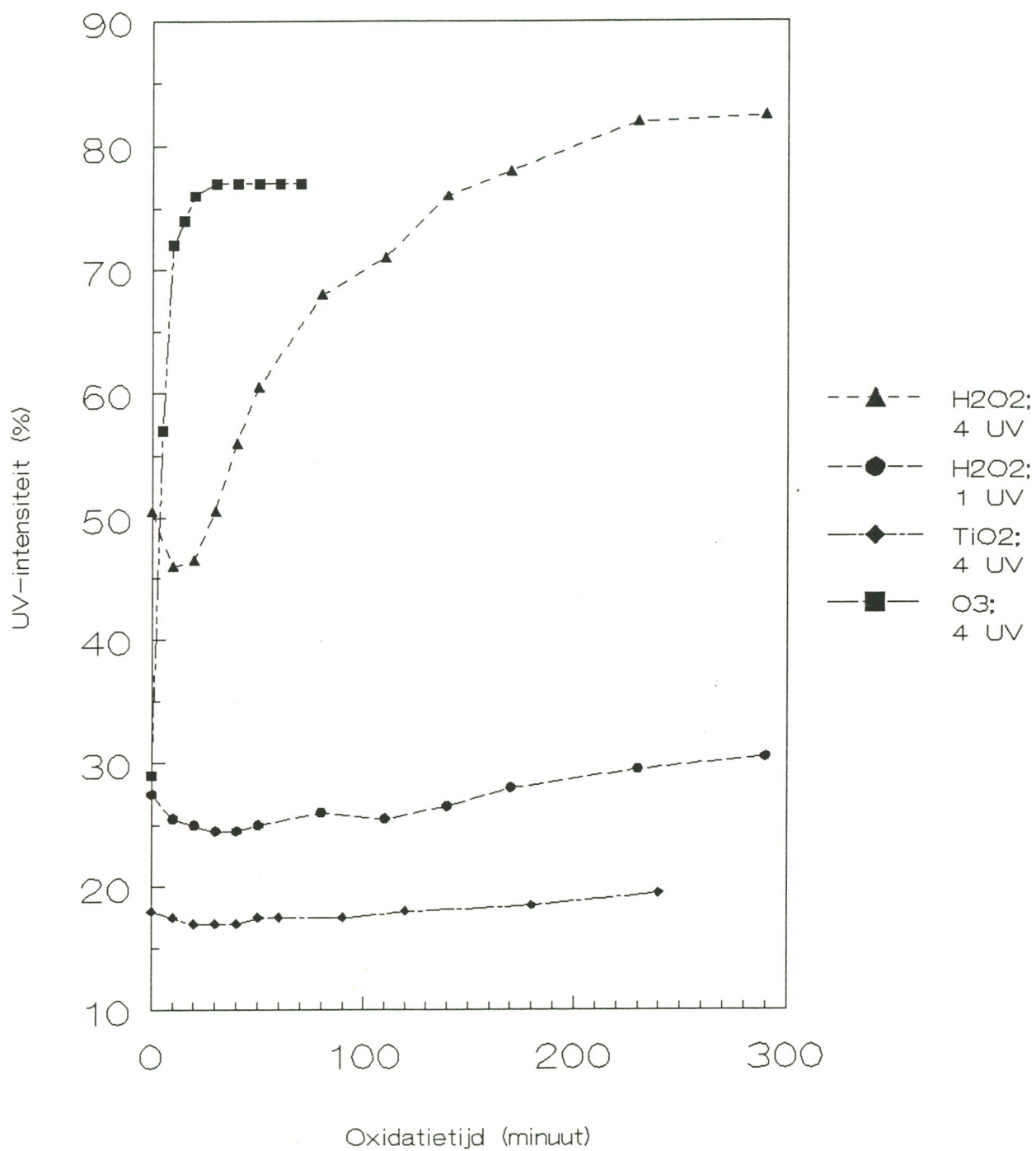
Grafiek 2b

UV-intensiteit bij chem. ox. van fenol
Diverse oxidatiesystemen



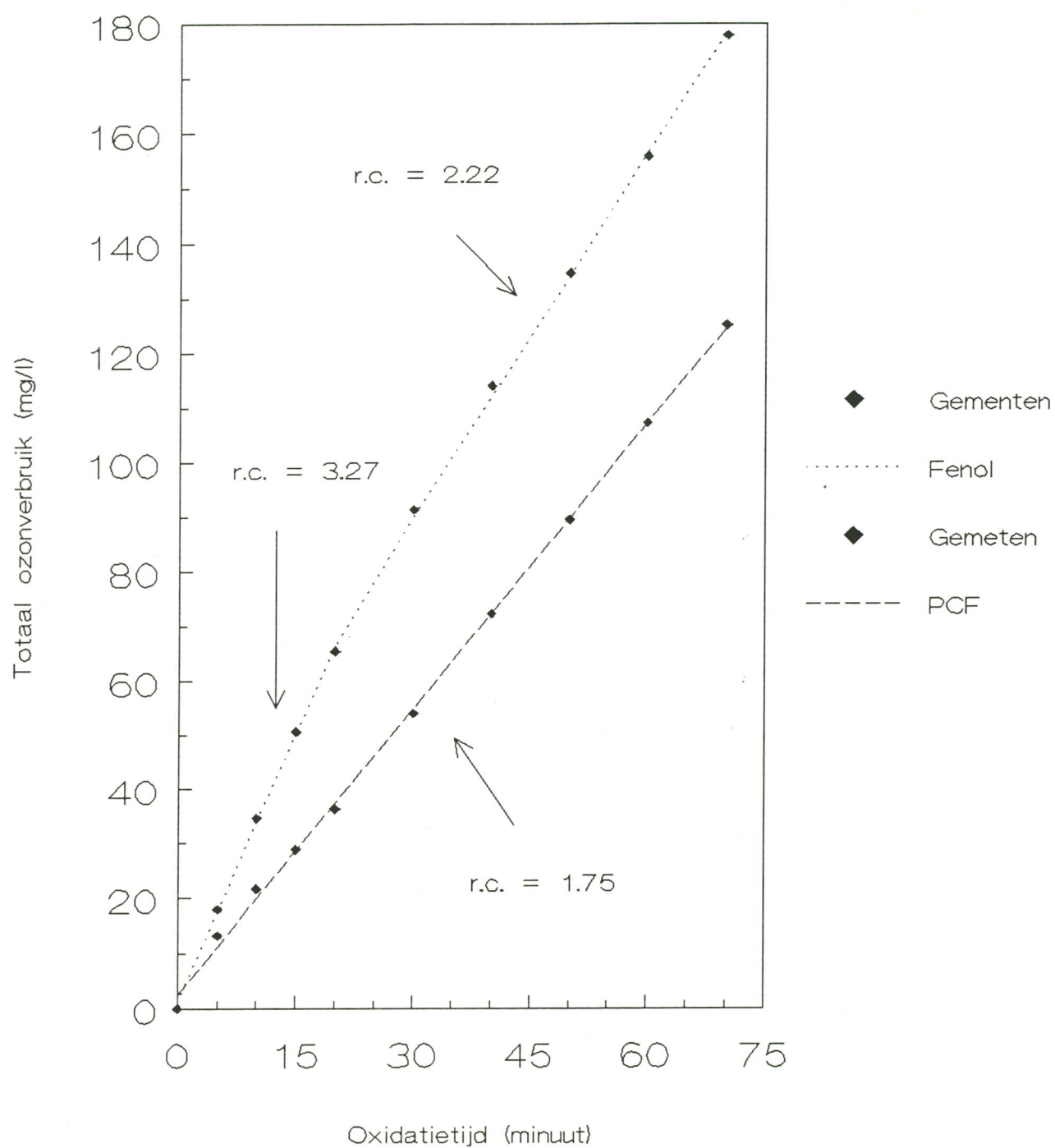
Grafiek 3a

UV-intensiteit bij chem. ox. van PCF
Diverse oxidatiesystemen



Grafiek 3b

Totaal ozonverbruik in vloeistof Chemische oxidatie van fenol en PCF



Grafiek 4

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Bijlage 3 Het verloop van de pH, temperatuur UV-intensiteit en ozonconcentratie tijdens experimenten

Verklaring van de romeinse cijfers:

I:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910213-100
II:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910214-100
III:	Oxidatie van fenol met TiO ₂ en O ₂	910221-100
IV:	Oxidatie van fenol met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-100
V:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910215-100
VI:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910218-100
VII:	Oxidatie van PCF met TiO ₂ en O ₂	910222-100
VIII:	Oxidatie van PCF met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-200

Tabel 1 Het temperatuurverloop

Tijd (min.)	Temperatuur (°C)							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	17.1	14.7	19.2	19.8	16.7	16.7	21.2	19.1
5				20.0				19.3
8	17.5							
10		14.9	19.5	20.1	17.1	16.8	21.5	19.6
15				20.3				19.7
19	17.7							
20		15.0	19.7	20.4	17.5	17.0	21.8	19.9
25	17.9							
30		15.2	20.0	20.7	17.9	17.1	22.1	20.4
35	18.3							
40		15.4	20.2	21.1	18.3	17.3	22.4	20.7
45	18.7							
50		15.5	20.6	21.3	18.6	17.5	22.7	21.0
55	19.0							
60		15.6	20.7	21.5			22.9	21.2
65	19.4							
70				21.8				21.5
80					19.6	17.9		
90		16.0	21.4				23.6	
95	20.2							
110					20.5	18.3		
120		16.3	21.8				24.1	
125	20.9							
140					21.1	18.7		
150		16.7						
155	21.4							
170					21.7	18.9		
180		17.0	23.1				24.8	
185	21.8							
230					22.6	19.6		
240		17.4	23.8				25.1	
265	22.0							
290				23.2	20.2			

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Verklaring van de romeinse cijfers:

I:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910213-100
II:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910214-100
III:	Oxidatie van fenol met TiO ₂ en O ₂	910221-100
IV:	Oxidatie van fenol met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-100
V:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910215-100
VI:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910218-100
VII:	Oxidatie van PCF met TiO ₂ en O ₂	910222-100
VIII:	Oxidatie van PCF met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-200

Tabel 2 Het pH-verloop

Tijd (min.)	pH I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	3.20	3.24	3.34	(5.13)	3.12	3.38	3.13	(10.57)
5				3.68				6.57
8	3.20							
10		3.24	3.39	3.64	3.12	3.38	3.13	4.78
15				3.59				4.57
19	3.20							
20		3.25	3.45	3.54	3.11	3.37	3.13	4.98
25	3.20							
30		3.26	3.47	3.51	3.09	3.36	3.13	6.08
35	3.19							
40		3.27	3.46	3.52	3.06	3.36	3.13	6.42
45	3.19							
50		3.28	3.45	3.54	3.05	3.35	3.12	6.59
55	3.18							
60		3.30	3.44	3.60			3.11	6.84
65	3.17							
70				3.90				7.01
80					3.03	3.34		
90		3.34	3.44				3.09	
95	3.16							
110					3.04	3.34		
120		3.37	3.40				3.08	
125	3.14							
140					3.04	3.35		
150		3.40						
155	3.12							
170					3.05	3.36		
180		3.44	3.37				3.08	
185	3.11							
230					3.06	3.43		
240		3.60	3.38				3.10	
265	3.11							
290				3.07	3.50			

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Verklaring van de romeinse cijfers:

I:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910213-100
II:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910214-100
III:	Oxidatie van fenol met TiO ₂ en O ₂	910221-100
IV:	Oxidatie van fenol met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-100
V:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910215-100
VI:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910218-100
VII:	Oxidatie van PCF met TiO ₂ en O ₂	910222-100
VIII:	Oxidatie van PCF met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-200

Tabel 3 Het verloop van de UV-intensiteit

Tijd (min.)	UV-intensiteit							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	32	26	19	47	51	28	18	29
5				28				57
8	32							
10		25	19	25	46	26	18	72
15				24				74
19	27							
20		23	18	29	47	25	17	76
25	27							
30		22	18	52	51	25	17	77
35	24							
40		21	18	64	56	25	17	77
45	23							
50		21	18	66	61	25	18	77
55	23							
60		20	18	66			18	77
65	22							
70				68				77
80					68	26		
90		20	17				18	
95	22							
110					71	26		
120		20	17				18	
125	21							
140					76	27		
150		19						
155	22							
170					78	28		
180		19	16				19	
185	25							
230					82	30		
240		19	16				20	
265	39							
290					83	31		

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Tabel 4a Concentratie ozon in voeding en afgas

Experiment 910313-100				910313-200		
Tijd minuut	Voeding g/m ³	Afgas g/m ³	dC(O ₃) g/m ³	Voeding g/m ³	Afgas g/m ³	dC(O ₃) g/m ³
0	25.4	0.0	25.4	21.7	0.0	21.7
5	22.1	0.1	22.0	21.0	7.9	13.1
10	22.2	0.3	21.9	21.8	12.4	9.4
15	22.3	1.7	20.6	21.8	12.4	9.4
20	22.6	4.3	18.3	21.9	11.4	10.5
30	22.9	7.0	15.9	21.9	9.0	12.9
40	23.1	9.0	14.1	21.5	10.3	11.2
50	22.2	8.8	13.4	21.7	10.1	11.6
60	23.4	8.9	14.5	21.8	10.0	11.8
70	23.4	8.9	14.5	21.8	9.8	12.0

Tabel 4b Totaal ozonverbruik in de vloeistof

Experiment 910313-100			910313-200	
Tijd minuut	[1] mg/l	[2] mg/l	[1] mg/l	[2] mg/l
0	0.0	23.3	0.0	3.3
5	18.0	34.4	13.2	11.9
10	34.6	45.5	21.7	20.6
15	50.7	56.6	28.8	29.2
20	65.4	67.7	36.3	37.9
30	91.3	89.9	54.0	55.2
40	114.0	112.1	72.3	72.5
50	134.8	134.3	89.5	89.8
60	155.9	156.5	107.2	107.1
70	177.8	178.7	125.2	124.4

[1] gemeten waarden

[2] berekende waarden (lineaire regressie: $y=a+b*x$)

Met behulp van lineaire regressie zijn de volgende vergelijkingen berekend:

FENOL

0-20 minuten $d[O_3] = 3.27 * t + 1.0$ ($r^2 = 0.9987$)

20-70 minuten $d[O_3] = 2.22 * t + 23.3$ ($r^2 = 0.9986$)

PCF

0-70 minuten $d[O_3] = 1.75 * t + 2.4$ ($r^2 = 0.9995$)

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Bijlage 4 Analyseresultaten

Verklaring van de romeinse cijfers:

I:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910213-100
II:	Oxidatie van fenol met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910214-100
III:	Oxidatie van fenol met TiO ₂ en O ₂	910221-100
IV:	Oxidatie van fenol met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-100
V:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 4 UV-lampen	910215-100
VI:	Oxidatie van PCF met H ₂ O ₂ en 1 UV-lamp	910218-100
VII:	Oxidatie van PCF met TiO ₂ en O ₂	910222-100
VIII:	Oxidatie van PCF met O ₃ en 4 UV-lampen	910313-200

Tabel 1 Procentueel concentratieverloop tijdens de experimenten

Tijd (min.)	Percentage van beginconcentratie (%)							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5				61.3				3.3
8	67.7							
10		88.8	88.7	41.2	19.1	89.3	76.0	1.3
15				21.5				1.0
19	59.7							
20		80.8	88.0	14.1	6.6	78.6	48.0	0.6
25	53.9							
30		72.8	78.2	0.0	2.4	67.9	25.2	0.3
35	39.4							
40		64.6	70.5	0.0	1.3	42.9	14.8	0.2
45	31.3							
50		55.0	65.9	0.0	1.0	34.6	7.6	0.2
55	26.7							
60		50.4	61.3	0.0			3.6	0.1
65	18.7							
70				0.0				0.0
80					0.6	13.6		
90		39.1	49.3				0.4	
95	12.9							
110					0.4	6.1		
120		31.1	40.1				0.1	
125	5.3							
140					0.3	3.0		
150		24.6					0.0	
155	3.1							
170					0.2	1.5		
180		19.8	29.6				0.0	
185	2.3							
230					0.2	0.7		
240		10.2	22.5				0.1	
265								
290					0.3	0.5		

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Tabel 2 Absolute concentratieverloop tijdens de experimenten

Tijd (min.)	Concentratie (mg/l)				Concentratie (ug/l)			
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	43.40	42.70	44.40	44.20	3500.0	2800.0	2500.0	12000.0
5				27.10				390.0
8	29.40							
10		37.90	39.4	18.20	670.0	2500.0	1900.0	150.0
15				9.50				120.0
19	25.90							
20		34.50	39.05	6.25	230.0	2200.0	1200.0	75.0
25	23.40							
30		31.10	34.7	0.00	85.0	1900.0	630.0	36.0
35	17.10							
40		27.60	31.3	0.00	44.0	1200.0	370.0	19.0
45	13.60							
50		23.50	29.25	0.00	35.0	970.0	190.0	20.0
55	11.60							
60		21.50	27.2	0.00			91.0	8.3
65	8.10							
70				0.00				4.3
80					21.0	380.0		
90		16.70	21.9				9.3	
95	5.61							
110					13.0	170.0		
120		13.30	17.8				2.8	
125	2.28							
140					7.8	84.0		
150		10.50						
155	1.36							
170					12.0	43.0		
180		8.46	13.15				0.5	
185	1.00							
230					7.3	20.0		
240		4.36	9.97				2.5	
265								
290					9.1	14.0		

Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Tabel 3 Kwantitatief verloop van de oxidatieproducten van PCF tijdens ozonisatie
 (experiment 910313-200)

t. reak (min) Oxydatie- produkten	Concentratie (ug/l)		Tetrachloorfenolen		
	Trichloorfenolen 2,4,6	2,3,5	2,3,5,6	2,3,4,6	2,3,4,5
0	< 14	< 0.9	< 5.7	83	2.2
5	< 23	< 5.9	< 3.2	6.8	-
10	< 5.7	< 6.3	< 3.5	2.6	-
15	< 5.5	< 5.5	< 3.3	2.2	-
20	< 3.6	< 4.0	< 3.2	1.5	-
30	< 4.4	< 4.6	< 8.2	-	-
40	< 3.5	< 3.6	< 4.7	-	-
50	< 3.7	< 3.1	< 3.0	-	-
60	< 4.4	< 3.8	< 2.6	-	-
70	< 3.0	< 1.2	< 2.5	-	-
blanco	< 7.7	< 3.1	< 2.8	-	-
detectiegrens	0.3	0.4	0.3	0.3	1.6
bepalingsgrens	23	9.3	8.3	1.0	0.5

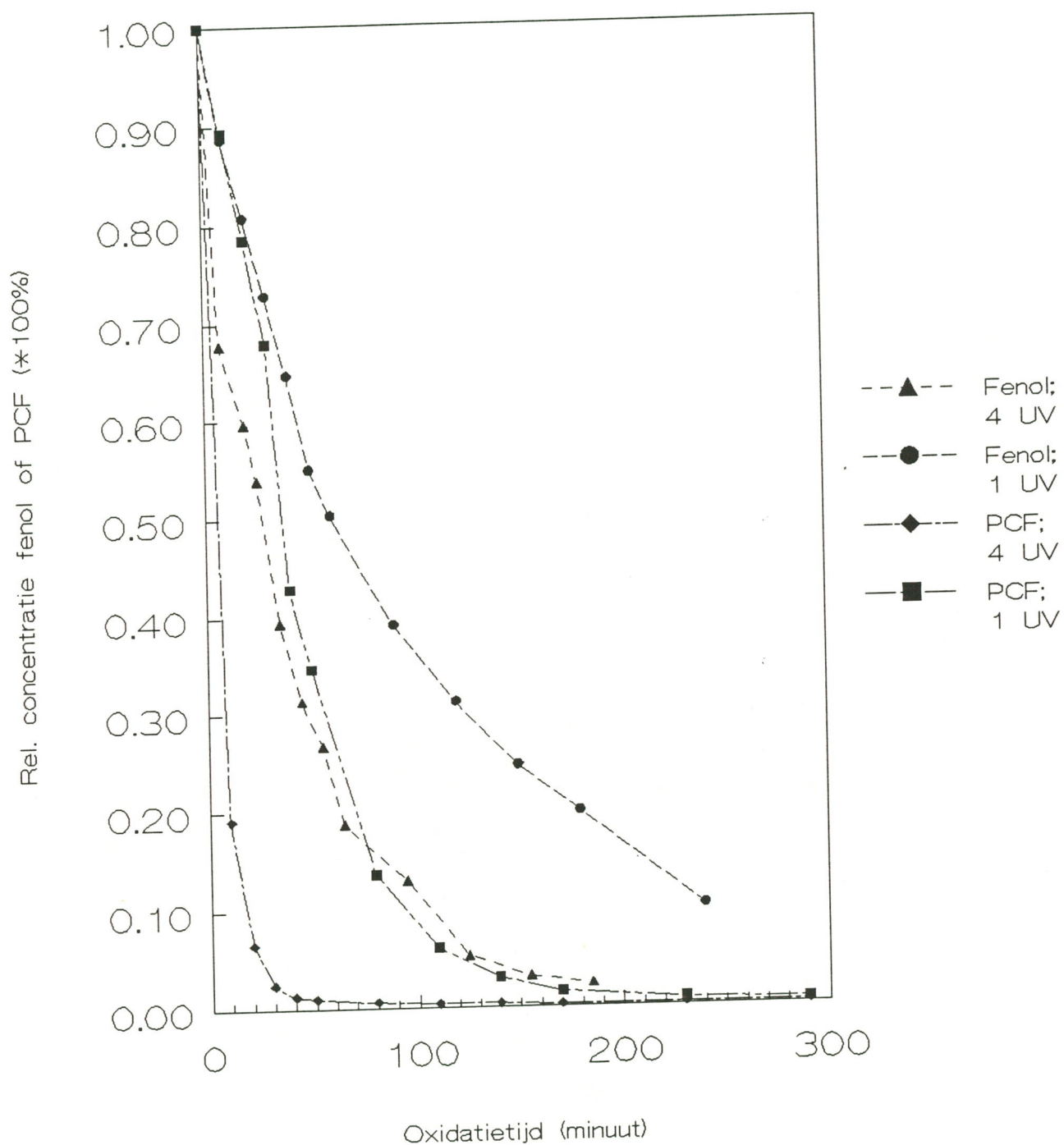
Chemische oxidatie van fenol en pentachloorfenol met behulp van
 – waterstofperoxide en UV-straling,
 – titaandioxide, uv-straling en zuurstof,
 – ozon en UV-straling

Tabel 4 Oxydatiesnelheid van Fenol en PCF tijdens experimenten met H₂O₂/UV

Tijd (min.)	Reactiesnelheid (mg/l/min)				Reactiesnelheid (ug/l/min)			
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0								
5				3.42				2322.0
8	1.75							
10		0.48	0.50	1.78	283.0	30.0	60.0	48.0
15				1.74				6.0
19	0.32							
20		0.34	0.03	0.65	44.0	30.0	70.0	9.0
25	0.42							
30		0.34	0.44	0.63	14.5	30.0	57.0	3.9
35	0.63							
40		0.35	0.34	0.00	4.1	70.0	26.0	1.7
45	0.35							
50		0.41	0.21		0.9	23.0	18.0	0.1
55	0.20							
60		0.20	0.21				9.9	1.2
65	0.35							
70								0.4
80					0.5	19.7		
90		0.72	0.18				2.7	
95	0.37							
110					0.3	7.0		
120		0.11	0.14				0.2	
125	0.15							
140					0.2	2.9		
150		0.09						
155	0.09							
170					0.1	1.4		
180		0.07	0.08				0.0	
185	0.07							
230					0.1	0.4		
240		0.07	0.05			0.0		
290					0.0	0.1		

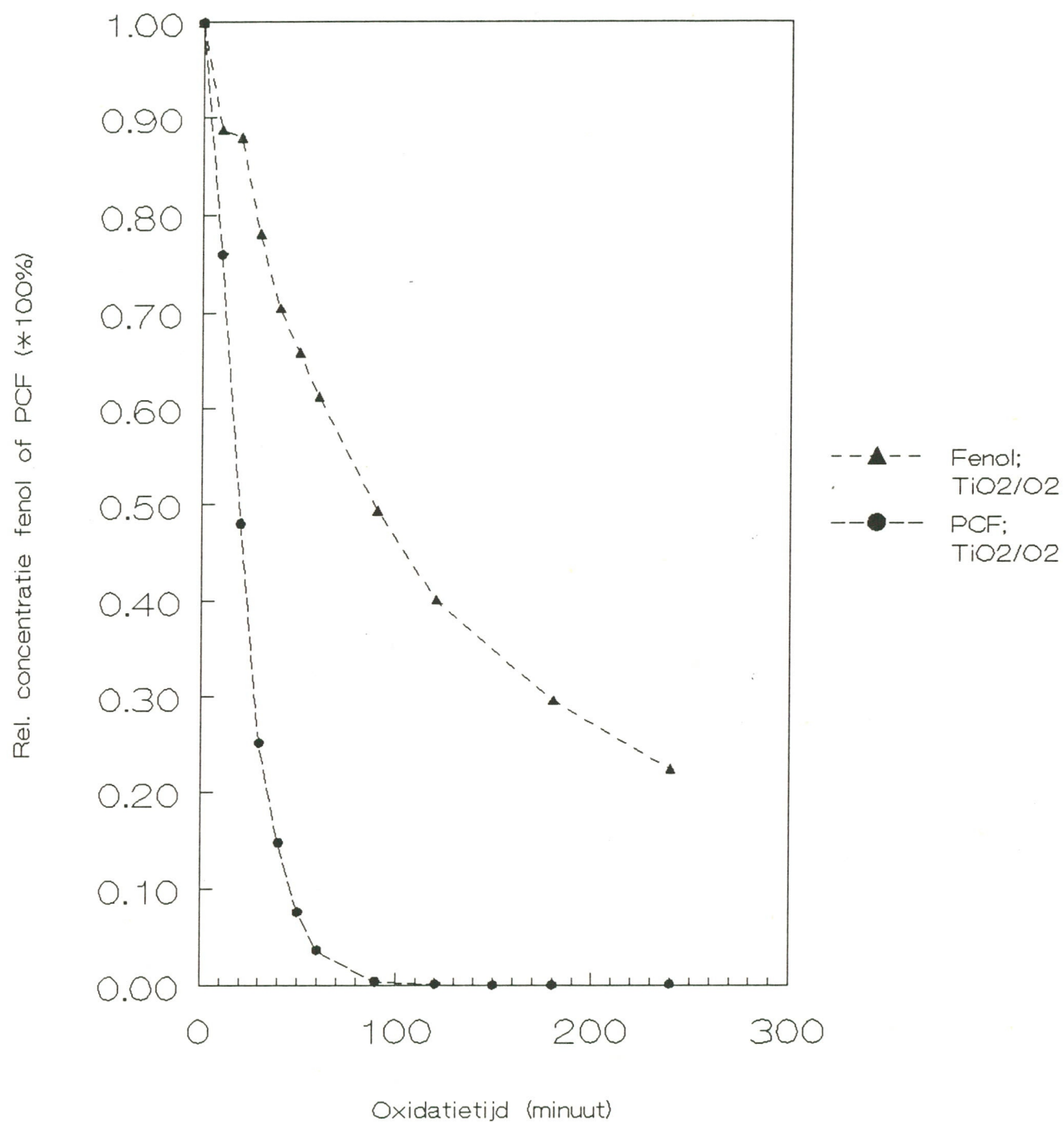
Opmerking De oxydatiesnelheid is de eerste afgeleide van de concentratie in de tijd

Chem. ox. met H_2O_2 van fenol en PCF
2 UV-intensiteiten



Grafiek 1

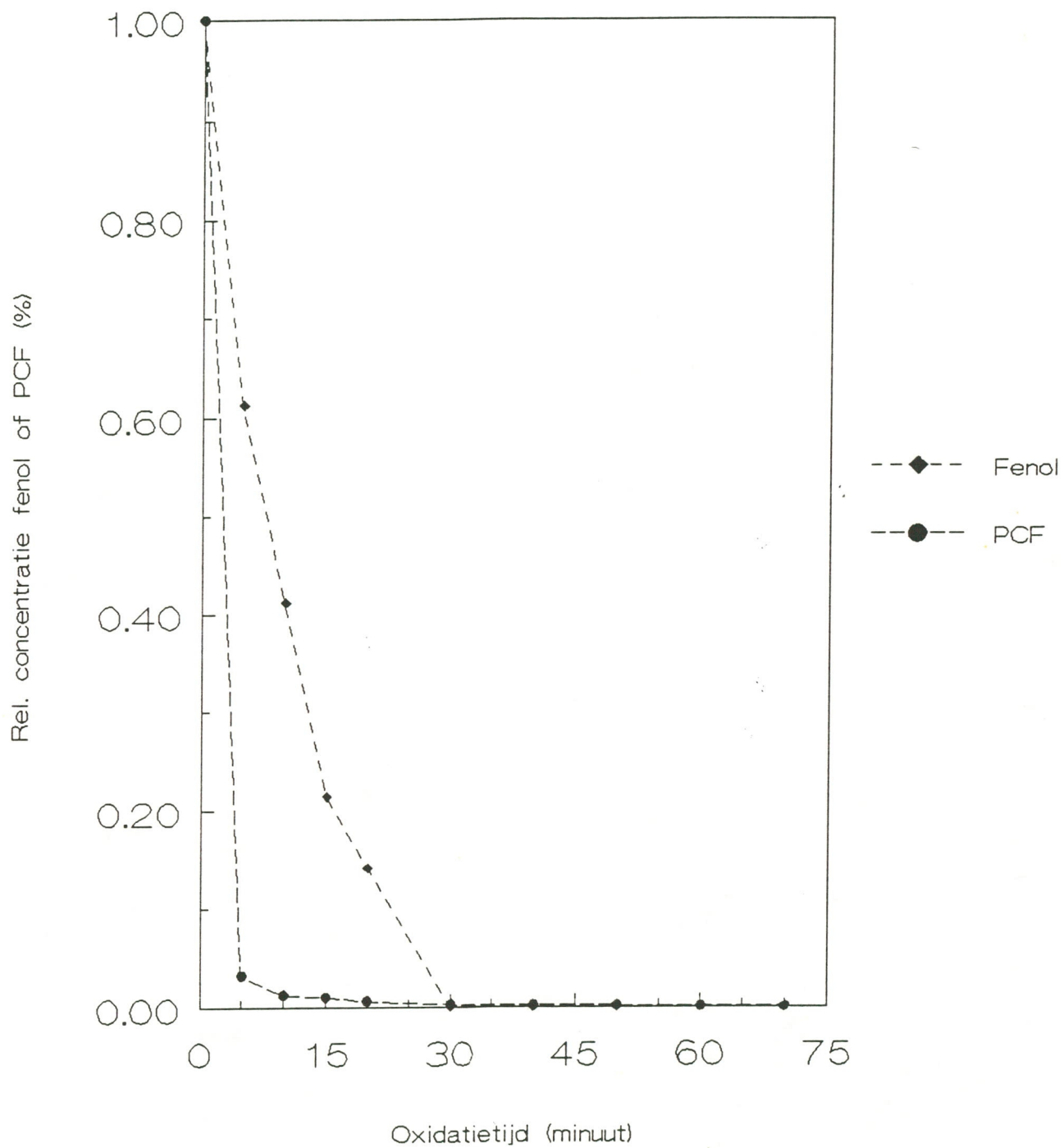
Chem. ox. met TiO_2 van fenol en PCF
4 UV-lampen



Grafiek 2

Ozonisatie van fenol of PCF

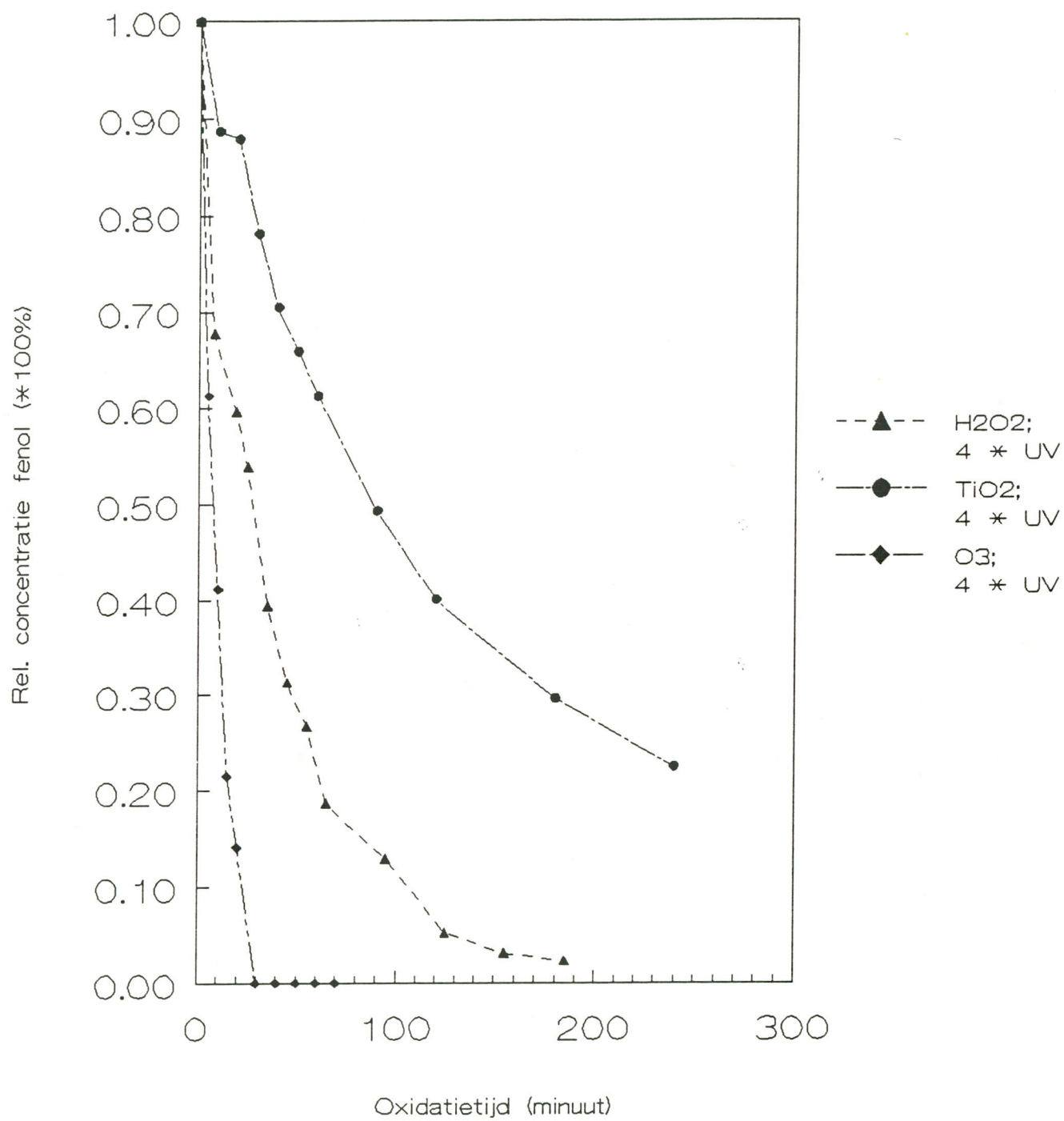
200 l/uur gas (22 ppm O₃); 4 UV-lampen



Grafiek 3

Chemische oxydatie van fenol

Diverse oxydatietechnieken



Grafiek 4a