ผลของตัวแปรการทำงานที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกรีดักชั่นของโครเมียม (VI) โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบแผ่นตรึง

นาย อรรถพล ปิยศศิโชค

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม
(สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-3288-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

481968

EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS ON PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CHROMIUM (VI) USING FIXED BED PHOTOCATALYTIC REACTOR (FBPR)

Mr. Audtapon Piyasasichok

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Inter-Department)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2005

ISBN 974-14-3288-7

I 25201787

Thesis Title	EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS ON PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CHROMIUM (VI) USING FIXED BED PHOTOCATALYTIC REACTOR (FBPR)
By	Mr. Audtapon Piyasasichok
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Chantra Tongcumpou, Ph.D)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)

..... Member
(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D)

..... Member
(Assistant Professor Jarurat Voranisarakul)

..... Member
(Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.)

อรรถพล ปิยศศิโชค: ผลของตัวแปรการทำงานที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกรีดักชั่นของโครเมียม (VI) โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบแผ่น (EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS ON PHOTOCATALYTIC-REDUCTION OF CHROMIUM (VI) USING FIXED BED PHOTOREACTOR)
อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล, 86 หน้า. ISBN 974-14-3288-7

ถังปฏิกรณ์แบบแผ่นตรึง เป็นถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลติกทางเคมีแบบใหม่ที่ได้นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส แบบที่มีการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงไว้ ในการวิจัยนี้ ไททาเนียมไดออกไซด์ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง และตัวแปรทำงานที่ได้มีการศึกษา ประกอบด้วย ค่าพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสีย อัตราการไหลของน้ำเสีย ระดับน้ำเสีย พื้นที่ในการเคลือบผิว และความเข้มข้นเริ่มต้นของเฮกซะวาเลนท์โครเมียม ผลของตัวแปรในการทำงานที่มีต่อความสามารถในการบำบัดของถังปฏิกรณ์แบบแผ่นตรึง ได้ถูกวัดในรูปของสัดส่วนของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมที่เหลืออยู่ในน้ำ จากงานนี้ ค่าพีเอชที่ดีที่สุดเป็นค่าพีเอช 3 โดยพบว่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของโครเมียมจะเพิ่มขึ้น เมื่อค่าอัตราการไหลของน้ำเสียและระดับน้ำเสียเพิ่มขึ้น โดยค่าอัตราการไหลของน้ำเสียที่ดีที่สุดเป็น 80 มล./วินาที ที่ความสูงของระดับน้ำเสีย 4 ซม. การยึดติดและเปลี่ยนรูปของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มพื้นที่ในการเคลือบผิวไททาเนียมไดออกไซด์มากขึ้น ในการศึกษาทางจลนศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบแผ่นตรึง พบว่าเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับศูนย์เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมต่ำกว่า 100 มก./ล. และลักษณะทางจลนศาสตร์จะเปลี่ยนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมสูงกว่า 100 มก./ล. ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ ได้แก่ ค่าคงที่ในการดูดซับและค่าคงที่ในการย่อยสลายตามสมการของแลงเมียร์ ฮินเชอวูด โดยใช้ถังปฏิกรณ์นี้พบว่าเป็น 0.3486 มก./ล.นาที และ 0.2620 ลิตร/นาที ตามลำดับ

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม(สหสาขาวิชา) ลายมือชื่อนิสิต อรรถพล ปิยศศิโชค
ปีการศึกษา 2548 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา K.Puangrat

4789499020 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: FIXED BED PHOTOCATALYTIC REACTOR /THIN FILM TITANIUM DIOXIDE / SOL-GEL / PHOTOCATALYTIC REDUCTION

AUDTAPON PIYASASICHOK: EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS ON PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CHROMIUM (VI) USING FIXED BED PHOTOCATALYTIC REACTOR (FBPR) THESIS ADVISOR: ASST. PROF. PUANGRAT KAJITVICHYANUKUL, Ph.D., 86 pp. ISBN 974-14-3288-7

A fixed bed photoreactor is one type of newly developed photochemical reactor for immobilized photocatalyst in photocatalysis process. In this research, TiO_2 was used as photocatalyst and the studied operational parameters included initial pH of wastewaters, wastewaters flow rate (Q_w), wastewater level (H_w), coating surface area (A) and initial concentration of chromium (VI). Effects of each operational parameter on treatment ability of fixed bed photoreactor were measured in terms of residual fraction of chromium (VI) in aqueous solution. From this research, the optimum pH was found pH 3. It was found that the photocatalytic activity of chromium (VI) increased with the increasing of wastewater flow rate and water level. The optimum flow rate was found as 80 mL/sec at 4 cm water level. The deposition and tranformation of chromium (VI) was enhanced by the increasing of TiO_2 coating surface area. The kinetic study of the photocatalysis process using a fixed bed photoreactor was followed zero order patterns when initial concentration of chromium was lower than 100 mg/L. The kinetic pattern was changed to pseudo first order model at high initial concentration of chromium (>100 mg/L). The kinetic coefficients consist of the adsorption equilibrium constants (K) and degradation rate constants (k) followed Langmuir-Hinshelwood equation using this reactor were calculated as 0.3486 mg/L.min and 0.2620 L/min, respectively.

Field of study Environmental Management..... Student's signature Audtapon P.

Academic year 2005..... Advisor's signature P.Kajitvichyanukul

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to give my deep gratitude and appreciation to my thesis advisor, Asst. Prof. Dr. Puangrat Kajitvichyanukul for encouragement, invaluable support, and her kind guidance. Her comments and suggestions not merely provided valuable knowledge but broadened perspective in practical applications as well. Special gratitude goes to the chairman of the committee, Dr. Chantra Tongcumpou for providing invaluable advice and examining my final work. I would also like to thank other committee members, Dr. Punjaporn Weschayanwiwat, Asst. Prof. Jarurat Voranisarakul, and Asst. Prof. Dr. Chavalit Ratanatamskul, for their valuable advice, constant guidance, and creative criticism. I share the pride and joy of completing this thesis with them.

I am most grateful to all staffs and students at the International Postgraduate Programs in Environmental Management (Hazardous Waste Management). Special thanks to laboratories at Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, for lab instrument support. I owe a special debt of gratitude to Dr. Nakorn Srisukhumbowornchai and Miss Kaysinee Sriraksasin from Material Technology, School of Energy and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi for their help on X-ray diffractometer.

Finally, I feel proud to dedicate this thesis with due respect to my beloved parents, brother and sister for their encouragement, and patient support throughout my entire study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI.....iv
ABSTRACT IN ENGLISH..... v
ACKNOWLEDGEMENTS.....vi
CONTENTS.....vii
LIST OF TABLES.....x
LIST OF FIGURES.....xi
NOMENCLATURE.....xiii

CHAPTER I INTRODUCTION.....1
1.1 Introduction.....1
1.2 Research objectives.....2
1.3 Hypothesis.....3
1.4 Scopes of the study.....3
1.5 Expected result.....4
1.6 Advantage of the research.....4

CHAPTER II THEORETICAL BACKGROUNDS AND LITERATURE REVIEW.5
2.1 Photocatalysis process..... 5
2.1.1 Advantages of photocatalysis process.....6
2.1.2 Concept of photocatalysis process.....7
2.1.2.1 Concept of photocatalytic-reduction 7
2.1.3 Application of photocatalysis process.....8
2.2 Fixed bed photocatalytic reactor (FBPR).....12
2.2.1 Advantages of fixed bed photocatalytic reactor.....12
2.2.2 Application of fixed bed photocatalytic reactor.....13
2.3 Chromium..... 15
2.3.1 Properties and roles of chromium 15
2.3.2 Chemistry of chromium.....16
2.3.3 The toxicity and contamination of chromium.....19

Page

2.4 Sol-Gel process.....20
2.5 Photocatalytic kinetic reactions.....21
2.5.1 Zero order reactions 21
2.5.2 Pseudo-first order reactions 22
2.5.3 Langmuir-Hinshelwood reaction kinetics 23
2.6 Debye-Scherrer equation.....25

CHAPTER III METHODOLOGY.....26
3.1 Design and setting up fixed bed photocatalytic reactor..... 26
3.1.1 Design criteria.....26
3.2 Preparation of TiO_2 thin films on stainless steel plates.....28
3.2.1 Preparation of coated solutions on stainless steel media..... 28
3.2.2 Immobilizing of TiO_2 thin films.....29
3.3 Investigation of the operational parameters that influence the photocatalytic-reduction efficiency of chromium (VI) using fixed bed photocatalytic reactor.....29
3.3.1 Investigation of initial pH of wastewaters that influence on the photocatalytic-reduction efficiency of chromium (VI).....30
3.3.2 Investigation of flow rate that influence on the photocatalytic-reduction efficiency of chromium (VI).....30
3.3.3 Investigation of water level that influence on the photocatalytic-reduction efficiency of chromium (VI).....31
3.3.4 Investigation of TiO_2 coating surface area that influence on the photocatalytic-reduction efficiency of chromium (VI).....32
3.3.5 Investigation of initial concentration of chromium (VI) that influence on the photocatalytic-reduction efficiency of chromium (VI)..... 33
3.4 Measurement method.....34

Page

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....35
4.1 Reactor designing..... 35
4.1.1 Fixed bed photocatalytic reactor (FBPR) design 35
4.1.2 Performance of the fixed bed photocatalytic reactor.....38
4.2 Thin film characteristic.....38
4.2.1 Thin films characteristic morphology analysis by scanning Electron microscope (SEM).....38
4.2.2 Formation structure analysis by X-Ray diffraction (XRD).....40
4.3 Effect of pH of wastewaters.....42
4.4 Effect of flow rate of wastewaters.....45
4.5 Effect of water level of wastewaters.....48
4.6 Effect of TiO_2 coating surface area.....51
4.7 Effect of initial concentration of chromium (VI).....54

CHAPTER V SUMMARY AND SUGGESTION.....60
5.1 Summary.....60
5.2 Suggestion.....61

REFERENCES.....62
APPENDICES..... 65
APPENDIX A..... 66
APPENDIX B..... 69
APPENDIX C..... 81
BIOGRAPHY..... 86

LIST OF TABLES

page

2.1 The properties of chromium.....15
4.1 Dimensions of the fixed bed photocatalytic reactor..... 38
4.2 Experimental conditions and calculation of important parameters in variation of pH..... 44
4.3 Experimental conditions and calculation of important parameters in variation of flow rate.....48
4.4 Experimental conditions and calculation of important parameters in variation of water level.....50
4.5 Experimental conditions and calculation of important parameters in variation of TiO_2 coating surface area..... 53
4.6 Determination of reaction order with different initial concentrations of chromium (VI)..... 56

LIST OF FIGURES

Page

2.1 Scheme of the photocatalytic process.....5
2.2 Fate of electrons and holes within a spherical particle of catalyst in the presence of acceptor (A) and donor (D) molecules.....6
2.3 Positions of the redox potentials of various metallic couples related to the energy levels of the conduction and valence bands of TiO_2 Degussa P-25 at pH 0.....8
2.4 Species of chromium (III) at different pH 16
2.5 Solubility of chromium hydroxide 17
2.6 Conversion of chromium (VI) at different pH 17
2.7 Reduction potential values of TiO_2 and chromium (VI) at pH 3, 7 and 11 18
3.1 Components of fixed bed photocatalytic reactor..... 27
3.2 Schematic of wastewaters treatment with using fixed bed photocatalytic reactor..... 28
3.3 Flow chart of investigation effect of initial pH of wastewaters.....30
3.4 Flow chart of investigation effect of flow rate of wastewaters.....31
3.5 Flow chart of investigation effect of height of wastewaters..... 32
3.6 Flow chart of investigation effect of TiO_2 coating surface area..... 33
3.7 Flow chart of investigation effect of initial concentration of wastewaters..... 34
4.1 Photograph of fixed bed photocatalytic reactor..... 36
4.2 The dimensions of fixed bed photocatalytic reactor..... 37
4.3 SEM micrograph of the stainless steel surfaces without TiO_2 at 3,500 x magnifications..... 39
4.4 SEM micrograph of the 3 cycled coated TiO_2 thin films stainless steel surface at 3,500 x magnifications.....39
4.5 Morphology of the 3 cycled coated TiO_2 thin films..... 40
4.6 XRD patterns of the 3 cycled coated TiO_2 thin films..... 41
4.7 Stainless steel plates with and without TiO_2.....42

Page

4.8 Effect of pH of wastewaters on photocatalytic-reduction of chromium (VI) with time ([Cr (VI)] = 25 ppm, flow rate 80 ml/sec and water level 4 cm.).....43
4.9 Kinetic coefficients (k) of chromium (VI) at different pH..... 43
4.10 TiO_2 thin film plates and used TiO_2 thin film plates.....45
4.11 Effect of flow rate on photocatalytic-reduction of chromium (VI) with time ([Cr (VI)] = 25 ppm, pH 3 and water level 6 cm.).....46
4.12 Kinetic coefficients (k) of chromium (VI) at different feed flow rate.....47
4.13 Effect of water level on photocatalytic-reduction of chromium (VI) with time [[Cr (VI)] = 25 ppm, pH = 3 and flow rate 80 ml/sec]..... 49
4.14 Kinetic coefficients (k) of chromium (VI) at different water levels.....50
4.15 Effect of TiO_2 coating surface area on photocatalytic-reduction of chromium (VI) with time ([Cr (VI)] = 50 ppm, pH = 3, flow rate 80 ml/sec and water level 4 cm).....52
4.16 Kinetic coefficients (k) of chromium (VI) at different TiO_2 coating surface area 53
4.17 Effect of initial concentration of chromium (VI) on photocatalytic-reduction of chromium (VI) with time (pH = 3, flow rate 80 ml/sec and water level 4 cm).....55
4.18 Linear transform $-lnC/C_0$ vs time with different initial concentrations of chromium (VI) in the range of 150–500 ppm.....55
4.19 Kinetic coefficients (k) with different initial concentration of chromium (VI) in the range of 25 to 100 ppm 56
4.20 k_{obs} with different initial concentration of chromium (VI) in the range of 150 to 500 ppm... 57
4.21 Chromate solutions with different initial concentration of chromium (VI).....58
4.22 Determination of the adsorption equilibrium constants and degradation rate constants.....58

NOMENCLATURE

Chromum (VI)	=	Hexavalent chromium
Chromium (III)	=	Trivalent chromium
TiO_2	=	Titanium dioxide
FBPR	=	Fixed Bed Photocatalytic Reactor
ppm	=	Part per million
k	=	The degradation rate constants
K	=	The adsorption equillbrium constants
k_{obs}	=	The pseudo-first order kinetic rate constants