

Study on the Photocatalytic Reactor Design for the Treatment of Dye Wastewaters by a Laminar-Falling-Film-Slurry(LFFS)-T

周尚毅、申永順

E-mail: 9221189@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

本研究旨在發展與建立以高級氧化處理程序處理含染料廢水之層流沉降薄膜懸浮式(LFFS)TiO₂反應器設計方程式，探討模式係藉由異相光反應系統中之光催化反應機制、質量平衡、光發散模式、光吸收模式及反應動力式，並經由在不同的反應條件如水溶液pH值、光照強度、反應器管徑、流量等下之實驗結果加以驗證，以評估此異相光反應器設計方程式之合理性及可行性。由實驗結果得知，以層流沉降薄膜懸浮式UV/TiO₂程序處理含Red 141染料廢水進行異相光催化之脫色實驗，染料脫色反應之去除效率會隨著pH值之降低、TiO₂劑量與紫外線光強度之增加而增加；體積流率對Red 141脫色去除率影響不大，推測應為膜厚增加效應與有效停留時間效應二者間競爭之結果；另Red 141脫色去除率會隨外管直徑之增加而降低，顯示光強度效應相對於因外管內表面積增加之效應，對於脫色反應更具重要性；染料化合物之光催化反應行為可以擬一階反應動力模式描述之。參考文獻並經本研究修正之LFFS-TiO₂反應器設計方程式，係結合質量平衡、氣相光發散模式、液固相光吸收模式，以及光催化反應機制與動力式所發展而成，本研究中分別在有、無考慮染料吸光度時，進行Red 141於反應系統中脫色行為之模擬，結果發現，可相當有效地描述染料的光催化行為，且在考慮染料對於TiO₂之光吸收競爭性時，所得之模擬效果更佳，顯示本研究所發展之異相反應器設計方程式有相當的合理性與適用性。

Keywords : dye wastewaters ; Red 141 ; laminar-falling-film-slurry-type (LFFS) reactor ; photocatalysis ; UV/TiO₂ process

Table of Contents

封面 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	
.....v 英文摘要.....	vi	致謝.....	
.....vii 目錄.....	viii	圖目錄.....	
.....xii 表目錄.....	xxi	符號說明.....	
.....xxiii 第一章 前言.....	1	1.1 研究動機及目的.....	
.....1.1.2 研究內容.....	2	第二章 理論與文獻回顧.....	3
2.1 染整廢水.....	3	2.1.1 染整廢水之特性.....	3
染整廢水之處理技術.....	5	2.1.2 光化學反應.....	9
反應之基本理論.....	9	2.2 光化學反應之分類.....	10
反應之原理.....	11	2.3 半導體光催化反應之原理.....	11
費米能階之激發.....	12	2.3.1 導電帶與價電帶.....	11
.....12	12	2.3.2 帶電粒子的產生及.....	11
.....13	13	2.4 紫外光/二氧化鈦處理程序.....	13
.....13	13	2.4.1 二氧化鈦半導體的特性.....	13
.....17	17	2.4.2 反應機制.....	14
.....17	17	2.4.3 影響光催化反應因子.....	14
.....21	21	2.5 光反應系統中之光源模式.....	19
.....21	21	2.5.1 放射光源模式.....	19
.....28	28	2.6 光化學反應器之設計.....	28
.....30	30	2.7 異相光催化反應器之類型.....	31
.....30	30	2.7.1 異相光催化反應器之類型.....	31
.....33	33	2.7.2 異相光催化反應器之反應動力模式.....	31
.....35	35	2.8 薄膜沉降式光反應器之設計.....	35
.....35	35	2.8.1 薄膜沉降式光反應器之介紹.....	35
.....52	52	2.8.2 薄膜沉降式光反應器之反應動力分析.....	36
.....52	52	第三章 研究方法.....	
.....52	52	3.1 實驗藥品.....	51
.....52	52	3.2 實驗裝置.....	51
.....52	52	3.3 實驗設備與儀器.....	52
.....52	52	3.4 實驗步驟.....	52
.....53	53	3.4.1 背景實驗.....	53
.....53	53	3.4.2 以UV/TiO ₂ 程序處理染料溶液.....	53
.....57	57	3.5 分析方法.....	62
.....62	62	第四章 結果與討論.....	63
.....63	63	4.1 背景實驗.....	63
.....66	66	4.2 反應參數之探討.....	66
.....66	66	4.2.1 pH之效應.....	66
.....66	66	4.2.2 催化劑之劑量效應.....	68
.....71	71	4.2.3 光源表面光照強度之效應.....	71
.....71	71	4.2.4 燈管長度之效應.....	71
.....74	74	4.2.5 流量之效應.....	74
.....74	74	4.2.6 初始濃度之效應.....	74
.....77	77	4.3 LFFS反應模式之建立與驗證.....	80
.....77	77	4.3.1 模式推導.....	80
.....81	81	4.3.2 實驗驗證.....	91
.....81	81	4.3.2.1 染料在反應器內之分布情形及實驗值與模擬值之比較.....	94
.....94	94	4.3.2.1.1 催化劑劑量效應.....	94

.....96	4.3.2.1.2 有效燈管長度效應.....	104	4.3.2.1.3 光源表面光照強度效應.....
.....109	4.3.2.1.4 流量效應.....	118	4.3.2.1.5 管徑效應.....
.....127	4.3.2.1.5 初始濃度效應.....	131	4.3.2.2 模擬值之應用.....
.....150	第五章 結論與建議.....	160	5.1 結論.....
.....160	5.2 建議.....	160	參考文獻.....
.....162	附錄.....	169	

REFERENCES

- 王文 "以新式光纖反應器進行UV/TiO₂程序處理揮發性有機污染物反應行為之研究", 國立台灣科技大學化學工程研究所博士論文 (2003)。王登楷 "以高級氧化程序處理染整廢水之光反應器設計研究", 大葉大學環境工程學系碩士論文 (2001)。邱慧美、葉玉利 "粉狀活性碳吸附處理多種染料廢水之研究", 中國環境工程學刊, Vol.3, No.2, pp.71~82 (1993)。李文智、張明達 "以逆滲透法處理染整廢水之探討", 工業污染防治, Vol.6, No.1, pp.93~109 (1987)。李俊德、張皓 "織染廢水臭氧脫色處理之研究", 第一屆廢水處理技術研討會論文集, pp.25~41 (1976)。周佳靜、莊智瑁、柯雅雯 "活性碳對反應性染料與銅離子之雙質吸附研究", 第二十七屆廢水處理技術研討會論文集 (2002)。林憶芳 "利用UV/H₂O₂光化學法處理含酸性染料廢水之研究", 國立台灣大學環境工程研究所碩士班論文 (1994)。林奇璋 "以紫外光/臭氧程序處理染料廢水之光反應器設計研究", 大葉大學環境工程學系碩士班論文 (2002)。胡苔莉、邱芬蘭、董文蘭 "基因重組褪色菌Rhodococcus erythropolis對偶氮染料褪色能力之探討", 第二十七屆廢水處理技術研討會論文集 (2002)。胡苔莉、陳麗花 "以生物去除染整廢水色度之研究", 第十四屆廢水處理技術研討會論文集, pp.57~63 (1989)。郭文旭、蔡天乘、郭桂吟、郭弘靖 "電子接受劑之添加對於染料廢水光催化脫色效率之影響", 第二十七屆廢水處理技術研討會論文集 (2002)。游非庸、康世芳、廖志祥 "Fenton分解染料及脫色動力學", 第二十七屆廢水處理技術研討會論文集 (2002)。陳龍泉、周澤川 "二氧化鈦觸媒在光化學反應上的應用", 化工, 第40卷, 第二期 (1993)。張名毅、謝永旭、王國華 "以UV/TiO₂程序處理染整廢水可行性之研究", 第二十四屆廢水處理技術研討會論文集 (1999)。莊順興、彭明鏡、梁秀燕、張王冠、劉有清 "BioNET程序處理偶氮染料廢水之研究", 第二十四屆廢水處理技術研討會論文集 (1999)。黃汝賢、陳會英、陳正胤 "最佳化活性污泥系統處理Direct Red 13 染料製程廢水", 第十三屆廢水處理技術研討會論文集, pp.399~413 (1988)。黃汝賢、譚建群、姜樹成、廖盛焜 "Direct Black 38染料製程廢水之最佳化處理", 第十三屆廢水處理技術研討會論文集, pp.118~134 (1988)。葉茂淞、曾姿錦、張嘉修 "以基因重組菌種進行雙偶氮染料之生物分解", 第二十六屆廢水處理技術研討會論文集 (2001)。廖偉登 "以光催化脫色染料人工廢水之研究", 國立中山大學環境工程研究所碩士班論文 (1997)。蘇弘毅、林月婷 "反應器間隙尺寸與廢水中氯鹽、硫酸鹽濃度對Acid Blue113及 Brilliant Yellow兩種偶氮染料於UV/H₂O₂反應器中脫色效率之影響", 第二十四屆廢水處理技術研討會論文集 (1999)。蘇弘毅、范煥榮、謝文彬 "以UV/H₂O₂光催化反應處理染料製造業廢水之最佳性研究", 第二十六屆廢水處理技術研討會論文集 (2001)。Ajay K. Ray, Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment, Chemical Engineering Science, Vol 54, pp.3113-3125 (1999)。Akehata, T. and Shirai, T., "Effect of Light-Source Characteristics on the Performance of Circular Annular Photoreactor", Journal Chem. Eng. Japan, Vol. 5, pp.358-391 (1972)。Akehata, T., Shirai, T., Ishizoki, N. and Ito, K., "Average Light Intensity in an Annular Photochemical Reactor", Kag. Kog., Vol. 37, pp.1026-1031 (1973)。Alfano O. R., Roero, R. L., and Cassano, A. E., "Radiation Field Modelling in Photoreactor -I. Homogeneous Media", Chem. Engr. Sci., Vol. 41, No. 3, pp. 421-444 (1986)。Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews 1, pp1-21 (2000)。Bird R. B., Stewart W. E. and Lightfoot E. N. "Transport Phenomena", Wiley, New York (1960)。Brandi .R.J., O.M. Alfano, A.E. Cassano, Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions, Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp.2817~2827 (1999)。Chiovetta .M. G., R. L. Romero, A. E. Cassano, Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement, Chemical Engineering Science, Vol. 56, pp.1631~1638 (2001)。Cunningham, J. and Al-Sayyed, G. "Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitized photodegradation", J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 86, pp.3935-3941 (1990)。Dingwang Chen, Fengmei Li, Ajay K. Ray, "External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation", Catalysis Today, 66, pp.475-485 (2001)。FEITZ .A. J., B. H. BOYDEN and T. D. WAITE, EVALUATION OF TWO SOLAR PILOT SCALE FIXED-BED PHOTOCATALYTIC REACTORS, Wat. Res. Vol. 34, No. 16, pp. 3927-3932 (2000)。Fernandez-Ibanez P., S. Malato, F. j. de las Nieves, "Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency", Catalysis Today, Vol.54, pp.195-204 (1999)。Gianluca Li Puma, Po Lock Yue, "Comparison of the Effectiveness of Photon-Based Oxidation Processes in a Pilot Falling Film Photoreactor", Environ. Sci. Technol, pp.3210-3216 (1999)。Gianluca Li Puma, Po Lock Yue, A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, Chemical Engineering Science, Vol.56, pp.2733-2744 (2001)。Gianluca Li Puma, Po Lock Yue, The modeling of a fountain photocatalytic reactor with a parabolic profile, Chemical Engineering Science, Vol.56, pp.721~726 (2001)。Harris, P. R. and Dranoff. J. S., "A Study of Perfectly Mixed Photochemical Reactors", AIChE. Journal, Vol. 11, pp. 497-502 (1965)。Jacob, S. M. and Dranoff, J. S., "Radial Scale-up of Perfectly Mixed Photochemical Reactors", Chem. Eng. Prog. Ser., Vol.62, pp.47 (1966)。Jacob, S. M. and Dranoff, J. S., "Design and Analysis of Perfectly Mixed Photochemical Reactors", Chem. Eng. Prog. Sym. Ser., Vol. 64, pp. 54-63 (1968)。Jacob, S. M. and Dranoff, J. S., "Light Intensity Profiles in an Elliptical Photoreactor", AIChE. Journal, Vol.16, pp.359-363 (1970)。Magelli, F. and Santarelli, F., "The Modelling of Batch Photoreactors", Chem. Eng. Sci., Vol. 33, pp.611-614 (1978)。Neppolian B., H.C.Choi, S. Sakthivel, Banumathi Arabindoo, V. Murugesan, "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of

three commercial textile dyes ” , Journal of Hazardous Material, B89, pp.303-317 (2002). Nick Serpone, ” Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis ” , Solar Energy Materials and Solar Cells, pp.369-379 (1995). Orlando M. Alfano , Roberto L. Romero and Alberto E. Cassano , ” Radiation Field Modelling in Photoreactors II. Heterogeneous Media ” , Chem. Eng. Sci., Vol. 41, pp.1137-1153 (1986). Pasquali, G. and Santarelli, F., “ Radiant Energy Transfer in Batch-Photoreacting Media ” , Chem. Eng. Commun., Vol. 2, pp.271-274 (1978). Puma G. L. and Yue P. L., “ A laminar falling film slurry photocatalytic reactor Part 1----model development ” , Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 16, pp. 2993-3006 (1998). Puma G. L. and Yue P. L., “ A laminar falling film slurry photocatalytic reactor Part 2----experimental validation of the model ” , Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 16, pp. 3007-3021 (1998). Sauer T.,G. Cesconeto Neto,H.J. Jose,R.F.P.M Moreira, ” Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor ” ,Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, pp.147-154 (2002). Spadoni, G., Bandini, E. and Santarelli, F., “ Rigorous and Simplified Approach to the Modelling of Continuous Photoreactors ” , Chem. Eng. Sci., Vol. 35, pp.925-931 (1980). Spadoni, G., Bandini, E. and Santarelli, F. “ Scattering effect in photosensitized reactions ” , Chem. Engng Sci. Vol. 33, pp.517-524 (1978). Stramigioli, C., Spadoni, G. and Santarelli, F., “ The Role of a Reflecting Boundary in Improving the Operation of an Annular Photoreactor ” , Int. Journal Heat Mass Transfer, Vol. 26, pp.539-544 (1983). Suidan, M. T., and Severin, B. F. , ” Light Intensity Models for Annular UV Disinfection Reactors. ” A.I.Ch.E. J. Vol. 32, No. 11, pp. 1902-2002 (1986). Thomas H. Madden,Abhaya K. Datye,Melissa Fulton,Michael R. Prairie,Sabir A. Majumdar,Bertha M. Stange, ” Oxidation of Metal-EDTA Complexes by TiO₂ Photocatalysis ” ,Environ. Sci. Technol, Vol.31, pp.3475-3481 (1997). Vincenzo Augugliaro,Claudio Baiocchi,Alessandra Bianco Prevot, Elisa Garcia-Lopez, Vittorio Loddo,Sixto Malato,Giuseppe Marci,Leonardo Palmisano, Marco Pazzi,Edmondo Pramauro, ” Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation ” , Chemosphere, 49, pp.1223-1230 (2002).