

紫外光/二氧化鈦程序對染整廢水之處理研究

詹巧如、吳忠信

E-mail: 9805414@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以紫外光/二氧化鈦程序(UV/TiO₂)為基礎，對染整廢水之處理進行研究，以瞭解光催化處理對染整廢水之可行性。本研究之目標污染物為C. I. Reaction Red 198 (RR198)與C. I. Reaction Black 5 (RBK5)，探討之參數包含溶液pH值、染料初始濃度、TiO₂劑量、燈光強度、燈光波長及添加不同氧化劑種類與劑量等。添加之氧化劑計有雙氧水、過硫酸鈉、過碘酸鈉、溴酸鈉與氯酸鈉。

實驗結果指出UV/TiO₂系統之最適TiO₂添加量為1 g/L，染料初始濃度效應得知染料初始濃度與降解效率成反比，UV/TiO₂程序在365 nm與254 nm燈光照射下，兩種染料之降解速率皆為pH 4 > pH 7 > pH 10，且RBK5之降解速率較RR198快。對兩種染料光催化分解發現降解效率與燈光強度成正比，但隨燈光波長成反比，溶液中添加NaCl及Na₂SO₄對UV/TiO₂程序的降解能力具促進效果。

紫外光(254 nm)/氧化劑結果顯示，氯酸鈉無任何氧化力，過硫酸鈉、過碘酸鈉及溴酸鈉之氧化力皆隨劑量增加而增加，但雙氧水則呈現隨劑量增加至12 mM達最大氧化速率，而後劑量增加反呈現抑制效應。無論於365 nm或254 nm照射下，NaIO₄添加對UV/TiO₂系統造成明顯之促進效應，其餘氧化劑添加於UV/TiO₂系統中則未呈現促進效應。C₂H₅OH添加均對UV/TiO₂相關系統造成明顯之抑制效應，實驗結果推測氫氧自由基應該是主要氧化有機物之物種，但反應速率並未因C₂H₅OH添加而完全停止，故電洞之氧化能力於UV/TiO₂相關系統中亦扮演重要之角色。對UV/H₂O₂系統而言，反應速率因C₂H₅OH添加而近乎完全停止，故推測氫氧自由基是UV/H₂O₂系統唯一具氧化力之物種。對UV/Na₂S₂O₈、UV/NaBrO₃及UV/NaIO₄系統而言，反應速率並未因C₂H₅OH添加而完全停止，故推測氫氧自由基並不是UV/Na₂S₂O₈、UV/NaBrO₃及UV/NaIO₄系統唯一具氧化力之物種，硫酸根、溴酸根及過碘酸根自由基之氧化能力於UV/Na₂S₂O₈、UV/NaBrO₃及UV/NaIO₄系統中亦扮演重要之角色。

關鍵詞：二氧化鈦、光催化、過碘酸、可行性、氧化鈦、紫外光、有機物、染料、雙氧水、過硫酸鈉、過碘酸鈉、溴酸鈉、氯酸鈉

目錄

授權書.....	iii
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
誌謝.....	vii
目錄.....	viii
圖目錄.....	xii
表目錄.....	xvii

第一章 緒論.....1

1.1 研究緣起.....1

1.2 研究目的與內容.....2

第二章 文獻回顧.....3

2.1 染整廢水.....3

2.2 染料簡介.....7

2.2.1 色素與染料.....7

2.2.2 發色原理.....8

2.2.3 發色團學說.....8

2.2.4 染料分類.....10

2.3 光觸媒.....13

2.3.1 觸媒簡介.....13

2.3.2 光觸媒半導體.....14

2.3.3 二氧化鈦.....	14
2.4 UV/TiO ₂ 程序.....	17
2.5 UV/TiO ₂ 程序的影響因子.....	18
2.5.1 二氧化鈦添加量.....	18
2.5.2 染料的初始濃度.....	18
2.5.3 pH值.....	19
2.5.4 反應溫度.....	20
2.5.5 氧化劑添加.....	21
2.5.5.1 H ₂ O ₂ 添加影響.....	21
2.5.5.2 Na ₂ S ₂ O ₈ 添加影響.....	22
2.5.5.3 NaIO ₄ 添加影響.....	23
第三章 實驗材料與方法.....	25
3.1 實驗裝置及設備.....	25
3.2 使用藥品及器材.....	27
3.3 研究流程.....	28
3.4 實驗步驟.....	30
3.4.1 背景實驗.直接光解.....	30
3.4.2 光催化降解反應實驗.....	30
3.4.2.1 二氧化鈦添加量.....	30
第四章 結果與討論.....	32
4.1 光催化反應背景實驗.....	32
4.1.1 染料檢量線.....	32
4.1.2 直接光解實驗.不同波長燈光照射.....	32
4.2 光催化反應實驗.....	34
4.2.1 TiO ₂ 添加量的影響.....	34
4.2.2 染料初始濃度的影響.....	36
4.2.3 環境pH值的影響.....	38
4.2.4 燈光強度的影響.....	40
4.2.5 鹽類添加的影響.....	42
4.2.5.1 NaCl添加量.....	42
4.2.5.2 Na ₂ SO ₄ 添加量.....	44
4.2.6 氧化劑添加.....	46
4.2.6.1 添加不同劑量H ₂ O ₂ 對反應的影響.....	46
4.2.6.1.1 添加不同劑量H ₂ O ₂ 對UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 系統的影響.....	50
4.2.6.2 添加不同劑量Na ₂ S ₂ O ₈ 對反應的影響.....	53
4.2.6.3 添加不同劑量NaBrO ₃ 對反應的影響.....	56
4.2.6.4 添加不同劑量NaClO ₃ 對反應的影響.....	59
4.2.6.5 添加不同劑量NaIO ₄ 對反應的影響.....	61
4.2.7 不同系統間之差異.....	64
4.2.7.1 H ₂ O ₂ 添加.....	64
4.2.7.2 Na ₂ S ₂ O ₈ 添加.....	66
4.2.7.3 NaBrO ₃ 添加.....	67
4.2.7.4 NaClO ₃ 添加.....	69
4.2.7.5 NaIO ₄ 添加.....	70
4.2.8 添加抑制劑的影響.....	72
4.2.8.1 UV/TiO ₂ 系統中添加抑制劑之影響.....	72
4.2.8.2 UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 系統中添加抑制劑之影響.....	73
4.2.8.3 UV/TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈ 系統中添加抑制劑之影響.....	75
4.2.8.4 UV/TiO ₂ /NaBrO ₃ 系統中添加抑制劑之影響.....	76
4.2.8.5 UV/TiO ₂ /NaClO ₃ 系統中添加抑制劑之影響.....	78
4.2.8.6 UV/TiO ₂ /NaIO ₄ 系統中添加抑制劑之影響.....	79

第五章 結論與建議.....	81
5.1 結論.....	81
5.2 建議.....	82
參考文獻.....	83

圖目錄

圖 2.1 R.R198結構式.....	13
圖 2.2 R.BK5結構式.....	13
圖 2.3 二氧化鈦中金紅石(a)與銳鈦礦(b)結晶構造.....	15
圖 2.4 太陽光波長與能量分布曲線圖.....	16
圖3.1 光反應槽結構裝置.....	26
圖3.2 研究架構.....	29
圖4.1 不同波長UV光直接光解降解比較圖.....	33
圖 4.2(a) UV 365nm不同TiO ₂ 添加量R. R198之光催化降解比較圖.....	35
圖 4.2(b) UV 365 nm不同TiO ₂ 添加量R. BK5之光催化降解比較圖.....	35
圖 4.3(a) R.R198在不同初始濃度下光催化降解比較圖.....	37
圖 4.3(b) R.BK5 在不同初始濃度下光催化降解比較圖.....	37
圖 4.4(a) UV 365 nm於不同pH下光催化降解比較圖.....	39
圖 4.4(b) UV 254 nm於不同pH下光催化降解比較圖.....	39
圖 4.5(a) UV 365 nm不同燈光強度對光催化降解之比較圖.....	41
圖 4.5(b) UV 254 nm不同燈光強度對光催化降解之比較圖.....	41
圖4.6(a) UV(365 nm)/ TiO ₂ /NaCl在不同NaCl添加量對光催化降解之比較圖.....	43
圖4.6(b) UV(254 nm)/ TiO ₂ /NaCl在不同NaCl添加量對光催化降解之比較圖.....	43
圖4.7(a) UV(365 nm)/ TiO ₂ /Na ₂ SO ₄ 在不同Na ₂ SO ₄ 添加量對光催化降解之比較圖.....	45
圖4.7(b) UV(254 nm)/ TiO ₂ /Na ₂ SO ₄ 在不同Na ₂ SO ₄ 添加量對光催化降解之比較圖.....	45
圖4.8(a) UV(365 nm)/ H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	47
圖4.8(b) UV(365nm)/ H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	48
圖4.8(c) UV(254 nm)/ H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	48
圖4.8(d) UV(254 nm)/ H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	49
圖4.9(a) UV(365 nm)/ TiO ₂ / H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.R198光催化降解.....	51
圖4.9(b) UV(365 nm)/ TiO ₂ / H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.BK5光催化降解.....	51
圖4.9(c) UV(254 nm)/ TiO ₂ / H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.R198光催化降解.....	52
圖4.9(d) UV(254nm)/ TiO ₂ / H ₂ O ₂ 在不同H ₂ O ₂ 添加量對R.BK5光催化降解.....	52
圖4.10(a) UV(365nm)/ Na ₂ S ₂ O ₈ 在不同Na ₂ S ₂ O ₈ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	54
圖4.10(b) UV(365nm)/ Na ₂ S ₂ O ₈ 在不同Na ₂ S ₂ O ₈ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	54

圖4.10(c) UV(254nm)/Na ₂ S ₂ O ₈ 在不同Na ₂ S ₂ O ₈ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	55
圖4.10(d) UV(254nm)/Na ₂ S ₂ O ₈ 在不同Na ₂ S ₂ O ₈ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	55
圖4.11(a) UV(365nm)/NaBrO ₃ 在不同NaBrO ₃ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	57
圖4.11(b) UV(365nm)/NaBrO ₃ 在不同NaBrO ₃ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	57
圖4.11(c) UV(254nm)/NaBrO ₃ 在不同NaBrO ₃ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	58
圖4.11(d) UV(254nm)/NaBrO ₃ 在不同NaBrO ₃ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	58
圖4.12(a) UV(365nm)/NaClO ₃ 在不同NaClO ₃ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	59
圖4.12(b) UV(365nm)/NaClO ₃ 在不同NaClO ₃ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	60
圖4.12(c) UV(254nm)/NaClO ₃ 在不同NaClO ₃ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	60
圖4.12(d) UV(254nm)/NaClO ₃ 在不同NaClO ₃ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	61
圖4.13(a) UV(365nm)/NaIO ₄ 在不同NaIO ₄ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	62
圖4.13(b) UV(365nm)/NaIO ₄ 在不同NaIO ₄ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	62
圖4.13(c) UV(254nm)/NaIO ₄ 在不同NaIO ₄ 添加量對R.R198光催化降解之比較圖.....	63
圖4.13(d) UV(254nm)/NaIO ₄ 在不同NaIO ₄ 添加量對R.BK5光催化降解之比較圖.....	63
圖4.14(a) UV(365 nm)/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 光催化降解之比較圖.....	65
圖4.14(b) UV(254 nm)/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 光催化降解之比較圖.....	65
圖4.15(a) UV(365 nm)/TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈ 光催化降解之比較圖.....	66
圖4.15(b) UV(254 nm)/TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈ 光催化降解之比較圖.....	67
圖4.16(a) UV(365 nm)/TiO ₂ /NaBrO ₃ 光催化降解之比較圖.....	68
圖4.16(b) UV(254 nm)/TiO ₂ /NaBrO ₃ 光催化降解之比較圖.....	68
圖4.17(a) UV(365nm)/TiO ₂ /NaClO ₃ 光催化降解之比較圖.....	69
圖4.17(b) UV(254nm)/TiO ₂ /NaClO ₃ 光催化降解之比較圖.....	70
圖4.18(a) UV(365nm)/TiO ₂ /NaIO ₄ 光催化降解之比較圖.....	71
圖4.18(b) UV(254nm)/TiO ₂ /NaIO ₄ 光催化降解之比較圖.....	71
圖4.19(a) UV(365nm)/TiO ₂ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	72
圖4.19(b) UV(254nm)/TiO ₂ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	73
圖4.20(a) UV(365nm)/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖....	74
圖4.20(b) UV(254nm)/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖....	74
圖4.21(a) UV(365nm)/TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	75
圖4.21(b) UV(254nm)/TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	76
圖4.22(a) UV(365nm)/TiO ₂ /NaBrO ₃ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	77
圖4.22(b) UV(254nm)/TiO ₂ /NaBrO ₃ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	77
圖4.23(a) UV(365nm)/TiO ₂ /NaClO ₃ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	78
圖4.23(b) UV(254nm)/TiO ₂ /NaClO ₃ /C ₂ H ₅ OH光催化降解之比較圖.....	

表目錄

表2.1 精練劑種類及其適用纖維.....	4
表2.2 漂白劑種類及其適用纖維.....	5
表2.3 國內印染整業放流水排放標準.....	7
表2.4 吸收光線及補色之關係.....	8
表2.5 二氧化鈦光觸媒性質.....	16
表2.6 UV/TiO ₂ 程序處理污染物及添加物之文獻整理.....	23
表3.1 實驗之變異因子.....	31
表4.1 直接光解實驗之k與R ₂ 值表.....	33
表4.2 不同 TiO ₂ 添加量之k與R ₂ 值表.....	36
表4.3 UV/ TiO ₂ 在不同染料初始濃度之k與R ₂ 值表.....	38
表4.4 UV/ TiO ₂ 在不同pH環境下之k與R ₂ 值表.....	40
表4.5 UV/ TiO ₂ 在不同燈光強度下之k與R ₂ 值表.....	42
表4.6 UV/ TiO ₂ 在不同NaCl添加劑量下之k與R ₂ 值表.....	44
表4.7 UV/ TiO ₂ 在不同Na ₂ SO ₄ 添加劑量下之k與R ₂ 值表.....	46
表4.8 UV/H ₂ O ₂ 系統添加不同H ₂ O ₂ 劑量下之k與R ₂ 值表.....	49
表4.9 UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 系統添加不同H ₂ O ₂ 劑量下之k與R ₂ 值表.....	53
表4.10 UV/Na ₂ S ₂ O ₈ 系統添加不同Na ₂ S ₂ O ₈ 劑量下之k與R ₂ 值.....	56
表4.11 UV/ NaBrO ₃ 系統添加不同NaBrO ₃ 劑量下之k與R ₂ 值表.....	59
表4.12 UV/NaIO ₄ 系統添加不同NaIO ₄ 劑量下之k與R ₂ 值表.....	64

參考文獻

- Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., and Bahnemann, D. W., (2002) Advanced Oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A process, *Water Research*, 36, 1143-1154.
- Bejarano-Perez, N. J., and Suarez-Herrera, M. F., (2007) Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 589-595.
- Kaur, S., and Singh, V., (2007) TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 230-236.
- Liu, W., Chen, S., Zhao, W., and Zhang, S., (2009) Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 154-160.
- Lea, J., and Adesina, A. A., (1998) The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulfate in aerated aqueous TiO₂ suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118, 111-122.
- Muruganandham, M., and Swaminathan, M., (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes and Pigments*, 68, 133-142.
- Muruganandham, M., Sobana, N., and Swaminathan, M., (2006) Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1371-1376.
- Mills, A., Davis, R. H., and Worsley, D., (1993) Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 22, 7-41.
- Mahmoodi, N. M., Arami, M., and Limaee, N. Y., (2006) Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 113-118.
- Sadik, W. A., (2007) Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191, 132-137.
- Sadik, W. A., Nashed, A. W., and El-Demerdash, A. G. M., (2007) Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 135-140.
- Shchukin, D., Poznyak, S., Kulak, A., and Pichat, P., (2004) TiO₂-In₂O₃ photocatalysts: preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 423-430.
- So, C. M., Cheng, M. Y., Yu, J. C., and Wong, P. K., (2002) Degradation of azo Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46, 905-912.
- Sun, J. H., Wang, Y. K., Sun, R. X., and Dong, S. Y., (2009) Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the WO₃-TiO₂/activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 115, 303-308.
- Tang, C., and Chen, V., (2004) The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Research*, 38, 2775-2781.
- Wu, C. H., (2008) Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO₂-based systems, *Dyes and Pigments*, 77, 31-38.
- Xu, X. R., Li, S. X., Li, X. Y., Gu, J. D., Chen, F., Li, X. Z., and Li, H. B., (2008) Degradation of n-butyl benzyl phthalate using TiO₂/UV, *Journal of Hazardous Materials*, 18, 18.
- Zhang, X., Li, G., and Wang, Y., (2007) Microwave assisted photocatalytic degradation of high concentration azo dye Reactive Brilliant Red X-3B with microwave electrodeless lamp as light source, *Dyes and Pigments*, 74, 536-544.

防治法第七條第二項，<http://w3.epa.gov.tw/epalaw/search/LordiDispFull.aspx?ltype=06&lname=0010>。20.邱永亮 譯，(1989)染料之合成與特性，徐氏基金會。21.田博史，(2003)光觸媒圖解。22.林哲民，(2001)利用UV/H₂O₂、O₃及UV/O₃光化學氧化法處理反應性染料廢水之研究，碩士論文，私立逢甲大學環境工程與科學研究所。23.廖盛焜、郭文貴、林尚明、張振忠、陳兆琦，(2005)染整技術原理與實務，經濟部工業局。