

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Deelrapportage ten behoeve van IOP-project
IMP91513 inzake:
Recycling van processtromen in de textielindustrie
projectjaar 1992-1993

Referentienummer 93-324
Dossiernummer 112322-24093
Datum november 1993
NP

Auteur
J.W. Assink
J.M. Slaager

Trefwoorden

- textielfinishing
- spoelprocessen
- kleurstoffen
- chemische oxydatie
- ozon
- waterstofperoxyde
- advanced-oxidation-processes

Bestemd voor
Senter
Postbus 30732
2500 GS 's Gravenhage

Samenvatting

In dit onderzoek zijn methoden op basis van chemische oxydatie onderzocht voor de ontkleuring van spoelwater en concentraten afkomstig uit textielverfstraten. Het vormt een onderdeel van het onderzoek 'Recycling van processtromen in de textielindustrie' dat in het kader van het IOP Milieutechnologie, onderdeel Preventie, wordt uitgevoerd en de mogelijkheden van hergebruik van proceswater in de textielindustrie onderzoekt.

Het hier gerapporteerde deelonderzoek omvat een korte literatuurrecherche en oxydatie-experimenten op laboratoriumschaal met diverse kleurstoffen.

Op basis van de literatuurstudie kan worden geconcludeerd dat vele kleurstoffen goed ontkleurd kunnen worden met ozon en waterstofperoxyde in combinatie met UV-licht of het Fentonsreagens. De snelheid van ontkleuring is in principe afhankelijk van het type kleurstof, de aanwezigheid van andere stoffen, de pH-waarde, de temperatuur en de doseerwijze of -snelheid van de oxydant (i.e. ozon).

In totaal zijn een zestal kleurstoffen aan een experimenteel onderzoek onderworpen, waaronder één praktijkmonster met een mengsel van kuipkleurstoffen en een reactieve kleurstof. Daarbij zijn ozon en waterstofperoxyde/UV ingezet. Tevens is ter oriëntatie de invloed van pH-waarde en de gelijktijdige aanwezigheid van andere stoffen (additieven als zouten, ureum en PEG 200) onderzocht.

Op basis van het onderzoek blijkt ozon een geschikte oxydator te zijn voor het snel ontkleuren van concentraten. Sommige monsters konden echter niet volledig worden ontkleurd, hetgeen samenhangt met de resistentie van bepaalde verbindingen tegen directe oxydatie. Voor spoelstromen met lage concentratie verontreinigingen is ook waterstofperoxyde in combinatie met UV-straling goed bruikbaar. De hierbij optredende radicaalreacties kunnen organische stoffen in principe volledig mineraliseren (vorming van CO₂, H₂O en dergelijke). UV-straling is echter niet of minder geschikt voor meer geconcentreerde kleurstofoplossingen.

De snelheid van de ontkleuringsreactie met ozon is in belangrijke mate gelimiteerd door de toevoersnelheid van ozon. Bij H₂O₂/UV is de lichtintensiteit de snelheidsbepalende factor geweest. De pH-waarde is in een aantal gevallen van belang om een snelle en efficiënte ontkleuring uit te voeren. De onderzochte additieven hebben een zeer geringe of verwaarloosbare invloed op de ontkleuring met ozon.

Er is op diverse punten nader onderzoek nodig om de haalbaarheid van chemische oxydatie (met name ozon) voor de beoogde toepassing vast te stellen.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
1	Inleiding	4
2	Literatuurinformatie	5
2.1	Inleiding	5
2.2	Waterstofperoxyde gecombineerd met ultraviolette straling	5
2.3	Ozonisatie van kleurstoffen	6
2.3.1	Kinetiek voor modelafvalwater	6
2.3.2	Reactiepaden en -produkten	7
2.3.3	De verandering van TOC en BZV tijdens ozonisatie	8
2.3.4	De invloed van hulpstoffen	9
2.4	Reactiviteit en reactiemechanismen	10
3	Experimentele werkwijzen en materialen.....	12
3.1	Onderzochte kleurstoffen.....	12
3.2	Experimentele opstellingen en werkwijzen	13
3.2.1	Ozonisatie	13
3.2.2	Behandeling met waterstofperoxyde en ultraviolette straling ...	13
3.3	Analysemethoden	14
4	Ontkleuring van spoelwaterstromen met ozon.....	16
4.1	Uitvoering	16
4.2	Resultaten en discussie	16
4.3	Ozonisatie van Remazol Orange.....	19
4.3.1	Invloed van de zuurgraad.....	19
4.3.2	Remazol Orange in verschillende modeloplossingen	21
5	Ontkleuring van spoelwaterstromen met waterstofperoxyde/UV.....	26
5.1	Uitvoering	26
5.2	Experimenten startend met waterstofperoxyde.....	26
5.3	Experimenten startend met UV-behandeling	28
6	Ontkleuring van concentraatstromen met ozon.....	31
6.1	Inleiding	31
6.2	Ozoniseren van Procion Blue MX-R	31
6.3	Ozonisatie van een geconcentreerd praktijkmonster	33
7	Discussie	35
8	Conclusies	38
9	Aanbevelingen.....	40
10	Referenties	41
11	Verantwoording	42

Bijlagen

1 Inleiding

Textielverfstraten gebruiken een grote hoeveelheid spoelwater om het doek na het verfbad te ontdoen van aanhangende verfvloeistof en ongebonden kleurstoffen. Het doek doorloopt de wasstraat via een aantal compartimenten (meestal 8 spoelbakken) waarin het in tegenstroom met koud en/of warm water wordt geleid. Na gebruik wordt het water geloosd met daarin de kleurstoffen en andere stoffen die als hulpstof in het verfbad zijn gebruikt. De meeste kleurstoffen zijn moeilijk of niet biologisch afbreekbaar, waardoor de emissies problematisch zijn. Bovendien leidt deze werkwijze tot een hoog waterverbruik en energieverlies (lozing van warm water).

In het kader van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Preventie, wordt door twee TNO-instituten en de Universiteit Twente onderzocht in hoeverre dit spoelwater, na een aantal geschikte opwerkingsstappen, opnieuw kan worden gebruikt in het spoelproces. Het past daarmee in de ruimere doelstelling van het oorspronkelijke projectvoorstel:

onderzoek naar mogelijkheden tot hergebruik van water, energie en chemicaliën bij processen in de textielindustrie.

Universiteit Twente onderzoekt primair de mogelijkheden van membraanscheidings technieken (nanofiltratie) als hoofdzuiveringsstap voor het spoelwater. De daarmee verwijderde kleurstoffen zijn in het algemeen niet opnieuw te gebruiken in het verfproces. Het behandelde water, mits voldoende gezuiverd, is in principe wel goed opnieuw in te zetten.

Het Instituut voor Energie en Milieutechnologie van TNO (IMET-TNO) onderzoekt primair de mogelijkheid om kleurstoffen uit water, in het bijzonder concentraatstromen, te verwijderen met behulp van chemische oxydatie. De keuze voor deze techniek is gebaseerd op het feit dat hiermee organische stoffen in principe restloos kunnen worden verwijderd, zodat hergebruik van water in het spoelproces tot de opties behoort. Ook is chemische oxydatie geschikt voor zogenaamde reactieve kleurstoffen, die zich moeilijk met andere meer conventionele technieken uit water laten verwijderen.

Het Centrum TNO Textiel (CTT) voert diverse taken uit, waaronder het bestuderen van het effect van gezuiverd water op het spoelproces en de coördinatie van het project.

Dit rapport presenteert de resultaten van IMET-deel van het onderzoek over het eerste jaar. De volgende onderwerpen komen aan de orde:

- Een literatuurrecherche naar de reactie tussen kleurstoffen en oxydatoren (reactiviteit functionele groepen, gevormde produkten en dergelijke).
- Experimenteel onderzoek naar de behandeling van spoelwaterstromen (10 en 100 mg/l kleurstof) met ozon, waterstofperoxyde, ultraviolet licht (UV) en de combinatie waterstofperoxyde met UV.
- Oriënterend onderzoek naar de behandeling van concentraten (tot 10 g/l kleurstof) met ozon.
- Oriënterende beschouwing over de inzetbaarheid van verschillende oxydatietechnieken op water (concentraten) met textielkleurstoffen.

Het rapport dient te worden gezien in samenhang met de andere activiteiten en rapportages in het kader van het hierbovengenoemde IOP-project.

2 Literatuurinformatie

2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten van een literatuurrecherche naar chemische oxydatie van kleurstoffen besproken. Het doel van de literatuurrecherche is primair om inzicht te verwerven in de reactiviteit van bepaalde molecuulgroepen, die in de praktijk een onderdeel of bouwsteen vormen van de meestvoorkomende textielkleurstoffen, alsmede de produkten die uit een reactie met een oxydator kunnen ontstaan. De literatuur is gezocht in twee databestanden: Chemical Abstracts en World Textile Abstracts (Surely Institute).

Er is met behulp van de volgende (en aanverwante) trefwoorden gezocht naar literatuur vanaf 1980:

- **Kleurstoffen:**
(substituted, complex) aromatics, azo..., triazine, antrachinon, carotene.
- **Chemische oxydatie:**
ozone, hydrogen peroxide, UV-light (in combinatie ozone en hydrogen peroxide).
- **Kinetiek:**
mechanism, reaction rate, produkts, toxicity.

De artikelen die gevonden zijn over de chemische oxydatie van textielkleurstoffen betreffen ozon (relatief veel referenties) en waterstofperoxide gecombineerd met ultraviolette straling of het Fentons reagent (relatief weinig referenties).

Specifieke informatie over de kleurstoffen (zoals structuurformule, molecuulgewicht en dergelijke) ontbreken vaak, waardoor veel literatuur minder bruikbaar is. Onder de trefwoorden 'complex' 'aromaten', 'caroteen' en 'triazine' is niets of vrijwel niets gevonden. Daarentegen zijn azo-kleurstoffen veel genoemd.

De mogelijke reactiemechanismen en de kinetiek wordt in meerdere publikaties beschreven, maar toxiciteitsgegevens ontbreken in het algemeen.

Naast een recherche in de openbare literatuur is gepoogd bij producenten van textielkleurstoffen gegevens te verkrijgen over de mogelijke verwerking van kleurstoffen, waaronder chemische oxydatie. Op het moment van schrijven van dit rapport waren enkele aanvullende artikelen ontvangen en enige algemene informatie. Voor zover relevant is deze informatie [ref. 11 tot en met 14] hierna in de tekst verwerkt. Referenties [13] en [14] bevatten ook informatie over alternatieve behandeling van afvalwater met reactieve kleurstoffen.

2.2 Waterstofperoxyde gecombineerd met ultraviolette straling

Uit één referentie blijkt dat verdunde oplossingen van vele textielkleurstoffen (directe, metaalcomplexen, dispersie, kuip-, pigment en reactieve kleurstoffen) door waterstofperoxyde/UV worden geoxydeerd [10]. De oxydatiesnelheid is vergelijkbaar met die van ozon, maar er is dan wel in dit onderzoek gebruik gemaakt van een zeer hoge UV-intensiteit. De reactiviteit van de onderzochte kleurstoffen blijkt zich als volgt te verhouden:

Directe > Dispersie > Reactief > Metaalcomplex > Kuipkleurstoffen

De in ref. [10] beschreven kuipkleurstoffen zijn moeilijk oxydeerbaar met waterstofperoxyde/UV.

In ref. [11] zijn verschillende reactieve kleurstoffen ontleurd met behulp van waterstofperoxyde in combinatie met het Fentonsreagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)SO}_4 = 15 \text{ mol/mol}$). Een relatief snelle ontkleuring wordt gevonden bij $\text{pH} = 3$ à 4 , waarbij afhankelijk van het type kleurstof ca. 1 tot ca. 10 g H_2O_2 per g kleurstof nodig is. Deze optimale pH-waarde betekent echter dat er in de praktijk belangrijke pH-correcties dienen plaats te vinden, waardoor er een zekere opzouting plaatsvindt. Andere mogelijke problemen zijn dat door de pH-correcties belangrijke schuimvorming (bij carbonaatrijke baden) of geling (bij waterglas) kan optreden. Ten gevolge van het gebruik van ijzer ontstaat bovendien een ijzerhoudend restslib, dat qua hoeveelheid vergelijkbaar of meer is dan de hoeveelheid die bij flocculatie van kleurstoffen ontstaat.

Over de aard en vormingssnelheid van oxydatieproducten is in beide referenties geen informatie gevonden. Wel is in ref. [11] vermeld dat de AOX-concentratie door de behandeling met meer dan 90% is afgenomen.

2.3 Ozonisatie van kleurstoffen

2.3.1 Kinetiek voor modelafvalwater

De concentratie kleurstoffen daalt tijdens het ozoniseren volgens een (pseudo) eerste orde reactie in de concentratie kleurstoffen. Het concentratieverloop kan dan ook over een groot bereik worden beschreven met vergelijking 1.1.

$$[\text{dye}] = [\text{dye}]_{t=0} * e^{-k(\text{reactie}) * t} \quad (1.1)$$

De grootte van de reactiesnelheidsconstante k_{reactie} wordt mede bepaald door de pH van de te behandelen (model)afvalwater, de aanwezigheid van andere (hulp)stoffen en de aard van de kleurstof.

Voor de oxydatie van de azo-kleurstof p-Toluidine-azo ($\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$) in 0,1 N NaOH-oplossing blijkt $k_{\text{reactie}} = 0,0789 \text{ minuut}^{-1}$ te zijn [1]. Hierbij is k_{reactie} onafhankelijk van de ozondosering (4,7-7,4 mg/minuut). Uit een andere studie [6] blijkt dat de reactiesnelheidsconstante wel afhankelijk is van onder andere de ozondosering. De reactiesnelheidsconstante wordt daar beschreven als (1.2):

$$\log K = a + b * \log C_{\text{kleurstof},t=0} + d * \log C_{\text{O}_3,\text{in}} + e * \log V_{\text{gas}}/V_{\text{vloeistof}} \quad (1.2)$$

De parameters a, b, d, e zijn afhankelijk van de gebruikte kleurstof.

Het verloop van de ozonconcentratie in de kleurstofoplossing blijkt ook een (pseudo) eerste orde reactie te zijn. De 'overall' reactiesnelheidsconstante voor ozon blijkt als volgt te kunnen worden beschreven (1.3):

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_{t=0} * e^{-k(\text{overall}) * t} \quad (1.3)$$

met $k(\text{overall}) = k(\text{ontleding}) + k(\text{reactie})$.

De k_{overall} is in een sterk basisch milieu aanzienlijk groter dan de k_{reactie} doordat een deel van het ozon door ontleding (i.e. hydrolyse, autolyse) weggeëeert. Voor de ozonisatie van het p-Toluidine-azo in een 0,1 N NaOH oplossing ($\text{pH} = 13$) blijkt de $k_{\text{overall}} = 0,1690 \text{ minuut}^{-1}$ en de $k_{\text{reactie}} = 0,0789 \text{ minuut}^{-1}$ te zijn. Uit deze studie blijkt een toenemende pH de oxydatie van de kleurstoffen niet te versnellen (k_{reactie} is constant), maar het ozonverbruik wel te vergroten. Dat verschijnsel geldt niet altijd. De aard van de kleurstof is bepalend is voor de pH-waarde met een maximale afbraaksnelheid of een optimaal ozongebruik [3, 8, 12]. Kleurstoffen worden in een zekere pH-range (zuur, neutraal of basisch) wel afgebroken en in een andere range niet of slechts langzaam. Van één kleurstof is bekend dat bijvoorbeeld het para-isomeer in het hele pH-gebied wordt geoxydeerd, terwijl het ortho-isomeer alleen in zuur milieu wordt geoxydeerd.

Bij lage pH-waarden ($\text{pH} < 7$) is er sprake van een directe oxydatie door ozon, terwijl bij pH-waarden boven 10 (vooral bij $\text{pH} > 12$) de oxydatie tevens via radicalen kan verlopen. In het laatste geval kunnen kleurstoffen na ontkleuring ook verder worden afgebroken tot uiteindelijk CO_2 en H_2O worden verkregen.

In het algemeen kan worden gesteld dat de azo-kleurstoffen goed zijn te verwijderen met ozon. De overige kleurstoffen worden ook door ozon geoxydeerd, maar vaak langzamer en bovendien in een meer beperkt pH-gebied.

Ook de temperatuur is van belang voor een optimale ozonisatie. In het algemeen zal de reactiesnelheidskonstante toenemen bij toenemende temperatuur, maar de oplosbaarheid van ozon in water afnemen. Voor disperse kleurstoffen wordt bijvoorbeeld een maximale ontkleuringssnelheid gevonden bij 80°C [12].

2.3.2 Reactiepaden en -produkten

Kleurstoffen ontleen hun kleur aan absorptie van zichtbaar licht door geconjugeerde ketens of ringen van dubbele bindingen ($\text{C} = \text{C}$, $\text{N} = \text{N}$, aromatische groepen of heterocyclische ringen met een O, N of S atoom). Ontkleuring treedt dan ook op nadat deze geconjugeerde ketens worden opgebroken, bijvoorbeeld door een oxydant [12].

In twee artikelen zijn de reactiepaden van de ozonisatie van p-amino-azo-benzeen ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$) [4] en 4-phenyl-azo-1-naphtol ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{OH}$) [5] beschreven. Deze zijn in bijlage 1 weergegeven.

Als reactieprodukten tijdens de ozonisatie van p-amino-azo-benzeen zijn fenol (maximum opbrengst 1,5%), p-nitro-azo-benzeen (maximum opbrengst 2%) en p-chlooraniline (maximum opbrengst 1%) in het reactiemengsel teruggevonden [4]. Deze reactieprodukten reageren tijdens de ozonisatie ook verder en zijn korte tijd na volledige ontkleuring niet meer in het mengsel aantoonbaar.

Uit het concentratieverloop van de kleurstof en de oxydatieprodukten is gebleken dat ozon sneller met de kleurstof reageert dan met de oxydatieprodukten. De reactiesnelheid tussen de verschillende stoffen is qua orde van grootte:

p-amino-azo-benzeen > chlooraniline > fenol > p-nitro-azo-benzeen.

Als reactieprodukten tijdens de ozonisatie van 4-phenyl-azo-1-naphtol zijn fenol (maximum opbrengst 1%), 1,4-naphtquinone (maximum opbrengst 2%) en N₂-gas in het reactiemengsel teruggevonden [5]. Ook deze reactieprodukten reageren tijdens de ozonisatie verder en zijn kort na volledige ontkleuring niet meer aantoonbaar.

Tijdens het ozoniseren van azo-kleurstoffen worden twee reactiepaden gevolgd. Dit wordt mede veroorzaakt doordat de azo-kleurstoffen in water tautomeren vormen. Het evenwicht tussen deze tautomeren bepaald welk reactiepad het meest belangrijk is.

2.3.3 De verandering van TOC en BZV tijdens ozonisatie

Uit de literatuur [5, 9] blijkt dat het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) van modelafvalwater daalt tijdens ontkleuring met ozon. De mate van TOC-reductie tijdens ontkleuring verschilt per kleurstof. Na volledige ontkleuring zet de daling van TOC door, soms in versterkte mate, maar er is in het algemeen een lange tot zeer lange behandelingstijd nodig om tot een aanzienlijke TOC-reductie te komen. Het reduceren van het TOC-gehalte tot nul is met alléén ozon niet mogelijk. De TOC₆/TOC₀-verhouding (TOC van de oxydatieprodukten ten opzichte van de oorspronkelijke kleurstof) is in tabel 1 voor telkens enkele vertegenwoordigers van de verschillende kleurstoftypen aangegeven.

Door ozon te combineren met ultraviolette straling daalt het TOC-gehalte van kleurstofoplossingen sneller en verdergaand en tevens worden kleurstoffen sneller ontkleurd. Zo is voor C.I. Basic Blue 9 (thiazine-kleurstof) een volledige verwijdering van het TOC-gehalte na 1,5 uur gerealiseerd; de TOC-afname verloopt daarbij volgens een schijnbaar nulde orde reactie [9].

Veel kleurstoffen zijn niet of nauwelijks biologisch afbreekbaar. Na ozonisatie wordt de biodegradeerbaarheid sterk verbeterd.

Het BZV-gehalte¹⁾ van vele onderzochte kleurstoffen [9] stijgt tijdens ozonisatie vanaf nul tot een maximum en daalt vervolgens langzaam. De BZV/TOC-verhouding van een behandeld monster verandert niet nauwelijks vanaf het moment dat de maximale BZV-waarde is bereikt. Uit tabel 1 kan worden afgeleid dat door ozonisatie de BZV/TOC-verhouding van praktisch nul tot 0,3 à 1,3 stijgt.

¹⁾ BZV = biologisch zuurstofverbruik door actief slib, gewoonlijk bepaald over een periode van 5 dagen.

Tabel 1 Veranderingen in TOC en BZV na ozonbehandeling van textielkleurstoffen [9]

Kleurstoftype	Molecuul gewicht g/mol	Voor ozonisatie	Na ozonisatie (6 uur)			
		TOC mg/l	BZV ₆ ¹⁾ mg/l	TOC ₆ mg/l	TOC ₆ /TOC ₀ ²⁾ -	Ozon- dosering g O ₃ /g kleurstof
(Dis)azo-kleurstoffen	348-612	144-198	5- 21	9- 51	0,05-0,31	21-37
Di- en triphenyl- methane-kleurstoffen	322-464	153-225	42-124	50-125	0,64-1,29	27-40
Anthraquinone- kleurstoffen	571-618	198-252	74-121	81-83	0,33-0,41	20-23
Xanthene-kleurstoffen	303-479	153-252	72-121	97-163	0,75	26-42
Indigoid-kleurstof ³⁾	466	144	26	52	0,50	27
Thiazine-kleurstof ³⁾	318	144	58	66	0,88	40
Methine-kleurstoffen	350-417	216-252	36	34	1,05	30-37

¹⁾ De BZV-waarde vóór ozonisatie is voor alle kleurstoffen nagenoeg gelijk aan nul.

²⁾ De TOC van de oxydatieproducten zijn vergeleken met de TOC van de oorspronkelijke kleurstoffen voor telkens enkele vertegenwoordigers uit de verschillende categoriën.

³⁾ Bij de indigoid-kleurstof en de thiazine-kleurstof is slechts één stof onderzocht.

2.3.4 De invloed van hulpstoffen

Hulpstoffen, die in de praktijk gelijktijdig met kleurstoffen in het afvalwater aanwezig zijn, kunnen de ozonisatie beïnvloeden. Met name anionogene en nonionogene oppervlakte actieve stoffen kunnen het ozonverbruik vergroten [3, 7]. Deze stijging wordt veroorzaakt door de oxydatie van deze stoffen. In ref. [12] wordt daarentegen aangegeven dat anionogene oppervlakte actieve stoffen langzamer met ozon reageren dan een zure kleurstof, zodat het effect op het ozonverbruik klein is.

Het TOC-gehalte van een modelafvalwater (alleen kleurstof) kan door ozonisatie sterk dalen. Het TOC-gehalte in een net ontleurd afvalwater, waar naast kleurstoffen ook hulpstoffen aanwezig zijn, blijkt in één referentie te zijn gestegen door ozonisatie [3]. Dit wordt vermoedelijk door de hulpstoffen veroorzaakt, omdat deze in de nat-chemische TOC-bepaling niet volledig worden meegenomen; na partiële oxydatie met ozon is dit blijkbaar wel mogelijk.

2.4 Reactiviteit en reactiemechanismen

Ozon en waterstofperoxyde reageren relatief snel met dubbelgebonden atomen, waaronder onverzadigde koolstofverbindingen (alkenen, aromaten) en azo-verbindingen. Veel kleurstoffen worden daardoor volledig ontkleurd. Als de geconjugeerde verbindingen in kleurstoffen moeilijk te bereiken zijn voor ozon of waterstofperoxyde, doordat zij sterisch gehinderd worden, of op een andere wijze minder reactief zijn, kan het molecuul ook op een andere plaats worden geoxydeerd. Deze reacties verlopen in het algemeen echter veel langzamer dan de eerst genoemde reacties.

Het reactiemechanisme van de oxydatie van kleurstoffen door ozon of waterstofperoxyde (eventueel gecombineerd met UV-straling) is mede afhankelijk van de structuur van het molecuul en de aanwezige chemische groepen binnen het molecuul.

Over het dechloreren van kleurstoffen door ozon of waterstofperoxyde is geen informatie gevonden; alleen ref. [11] vermeldt een reductie van de concentratie AOX als gevolg van een H_2O_2 behandeling (zonder Fentonsreagent globaal 50%, met Fentonsreagent ca. 90% of meer). In algemene zin kan worden opgemerkt dat dechlorering geen oxydatiereactie is; deze stap in de mineralisatie van stoffen verloopt meestal via substitutiereacties. Dechlorering van aromaten verloopt redelijk snel, vooral wanneer radicalen en andere onstabiele produkten worden gevormd, zoals tijdens ozonisatie onder basische omstandigheden of tijdens ozon/UV-behandeling.

Bij complexe verbindingen kan door sterische hindering de dechlorering worden vertraagd. Tijdens ozonisering in een zuur ($\text{pH} < 4$) en chloriderijk milieu kan daarentegen een (netto) AOX-vorming optreden [15].

In tabel 2a is een indicatie gegeven van de reactiviteit van vijf veelvoorkomende bindingen en stofgroepen¹⁾. De belangrijkste oxydatieprodukten van dezelfde verbindingen met ozon en waterstofperoxyde, eventueel in combinatie met UV-straling, zijn geïndiceerd in tabel 2b.

¹⁾ Reactiviteit en oxydatieprodukt zijn mede afhankelijk van andere stofgroepen binnen hetzelfde molecuul.

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 2a Overzicht reactiviteit van diverse stofgroepen in textiel kleurstoffen met chemische oxydatoren

Oxydator	Type stofgroep				
	Gesubstitueerde aromaten	Azo-verbinding	Triazine-ring	Anthraquinone-groep	Caroten
Ozon	vrij snel tot snel	snel	langzaam ?	langzaam	snel
Waterstofperoxyde	?	?	niet ?	niet	langzaam ?
Ozon/UV ¹⁾	snel ²⁾	snel ²⁾	langzaam tot vrij snel	matig	snel ²⁾
Waterstofperoxyde/UV ¹⁾	?	?	?	?	?

¹⁾ Alleen toepassen op verdunde oplossingen; mineralisatie mogelijk.

²⁾ UV-straling onnodig, bovendien moeilijk effectief aanwendbaar.

Tabel 2b Overzicht oxydatieproducten uit textielkleurstoffen

Oxydator	Type stofgroep				
	Gesubstitueerde aromaten	Azo-verbinding	Triazine-ring	Anthraquinone-groep	Caroten
Ozon	fenolen, carbonzuren, nitroverbindingen	Nitroverbindingen, anilinen, N ₂ -gas, fenolen	triazine-hydroxyden en -oxiden	PC-fenolen, carbonzuren	Poly-olen, carbonzuren
Waterstofperoxyde	idem, maar minder snel dan O ₃	idem, maar minder snel dan O ₃	?	?	idem, maar minder snel dan O ₃
Ozon/UV ¹⁾	als O ₃ , eerst dechlorering	idem O ₃	?	idem O ₃ , kleinere fragmenten	idem O ₃ , kleinere fragmenten

¹⁾ Relatief snelle reactie en uiteindelijk een vergaande mineralisatie tengevolge van radicaalreacties.

3 Experimentele werkwijzen en materialen

3.1 Onderzochte kleurstoffen

In overleg met het Centrum TNO Textiel is in eerste instantie een drietal reactieve kleurstoffen en een zure kleurstof geselecteerd voor experimenteel onderzoek. Reactieve kleurstoffen staan bekend om hun slechte biologische afbreekbaarheid en zijn niet eenvoudig met conventionele technieken uit water te verwijderen. De zure kleurstof is gekozen op grond van zijn lage adsorptiecoëfficiënt voor UV-straling, waardoor behandeling met H_2O_2 /UV relatief weinig hinder ondervindt. In tabel 3 zijn deze textielkleurstoffen en enkele eigenschappen beschreven.

Tabel 3 De geselecteerde textielkleurstoffen voor experimenten met verdunde oplossingen

Handelsnaam 1)	Type kleurstof en chemische naam	Chemische formule	Moleculair gewicht g/mol	O ₂ -behoefte voor mineralisatie mol O ₂ /mol	Adsorptie maximaal bij golflengte nm
Remazol Brilliant Orange RR	Reactieve kleurstof; vinylsulphonyl	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{S}_3\text{O}_{11}\text{N}_3\text{Na}_2$	617	29,25	492
Cibacron Red B	Reactieve kleurstof; -	$(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{Cl})^2$	(116) ²⁾	-	532
Procion Blue H Exclusief Grain	Reactieve kleurstof; -	?	-	-	624
Special Brilliant Blue FFR ³⁾	Zure kleurstof; sulfonated triphenylmethanfarb- stoff	$\text{C}_{42}\text{H}_{69}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}_3\text{Na}$	799	64,5	605

1) De zuiverheid van de gebruikte kleurstoffen is niet bekend.

2) Dit is enkel de reactieve groep (monochloortriazine).

3) 20 %-ige oplossing.

In een aantal vervollexperimenten met kleurstofconcentraten is gebruik gemaakt van twee andere monsters. Dit waren:

- Procion Blue MX-R (reactive blue 4).
- Een praktijkmonster, afkomstig van Ten Cate, Nijverdal.

Er zijn tijdens de uitvoering van de experimenten geen nadere gegevens beschikbaar geweest over deze stoffen. Procion Blue MX-R is wederom geselecteerd in overleg met Centrum TNO Textiel. De structuurformule van Procion Blue MX-R is $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Na}$; de molecuulmassa bedraagt 659,2.

Het praktijkmonster betreft een concentraat van een proefinstallatie op basis van nanofiltratie. Dit water bevatte een ongedefinieerd mengsel van diverse kuipkleurstoffen, enkele reactieve kleurstoffen en enkele hulpstoffen.

3.2 Experimentele opstellingen en werkwijzen

3.2.1 Ozonisatie

De ozonisatie van verdunde kleurstofoplossingen in demi-water (100 mg/l) is uitgevoerd in een glazen bellenkolom met een effectieve inhoud van ca. 24 liter en een diameter van 15 cm. Via een poreuze filterplaat aan de onderzijde van de kolom wordt de vloeistof begast met een ozon/zuurstofmengsel. Dit gasmengsel wordt met behulp van ozongenerator (corona-ontlading; Sorbios GSF 025,2) uit zuivere zuurstof gevormd. De ozonconcentraties en gasdebieten zijn vrij instelbaar en bij de afzonderlijke experimenten vermeld (meestal 20 mg/l O₃ en 100 liter per uur). Hoewel de begassing reeds een goede menging van de vloeistof verzorgd, is de vloeistof in de bellenkolom verder gehomogeniseerd door dit via een extern circuit met een schottenpomp (Extender ASV pomp) over de kolom te recirculeren (ca. 10 l/min). De opstelling is schematisch weergegeven in bijlage 2a.

De kleurstofoplossingen worden geozoniseerd tot de oplossing nagenoeg is ontkleurd¹⁾. Tijdens de ozonisatie wordt de concentratie kleurstoffen met een spectrofotometer gemeten (zie 3.3).

In de oplossing van Special Brilliant Blue zijn 4 druppels antischuimmiddel (op siliconenbasis) toegevoegd, omdat tijdens de behandeling een fijn en stabiel schuim ontstond dat het afgassysteem dreigde te vervuilen.

De concentreerde oplossingen (ca. 10 g/l) zijn op dezelfde wijze behandeld in een intensief geroerde tankreactor met beluchtingelement (glasfrit). De effectieve inhoud is slechts 2 liter teneinde een voldoende snelle behandeling van de vloeistof te kunnen realiseren. Deze opstelling is schematisch in bijlage 2b weergegeven.

Met behulp van een ozonmonitor (BMT, model 961) is beurtelings de concentratie ozon in het voedingsgas en het afgas gemeten.

Voor een bepaald tijdsbestek tijdens de ozonisatie, kan de netto toegevoerde hoeveelheid ozon worden bepaald uit het verschil van de ozonconcentratie in het voedings- en afgas, vermenigvuldigd met het gasdebiet en de verstreken tijd. Hieruit kan onder meer het ozonverbruik voor het volledig ontkleuren van de textielkleurstoffen worden vastgesteld.

3.2.2 Behandeling met waterstofperoxyde en ultraviolette straling

Voor de experimenten met verdunde kleurstofoplossingen in demi-water (10 of 100 mg/l) is gebruik gemaakt van de zelfde bellenkolom als onder 3.2.1 is beschreven, zie ook bijlage 2a. In plaats van te ozoniseren is waterstofperoxyde toegevoegd en UV-straling gebruikt.

¹⁾ De ontkleuring van de oplossing textielkleurstoffen wordt met een spectrofotometer gemeten. De oplossing wordt pas volledig ontkleurd beschouwd als de spectrofotometrisch gemeten extinctie van de oplossing nagenoeg nul is.

Voor de bestraling zijn in het externe circuit van de opstelling 4 UV-C lampen (254 nm) aanwezig met een nominaal vermogen van 4×15 W; het effectief vermogen is ongeveer 25 W. De effectieve fotonenstroom van de UV-lampen is ca. 2,8 mEinstein per minuut. De lampen zijn gegroepeerd om een kwartsbuis met een diameter van 55 mm (Wedeco, model E/2).

Er zijn twee verschillende werkwijzen gevolgd:

- a. Op tijdstip t_0 een waterstofperoxyde-oplossing toegevoegd en na enige tijd worden de UV-lampen ingeschakeld.
- b. Op tijdstip t_0 worden de UV-lampen ingeschakeld en na enige tijd wordt aan de reactor een hoeveelheid waterstofperoxyde toegevoegd.

ad. a

Via de H_2O_2 -oplossing wordt ca. 1,4 maal de hoeveelheid waterstofperoxyde toegevoegd die volgens een stoichiometrische reactie noodzakelijk is om de textielkleurstof volledig te mineraliseren. Het toevoegen van de waterstofperoxyde oplossing gebeurt met ingeschakelde schottenpomp en verdeeld over een tijdsbestek van ca. 2 minuten. Hiermee zijn inhomogeniteiten in vloeistof zoveel mogelijk vermeden. Circa 24 minuten na het begin van een experiment zijn de UV-C-lampen aangezet.

ad. b

Circa 20 minuten na het begin van de UV-bestraling wordt een waterstofperoxyde-oplossing toegevoegd en wel op de wijze zoals onder ad a is omschreven. Deze oplossing bevat ca. 4,2 maal de hoeveelheid waterstofperoxyde die noodzakelijk is om de kleurstof volledig te mineraliseren.

Het experiment wordt beëindigd zodra de kleurstof nagenoeg geheel ontkleurd is. Tijdens het experiment wordt de kleurstofconcentratie in de vloeistof spectrofotometrisch bepaald.

3.3 Analysemethoden

Voor textielkleurstoffen is geen analysemethodiek bekend die snel, eenvoudig en stofselectief werkt. Daarom is gebruikt gemaakt van een spectrofotometrische methode.

Allereerst is de golflengte bepaald, waarbij zichtbaar licht maximaal door de kleurstoffen wordt geabsorbeerd (Perkin-Elmer Lambda 3B spectrofotometer). Deze waarden zijn in tabel 3 opgenomen. Van de textielkleurstoffen, opgelost in een neutraal tot zwak zuur milieu (pH 5-7) is vervolgens een calibratiecurve gemaakt, waarbij de adsorptie van licht van de in tabel 3 genoemde golflengte is gemeten als functie van de concentratie. Bijlage 3 geeft de calibratiecurves voor een viertal textielkleurstoffen weer.

De ligging van de calibratiecurve blijkt afhankelijk te zijn van de pH van de textielkleurstofoplossing, vooral in basisch milieu. Hiermee dient rekening te worden gehouden, teneinde het concentratieverloop tijdens oxydatie, waarbij gelijktijdig pH-verschuivingen optreden, op een betrouwbare wijze te kunnen volgen. Voor Remazol Orange is in bijlage 3 de helling van de kalibratiecurve als functie van de pH-waarde weergegeven.

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tijdens de experimenten zijn op verschillende tijdstippen monsters water uit de reactor genomen (10-20 ml). Via adsorptiemetingen vrijwel direct na monsternamen is de concentratie van de textielkleurstoffen bepaald. In het merendeel van de gevallen blijken de ontstane reactieprodukten de bepaling nauwelijks te storen. Slechts bij meer dan 90% conversie kan bij enkele kleurstoffen een zekere beïnvloeding van de concentratiebepaling door deze produkten worden aangetoond. Aangezien verdere gegevens ontbreken is hiervoor niet gecorrigeerd. Er mag echter worden aangenomen dat de invloed zeer beperkt is (tenzij anders vermeld). Indien de invloed van reactieprodukten niet te verwaarlozen is, zal dit resulteren in hogere waarden voor de kleurstofconcentratie dan werkelijk aanwezig.

4 Ontkleuring van spoelwaterstromen met ozon

4.1 Uitvoering

De vier kleurstoffen uit tabel 3 zijn met ozon ontkleurd. De in dit onderzoek gebruikte concentratie, 100 mg/l van de oorspronkelijke (technische) kleurstof in demi-water, kan worden beschouwd als gemiddelde voor de meest vervuilde spoelwaterstroom uit het spoelproces, te weten de eerste spoelbak. Feitelijk variëren concentraties kleurstof in het waswater sterk per situatie, per tijdseenheid en per te onderscheiden spoelwaterstroom uit het spoelproces.

Verder zijn diverse experimenten met Remazol Brilliant Orange uitgevoerd, waarbij de invloed van de pH-waarde en de gelijktijdige aanwezigheid van andere stoffen (ureum, poly-ethyleenglycol en zouten) op het oxydatieproces in meer detail is onderzocht. Het poly-ethyleenglycol, met een gemiddeld molecuulgewicht van 200 (= PEG 200), is gebruikt als modelstof voor anionogene detergenten. Deze en de andere onderzochte stoffen worden in de praktijk als hulpstof in verfbaden gebruikt.

4.2 Resultaten en discussie

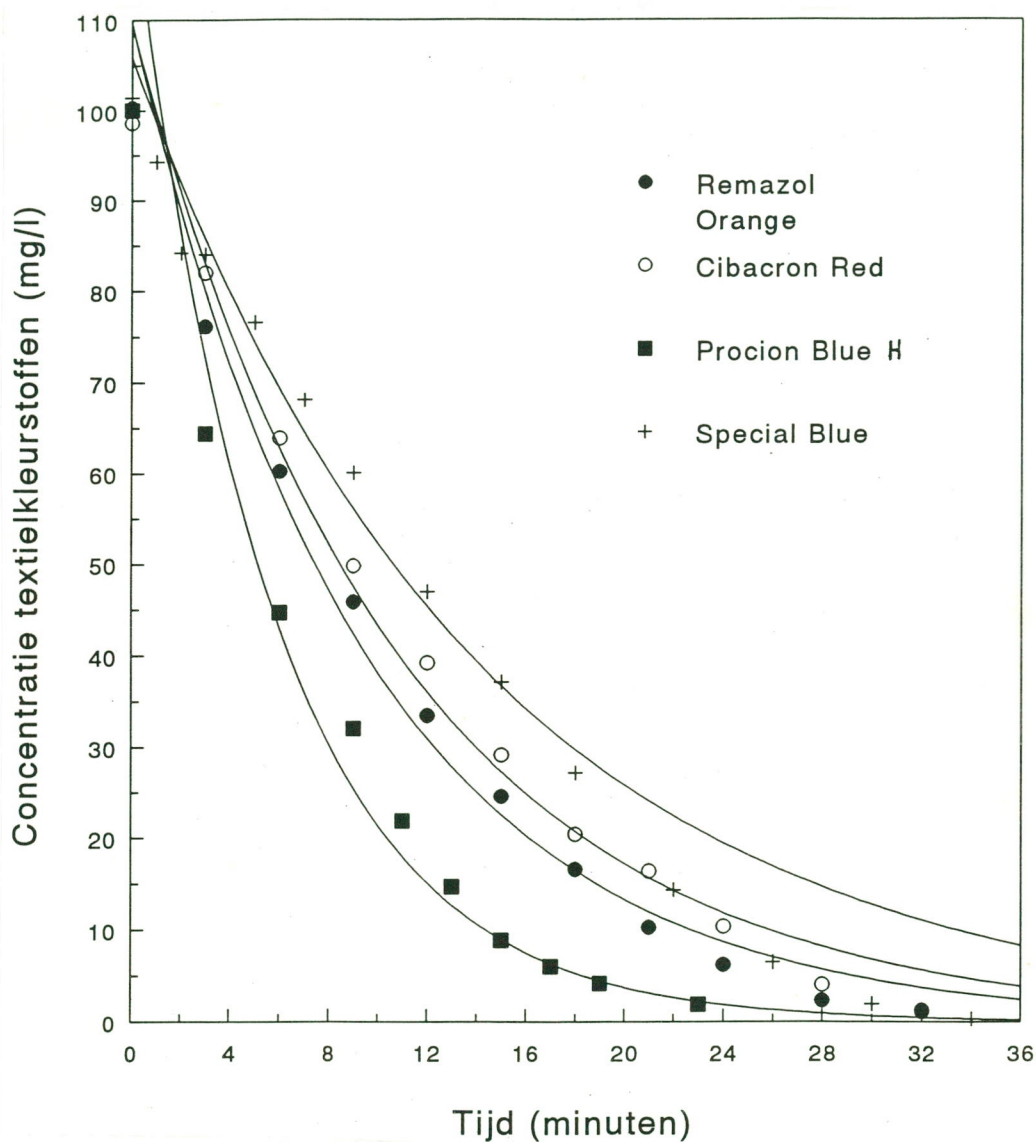
In bijlage 4 en figuur 1 zijn de resultaten van de experimenten met de vier kleurstoffen weergegeven.

De temperatuur is tijdens de experimenten constant, terwijl de pH bij alle experimenten van 6 à 7 naar 3 à 3,5 daalt. De daling van de pH wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de oxydatie van de kleurstoffen, waarbij H^+ -ionen worden afgesplitst. Uit de concentratiemetingen van de textielkleurstoffen blijkt dat de ontkleuring van de oplossing snel verloopt. In de gekozen proefopzet variëren de halfwaardetijden tussen 5 en 11 minuten. De concentratie is na 25 à 36 minuten gedaald van ca. 100 mg/l tot 1 à 2 mg/l. Hiervoor is 0,35-0,72 g O_3 per g toegevoegd kleurstof benodigd. Het concentratieverloop zelf geeft geen indicatie over welke kleurstof het snelst wordt geoxydeerd, omdat de netto ozontoevoersnelheid per experiment verschilde.

De oxydatie blijkt niet via een nulde orde in de concentratie textielkleurstof te verlopen, maar meer via een eerste of gebroken orde. De (schijnbare) reactie-orde kan tijdens een experiment verschuiven, omdat de condities veranderen (pH-waarde) en nieuwe componenten ontstaan die in competitie met de kleurstof het toegevoerde ozon benutten. Opvallend is dat de vier kleurstoffen na ongeveer dezelfde verblijftijd ontkleurd zijn (ca. 30 minuten), terwijl een 50%-ige ontkleuring voor Procion Blue reeds na 6 minuten en voor Special Blue na ca. 12 minuten is bereikt (bij een dosering van 0,07 g O_3 respectievelijk 0,26 g O_3 per g oorspronkelijk aanwezige kleurstof). Dit duidt eveneens op een wisselend reactiemechanisme en/of nevenreacties die de snelheid van kleurstofverwijdering in veranderende mate beïnvloeden.

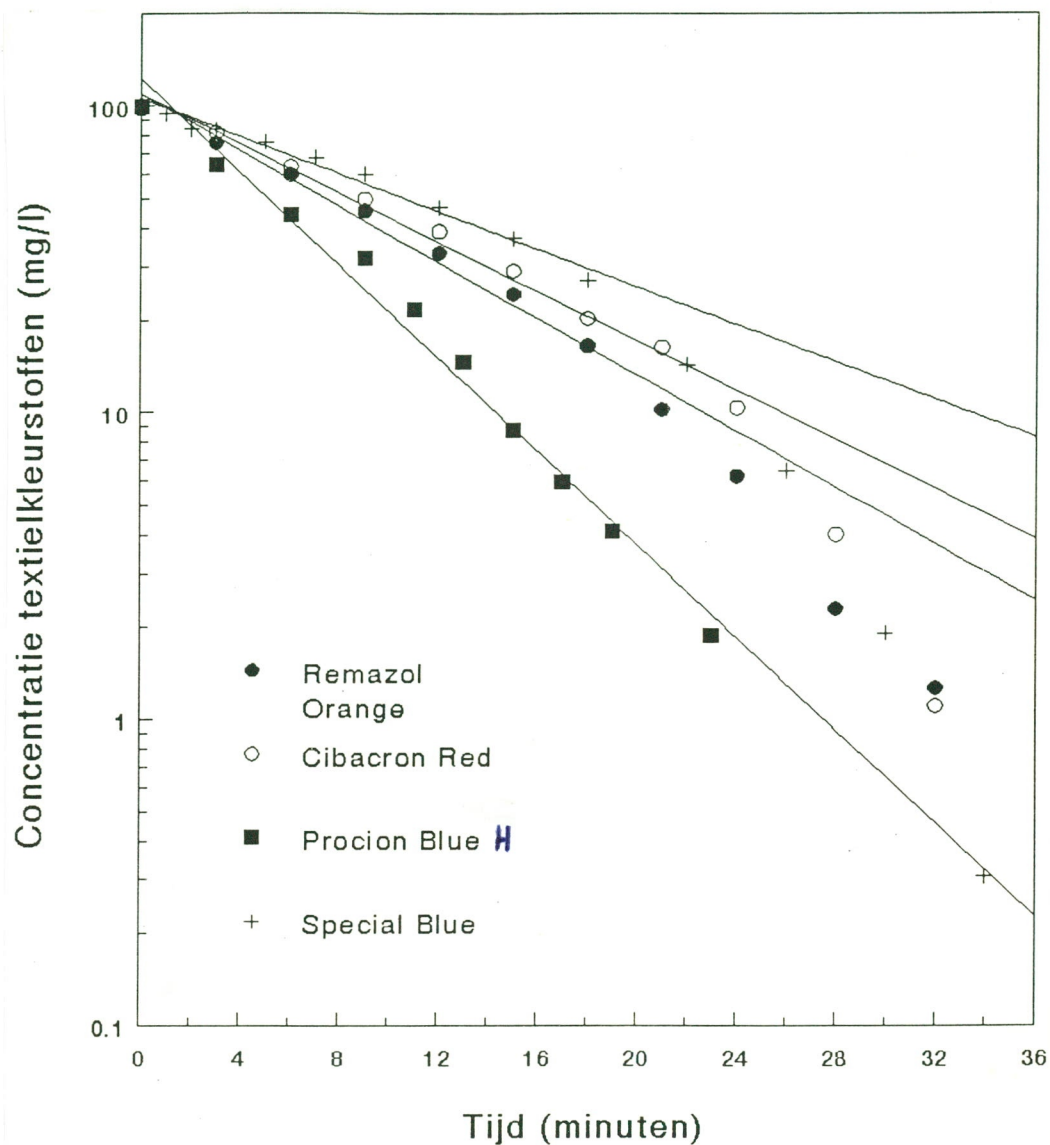
Verder blijkt uit de metingen dat de kleurstoffen Remazol Orange en Special Brilliant Blue 4,5 respectievelijk 11,8 mol ozon per mol kleurstof verlangen om deze te ontkleuren. Dit is 12-17 mol% van de totale hoeveelheid ozon, die theoretisch nodig is

voor volledige mineralisatie¹⁾. Voor de kleurstoffen Procion Blue en Cibacron Red zijn geen waarden te geven omdat de samenstellingen niet bekend zijn.



Figuur 1a Ozonisatie van 4 kleurstoffen (lineaire as)

¹⁾ Zie tabel 3. Aangenomen is dat per ozonmolecuul twee zuurstofatomen voor mineralisatie worden benut; de rest zal tot zuurstof ontleiden.



Figuur 1b Ozonisatie van 4 kleurstoffen (logaritmische as)

Van de monsters die nagenoeg geheel ontkleurd zijn, zijn spectrofotogrammen gemaakt. Uit de spectrofotogrammen blijkt dat de kleurstoffen na ontkleuring met ozon nauwelijks nog absorptiemaxima in het zichtbaar licht vertoont. Dit is conform de verwachting. De adsorptie is bovendien in het gehele UV-gebied gedaald ten opzichte van het oorspronkelijke monster. Deze daling is in het UV-A-gebied sterker dan in het UV-C-gebied, hetgeen erop duidt dat na ontkleuring nog steeds organische stoffen in het water aanwezig zijn, zij het kleine moleculen met weinig of geen aromaticiteit.

4.3 Ozonisatie van Remazol Orange

In de textielindustrie worden diverse textielkleurstoffen in sterk basische baden toegepast, die bovendien hulpstoffen als ureum, anionogene detergenten en zouten bevatten. Om de ontkleuring onder dergelijke condities te onderzoeken is Remazol Orange in een viertal basische oplossingen en in een vijftal modeloplossingen met polyethyleenglycol, ureum en/of natriumchloride ontkleurd.

4.3.1 Invloed van de zuurgraad

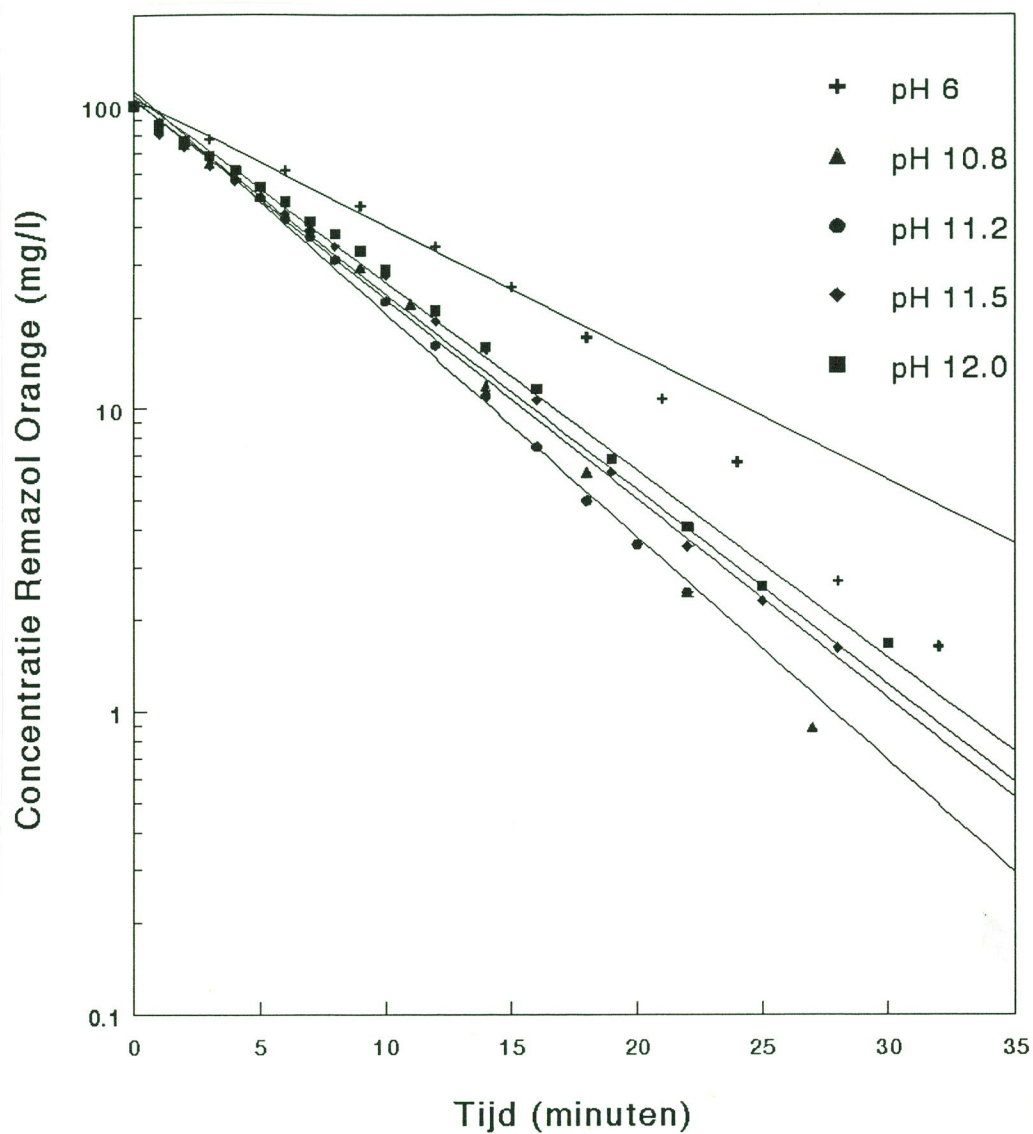
De textielkleurstof Remazol Orange, opgelost in demi-water, is bij verschillende pH-waarden behandeld met ozon. Daartoe is vóór elk experiment de pH-waarde van de te behandelen oplossing met natronloog op de gewenste waarde gebracht. Tijdens het experiment zijn geen pH-correcties uitgevoerd. De ozonisatiecondities (gasdebiet, voedingsgasconcentratie, vloeistofdebiet, temperatuur en dergelijke) zijn bij alle experimenten nagenoeg gelijk geweest.

In bijlage 5 zijn voor elk experiment de condities en de meetresultaten weergegeven. In figuur 2 is het concentratieverloop van de kleurstof als functie van de tijd en de initiële pH-waarde weergegeven.

De experimenten zijn op verschillende dagen uitgevoerd en doordat de omgevings-temperatuur sterk uiteen liep, varieert de temperatuur van de oplossingen tussen 19 en 25 °C. De pH-waarde verliep alleen substantieel bij de experimenten in een neutraal of zwak basisch milieu, als gevolg van de beperkte 'buffercapaciteit' van deze oplossingen voor de H^+ -ionen die tijdens de oxydatie ontstaan.

In de neutrale en zwak basische oplossingen is de overdracht van ozon van de gasfase naar de vloeistof met Remazol Orange niet volledig geweest. Bij pH = 6 is 77,2 mol% van het bruto toegevoerde ozon in de modeloplossing opgenomen en bij pH = 10,8 is dit percentage 90,9 mol%. Bij pH = 12 is het ozon vrijwel volledig (99 mol%) naar de oplossing overgedragen. Uit ander onderzoek is gebleken dat ozon bij dergelijke hoge pH-waarden vrij snel door reactie met OH^- -ionen wordt afgebroken, hetgeen de stofoverdracht bevordert. De uit deze reactie gevormde radicalen reageren vervolgens verder met elkaar (zuurstofvorming) of met aanwezige verontreinigingen.

Voor 50% ontkleuring is bij pH 6, 10,8, en 12 respectievelijk 0,096, 0,066 en 0,080 g O_3 per g kleurstof nodig. Bij stijgende pH-waarde wordt dus een minimum waarde bereikt. Dit is te verklaren uit het feit dat de reactiviteit door de pH wordt beïnvloed (neemt in het algemeen toe bij stijgende pH), maar ook door afbraak van ozon door OH^- -ionen. Het laatste effect gaat blijkbaar bij pH > 11,5 overheersen.



Figuur 2 Ozonisatie van Remazol Orange bij diverse pH-waarden

Uit het concentratieverloop van Remazol Orange tijdens ozonisatie bij diverse zuurgraden blijkt dat de reactiesnelheid in de basische oplossingen ($\text{pH} > 10$) nagenoeg gelijk is. De reactiesnelheid in een neutraal milieu is lager dan in een basisch milieu. Uitgaande van een eerste orde reactie daalt de concentratie Remazol Orange volgens vergelijking (1.1):

$$[\text{dye}] = [\text{dye}]_{t=0} * e^{-(k * t)}$$

De reactiesnelheidsconstante, die met deze vergelijking kan worden berekend, is een virtuele (ofwel schijnbare) waarde die alleen voor het ontkleuren van Remazol Orange

onder de beschreven condities geldt. Omdat vrijwel alle toegevoerde ozon door de vloeistof wordt opgenomen, zal de reactiesnelheid vermoedelijk worden gelimiteerd door de ozontoevoer naar de reactor. Het verhogen van de ozondosering per tijdseenheid zal dan ook leiden tot een versnelling van de reactie, waardoor de schijnbare reactiesnelheidsconstante zal toenemen.

De schijnbare reactiesnelheidsconstante k is in het basische milieu $0,15 (\pm 0,01) \text{ min}^{-1}$ en in het neutrale milieu $0,10 \text{ min}^{-1}$. De hogere reactiesnelheidsconstante in het basische milieu wordt mede veroorzaakt door een betere ozonoverdrachtsefficiëncy¹⁾ en door de aanwezigheid van radicalen die door een interactie tussen ozon en OH^- -ionen worden gegenereerd. De halfwaardetijd voor Remazol Orange in een basisch milieu is tijdens ozonisatie onder de beschreven condities ca. 4-5 minuten en in een neutraal milieu ca. 7 minuten.

Overigens dient te worden opgemerkt dat in deze reeks experimenten eveneens binnen 30 minuten de vloeistof voor tenminste 98% is ontleurd (vergelijk 4.2).

4.3.2 Remazol Orange in verschillende modeloplossingen

Om de invloed van diverse componenten op de ontkleuring van Remazol Orange te onderzoeken is Remazol Orange opgelost te samen met verschillende combinaties van natriumchloride, ureum en/of poly-ethyleenglycol (PEG 200). Deze stoffen kunnen in principe de ontkleuring van Remazol Orange vertragen, doordat ze bijvoorbeeld de ozonoverdracht verminderen of zelf door ozon worden geoxydeerd (i.e. ureum, PEG 200).

Tabel 4 Remazol Orange is geozoniseerd in de volgende modeloplossingen

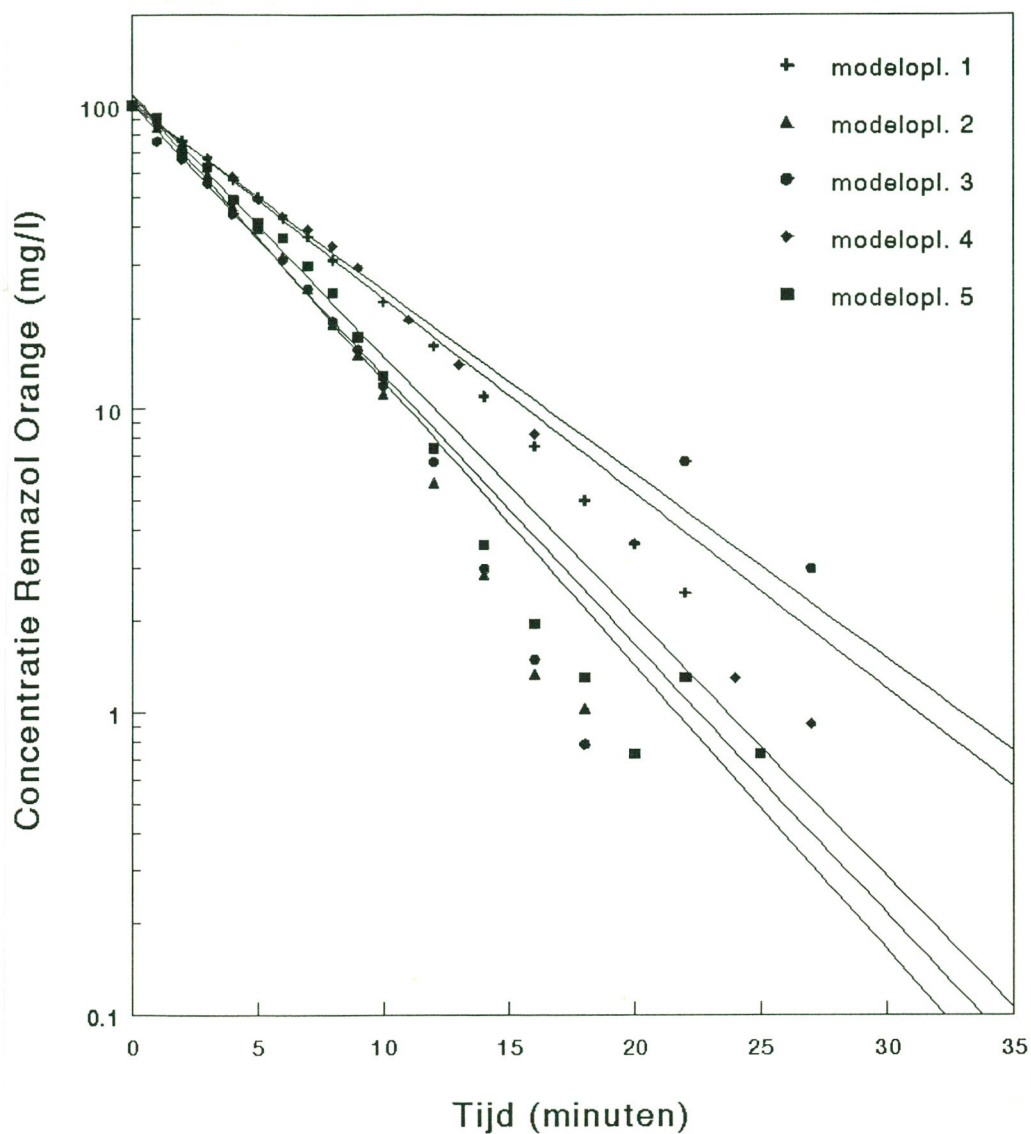
Modeloplossing	Initiële pH-waarde	PEG 200 (mg/l)	NaCl (g/l)	Ureum (g/l)
# 0	6,7	0	0	0
# 1	11,2	0	0	0
# 2	11,1	200	0	0
# 3	11,1	200	20	0
# 4	11,2	0	20	20
# 5	11,2	200	20	20
# 6	6,3	200	0	0

De oplossingen 1 tot en met 5 zijn met natriumhydroxyde op $\text{pH} = 11,2$ gebracht. Oplossing 0 en 6 zijn bij de natuurlijke pH waarde behandeld (initiële $\text{pH} = \text{ca. } 6,5$); modeloplossing 0 is reeds in paragraaf 4.2 beschreven en hier ter vergelijking ingevoegd.

De ozonisatiecondities (gasdebit, voedingsgasconcentratie, vloeistofdebit, en dergelijke) zijn bij alle experimenten nagenoeg gelijk geweest.

¹⁾ Ozonoverdrachtsefficiëncy = $\{M_{\text{O}_3, \text{in}} - M_{\text{O}_3, \text{uit}}\} / M_{\text{O}_3, \text{in}}$, met $M_{\text{O}_3, \text{in}}$ en $M_{\text{O}_3, \text{uit}}$ = de hoeveelheid ozon die met het voedingsgas respectievelijk afgas over een bepaalde tijdsperiode het systeem ingaat respectievelijk verlaat (g/s)

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie



Overzicht samenstelling modeloplossingen

Modelopl. nr.	pH	[PEG-200] mg/l	[NaCl] g/l	[Ureum] g/l
1	11,2	0	0	0
2	11,1	200	0	0
3	11,1	200	20	0
4	11,2	0	20	20
5	11,2	200	20	20

Figuur 3 Ozonisatie van Remazol Orange in diverse modeloplossingen bij pH = 11,2

In bijlage 6 (tabel 6.1-6.5) zijn de condities en meetresultaten van de experimenten met de oplossingen 1 tot en met 6 weergegeven. De figuren 3 en 4 tonen het concentratieverloop tijdens de ontkleuring.

Het toevoegen van de hoge concentraties natriumchloride en ureum heeft tot gevolg dat er zeer veel fijne belletjes ontstaan tijdens de ozonisatie (naar schatting 1 mm in doorsnede). In beide gevallen is sprake van een niet-coalescerend systeem, dat wil zeggen de op de filterplaat ontstane gasbelletjes smelten niet meer samen tot grotere bellen; dit is het gevolg van de lage oppervlaktespanning van de vloeistof. Poly-ethyleenglycol beïnvloedt de belvorming niet of nauwelijks, maar er ontstaat wel een kleine hoeveelheid slap schuim boven de vloeistof. Deze schuimvorming is geen belemmering voor de uitvoering van de experimenten geweest.

Tijdens de experimenten met de oplossingen 1 tot en met 5 wordt ca. 99% of meer van de toegevoerde hoeveelheid ozon door de vloeistof opgenomen. Dit wijst op een zeer snelle reactie tussen het ozon en de kleurstof en de hydroxylionen (zie 4.3.1), alsmede een reactiesnelheidslimitering tengevolge van de gegeven ozondosering.

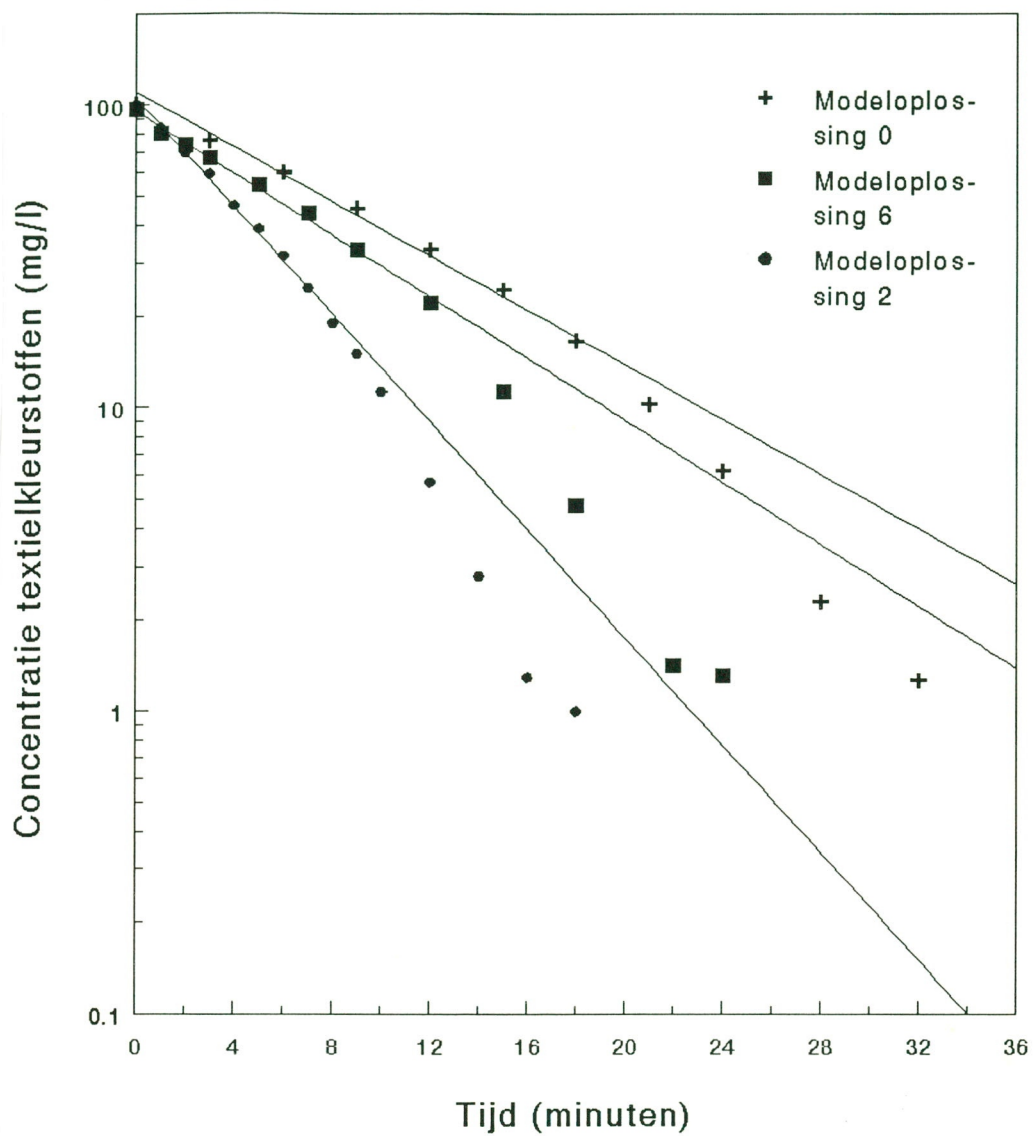
Uit het concentratieverloop blijkt dat de snelheid van ontkleuring niet negatief wordt beïnvloed door de aanwezigheid van ureum of natriumchloride. Indien de ozondosering in het systeem **niet** snelheidslimiterend zou zijn, kan door de aanwezigheid van zouten en/of ureum zelfs een toename in de reactiesnelheid worden verwacht, omdat het contactoppervlak gas/vloeistof sterk zal toenemen.

Het toevoegen van PEG 200 heeft een lichte stijging in de reactiesnelheid tot gevolg. Het is onduidelijk waardoor deze stijging precies wordt veroorzaakt. De ozonbenuttingsgraad en het contactoppervlak lijken gezien het bovenstaande geen belangrijke rol te spelen. Mogelijk wordt de stoichiometrie van de reactie door de aanwezigheid van PEG 200 beïnvloed.

Als we weer uitgaan van een oxydatie volgens een eerste orde reactie in de kleurstof, kunnen we de schijnbare reactiesnelheidsconstante k berekenen¹⁾. De reactiesnelheidsconstante k voor de ontkleuring van Remazol Orange is in de basische modeloplossingen zonder poly-ethyleenglycol (nr. 1 en 4) ca. $0,14 \text{ min}^{-1}$, terwijl de reactiesnelheidsconstante ca. $0,21 (\pm 0,01) \text{ min}^{-1}$ bedraagt voor de modeloplossingen die wél poly-ethyleenglycol bevatten (nr. 2, 3 en 5). Door het toevoegen van poly-ethyleenglycol wordt de halfwaardetijd van Remazol Orange in basische oplossing verlaagd van 4-5 minuten naar ca. 3 minuten.

Uit het concentratieverloop van de experimenten met modeloplossing 0 en 6 in figuur 4 blijkt, dat er bij neutrale/zwak zure pH-waarden slechts een zwakke invloed van PEG-200 op de reactiesnelheid is. De ontkleuring in de aanwezigheid van PEG-200 is ca. 10% sneller dan zonder PEG 200 (halfwaardetijd 5,9 respectievelijk 6,6 minuten). Opgemerkt zij dat dit verschil evengoed kan worden verklaard door meeton-nauwkeurigheden en de iets hogere temperatuur tijdens experiment 6. Wel is het ozonverbruik voor ontkleuring van modeloplossing 6 ruim 10% kleiner geweest dan bij modeloplossing 0, zoals uit tabel 5 kan worden afgelezen.

¹⁾ In feite blijkt de ontkleuring sneller te verlopen dan op basis van een eerste orde reactie kan worden verwacht; dit is vooral merkbaar als de concentratie kleurstof minder dan $\pm 25\%$ van de beginwaarde is geworden.



Overzicht samenstelling modeloplossingen

Modelopl. nr.	pH	[PEG-200] mg/l	[NaCl] g/l	[Ureum] g/l
1	1)	0	0	0
2	11,1	200	0	0
6	1)	200	20	0

1) Natuurlijke pH-waarden van modeloplossing.

Figuur 4 Ozonisatie van Remazol Orange in diverse modeloplossingen

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Een vergelijking tussen de experimenten bij hoge pH en bij natuurlijke pH-waarden leert dat de initiële **reactiesnelheid** bij hoge pH-waarden groter is. De benodigde **hoeveelheid ozon** voor volledige ontkleuring is echter niet eenduidig te relateren aan de pH of de aanwezigheid van PEG 200; vergelijk hiervoor de experimenten met de modeloplossingen 0, 1, 2 en 6 in tabel 5.

Samenvattend kan men stellen dat de ozonisatie van Remazol Orange door de onderzochte parameters als volgt wordt beïnvloed:

- Er is een optimale pH-waarde (globaal bij pH = 11 of iets lager), met name voor de initiële ontkleuringsnelheid. Het effect op de hoeveelheid ozon die is benodigd voor volledige ontkleuring is minder evident, vooral wanneer gelijktijdig PEG 200 aanwezig is.
- PEG 200 versnelt de ontkleuring; de initiële snelheid is ca. 10% groter dan in situaties zonder PEG. Het totale ozonverbruik tot volledige ontkleuring is maximaal 30% lager dan in vergelijkbare situatie zonder PEG.
- Ureum en NaCl beïnvloeden wel de belgrootte maar niet het oxydatieproces in de bellenkolom.

Het gedrag van PEG 200 wordt niet volledig begrepen. Mogelijk is deze stof van invloed op de stoichiometrie van de reactie of heeft de stof een geringe katalyserende werking.

In tabel 5 is de ozondosering voor de verschillende modeloplossingen weergegeven.

Tabel 5 Benodigde hoeveelheden ozon voor gedeeltelijke en volledige ontkleuring

Modeloplossing	Ozonverbruik (g O ₃ per g kleurstof)		Startcondities	
	Na 50% ontkleuring	Na 98% ontkleuring	pH	PEG 200
0	0,096	0,32	6,7	-
1	0,075	0,36	11,2	-
2	0,054	0,22	11,1	+
3	0,050	0,22	11,1	+
4	0,070	0,32	11,2	-
5	0,056	0,24	11,2	+
6	0,087	0,28	6,3	+

5 Ontkleuring van spoelwaterstromen met waterstofperoxyde/UV

5.1 Uitvoering

De 4 textielkleurstoffen uit tabel 3 zijn als verdunde oplossing in demi-water behandeld met waterstofperoxyde/UV. De dosering H_2O_2 is gebaseerd op volledige mineralisatie¹⁾ van de textielkleurstoffen.

Zoals onder 3.2 is beschreven zijn twee werkwijzen gevolgd:

- a. Eerst oxydatie met waterstofperoxyde, met na 24 minuten inzet van UV-licht.
- b. Eerst een behandeling met UV-licht, met na 20 minuten een additie van waterstofperoxyde.

De twee aldus uitgevoerde series experimenten zijn beschreven in achtereenvolgens paragraaf 5.2 en 5.3.

5.2 Experimenten startend met waterstofperoxyde

Nadat de textielkleurstoffen in demi-water zijn opgelost (100 mg/l), wordt een overmaat waterstofperoxyde toegevoegd (ca. 1,4 maal de hoeveelheid die stoichiometrisch nodig is voor volledige mineralisatie van de kleurstof). Na ca. 24 minuten zijn de UV-C-lampen aangezet.

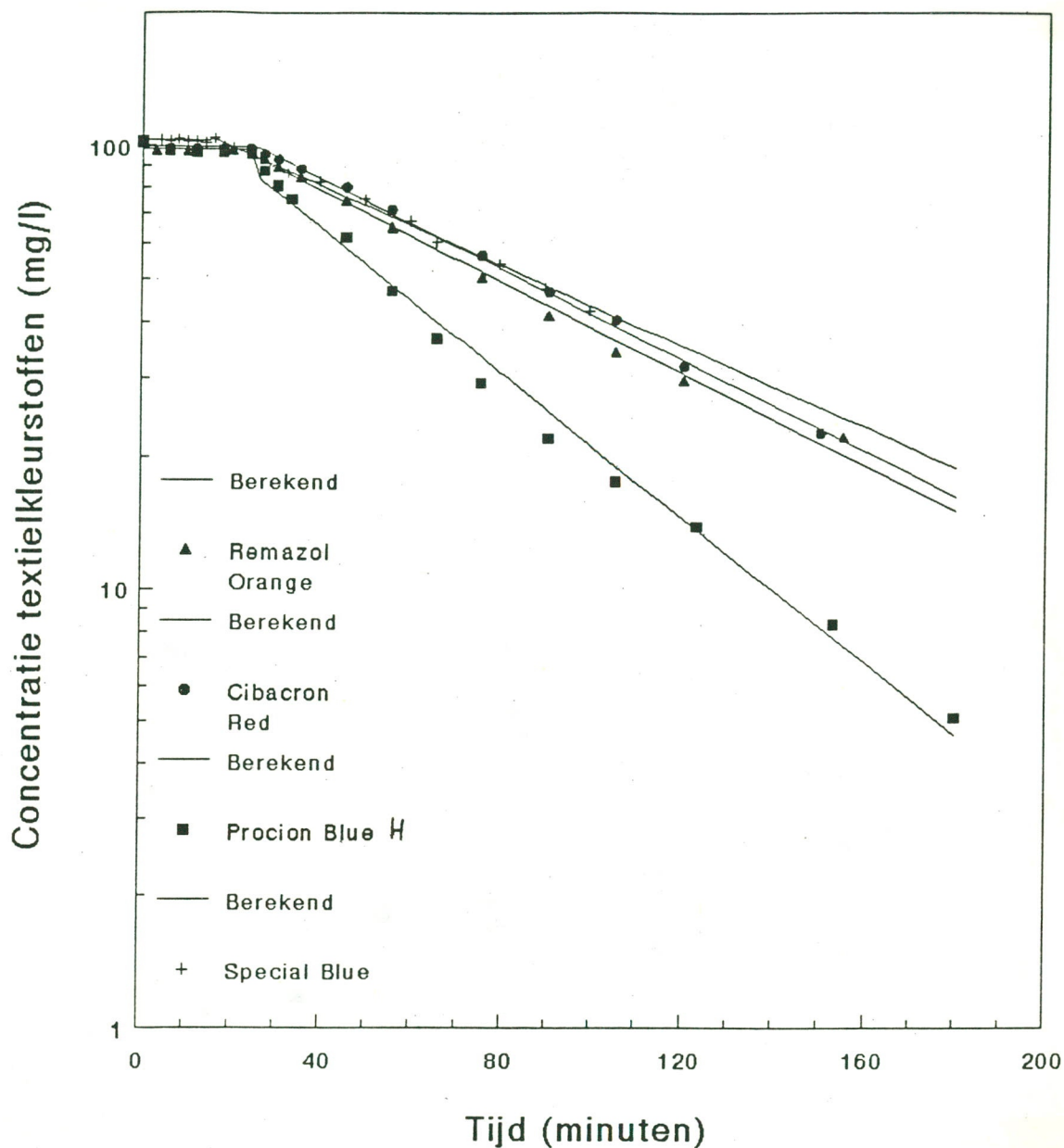
In bijlage 7 zijn de procescondities en de meetresultaten van de experimenten gepresenteerd. In figuur 5 zijn deze grafisch weergegeven.

De temperatuur stijgt tijdens de experimenten, vooral nadat de UV-lampen zijn aangezet. De watertemperatuur stijgt ca. 2-3 °C per uur. De pH-waarde daalt tijdens de experimenten van 6 à 7 naar 3,5 à 5,2. De daling van de pH wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de oxydatie van de kleurstoffen, waarbij H^+ -ionen worden gevormd.

De concentratie kleurstoffen blijft de eerste 24 minuten van de experimenten (UV-lampen uit) min of meer constant. Alleen bij de kleurstof Procion Blue daalt de concentratie in 6 minuten met 5 mg/l tot ca. 95 mg/l en blijft daarna min of meer constant. Hieruit blijkt dat enkel het gebruik van waterstofperoxyde onvoldoende effect sorteert.

Na het inschakelen van vier UV-lampen begint de concentratie kleurstoffen direct te dalen. De oxydatie lijkt vrijwel volgens een eerste orde in de kleurstof te verlopen.

¹⁾ Zie tabel 3, waarbij 1 mol $H_2O_2 = 0,5$ mol O_2 . Omdat de samenstelling van de kleurstoffen Procion Blue H en Cibacron Red B niet bekend zijn, zijn voor deze kleurstoffen doseringen waterstofperoxyde gekozen, die op gewichtsbasis vergelijkbaar zijn met de twee andere kleurstoffen.



Figuur 5 Oxydatie van textielkleurstoffen met H_2O_2 /UV (UV aan na 24 minuten)

De halfwaardetijden¹⁾ van de oplossingen variëren tussen 33 en 65 minuten. De concentratie is na totaal 100 minuten gedaald van ca. 100 mg/l tot 19-43 mg/l. In tabel 6 zijn de schijnbare reactiesnelheidsconstanten gegeven, onder aanname van een eerste orde reactie in de kleurstof. Hieruit blijkt dat de Procion Blue H het snelst

¹⁾ De halfwaardetijd is gebaseerd op de oxydatiesnelheidsconstante zoals deze uit een eerste orde reactie kan worden afgeleid:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{reactie}}$$

wordt afgebroken. Doordat van de kleurstof Procion Blue H geen molair gewicht bekend is, kan de dosering waterstofperoxyde relatief groter zijn geweest dan voor de andere kleurstoffen. Van de overige kleurstoffen is de reactiesnelheidsconstante nagenoeg gelijk.

De oplossing adsorbeert vrijwel alle ultraviolette straling, want een transmissiemeting in het centrum van de bestralingseenheid toonde aan dat minder dan 12% het centrum bereikte; dit is de bepalingsgrens van de gebruikte UV-sensor. Per liter vloeistof kan met deze UV-bron (1,65 mEinstein/minuut) maximaal 1,65 mmol H_2O_2 per minuut worden geactiveerd en maximaal 3,3 mmol kleurstof per minuut worden omgezet. Uit waterstofperoxyde kunnen namelijk met UV-licht 2 OH-radicalen worden gevormd. De feitelijke conversiesnelheid van de kleurstof is ongeveer 1 mg/l per minuut geweest, ofwel ca. 1 tot 10 $\mu\text{mol/l}$ per minuut, waaruit blijkt dat omzettingssnelheid ver beneden de theoretisch maximale waarde blijft.

Door de fotonenstroom te vergroten (i.e. een groter effectief lampvermogen) kunnen de textielkleurstoffen in principe sneller worden afgebroken.

5.3 Experimenten startend met UV-behandeling

De textielkleurstoffen zijn als sterk verdunde oplossing in demi-water behandeld (10 mg/l) met UV-C licht van de 4 lampen. Na 20 minuten wordt een waterstofperoxyde-oplossing wordt toegevoegd. Deze oplossing bevat een grote overmaat waterstofperoxyde (4,2 maal de hoeveelheid die stoichiometrisch noodzakelijk is voor volledige mineralisatie).

In bijlage 8 zijn de condities en meetresultaten weergegeven. Figuur 6 geeft deze grafisch weer.

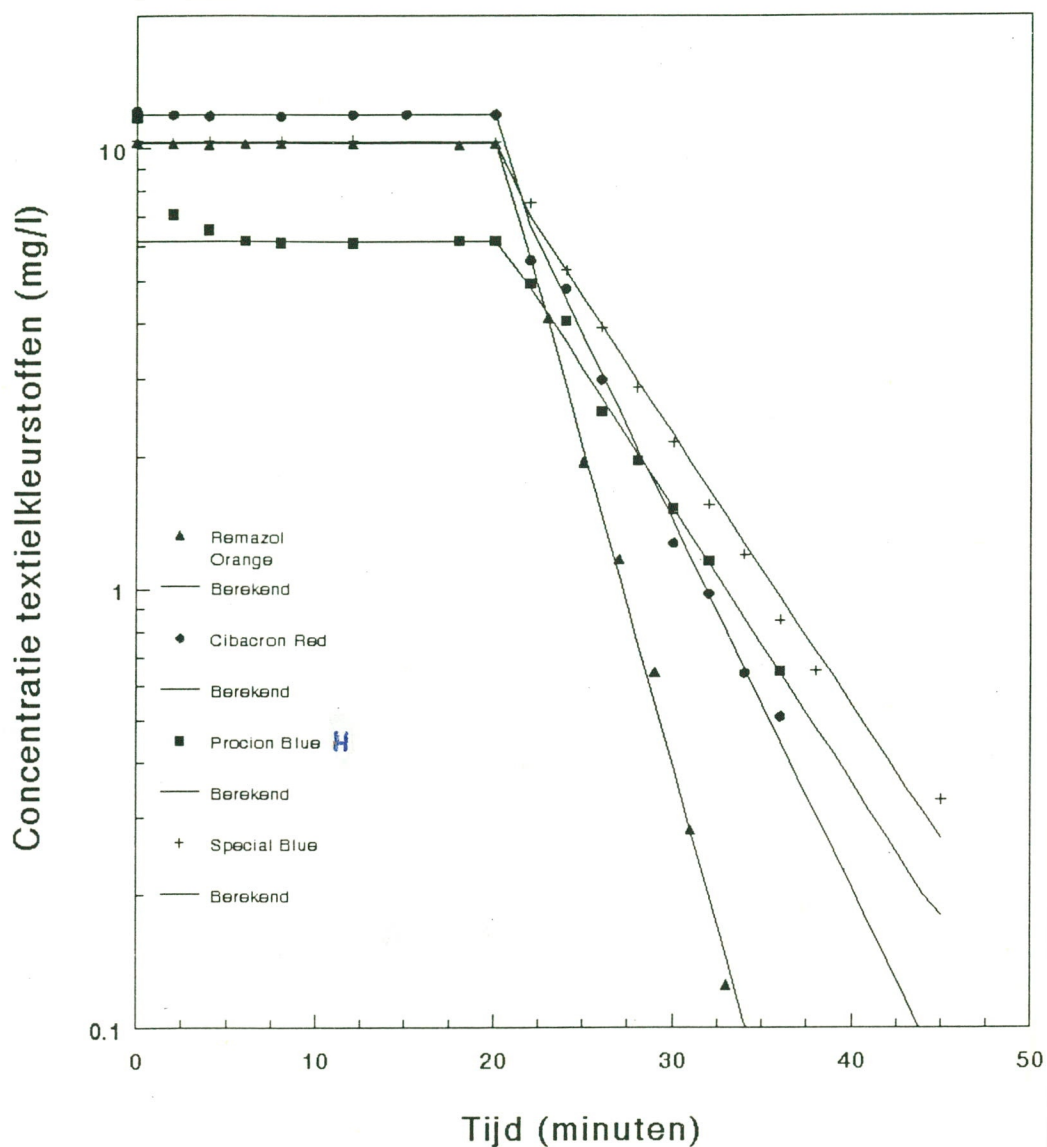
De watertemperatuur stijgt ca. 2-2,5 °C per uur, hoofdzakelijk tengevolge van de warmteontwikkeling van de lampen. De pH daalt tijdens de experimenten in geringe mate. Deze relatief geringe daling ten opzichte van eerdere experimenten is het gevolg van de lagere concentraties kleurstof die tijdens deze experimenten zijn gebruikt.

De transmissie voor ultraviolette straling (254 nm) verandert nauwelijks in de periode dat alleen UV-licht wordt gebruikt. De transmissie neemt slechts 10 tot 20% (absoluut) toe, nadat de oplossing volledig ontkleurd is onder invloed van $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Gedurende de tijd (0-20 minuten) dat alleen UV-straling wordt toegepast, nemen de kleurstofconcentraties niet noemenswaardig af. Alleen bij de kleurstof Procion Blue daalt de concentratie in de eerste 6 minuten met 5,5 mg/l en blijft daarna constant; dit kan worden verklaard door adsorptie van deze stof aan wanden en dergelijke, zoals visueel ook is waargenomen (zie ook 5.2). Blijkbaar worden de kleurstoffen niet of nauwelijks afgebroken door fotolyse met UV-C licht.

Voor goede kleurverwijdering is een chemische oxydator noodzakelijk, zoals blijkt uit het concentratieverloop van de kleurstoffen na toevoegen van waterstofperoxyde. De oxydatie lijkt vrijwel volgens een eerste orde in de te verlopen. De ontkleuring verloopt sneller dan bij hogere concentraties kleurstof.

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie



Figuur 6 Chemische oxydatie van textielkleurstoffen met H_2O_2 /UV (H_2O_2 toegevoegd na 20 minuten)

In tabel 6 zijn de snelheidsconstanten gegeven onder aanname van een eerste orde reactie in de kleurstof. De halfwaardetijden van de oplossingen variëren tussen 2 en 5 minuten. De concentratie is na totaal 10 minuten gedaald van ca. 10 mg/l tot 0,4-2,2 mg/l.

Opvallend is in dit geval de snelle afbraak van Remazol Orange in vergelijking met de andere kleurstoffen. Een goede verklaring hiervoor kan niet worden gegeven. De reactiesnelheidsconstanten van de overige kleurstoffen verschillen onderling niet veel. In vergelijking met de experimenten uit paragraaf 5.2 zijn de schijnbare reactiesnelheidsconstanten in alle gevallen meer dan een factor 10 hoger. Zoals in hoofdstuk 7 wordt

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

uitgelegd, is dit primair het gevolg van het feit dat de reactiesnelheid in belangrijke mate wordt bepaald door de hoeveelheid UV-licht die per tijdseenheid wordt ingestraald.

Opgemerkt kan worden dat ondanks de hogere transmissie en dus een geringere licht-absorptie door de vloeistof de benuttingsefficiëntie van het UV-licht bij deze experimenten groter is geweest dan bij de experimenten in paragraaf 5.2, waarbij met hogere concentraties kleurstof en waterstofperoxyde is gewerkt. Dit kan vooral worden verklaard uit het feit dat de verhouding waterstofperoxyde: kleurstof nu veel hoger is, zodat in verhouding veel meer H_2O_2 -moleculen worden geactiveerd dan er fotonen door de kleurstof worden geabsorbeerd. De discussie in hoofdstuk 7 gaat hier verder op in.

Tabel 6 Initiële reactieconstanten voor oxydatie met waterstofperoxyde/UV

Kleurstof	Reactieconstante ¹⁾ (min ⁻¹)		Halfwaardetijd (minuten)	
	H ₂ O ₂ /UV	UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV	UV/H ₂ O ₂
Remazol Orange	0,0118	0,345	58,9	2,0
Procion Blue H	0,0213	0,147	32,6	4,7
Cibacron Red	0,0118	0,183	58,8	3,8
Special Brilliant Blue	0,0107	0,139	64,7	5,0

¹⁾ Berekend voor de kleurstof op basis van een eerste orde reactie.

H₂O₂/UV: experimenten met 100 mg/l kleurstof en 430-814 mg/l H₂O₂, startende met waterstofperoxyde (zie 5.2).

UV/H₂O₂: experimenten met 10 mg/l kleurstof en 154-238 mg/l H₂O₂, startende met UV-straling (zie 5.3).

6 Ontkleuring van concentraatstromen met ozon

6.1 Inleiding

Procion Blue MX-R (reactive blue 4) is gebruikt als modeloplossing voor een concentraat van een membraanfiltratie-unit. De experimenten zijn uitgevoerd met het doel om enerzijds een kwalitatief inzicht te verkrijgen in het verloop van de ozonisatie van kleurstofconcentraten en anderzijds een behandeld kleurstofconcentraat te leveren voor wasexperimenten die door het Centrum TNO Textiel zijn uitgevoerd.

Het ozoniseren van de concentraten is in een kleine, intensief geroerde tankreactor (2 liter) uitgevoerd. Hiervoor is gekozen, omdat anders met de beschikbare ozongenerator een lange verblijftijd nodig zou zijn en onnodig veel reststoffen zouden ontstaan.

6.2 Ozoniseren van Procion Blue MX-R

Voor de behandeling met ozon is 9,5 g/l kleurstof in demi-water opgelost. Er zijn geen hulpstoffen en dergelijke toegevoegd.

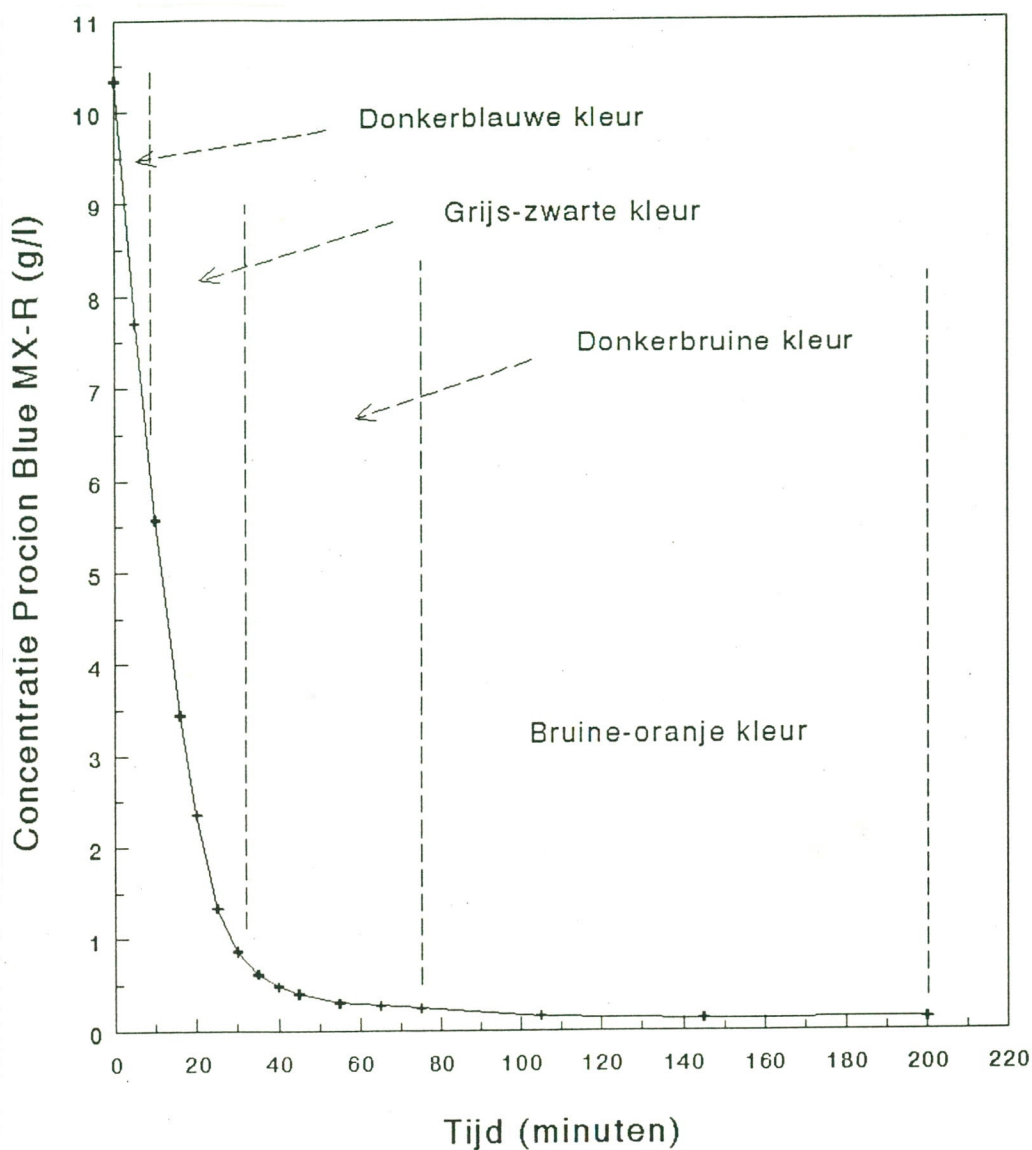
In figuur 7 en bijlage 9 (tabel 9.1) zijn de meetresultaten vermeld.

Tijdens de ozonisatie daalt de pH van neutraal (pH 6,7) naar zuur (pH 2,2). De daling van de pH wordt veroorzaakt door de vorming van oxydatieprodukten (bijvoorbeeld carbonzuren, HCl, en dergelijke). De temperatuur stijgt tijdens het experiment naar de omgevingstemperatuur. Hieruit blijkt dat er geen belangrijke opwarming tengevolge van de reactie optreedt.

De kleurstofoplossing heeft bij de start van het experiment een donkerblauwe kleur en is niet of nauwelijks transparant voor licht.

Uit de visuele waarnemingen blijkt dat tijdens de ozonisatie de modeloplossing verkleurt en wel als volgt: donkerblauw (0-10 minuten), donkergrijs (10-30 minuten), donkerbruin (30-75 minuten), bruin/oranje (75-200 minuten) en oranje/geel (200-375 minuten) en de tussenliggende overgangskleuren. De kleur van het langst behandelde monster is tijdens opslag in het monsterflesje veranderd van oranje/geel naar oranje/bruin. Dit kan zijn veroorzaakt door het langzaam uiteenvallen van instabiele oxydatieprodukten.

Van verschillende monsters voor en tijdens de ozonisatie zijn spectrogrammen gemaakt tussen 190 en 900 nm. De onbehandelde modeloplossing adsorbeert zichtbaar licht van 420 tot 720 nm (maximale adsorptie bij 594 nm). In het gehele UV-gebied adsorbeert deze kleurstof straling waarbij de adsorptie in het UV-B en UV-C-gebied (< 310 nm) veel sterker is dan in het UV-A-gebied (310-400 nm). Als de modeloplossing met ozon wordt behandeld, vermindert de adsorptie van zichtbaar licht totdat de piek bij 594 nm is verdwenen; in het gehele UV-gebied wordt echter meer licht ge-adsorbeerd.



Figuur 7 Ozonisatie van een geconcentreerde oplossing Procion Blue MX-R

Als de modeloplossing verder wordt geozoniseerd blijft de adsorptie van UV-straling toenemen, terwijl de adsorptie van zichtbaar licht tussen 400 en 900 nm in de periode van 0-25 minuten sterk verminderd. Daarna verandert de adsorptie in dit gebied nog slechts in geringe mate.

Naar verwachting wordt de gele kleur in het behandelde monster veroorzaakt door chinon- of antrachinon-achtige verbindingen die een gele tot bruine kleur hebben en relatief moeilijk te oxyderen zijn.

De spectrogrammen van de langst behandelde monsters bevestigen de aanwezigheid van andere stoffen dan de kleurstof. Deze reactieproducten hebben andere adsorptie-

maxima dan de kleurstof, maar lijken ook bij 594 nm licht te adsorberen. Hierdoor zijn de adsorptiemetingen aan vergaand ontkleurde monsters niet geschikt om de rest-concentratie van de kleurstof te meten.

In bijlage 9 is derhalve de adsorptie van de monsters bij 594 nm vermeld en de 'schijnbare' concentratie kleurstof.

Tijdens de ozonisatie van de modeloplossing is 30,5 g O₃ door de oplossing geleid waarvan 5,7 g O₃ in de vloeistof wordt geadsorbeerd. De belangrijkste reden voor deze lage benuttingsgraad van het ozon is de korte verblijftijd van de gasbellen in de tankreactor, zeker in vergelijking met de bellenkolom (zie hoofdstuk 4). De snelheid van ozonabsorptie¹⁾ daalt naarmate de reactie voortschrijdt.

6.3 Ozonisatie van een geconcentreerd praktijkmonster

Afvalwater, afkomstig van een wasmachine bij het textielbedrijf Ten Cate te Nijverdal, is met behulp van nanofiltratie behandeld. Het concentraat bevat een mengsel van diverse kuipkleurstoffen en enkele reactieve kleurstoffen, alsmede zouten en andere hulpstoffen uit het verfproces. Dit geconcentreerde afvalwater is met ozon behandeld.

Het concentraat heeft een licht troebele, blauwgrijze kleur en bevat geen zichtbare deeltjes of vlokken. Het monster is niet transparant. Het droge stofgehalte van het ontvangen monster is 18,6 g/l en de gloeirest 78 gewichtsprocent. Dit laatste duidt op een hoge concentratie zouten.

Voor de experimenten met ozon is het monster eerst met demi-water verdund tot een droge stofgehalte van 1,0 g/l om de duur van het experiment beperkt te houden.

De experimenten zijn uitgevoerd bij 3 verschillende pH-waarden: pH = 2,3-2,5, pH = 4,5-7,5 en pH = 11,1-12,1.

Deze resultaten van de experimenten zijn in bijlage 9 (tabel 9.2 tot en met 9.4) vermeld.

Zodra gas door het afvalwater wordt geleid, ontstaat er een instabiele schuimkraag op de vloeistof. Deze schuimkraag verdwijnt geleidelijk als gevolg van de ozonisatie.

Door de behandeling neemt de blauwgrijze kleur af en wordt de vloeistof transparant. Als de vloeistof langer wordt behandeld met ozongas verdwijnt de blauwgrijze kleur van het afvalwater geheel. Tijdens de ozonisatie ontstaan er zeer fijne, blauwgrijs gekleurde deeltjes die samenballen tot zeer fijne vlokjes. Deze deeltjes verdwijnen niet door ozonisatie en als de vloeistof niet meer wordt belucht en geroerd zakken ze uit naar de bodem van de reactor. De aard en de oorsprong van de deeltjes is niet bekend. In principe kunnen ze bestaan uit minuscule textielvezeltjes of restanten verfstoffen.

Zowel in een zuur, neutraal en basisch milieu wordt het afvalwater ontkleurd en vormen zich fijne, blauwgrijze vlokjes. In een zuur milieu is echter voor de ontkleuring veel minder ozon nodig dan in een neutraal of basisch milieu. Onder gelijke ozonisa-

¹⁾ De ozonadsorptiesnelheid is op enig moment:

$$([O_3]_{\text{gas,in}} - [O_3]_{\text{gas,uit}}) \cdot \Phi_{\text{gas}}$$

met [O₃] = ozonconcentratie; Φ_{gas} = gasdebiet

tiecondities zijn de volgende hoeveelheden ozon ingezet om de vloeistof, met daarin 1 g/l droge stof (zouten, kleurstof en dergelijke), te ontkleuren en vlokjes te vormen:

- in zuur milieu ca. 0,65 g ozon per liter;
- in neutraal milieu ca. 1,35 g ozon per liter;
- in basisch milieu ca. 1,92 g ozon per liter.

Om de pH in het gewenste pH-gebied te houden is tijdens de experimenten de pH enige malen gecorrigeerd. Het ozoniseren van het monster in neutraal en basisch milieu doet de pH dalen. Dit wordt veroorzaakt door de vorming van zure oxydatie-producten als carbonzuren, HCl en dergelijke

Het praktijkmonster met onder meer kuipkleurstoffen blijkt dus met ozon te ontkleuren, waarbij een zuur milieu gunstig is voor de ozonbehoefte. De behandeling destabiliseert de aanwezige deeltjes, zodat deze naar verwachting goed af te scheiden zijn via bezinking.

7 Discussie

Uit de experimenten blijkt dat een groot deel van onderzochte textielkleurstoffen op een effectieve manier met zowel ozon als de combinatie van waterstofperoxyde en ultraviolette straling kan worden ontkleurd. Het gebruik van alleen ultraviolette straling of alleen waterstofperoxyde sorteert onvoldoende effect.

Ozon en H_2O_2 /UV reageren in principe via verschillende mechanismen met de kleurstoffen. Ozon reageert hoofdzakelijk via een directe oxydatie van het chromofoor en andere onverzadigde verbindingen in het molecuul. Alleen bij hoge pH-waarden kunnen hydroxylradicalen ontstaan. Bij H_2O_2 /UV zal de reactie primair via hydroxylradicalen verlopen. Deze radicalen zijn zeer reactief en kunnen verbindingen volledig mineraliseren.

De molaire extinctiecoëfficiënt van waterstofperoxyde voor UV-straling van 254 nm is $19,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dit is veel minder dan voor kleurstoffen, waarvan de extinctiecoëfficiënt veelal in de range van enkele duizenden tot enkele tienduizenden $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ liggen. Bij een weglengte van ca. 2,7 cm (halve diameter van de kwartsbuis in de UV-unit) en bij een H_2O_2 -concentratie van 15 mmol/l (510 mg/l) of 5 mmol/l (170 mg/l) is een transmissie van ca. 16% respectievelijk ca. 54% te verwachten¹⁾. Tijdens de experimenten met lage concentraties kleurstoffen (10 mg/l) en H_2O_2 zijn transmissies van ca. 30% gemeten. Dit betekent dat de kleurstoffen in dit systeem ruwweg evenveel UV-licht absorberen als het waterstofperoxyde, immers $54\% \cdot 54\% = 29\%$ transmissie. Voor hogere concentraties kleurstoffen (100 mg/l) zijn zeer lage transmissies te verwachten, zoals ook is gemeten. Het licht wordt feitelijk voor 99% of meer in de eerste 10 mm van de vloeistof geabsorbeerd. Omdat tijdens deze experimenten de verhouding H_2O_2 : kleurstof bovendien een factor 3 kleiner is geweest, zal ruwweg 50% minder fotonen worden benut voor de activering van H_2O_2 dan in het systeem met 10 mg/l kleurstof.

De halfwaardetijd van de kleurstoffen is bij een matig hoge concentratie (100 mg/l) 33-65 minuten, terwijl bij een lage concentratie (10 mg/l) de halfwaardetijd 2-5 minuten is. Dit is meer dan een decimering. Beschouwen we de maximale conversiesnelheden van de kleurstoffen, dan liggen deze tussen ca. 45 en 80 mg/l per uur (bij 100 mg/l kleurstof) en ca. 70 en 150 mg/l per uur (bij 10 mg/l kleurstof). Dit lijkt inderdaad de bovenstaande uitspraak te bevestigen dat in de verdunde kleurstofoplossingen (10 mg/l) tweemaal zoveel fotonen worden gebruikt voor H_2O_2 -activering als in de experimenten met 100 mg/l kleurstof. Dit toont tevens aan dat de reactiesnelheid is gelimiteerd door de stralingsintensiteit van de UV-lampen. Deze stelt immers een maximum aan de hoeveelheid gevormde hydroxylradicalen per tijdseenheid. Voor kleurstofconcentraties is te verwachten dat UV-licht sterk wordt geabsorbeerd door de kleurstoffen (en de gevormde reactieproducten), zodat UV-licht een zeer geringe indringdiepte heeft en het reactorvolume slechts in beperkte mate wordt benut. De praktisch haalbaarheid van H_2O_2 /UV-systemen voor rechtstreekse behandeling van concentraatstromen ($> 100 \text{ mg/l}$) moet daarom ernstig worden betwijfeld.

Samenvattend kan men stellen dat de overall reactiesnelheid bij H_2O_2 /UV-systemen vooral wordt bepaald door de hoeveelheid UV-licht die per tijdseenheid in de vloeistof wordt gestraald en de fractie die hiervan effectief H_2O_2 -moleculen activeert.

¹⁾ Transmissie = $10 \exp(-\mu \cdot C \cdot d)$,
met μ = molaire adsorptiecoëfficiënt, C = concentratie en d = weglengte

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Bij ozonisatie wordt de reactiesnelheid mede bepaald door de snelheid van ozonopbouw (produkt van gasdebiet en ozonconcentratie). Dit blijkt uit de hoge benuttingsgraad van het toegevoerde ozon (meestal > 90%). Naar de invloed van deze en andere factoren (bijvoorbeeld contactoppervlak, mengintensiteit) op de reactiesnelheid is echter geen gericht onderzoek uitgevoerd.

Een pH-waarde rond 10 à 11 blijkt voor Remozal Orange met ozon een maximale ontkleuringsnelheid te geven. Voor het praktijkmonster met kuipkleurstoffen is juist een licht zuur milieu gunstig voor de ozonisatie. Hieruit blijkt dat de optimale omstandigheden voor behandeling van afvalwater in de praktijk per verfbad en dus per uur kan verschillen. Bij het ontwerp van een installatie en verdere procesoptimalisatie dient hiermee rekening te worden gehouden.

Een tweetal monsters kon niet volledig worden ontkleurd met ozon. Het betreft het praktijkmonster met kuipkleurstoffen en Procion Blue MX-R. De verklaring hiervoor dient te worden gezocht in de aard van de kleurstoffen. Procion Blue MX-R is een reactieve kleurstof met een antrachinogroep. Van antrachinon en vergelijkbare stoffen is bekend dat zij relatief moeilijk te oxyderen zijn met ozon. De bekende geel-bruine kleur van antrachinon bleek inderdaad na behandeling van het monster aanwezig te zijn.

Het praktijkmonster kon weliswaar worden ontkleurd, maar er bleven gekleurde vlokjes in het water achter. Onduidelijk is of deze het gevolg zijn van de kleurstoffen of van de textielvezeltjes. De kuipkleurstoffen bestaan uit colloïdale deeltjes. Dit verklaart mogelijk het relatief langzame verloop van de reactie. Ozon kan namelijk slechts via het oppervlak van de deeltjes de kleurstof oxyderen. Kuipkleurstoffen vormen volgens de literatuur de minst reactieve kleurstofgroep ten opzichte van sterke oxydatoren.

Aangezien niet alle kleurstoffen met ozon volledig worden ontkleurd of restloos kunnen worden omgezet (voor H_2O_2/UV zijn geen experimentele gegevens verzameld) zullen er vermoedelijk additionele maatregelen moeten worden getroffen om de behandelde concentraten te laten voldoen aan de strenge kwaliteitseisen voor hergebruik of lozing. Daarbij valt te denken aan de volgende mogelijkheden:

- In verfbeproevers kleurstoffen vermijden, die niet volledig door ozon worden ontkleurd¹⁾.
- Het gebruik van andere technieken dan ozon, zoals 'advanced oxidation techniques' (bijvoorbeeld ozon/ H_2O_2 of H_2O_2/UV , waarmee volledige mineralisatie mogelijk is), verbranden of natte lucht oxydatie.
- Het gebruik van polishingstappen, zoals vlokafschieding en kooladsorptie. Ook kan eindzuivering (gecombineerd met andere afvalwaterstromen) worden overwogen.

Welke van deze opties het meest aantrekkelijk is, zal uit nader onderzoek moeten blijken. Als de eerste mogelijkheid kan worden gerealiseerd, is dit uiteraard financieel het meest aantrekkelijk. De andere opties zullen vermoedelijk tot meerkosten leiden.

De textielkleurstoffen die wél goed en volledig door ozon konden worden ontkleurd, benodigden alle ongeveer 0,4 g O_3 per g kleurstof. Voor de andere kleurstoffen zijn iets hogere doseringen gebruikt om een 'volledige conversie' te verkrijgen. Deze lage doseringen wijzen erop dat geen volledige mineralisatie (vorming van CO_2 en H_2O) is opgetreden. De gevormde producten zijn echter veelal kleurloos en er mag worden

¹⁾ Niet altijd mogelijk vanwege de eisen die aan het eindproduct worden gesteld (echtheden).

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

verwacht dat deze produkten relatief goed tot zeer goed biologisch afbreekbaar zijn (zie hoofdstuk 2). De mogelijkheid van afvoer naar een biologische zuivering dient dan ook als belangrijke optie te worden overwogen, zeker indien hergebruik van het ontkleurde water in het spoelproces op onzekerheden of technische problemen stuit.

Hoewel in de uitgevoerde experimenten (nog) geen aandacht is gegeven aan optimalisatie van de procescondities, blijkt dat de verschillen tussen de reactieve kleurstoffen in reactiesnelheid met ozon niet bijzonder groot zijn.

De relatief hoge reactiesnelheid van Remazol Orange in basisch milieu is gunstig in verband met de hoge pH-waarde van veel spoelvloeistoffen.

Ook de aanwezigheid van ureum en/of natriumchloride in relatief hoge concentraties beïnvloedt de oxydatie van Remazol Orange niet. Het toevoegen van poly-ethyleenglycol heeft zelfs het verlagen van de halfwaardetijd tot gevolg. De reden is niet bekend, mogelijk wordt de stoichiometrie van de reactie door de aanwezigheid van PEG 200 beïnvloed.

Verder onderzoek naar gebruik van ozon voor kleurstofconcentraten uit membraanscheidingsinstallaties is derhalve wenselijk.

Op de kleurstof Special Brilliant Blue na, adsorbeerden de kleurstoffen niet aan het slangenmateriaal (PVC) of andere onderdelen. Adsorptie van de kleurstof is geen belemmering gebleken om een volledige ontkleuring (ook van de slangen) te bewerkstelligen. Schuimvorming deed zich slechts eenmaal voor tijdens een ozonisatie-experiment; de schuimlaag bleek eenvoudig te onderdrukken.

8 Conclusies

Behandeling van spoelwaterstromen

- De reactieve kleurstoffen kunnen zowel met ozon als met een combinatie van waterstofperoxyde en ultraviolette straling worden ontleurd. Alleen ultraviolette straling of alleen waterstofperoxyde is niet effectief.
- De overall reactiesnelheid bij H_2O_2 /UV-systemen vooral wordt bepaald door de hoeveelheid UV-licht die per tijdseenheid in de vloeistof wordt gestraald en de fractie die hiervan effectief H_2O_2 -moleculen activeert.
- Ondanks het feit dat geen optimalisatie van procescondities (ideale pH-instelling, ozondosering en dergelijke) heeft plaatsgevonden, zijn de onderlinge verschillen in reactiviteit met ozon niet groot. Vermoedelijk is de doseringssnelheid van ozon is tijdens de meeste experimenten limiterend geweest.
De kleurstoffen zijn met ozon binnen korte tijd ontleurd. De benodigde ozondosering is ca. 0,4 g O_3 per g kleurstof.
- Het ozoniseren van Remazol Orange in een basisch milieu blijkt sneller te verlopen dan in een neutraal milieu. Mogelijk is dit een gevolg van de vorming van OH-radicalen uit een interactie tussen ozon en OH^- -ionen.
- Het toevoegen van ureum en natriumchloride in relatief hoge concentraties beïnvloedt de oxydatie van Remazol Orange niet. Het toevoegen van poly-ethyleenglycol versnelt de ontkleuring met ozon in geringe mate.

Ozonisatie van concentraten

- Ozonisatie van een geconcentreerde modeloplossing van Procion Blue MX-R leidt niet tot volledige ontkleuring. Er ontstaan reactieprodukten die het water geel/bruin kleuren. Vermoedelijk kan dit worden verklaard door de antrachinongroep in het molecuul, die relatief moeilijk door ozon wordt afgebroken.
- Ozonisatie van het praktijkconcentraat leidt tot ontkleuring van de vloeistof en gelijktijdig de vorming van een geringe hoeveelheid blauwgrijze, zwevende vlokken. Deze laten zich goed afscheiden via bezinken.

Algemeen

- UV-gebaseerde technieken zijn minder geschikt om concentraatstromen ($>> 100$ mg/l) rechtstreeks te ontkleuren. Een voorafgaande concentratiestap is derhalve voor deze 'advanced oxidation method' niet zinvol.

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

- Het praktijkmonster en de kleurstof op basis van antrachinon konden met ozon niet volledig worden ontleurd, in tegenstelling tot de andere, reactieve kleurstoffen. Dit betekent dat aanvullende stappen en/of een geschiktere zuiveringstechniek dienen te worden geadapteerd voor behandeling van praktijk afvalwater of concentraatstromen.
- Alleen ozon leidt niet tot een volledige mineralisatie van de kleurstof; er zullen onder meer carbonzuren en hydroxybenzenen ontstaan. Er zijn onvoldoende gegevens over de effecten van de reactieproducten op eventueel hergebruik van behandeld water in het spoelproces, alsmede over de milieuhygiënisch en toxicologische effecten van een eventuele lozing. Wel is bekend dat de biologische afbreekbaarheid van kleurstoffen na een chemische oxydatie aanzienlijk is verbeterd.
- Op basis van de literatuurstudie kan worden geconcludeerd dat vele kleurstoffen goed ontleurd kunnen worden met ozon en waterstofperoxyde in combinatie met UV-licht of het Fentonsreagens. De snelheid van ontkleuring is in principe afhankelijk van het type kleurstof, de aanwezigheid van andere stoffen, de pH-waarde, de temperatuur en de doseerwijze of -snelheid van de oxydant (i.e. ozon). Het uitgevoerde experimentele onderzoek bevestigt deze literatuurgegevens.

9 Aanbevelingen

Teneinde hergebruik van water in de textielverfstraten mogelijk te maken met behulp van membraantechnieken zal de nodige aandacht moeten worden gegeven aan de adequate verwerking vrijkomende concentraten. Op basis van het onderzoek lijkt ozon een geschikte oxydator te zijn om concentraten snel te ontkleuren, al dan niet in combinatie met andere technieken. Er is echter nog veel onduidelijk, waardoor nader onderzoek wenselijk is.

In de eerste plaats kan worden opgemerkt dat waterstofperoxyde in dit onderzoek alleen is gebruikt voor het ontkleuren van spoelwaterstromen (100 mg/l kleurstof). De gevonden lage ontkleuringsnelheid kan het gevolg zijn van de lage concentraties reactanten in oplossing. Het verdient daarom aanbeveling de behandelingsmogelijkheden van concentraten met waterstofperoxyde nader te onderzoeken, bijvoorbeeld met het oogmerk deze beter biologisch afbreekbaar te maken.

Er zal een systematisch onderzoek moeten plaatsvinden naar het gebruik van ozon en eventueel waterstofperoxyde voor de ontkleuring van diverse kleurstofgroepen en de belangrijkste vertegenwoordigers daaruit teneinde de invloed van diverse procesparameters op de ontkleuring vast te stellen. In eerste instantie kan de aandacht worden gericht op relatief moeilijk oxydeerbare stoffen, zoals kuipkleurstoffen en kleurstoffen die problematisch zijn in bestaande waterzuiveringsinstallaties.

Het is twijfelachtig of de inzet van alleen ozon voldoende is om in de praktijk kleurstofconcentraten adequaat te behandelen. Het gebruik van aanvullende technieken (vlokafscheiding, kooladsorptie) en de combinatie ozon/H₂O₂ dient om deze reden (oriënterend) te worden onderzocht. Ook kan in dit verband een alternatieve methode, te weten natte lucht oxydatie, kansrijk worden geacht voor geconcentreerde monsters (vanaf ca. 20 g/l CZV); nader onderzoek strekt tot aanbeveling.

Er dient meer experimentele informatie te worden verzameld over de gevormde producten na ozonisatie van kleurstoffen, onder meer ten aanzien van rest-COD, rest-TOC, toxiciteit en de invloed van deze stoffen op het spoelproces. Ook dient hierbij aandacht te worden besteed aan de aard en de oorsprong van de vlokjes die in het praktijkmonster zijn ontstaan.

Mede op basis van bovenstaande gegevens dient de haalbaarheid van chemische oxydatie in technisch en economisch opzicht te worden bepaald.

10 Referenties

- [1] *Mathematical modelling of an ozone/azo-dye reaction system*, El Diwani, Chemie-Ingenieur-Technik, vol. 59, nr. 8, 1987, pg. 654-656.
- [2] *Use of gaseous ozone in treatment of industrial waste water contaminated by azo-dyes*, El Diwani, Chemie-Ingenieur-Technik, vol. 59, nr. 8, 1987, pg. 653-654.
- [3] *Decolorization of textile effluents with ozone*, Kolb, Vom Wasser, vol. 69, 1987, pg. 217-223.
- [4] *Ozonization of dyes. III. The products in the ozonation of p-aminoazobenzene*, Matsui, Sen-i gakkaiishi (japans magazine), vol. 37, nr. 9, 1981, 75-77.
- [5] *Ozonation of dyes. II - Ozone treatment of 4-phenylazo-1-naphthol*, Matsui, Journal of the society of dyers and colourists, vol. 97, nr. 5, 1981, pg. 210-213.
- [6] *Kinetics of decoloring aqueous azo dye solutions with ozone*, Kerzhner, Soviet journal of water chemistry and technology, New York, vol. 8, nr. 4, 1986, pg. 57-60.
- [7] *Ozone decolorization of wastewater from dyeing and finishing plants*, Nazarov, Soviet journal of water chemistry and technology, New York, vol. 3, nr. 6, 1981, pg. 65-67.
- [8] *Oxidation of hydroxyazobenzene by ozone in aqueous solutions*, Kerzhner, Soviet journal of water chemistry and technology, New York, vol. 7, nr. 4, 1985, pg. 18-22.
- [9] *Reaction of water-soluble dyes with ozone*, Matsui, Journal of the society of dyers and colourists, vol. 100, nr. 4, 1984, pg. 125-127.
- [10] *Entfärbung von Textilabwässern durch UV-Bestrahlung mit Wasserstoffperoxid*, Pittroff, Melliand Textilberichte, nr. 6, 1992, pg. 526-529.
- [11] *Behandlung reaktivfarbigen Abwässern mit Wasserstoffperoxid/Eisen(II)sulfat*, U. Sewekow, Melliand Textilberichte, nr. 2, 1993, pg. 153-157.
- [12] *Decolorization of textile wastewaters by ozonation*, J. Carrière, J.P. Jones, A.D. Broadbent, 1991 Int. Conference & Exhibition, AATCC, 8-11 October 1991, Charlotte (N.C.) USA.
- [13] *Farbige Abwasser aus der Reaktivfärberei - Probleme und Wege zur Lösung*, W. Beckmann, U. Sewekow, 1991, Sonderdruck Bayer AG, Leverkusen.
- [14] *Entfärbung von Abwasser, das Reaktivfarbstoffe enthält, mit Fe(II)/Ca(OH)₂*, M. Kolb et al., Korrespondenz Abwasser, nr. 11, 1985, pg. 986-987.
- [15] *AOX-Elimination und AOX-Produktion bei der Ozonisierung*, J. Rudolph, Korrespondenz Abwasser, 40, 8, 1993, pg. 1298-1306

11 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

Senter

Postbus 30732

2500 GS 's Gravenhage

Namen en functies van de medewerkers

J.W. Assink

J.M. Slaager

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

Niet van toepassing

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad

april 1992 - juni 1993

Ondertekening



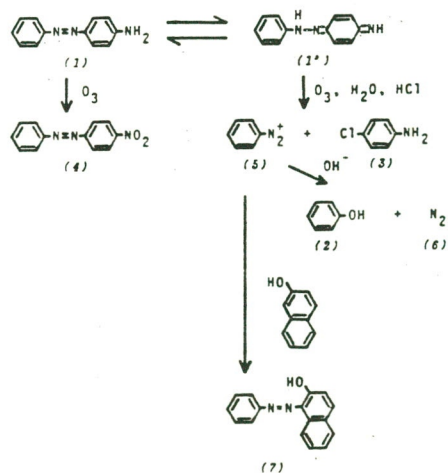
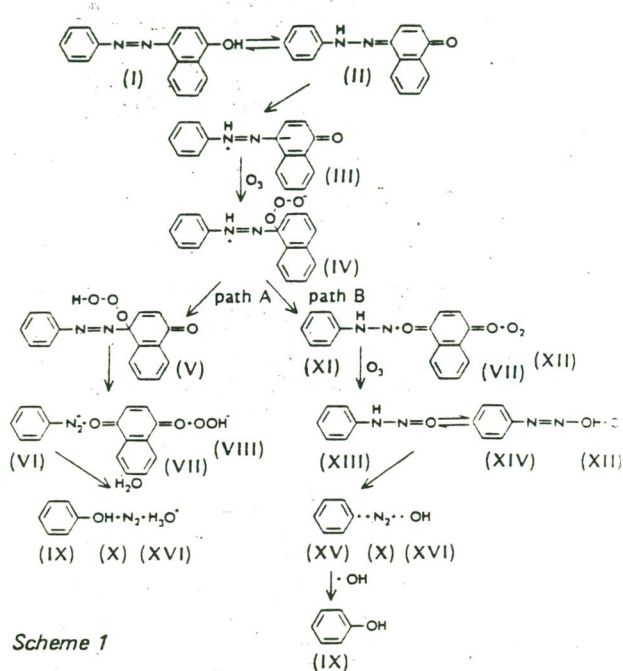
ir. J.W. Assink
onderzoekleider

Goedgekeurd door

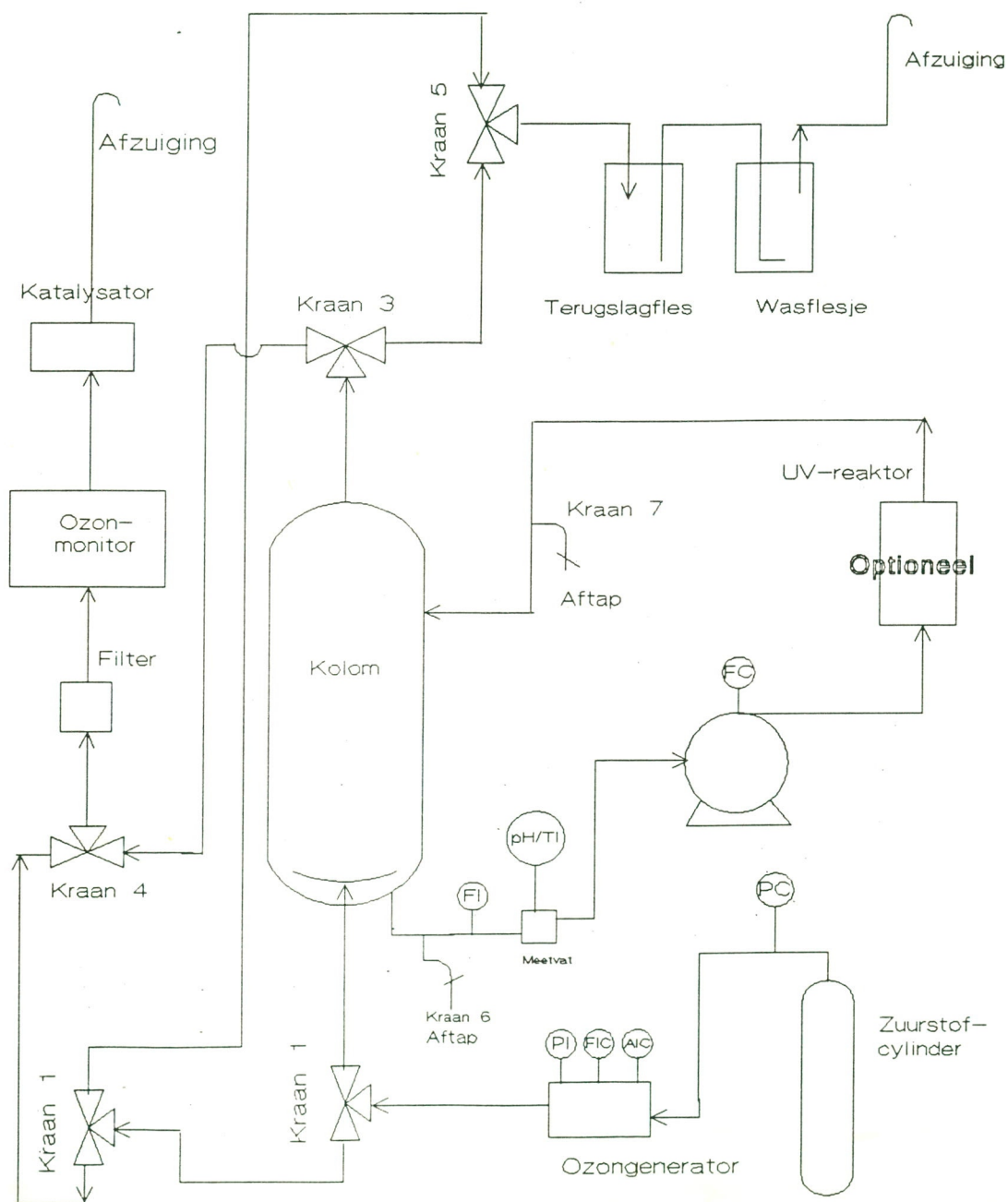


ing. H.J. van Veen
werkgroep leider

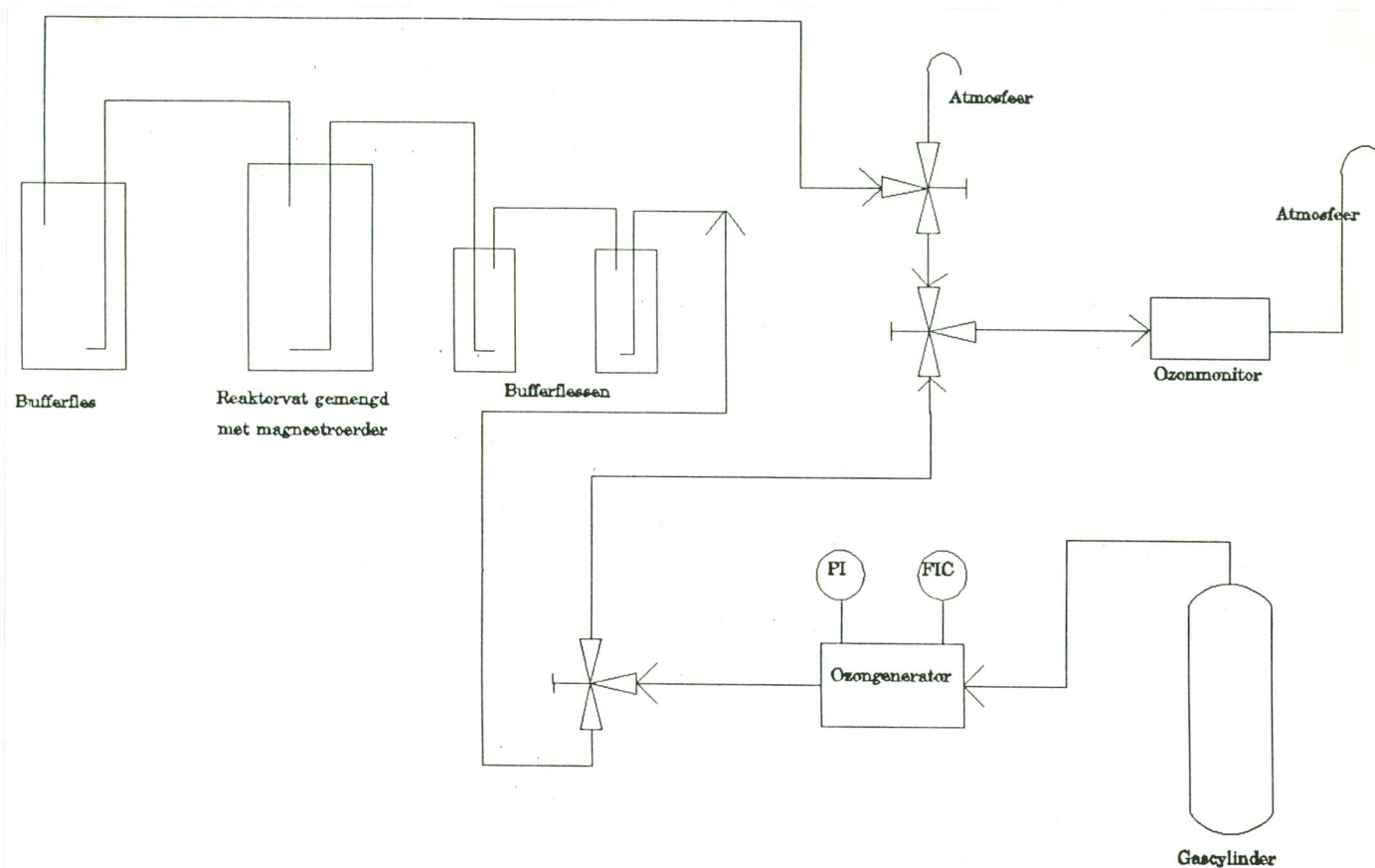
Bijlage 1 Voorgestelde reactiepaden van twee azokleurstoffen met ozon (bron [4] en [5])



Bijlage 2 Experimentele opstellingen voor chemische oxydatie

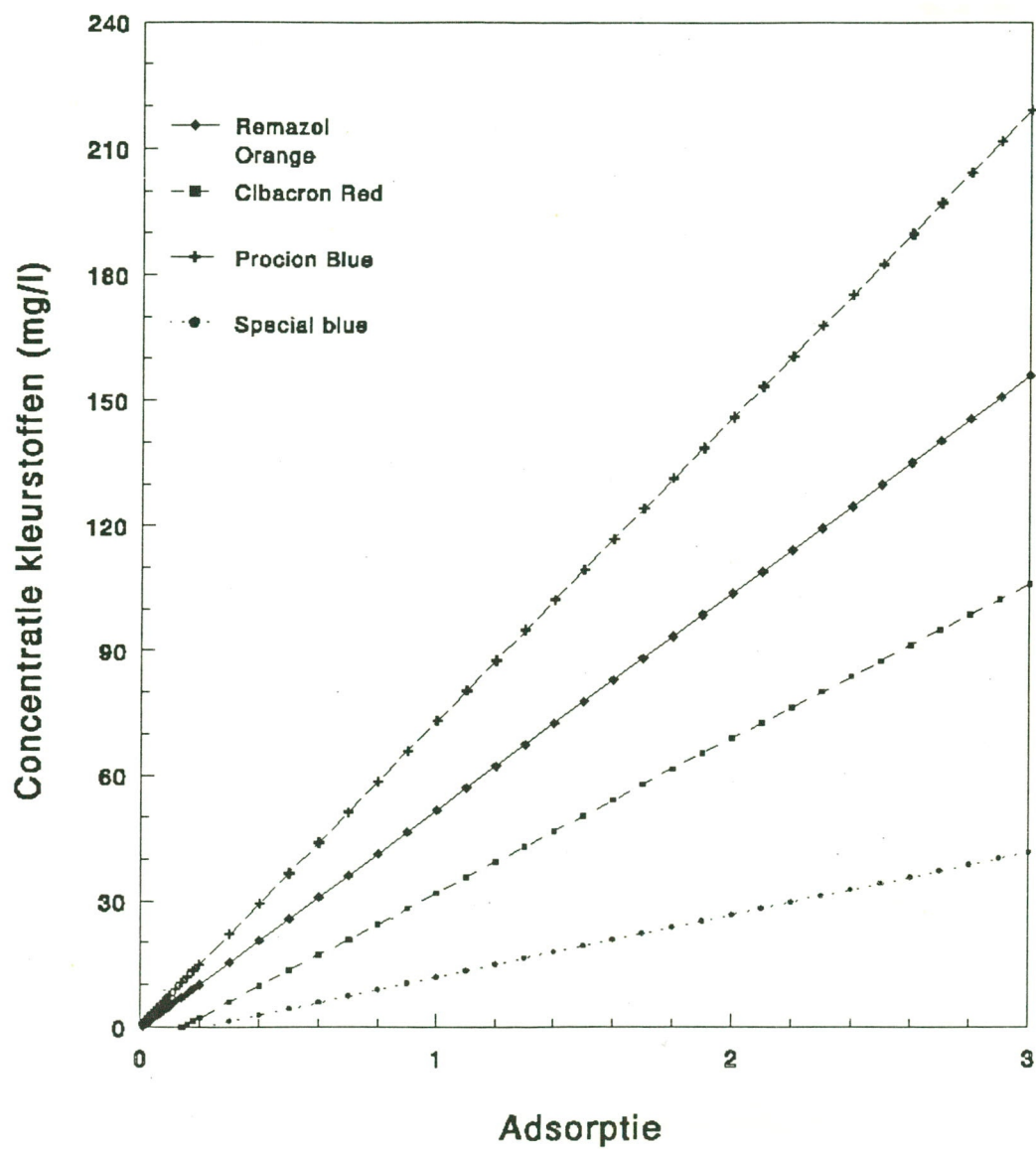


Figuur 2a Schematische weergave van de proefopstelling met bellenkolom en extern circuit

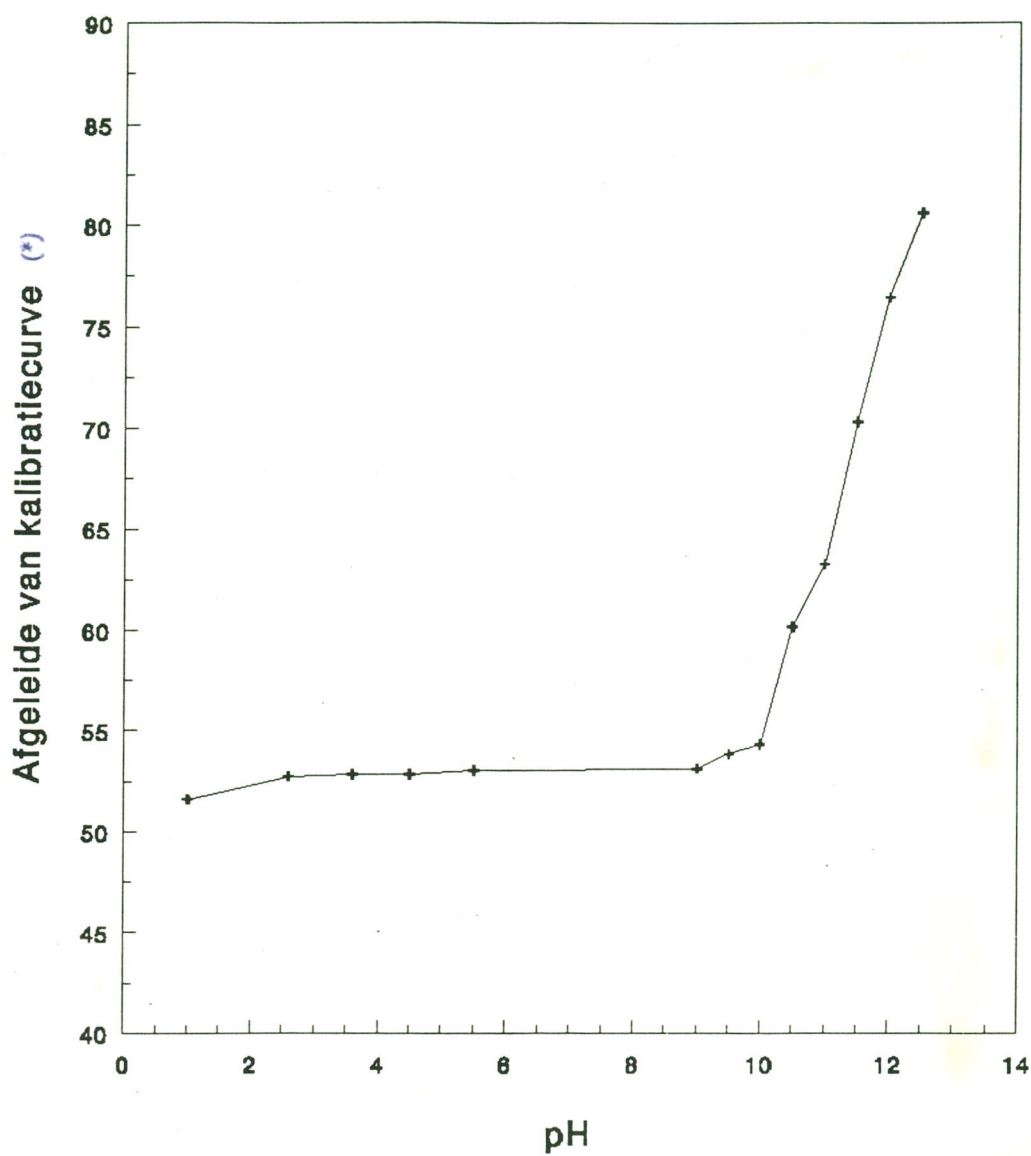
Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Figuur 2b Schematische weergave van de proefopstelling met intensief geroerde tankreactor

Bijlage 3 Kalibratiecurven textielkleurstoffen



Figuur 3a Kalibratiecurven van 4 reactieve textielkleurstoffen in demiwater



Figuur 3b Afgeleide van de kalibratiecurven Remazol Orange als functie van de pH-waarde van de oplossing

(*) mg/l per eenheid van absorptie

Bijlage 4 Ozonisatie van de kleurstoffen

Tabel 4.1 Doseringsbehoefte voor mineralisatie van textielkleurstoffen vs. dosering voor ontkleuring

Textielkleurstoffen	Theoretische doseringsbehoefte voor mineralisatie		Werkelijke dosering voor ontkleuring	
	mol O ₃ per mol kleurstof	g O ₃ per g kleurstof	mol O ₃ per mol kleurstof	g O ₃ per g kleurstof
Remazol Orange	19,5	1,52	4,54	0,35
Cibacron Red	?	?	?	0,40
Procion Blue H	?	?	?	0,31
Special Blue	43,0	2,6	8,83	0,53

Tabel 4.2 Ozonisatie van Remazol Orange

		P _{voordruk gas}	0,45	bar	
		Φ _{gas}	100	l/uur	
		[O ₃] _{voeding}	20,0	mg/l	
		V _{vloeistof}	24	liter	
		[Kleurstof] _{t0}	100,4	mg/l	
		MW _{O3}	48,00	g/mol	
		MW _{kleurstof}	617,1	g/mol	
Tijd	pH	Temperatuur	Mo ₃ ¹⁾	[Kleurstof]	Dosering ²⁾
Minuten		°C	mmol	mg/l	mol/mol
0	6,72	18,5	0,00	100,4	0,00
3	6,58	18,6	1,97	76,2	0,50
6	5,41	18,6	3,74	60,3	0,96
9	4,51	18,6	5,44	45,9	1,39
12	4,23	18,6	7,07	33,5	1,81
15	3,99	18,7	8,66	24,6	2,22
18	3,82	18,7	10,22	16,6	2,62
21	3,73	18,8	11,80	10,3	3,02
24	3,64	18,8	13,41	6,2	3,43
28	3,55	18,8	15,56	2,3	3,99
32	3,51	18,8	17,72	1,3	4,54

¹⁾ Mo₃ = aan de vloeistof toegevoerde hoeveelheid ozon (totaal overgedragen)

²⁾ Quotient van Mo₃ en de oorspronkelijke hoeveelheid kleurstof

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 4.3 Ozonisatie van Cibacron Red

		$P_{\text{voordruk gas}}$	0,48	bar
		Φ_{gas}	100	l/uur
		$[O_3]_{\text{voeding}}$	19,7	mg/l
		$V_{\text{vloeistof}}$	24	liter
		$[Kleurstof]_{t0}$	100,0	mg/l
		MW_{O_3}	48,00	g/mol
		$MW_{\text{kleurstof}}$	niet bekend	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	Mo_3	[Kleurstof]
Minuten		°C	mmol	mg/l
0	6,88	17,6	0,00	98,6
3	6,24	17,6	1,93	82,1
6	5,78	17,7	3,71	64,0
9	4,28	17,7	5,53	49,9
12	3,83	17,7	7,36	39,3
15	3,65	17,7	9,21	29,2
18	3,55	17,8	11,13	20,4
21	3,46	17,8	13,07	16,4
24	3,39	17,9	15,01	10,4
30	3,32	18,0	17,58	4,0
36	3,26	18,0	20,11	1,1

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 4.4 Ozonisatie van Procion Blue H

		$P_{\text{voordruk gas}}$	0,45	bar
		Φ_{gas}	100	l/uur
		$[O_3]_{\text{voeding}}$	20,9	mg/l
		$V_{\text{vloeistof}}$	24	liter
		$[Kleurstof]_{t0}$	100,1	mg/l
		MW_{O_3}	48,00	g/mol
		$MW_{\text{kleurstof}}$	Niet bekend	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	Mo_3	[Kleurstof]
Minuten		°C	mmol	mg/l
0	6,76	17,9	0,00	100,1
3	6,34	18,0	2,11	64,5
6	6,00	18,0	4,20	44,8
9	5,70	18,0	6,31	32,1
11	5,37	18,1	7,75	21,9
13	4,85	18,1	9,18	14,6
15	4,28	18,1	10,57	8,8
17	3,92	18,2	11,95	6,0
19	3,80	18,2	13,33	4,1
23	3,56	18,3	16,10	1,9

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 4.5 Ozonisatie van Special Brilliant Blue

			$P_{\text{voordruk gas}}$	0,45	bar
			Φ_{gas}	100	l/uur
			$[O_3]_{\text{voeding}}$	33,6	mg/l
			$V_{\text{vloeistof}}$	24	liter
			$[Kleurstof]_{t0}$	100,4	mg/l
			MW_{O_3}	48,00	g/mol
			$MW_{\text{kleurstof}}$	799,09	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	Mo_3	[Kleurstof]	Dosering ¹⁾
Minuten		°C	mmol	mg/l	mol/mol
0	6,13	19,4	0,00	101,5	0,00
1	6,04	19,4	1,19	94,3	0,39
2	5,89	19,4	2,38	84,2	0,78
3	5,76	19,4	3,56	84,1	1,17
5	5,17	19,5	5,94	76,7	1,95
7	4,59	19,5	8,31	68,2	2,73
9	4,20	19,5	10,68	60,1	3,51
12	3,90	19,7	14,27	47,0	4,68
15	3,73	19,7	17,91	37,2	5,88
18	3,64	19,8	21,62	27,2	7,09
22	3,53	19,9	26,63	14,4	8,74
26	3,45	20,0	31,50	6,5	10,34
30	3,37	20,1	35,95	1,9	11,80

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke hoeveelheid kleurstof

Bijlage 5 Ozonisatie van de Remazol Orange

Tabel 5.1 Ozonisatie van Remazol Orange bij pH 6 (Modeloplossing 0)

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,45	bar		
Φ_{gas}	100	l/uur		
$[O_3]_{\text{voeding}}$	20,0	mg/l		
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l		
$[Kleurstof]_{t_0}$	100,4	mg/l		
MW_{O_3}	48,00	g/mol		
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol		
Temperatuur	18.5-18.8	°C		
Tijd	pH	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten		mmol	mg/l	mol/mol
0	6,72	0,00	100,4	0,00
3	6,58	1,85	77,8	0,47
6	5,41	3,49	61,6	0,89
9	4,51	5,08	47,0	1,30
12	4,23	6,61	34,4	1,69
15	3,99	8,09	25,3	2,07
18	3,82	9,55	17,2	2,44
21	3,73	11,02	10,8	2,82
24	3,64	12,53	6,7	3,20
28	3,55	14,54	2,7	3,72
32	3,51	16,55	1,6	4,23

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke hoeveelheid kleurstof

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 5.2 Ozonisatie van Remazol Orange bij pH 10,8

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,48	bar		
Φ_{gas}	100	l/uur		
$[O_3]_{\text{voeding}}$	22,3	mg/l		
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l		
$[Kleurstof]_{t0}$	100,0	g/mol		
MW_{O_3}	48,0	g/mol		
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	mg/l		
Temperatuur	21.3-21.6	°C		
Tijd	pH	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten		mmol	mg/l	mol/mol
0	10,82	0,00	100,0	0,00
1	10,80	0,68	84,6	0,17
2	10,80	1,33	74,7	0,34
3	10,78	1,97	64,9	0,50
4	10,77	2,62	58,2	0,67
5	10,74	3,29	50,2	0,84
7	10,68	4,65	39,9	1,19
9	10,58	6,04	29,2	1,54
11	10,51	7,44	22,2	1,90
14	10,34	9,58	11,9	2,45
18	10,13	12,50	6,2	3,19
22	9,50	15,44	2,5	3,95
27	8,10	19,00	0,9	4,86

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentraties

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 5.3 Ozonisatie van Remazol Orange bij pH 11,2

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,51	bar		
Φ_{gas}	100	l/uur		
$[O_3]_{\text{voeding}}$	21,9	mg/l		
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l		
$[Kleurstof]_{10}$	100,1	mg/l		
MW_{O_3}	48,00	g/mol		
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol		
Temperatuur	24.1-24.6	°C		
Tijd	pH	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten		mmol	mg/l	mol/mol
0	11,22	0,00	100,1	0,00
1	11,20	0,75	88,4	0,19
2	11,17	1,49	76,5	0,38
3	11,14	2,24	67,3	0,57
4	11,12	3,00	57,2	0,77
5	11,08	3,75	50,0	0,96
6	11,07	4,51	42,6	1,15
7	11,04	5,27	37,2	1,35
8	11,03	6,03	31,1	1,54
10	11,00	7,57	22,6	1,93
12	10,98	9,11	16,2	2,33
14	10,91	10,64	11,0	2,72
16	10,87	12,17	7,5	3,11
18	10,82	13,70	5,0	3,50
20	10,77	15,22	3,6	3,89
22	10,70	16,72	2,5	4,27

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentraties

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 5.4 Ozonisatie van Remazol Orange bij pH 11,5

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,53	bar		
Φ_{gas}	100	l/uur		
$[O_3]_{\text{voeding}}$	22,1	mg/l		
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l		
$[Kleurstof]_{t_0}$	100,2	mg/l		
MW_{O_3}	48,00	g/mol		
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol		
Temperatuur	24.5-25.0	°C		
Tijd	pH	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten		mmol	mg/l	mol/mol
0	11,44	0,00	100,2	0,00
1	11,45	0,73	80,7	0,19
2	11,46	1,47	73,2	0,38
3	11,46	2,21	63,3	0,56
4	11,45	2,96	56,5	0,76
5	11,46	3,71	50,3	0,95
6	11,47	4,47	44,0	1,14
7	11,46	5,23	39,1	1,34
8	11,47	6,00	34,5	1,53
10	11,47	7,56	27,5	1,93
12	11,48	9,13	19,4	2,33
14	11,49	10,72	15,8	2,74
16	11,49	12,32	10,7	3,15
19	11,49	14,76	6,2	3,77
22	11,50	17,24	3,5	4,41
25	11,50	19,76	2,3	5,05
28	11,51	22,32	1,6	5,70

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentraties

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 5.5 Ozonisatie van Remazol Orange bij pH 12,0

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,45	bar		
Φ_{gas}	100	l/uur		
$[O_3]_{\text{voeding}}$	21,0	mg/l		
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l		
$[Kleurstof]_{t_0}$	100,6	mg/l		
MW_{O_3}	48,00	g/mol		
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol		
Temperatuur	23.8-24.3	°C		
Tijd	pH	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten		mmol	mg/l	mol/mol
0	11,97	0,00	100,6	0,00
1	11,98	0,70	84,6	0,18
2	11,98	1,40	76,6	0,36
3	11,98	2,10	68,6	0,54
4	11,98	2,80	61,5	0,72
5	11,98	3,50	54,2	0,89
6	11,98	4,19	48,5	1,07
7	11,98	4,88	41,7	1,25
8	11,99	5,57	37,8	1,42
9	11,99	6,26	33,3	1,60
10	11,98	6,94	28,7	1,77
12	12,00	8,32	21,1	2,13
14	11,99	9,71	16,0	2,48
16	11,99	11,11	11,7	2,84
19	12,00	13,24	6,8	3,38
22	12,01	15,40	4,1	3,94
25	12,03	17,61	2,6	4,50
30	12,04	21,42	1,7	5,47

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentraties

Bijlage 6 Ozonisatie van Remazol Orange in diverse matrixen

Tabel 6.1 Ozonisatie van Remazol Orange in demi-water (Modeloplossing 1)

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,51	bar	
Φ_{gas}	100	l/uur	
$[O_3]_{\text{voeding}}$	22,0	mg/l gas	
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l	
$[Kleurstof]_{t_0}$	100,1	mg/l	
MW_{O_3}	48,00	g/mol	
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol	
Temperatuur	24.1-24.6	°C	
BeginpH	11,2		
[PEG-200]	0	mg/l	
[NaCl]	0	g/l	
[Ureum]	0	g/l	
Tijd	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten	mmol	mg/l	mol/mol
0	0,00	100,1	0,00
1	0,75	88,4	0,19
2	1,49	76,5	0,38
3	2,24	67,3	0,58
4	3,00	57,2	0,77
5	3,75	50,0	0,96
6	4,51	42,6	1,16
7	5,27	37,2	1,35
8	6,03	31,1	1,55
10	7,57	22,6	1,94
12	9,11	16,2	2,34
14	10,64	11,0	2,73
16	12,17	7,5	3,13
18	13,70	5,0	3,52
20	15,22	3,6	3,91
22	16,72	2,5	4,29

¹⁾ Quotient van de toegevoerde ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentratie

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 6.2 Ozonisatie van Remazol Orange in een poly-ethyleenglycol oplossing (modeloplossing 2)

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,48	bar	
Φ_{gas}	100	l/uur	
$[O_3]_{\text{voeding}}$	21,2	mg/l	
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l	
$[Kleurstof]_{t0}$	100,6	mg/l	
MW_{O_3}	48,00	g/mol	
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol	
Temperatuur	21.3-21.9	°C	
BeginpH	11,1		
[PEG-200]	200	mg/l	
[NaCl]	0	g/l	
[Ureum]	0	g/l	
Tijd	Mo_3	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten	mmol	mg/l	mol/mol
0	0,00	100,6	0,00
1	0,71	84,5	0,18
2	1,42	69,7	0,36
3	2,13	59,4	0,54
4	2,85	46,8	0,73
5	3,56	39,3	0,91
6	4,28	31,9	1,08
7	4,99	25,0	1,28
8	5,71	19,1	1,46
9	6,43	15,1	1,64
10	7,15	11,3	1,83
12	8,60	5,7	2,20
14	10,05	2,8	2,57
16	11,50	1,3	2,94
18	12,97	1,0	3,32

¹⁾ Quotient van de toegevoerde hoeveelheid ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke hoeveelheid kleurstof

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 6.3 Ozonisatie van Remazol Orange in een bpoly-ethyleenglycol/natriumchloride oplossing (modeloplossing 3)

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,48	bar	
Φ_{gas}	100	l/uur	
$[O_3]_{\text{voeding}}$	22,1	mg/l	
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l	
$[Kleurstof]_{t0}$	100,3	mg/l	
MW_{O_3}	48,00	g/mol	
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol	
Temperatuur	21.6-22.1	°C	
BeginpH	11,1		
[PEG-200]	200	mg/l	
[NaCl]	20	g/l	
[Ureum]	0	g/l	
Tijd	$[O_3]_{\text{in, netto}}$	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten	mmol	mg/l	mol/mol
0	0,00	100,3	0,00
1	0,70	76,5	0,18
2	1,41	66,8	0,36
3	2,13	55,4	0,54
4	2,98	44,1	0,76
5	3,59	39,6	0,92
6	4,34	31,0	1,11
7	5,09	25,0	1,30
8	5,86	19,6	1,50
9	6,63	15,8	1,69
10	7,42	12,0	1,90
12	9,00	6,7	2,30
14	10,58	3,0	2,70
16	12,17	1,5	3,11
18	13,77	0,8	3,52

¹⁾ Quotient van de toegevoerde ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentratie

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 6.4 Ozonisatie van Remazol Orange in een ureum/natriumchloride oplossing (modeloplossing 4)

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,51	bar	
Φ_{gas}	100	l/uur	
$[O_3]_{\text{voeding}}$	20,7	mg/l	
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l	
$[Kleurstof]_{t0}$	100,3	mg/l	
MW_{O_3}	48,00	g/mol	
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol	
Temperatuur	21.6-22.1	°C	
BeginpH	11,2		
[PEG-200]	0,0	mg/l	
[NaCl]	20,0	g/l	
[Ureum]	20,0	g/l	
Tijd	$[O_3]_{\text{in, netto}}$	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten	mmol	mg/l	mol/mol
0	0,00	100,3	0,00
1	0,71	85,9	0,18
2	1,42	73,4	0,36
3	2,14	66,9	0,55
4	2,97	58,3	0,76
5	3,57	49,1	0,91
6	4,28	43,4	1,09
7	5,00	39,4	1,28
8	5,72	34,5	1,46
9	6,44	29,4	1,65
11	7,89	19,8	2,02
13	9,34	14,1	2,39
16	11,54	8,2	2,95
20	14,48	3,6	3,70
24	17,44	1,3	4,46
27	19,68	0,9	5,03

¹⁾ Quotient van de toegevoerde ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentratie

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 6.5 Ozonisatie van Remazol Orange in een poly-ethyleenglycol/natriumchloride/ureum oplossing (modeloplossing 5)

$P_{\text{voordruk gas}}$	0,54	bar	
Φ_{gas}	100	l/uur	
$[O_3]_{\text{voeding}}$	20,3	mg/l	
$V_{\text{vloeistof}}$	24	l	
$[Kleurstof]_{t_0}$	100,3	mg/l	
MW_{O_3}	48,00	g/mol	
$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol	
Temperatuur	22.0-22.6	°C	
BeginpH	11,2		
[PEG-200]	201	mg/l	
[NaCl]	20	g/l	
[Ureum]	20	g/l	
Tijd	$[O_3]_{\text{in, netto}}$	Kleurstof	Dosering ¹⁾
Minuten	mmol	mg/l	mol/mol
0	0,00	100,3	0,00
1	0,71	90,9	0,18
2	1,42	69,9	0,36
3	2,13	62,6	0,54
4	2,85	49,2	0,73
5	3,56	41,4	0,91
6	4,27	36,8	1,09
7	4,99	29,8	1,28
8	5,71	24,2	1,46
9	6,43	17,4	1,64
10	7,15	12,9	1,83
12	8,60	7,4	2,20
14	10,05	3,6	2,57
16	11,50	2,0	2,94
18	12,96	1,3	3,31
20	14,43	0,7	3,69

¹⁾ Quotient van de toegevoerde ozon (Mo_3) en de oorspronkelijke kleurstofconcentratie

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 6.6 Ozonisatie van Remazol Orange in een poly-ethyleenglycoloplossing (modeloplossing 6)

			$P_{\text{voordruk gas}}$	0,51	bar
			Φ_{gas}	100	l/uur
			$[O_3]_{\text{voeding}}$	20,0	mg/l
			$V_{\text{vloeistof}}$	24	liter
			$[Kleurstof]_{t_0}$	99,3	mg/l
			MW_{O_3}	48,00	g/mol
			$MW_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	$[O_3]_{\text{in, netto}}$	[Kleurstof]	[1] ¹⁾
Minuten		°C	mmol	mg/l	mol/mol
0	6,30	23,0	0,00	96,8	0,00
1	6,19	23,1	0,69	81,0	0,18
2	5,85	23,1	1,37	74,1	0,36
3	5,03	23,1	2,06	67,0	0,55
5	4,20	23,1	3,46	54,8	0,92
7	3,92	23,1	4,87	44,5	1,29
9	3,81	23,2	6,29	33,4	1,67
12	3,67	23,2	8,39	22,3	2,23
15	3,56	23,2	10,44	11,3	2,77
18	3,52	23,2	12,42	4,8	3,30
22	3,50	23,3	14,96	1,4	3,97
24	3,50	23,3	16,18	1,3	4,30

¹⁾ Mol: $[O_3]_{\text{in}}$, netto ten opzichte van $[kleurstof]_{t_0}$

**Bijlage 7 Chemische oxidatie van de kleurstoffen (100 mg/l)
met waterstofperoxide en ultraviolette straling**

Tabel 7.1 Doseringsbehoefte voor mineralisatie van kleurstoffen

Textielkleurstoffen	Doseringsbehoefte		Werkelijke dosering	
	mol H ₂ O ₂ per mol kleurstof	g H ₂ O ₂ per g kleurstof	mol H ₂ O ₂ per mol kleurstof	g H ₂ O ₂ per g kleurstof
Remazol Orange	58,5	3,2	77,7	4,28
Cibacron Red	?	?	?	5,82
Procion Blue H	?	?	?	4,91
Special Blue	129k	5,5	178,4	7,59

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 7.2 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Remazol Orange

$V_{\text{vloeistof}}$	24	liter
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd	10315	mg
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	429,8	mg/l
Aantal UV-lampen aan	4	stuks
Tijdsstip UV-lampen aan	24	minuten
$[\text{Kleurstof}]_{t_0}$	100,4	mg/l
Molverhouding H_2O_2 /kleurstof	77,7	mol/mol
$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	34,01	g/mol
$\text{MW}_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mmol

Tijd	pH	Temperatuur	[Kleurstof]
minuten		°C	mg/l
0	6,60	16,1	101,4
3	6,22	16,2	97,6
6	6,16	16,3	98,2
10	6,11	16,4	97,6
20	6,04	16,6	97,8
24	6,06	16,7	97,2
27	6,04	16,8	93,7
30	6,02	17,0	89,8
35	5,90	17,1	84,9
45	5,61	17,6	75,2
55	5,21	18,0	65,6
75	4,49	18,9	50,8
90	4,21	19,5	41,5
105	4,02	20,1	34,4
120	3,89	20,6	29,7
155	3,73	21,6	22,2

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 7.3 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Procion Blue H

		$V_{\text{vloeistof}}$	24	liter
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd			11789	mg
$[\text{H}_2\text{O}_2]$			491,2	mg/l
Aantal UV-lampen aan			4	stuks
Tijdsstip UV-lampen aan			24	minuten
$[\text{Kleurstof}]_{t_0}$			100,0	mg/l
Molverhouding H_2O_2 /kleurstof			Niet bekend	mol/mol
$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$			34,01	g/mol
$\text{MW}_{\text{kleurstof}}$			Niet bekend	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	[Kleurstof]	
minuten		°C	mg/l	
0	6,56	17,4	102,5	
6	6,32	17,6	97,2	
12	6,35	17,8	97,0	
18	6,36	17,9	96,8	
24	6,36	18,1	96,4	
27	6,36	18,2	87,9	
30	6,33	18,3	81,4	
33	6,22	18,5	75,9	
38	6,06	18,8	68,1	
45	5,78	19,1	62,2	
55	5,34	19,5	47,3	
65	4,88	20,0	37,0	
75	4,59	20,4	29,2	
90	4,28	20,9	22,1	
105	4,08	21,4	17,6	
123	3,91	21,9	13,8	

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 7.4 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Cibacron Red

V _{vloeistof}		24	liter
H ₂ O ₂ aan demi-water toegevoegd		14136	mg
[H ₂ O ₂]		589,0	mg/l
Aantal UV-lampen aan		4	stuks
Tijdsstip UV-lampen aan		24	minuten
Begin concentratie kleurstof		101,2	mg/l
Molverhouding H ₂ O ₂ /kleurstof		?	mol/mol
MW _{H₂O₂}		34,01	g/mol
MW _{kleurstof}		Niet bekend	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	[Kleurstof]
minuten		°C	mg/l
0	6,30	17,7	102,1
6	6,33	17,9	98,7
13	6,31	18,2	98,7
18	6,33	18,2	98,7
24	6,35	18,4	98,7
27	6,34	18,5	95,6
30	6,29	18,6	93,1
35	6,16	18,8	88,7
45	5,85	19,3	80,8
55	5,59	19,6	71,9
75	4,73	20,5	56,6
90	4,26	21,0	46,9
105	4,03	21,5	40,6
120	3,87	22,0	32,0
150	3,73	22,8	22,6

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxydatie

**Tabel 7.5 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling)
van Special Brilliant Blue**

		$V_{\text{vloeistof}}$	22,5	liter
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd			18309	mg
$[\text{H}_2\text{O}_2]$			813,7	mg/l
Aantal UV-lampen aan			4	stuks
Tijdsstip UV-lampen aan			24	minuten
Begin concentratie kleurstof			107,2	mg/l
Molverhouding H_2O_2 /kleurstof			178,4	mol/mol
$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$			34,01	g/mol
$\text{MW}_{\text{kleurstof}}$			799,09	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	[Kleurstof]	
minuten		°C	mg/l	
0	6,10	18,5	105,2	
4	6,21	18,5	102,9	
6	6,26	18,5	102,5	
8	6,29	18,5	103,4	
10	6,31	18,6	102,6	
12	6,30	18,6	102,3	
14	6,28	18,7	101,7	
16	6,23	18,8	104,2	
18	6,30	18,9	100,1	
22	6,25	19,0	99,5	
26	6,26	19,1	93,8	
32	6,26	19,4	86,8	
39	6,15	19,6	83,3	
49	6,18	20,0	75,8	
59	6,11	20,4	67,9	
69	5,90	20,7	60,8	
79	5,63	21,1	54,1	
89	5,43	21,4	47,9	
99	5,18	21,8	42,7	

**Bijlage 8 Chemische oxydatie van de kleurstoffen (10 mg/l)
met waterstofperoxyde en ultraviolette straling***Tabel 8.1 Doseringsbehoefte voor mineralisatie van textielkleurstoffen*

Textielkleurstoffen	Doseringsbehoefte		Werkelijke dosering	
	mol H ₂ O ₂ per mol kleurstof	g H ₂ O ₂ per g kleurstof	mol H ₂ O ₂ per mol kleurstof	g H ₂ O ₂ per g kleurstof
Remazol Orange	58,5	3,2	232	12,8
Cibacron Red	16	4,7	58,3	17,1
Procion Blue H	?	?	?	12,83
Special Blue	129	5,5	538	22,9

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 8.2 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Procion Blue H

		$V_{\text{vloeistof}}$	22	liter
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd na			20	minuten
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd			3892,8	mg
$[\text{H}_2\text{O}_2]$			169,3	mg/l
$V_{\text{vloeistof}}$ extra na toevoeging van H_2O_2			2	liter
Aantal UV-lampen aan			4	stuks
Tijdsstip UV-lampen aan			0	minuten
$[\text{Kleurstof}]_{t_0}$			12,10	mg/l
Molverhouding H_2O_2 /kleurstof			Niet bekend	mol/mol
$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$			34,01	g/mol
$\text{MW}_{\text{kleurstof}}$			Niet bekend	g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	Transmissie	[Kleurstof]
minuten		°C	%	mg/l
0	5,53	17,9	35	11,75
2	5,43	18,0	35	7,11
4	5,37	18,0	35	6,55
6	5,32	18,1	34	6,20
8	5,27	18,2	33	6,13
12	5,21	18,3	33	6,13
18	5,15	18,7	33	6,20
20	5,12	18,8	33	6,20
22	4,98	18,8	33	4,95
24	4,98	18,9	32	4,08
26	4,95	19,0	32	2,54
28	4,89	19,1	33	1,96
30	4,72	19,2	34	1,52
32	4,48	19,3	35	1,16
36	4,24	19,4	36	0,65

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 8.3 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Remazol Orange

$V_{\text{vloeistof}}$	22	liter
H_2O_2 demi-water toegevoegd na	20	minuten
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd	3389,8	mg
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	154,1	mg/l
$V_{\text{vloeistof}}$ extra na toevoeging H_2O_2	1	liter
Aantal UV-lampen aan	4	stuks
Tijdsstip UV-lampen aan	0	minuten
$[\text{Kleurstof}]_{10}$	12,01	mg/l
Molverhouding H_2O_2 /kleurstof	232,8	mol/mol
$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	34,01	g/mol
$\text{MW}_{\text{kleurstof}}$	617,1	g/mol

Tijd	pH	Temperatuur	Transmissie	[Kleurstof]
minuten		°C	%	mg/l
0	5,73	18,4	29	10,34
2	5,66	18,4	29	10,29
4	5,61	18,4	29	10,24
6	5,54	18,5	28	10,29
8	5,51	18,6	28	10,29
12	5,49	18,8	28	10,29
18	5,46	19,0	28	10,19
20	5,49	19,1	27	10,27
23	5,30	19,2	28	4,14
25	5,33	19,3	30	1,95
27	5,27	19,4	32	1,17
29	5,03	19,5	34	0,65
31	4,71	19,5	36	0,28
33	4,38	19,6	38	0,12
35	4,23	19,7	39	-
38	4,09	19,8	41	-
45	3,99	20,0	43	-
53	3,94	20,3	46	-

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 8.4 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Cibacron Red

$V_{\text{vloeistof}}$	22	liter
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd na	20	minuten
H_2O_2 aan demi-water toegevoegd	4595,0	mg
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	208,9	mg/l
$V_{\text{vloeistof}}$ extra na toevoeging van H_2O_2	1	liter
Aantal UV-lampen aan	4	stuks
Tijdstip UV-lampen aan	0	minuten
$[\text{Kleurstof}]_{t_0}$	12,19	mg/l
Molverhouding $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kleurstof}$	?	mol/mol
$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	34,01	g/mol
$\text{MW}_{\text{kleurstof}}$	Niet bekend	g/mol

Tijd	pH	Temperatuur	Transmissie	[Kleurstof]
minuten		°C	%	mg/l
0	4,62	18,5	27	12,18
2	4,58	18,5	27	11,93
4	4,52	18,6	27	11,86
6	4,51	18,6	27	11,83
10	4,48	18,8	27	11,93
15	4,45	19,0	26	11,93
20	4,44	19,2	26	11,94
22	4,34	19,3	26	5,59
24	4,34	19,3	25	4,83
26	4,09	19,4	25	3,00
28	3,77	19,5	26	1,97
30	3,62	19,6	27	1,27
32	3,56	19,7	28	0,98
34	3,54	19,8	29	0,64
36	3,50	19,9	30	0,51
40	3,50	20,0	32	0,38
45	3,48	20,2	34	0,31

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 8.5 Chemische oxydatie (waterstofperoxyde + UV-straling) van Special Brilliant Blue

$V_{\text{vloeistof}}$ 23 H_2O_2 aan demi-water toegevoegd na 20 H_2O_2 aan demi-water toegevoegd 5477,0 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 238,1 $V_{\text{vloeistof}}$ extra na toevoeging van H_2O_2 1 Aantal UV-lampen aan 4 Tijdsstip UV-lampen aan 0 $[\text{Kleurstof}]_{10}$ 10,4 Molverhouding $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kleurstof}$ 536,9 $\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 34,01 $\text{MW}_{\text{kleurstof}}$ 799,09					liter minuten mg mg/l liter stuks minuten mg/l mol/mol g/mol g/mol
Tijd	pH	Temperatuur	Transmissie	[Kleurstof]	
minuten		°C	%	mg/l	
0	5,46	19,3	33	10,42	
2	5,47	19,3	33	10,34	
4	5,54	19,4	32	10,41	
8	5,61	19,5	32	10,43	
12	5,64	19,6	31	10,44	
20	6,00	19,9	32	10,35	
22	6,00	20,1	30	7,54	
24	6,17	20,1	30	5,31	
26	6,10	20,2	26	3,93	
28	6,15	20,3	28	2,88	
30	6,06	20,5	29	2,16	
32	5,91	20,5	29	1,56	
34	5,83	20,6	29	1,20	
36	5,65	20,6	30	0,85	
38	5,44	20,9	30	0,68	
45	4,86	19,8	33	0,33	

Bijlage 9

Tabel 9.1 Ozonisatie van geconcentreerde modeloplossing Procion Blue MX-R in demi-water

Beluchtungs-tijd	pH	Temperatuur	Bruto ozondosering	Schijnbare kleurstof-concentratie
minuten		°C	O ₃ totaal (mg)	gram/liter
0	6,7	17,4	0	10,34
5			0,32	7,71
10			0,62	5,57
16	3,9	19,7	0,97	3,44
20			1,18	2,36
25			1,42	1,33
30	2,8	21,1	1,63	0,87
35			1,79	0,62
40			1,91	0,49
45	2,5	21,3	2,00	0,40
55			2,17	0,30
65			2,31	0,27
75	2,2	21,3	2,43	0,24
105	6,7	20,9	3,02	0,16
145	5,9	21,2	3,85	0,13
200	4,8	20,2	4,47	0,13
375	3,9	18,6	5,68	-

Tabel 9.2 Ozonisatie van verdund Ten Cate afvalwater (zuur milieu)

Beluchtungs-tijd	pH	Temperatuur	Bruto ozondosering	Ozondosering per gram d.s.
minuten		°C	mg O ₃ totaal	g O ₃ /g d.s.
0	2,3	15,7	0	0,00
2,5			143	0,18
5			218	0,27
10	2,4	16,6	288	0,36
15			333	0,41
20	2,5	16,9	366	0,45
25			387	0,48
30	2,4	17,0	397	0,49
35			409	0,51
40			426	0,53
45	2,5	17,2	443	0,55
60			481	0,59
75	2,4	17,0	523	0,65

Conversie van textielkleuren in spoelwater door chemische oxidatie

Tabel 9.3 Ozonisatie van verdund Ten Cate afvalwater (neutraal milieu)

Beluchtungs- tijd	pH	Temperatuur	Bruto ozondosering	Ozondosering per gram d.s.
minuten		°C	mg O ₃ totaal	g O ₃ /g d.s.
0	7,4	16,5	0	0,00
2,5			154	0,20
5			244	0,31
10	5,5	17,2	328	0,42
15			389	0,50
20	4,6	17,4	443	0,57
20	7,7	17,6	443	0,57
25			495	0,63
30	5,4	17,8	548	0,70
45	4,8	18,1	689	0,88
45	7,9	18,1	689	0,88
60	6,0	18,3	826	1,06
90	4,5	18,4	1057	1,35

Tabel 9.4 Ozonisatie van verdund Ten Cate afvalwater (basisch milieu)

Beluchtungs- tijd	pH	Temperatuur	Bruto ozondosering	Ozondosering per gram d.s.
minuten		°C	mg O ₃ totaal	g O ₃ /g d.s.
0	12,1	17,2	0	0,00
2,5			107	0,14
5			156	0,20
10	12,1	17,5	240	0,31
20			363	0,47
30	12,0	17,6	440	0,57
45	11,6	17,6	535	0,69
60			601	0,77
60	12,0	17,7	601	0,77
75			646	0,83
90	11,8	17,6	697	0,90
120	11,6	17,7	938	1,21
150			1211	1,56
180	11,5	17,1	1490	1,92