

以層流沉降薄膜懸浮式UV/TiO₂程序處理含異丙醇廢水之光催化反應器設計研究

陳裕民、申永順

E-mail: 9314391@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究旨在發展與建立以高級氧化處理程序處理含異丙醇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探討，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及UV/TiO₂/H₂O₂程序處理含異丙醇廢水之異相光催化實驗中，異丙醇去除效率皆隨著TiO₂劑量、紫外線光強度、有效燈管管長、外管管徑、氧化劑劑量(UV/TiO₂/H₂O₂)之增加而增加。在以層流沉降薄膜懸浮式UV/TiO₂程序中，以pH=7時，去除速率常數最大，但是在層流沉降薄膜懸浮式UV/TiO₂/H₂O₂程序中，卻以在水溶液呈酸性時反應速率長速最大。另外在UV/TiO₂/H₂O₂程序之體積流率變化時出現一最佳值，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；異丙醇之光催化反應行為可以擬一階反應動力模式描述之。參酌引用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，模式驗證結果顯示，可有效地描述異丙醇在反應系統中的光催化行為，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。

關鍵詞：異丙醇；層流沉降薄膜懸浮式反應器；光催化反應；紫外線/二氧化鈦程序；紫外線/二氧化鈦程序/過氧化氫

目錄

目錄封面簽名頁授權書.....	iii	中文摘要.....	iii
.....v	英文摘要.....vi	誌謝.....
.....viii	目錄.....ix	圖目錄.....
.....xi	表目錄.....xxii	符號說明.....
.....xxiv	第一章 前言.....1	1.1 研究動機.....
.....1	1.2 研究目的及內容.....2	第二章 理論與文獻回顧.....
.....4	2.1 半導體廢水特性簡介.....4	2.1.1 半導體廢水之危害性.....
.....4	2.1.2 半導體廢水之特性.....6	2.1.3 半導體廢水處理技術.....
.....6	2.2 光化學反應.....7	2.2.1 光化學反應之基本理論.....
.....6	2.2.2 光化學反應之分類.....8	2.3 半導體光催化反應之原理.....
.....10	2.3.1 導電帶與價電帶.....10	2.3.2 帶電粒子的產生及費米能階之激發.....
.....12	2.4 紫外光/二氧化鈦處理程序.....12	2.4.1 二氧化鈦半導體的特性.....
.....14	2.4.2 反應機制.....14	2.4.3 影響光催化反應因子.....
.....20	2.5 光反應系統中之光源模式.....20	2.5.1 放射光源模式.....
.....25	2.6 光化學反應器之設計.....30	2.7 異相光催化反應器設計.....
.....33	2.7.1 異相光催化反應器之類型.....33	2.7.2 異相光催化反應器之反應動力模式.....
.....35	2.8 薄膜沈降式光反應器之設計.....37	2.8.1 薄膜沈降式光反應器之介紹.....
.....37	2.8.2 薄膜沈降式光反應器之反應動力分析.....39	第三章 研究目的與架構.....
.....54	第四章 實驗程序與設備.....57	4.1 實驗藥品.....
.....57	4.2 實驗裝置.....57	4.3 實驗設備與儀器.....
.....61	4.4 實驗步驟.....61	4.4.1 背景實驗.....
.....67	4.4.2 以UV/TiO ₂ 程序處理異丙醇溶液.....67	4.4.3 以UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 程序處理異丙醇溶液.....
.....71	4.5 分析方法.....71	第五章 結果與討論.....
.....73	5.1 沉降薄膜懸浮式UV/TiO ₂ 程序處理含異丙醇溶液之反應行為.....73	5.1.1 pH之效應.....
.....73	5.1.2 催化劑之劑量效應.....73	5.1.3 光源表面光照強度之效應.....
.....75	5.1.4 流量之效應.....77	5.1.5 初始濃度之效應.....
.....77	5.1.6 有效燈管長之效應.....80	5.1.7 外管管徑之效應.....
.....80	5.2 LFFS反應模式之建立與驗證.....85	5.2.1 模式推導.....
.....86	5.2.2 實驗驗證.....96	5.3 異丙醇在反應器內之分佈情形及模擬結果.....
.....99	5.3.1 反應系統中光強度帆布之模擬.....99	5.3.2 催化劑之劑量效應.....
.....99	5.3.3 有效燈管長之效應.....109	5.3.4 光源表面光照強度之效應.....
.....109	5.3.5 外管管徑之效應.....117	5.3.5 外管管徑之效應.....

管管徑之效應.....	133	5.3.6 初始濃度之效應.....	137	5.4 沉降薄膜懸浮式UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 程序處理含異丙醇溶液之反應行為.....	149
.....	149	5.4.1 pH之效應.....	149	149
.....	149	5.4.2 催化劑之劑量效應.....	152	5.4.3 光源表面光照強度之效應.....	155
.....	155	5.4.4 流量之效應.....	155	5.4.5 初始濃度之效應.....	159
燈管長之效應.....	162	5.4.7外管管徑之效應.....	162	5.4.8氧化劑之劑量效應.....	165
.....	165	5.5異丙醇在反應器內之分佈情形及模擬結果.....	170	5.5.1 反應系統中光強度帆布之模擬.....	173
.....	173	5.5.2 催化劑之劑量效應.....	175	5.5.3 有效燈管長之效應.....	182
表面光照強度之效應.....	190	5.5.5 流量效應.....	199	5.5.6外管管徑之效應.....	207
.....	207	5.5.7 初始濃度之效應.....	211	第六章 結論與建議.....	222
6.1 結論.....	222	6.1.1以UV/TiO ₂ 程序處理含異丙醇之廢水.....	222	6.1.2 以UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 程序處理含異丙醇之廢水.....	222
.....	222	6.2 建議.....	223	參考文獻.....	224
.....	224

參考文獻

- 工業技術研究院化學工業研究所「半導體業環境技術手冊」，民國八十八年。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)。王春勝，「半導體高濃度廢水知高級氧化處理與有機廢液之異丙醇回收」，元智大學化學工程研究所碩士論文(2002)。劉彥君、黃耀輝、楊慕震，「共沸蒸餾方法與滲透蒸發方法回收IPA之比較與經濟評估」，第二十三屆輸送現相與其應用專題研討會專輯(2001)。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)。林憶芳，「利用UV/H₂O₂光化學法處理含酸姓染料廢水之研究」，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)。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)。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業廢水之可行性研究」，第二十六屆廢水處理技術研討會論文集(2001)。Abe, K. and Tanaka, K., "Effect of Fe²⁺ on UV-illuminated Ozonation of Nitrophenolic Compounds", *Chemosphere*, 38, 12, 2747-2752 (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. and 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. M., Romero R. L. and Cassano A. E., "Radiation Field Modelling in Photoreactors II. Heterogeneous Media", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 41, pp.1137-1153 (1986). Alfano O. R., Romero, 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). Augugliaro V., Baiocchi C., Prevot A. B., Lopez E. G., Loddo V., Malato S., Marci G., Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E., "Azo-Dyes Photocatalytic Degradation in Aqueous Suspension of TiO₂ Under Solar Irradiation", *Chemosphere*, 49, pp.1223-1230 (2002). Bird R. B., Stewart W. E. and Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", Wiley, New York (1960). Cunningham J. and Al-Sayyed G., "Factors Influencing Efficiencies of TiO₂-Sensitised Photodegradation", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 86*, pp.3935-3941 (1990). Dussert, B. W., "Advanced Oxidation: Ultraviolet Light Helps Advanced Oxidation Technologies Outshine Other Treatment Systems for Organics in Wastewater and Groundwater", *Industrial Wastewater*, 29-35 (1997). Fernandez-Ibanez P., Malato S., 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). Harris P. R. and Dranoff. J. S., "A Study of Perfectly Mixed Photochemical Reactors", *AIChE. Journal*, Vol. 11, pp. 497-502 (1965). Heredia J. B. D., Torregrosa J., "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic", *Journal of Hazardous Materials B83*, pp.255-264 (2001). Jacob S. M. and Dranoff J. S., "Radial Scale-up of Perfectly Mixed Photochemical Reactors", *Chem. Eng. Prog. Ser.*, Vol. 62, pp.47 (1966). Ksibi M., Amor S. B., "Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 154, pp.211-218 (2003). Lipnizki F., Field R.W., and Ten P. K., "Pervaporation-based Hybrid Process: A Review of Process Design, Applications and Economics", *Journal of Membrane Science*, 153, 183-210 (1999) Marco, A., Esplugas, S. and Saum, G., "How and Why Combine Chemical and Biological Processes for Wastewater Treatment", *Wat. Sci and Technol.*, 35, 4, 321-327 (1997). Ma C. W. and Chu, W., "Photodegradation Mechanism and Rate Improvement of Chlorinated Aromatic Dye in Non-ionic Surfactant Solutions", *Water Research*, 35, 10, 2456-2459 (2001). Neppolian B., Choi H. C., "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes", *Journal of Hazardous Materials B89*, pp.303-317 (2002). Pasquali G. and Santarelli F., "Radiant Energy Transfer in Batch-Photoreacting Media", *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 2, pp.271-274 (1978). Sauer T., Neto G. C., Jose H.J., Moreira R. F. P. M., "Kinetics of Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in a TiO₂ Slurry Reactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp.147-154 (2002). Shu, H. Y. and Huang, C. R., "Degradation of Commercial Azo Dyes in Water Using Ozonation and UV Enhanced Ozonation Process", *Chemosphere*, 31, 8,

3813-3825 (1995). Spadoni G., Bandini E. and Santarelli F., " Scattering Effect in Photosensitized Reactions " , Chem. Engng Sci. Vol. 33, pp.517-524 (1978). 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). 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. " , AIChE. J. Vol. 32, No. 11, pp. 1902-2002 (1986). Zhang T., Oyama T., " Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 140, pp.163-172 (2001). Zhu C., Wang L., " Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution " , Chemosphere 41, pp.303-309 (2000).