

# 毒性物質污染防治

## 光催化法處理毒性無機污染物

盧明俊\* 阮國棟\*\*

### 一、前 言

在許多工業製程中，常會使用有毒化學物質，這些化學物質，釋放至環境中，對人體及生態均有嚴重影響。因此，有毒物質之處理及最終處置為當前必須重視課題。硫化氫( $H_2S$ )具毒性，是天然氣主要成份之一，也是汽油及煤脫硫後主要產物。氰離子( $CN^-$ )為劇毒物，但在許多工業作業程序中經常使用。在最近幾年研究中，發現利用光化學方法，可將廢水中之  $H_2S$  及  $CN^-$  轉換成毒性較低之物質。重金屬為生物不可分解之物質，且由傳統化學方法處理也不能將其毒性去除；因此，將其回收乃為最佳途徑，典型之毒性無機物去除方法及其優缺點如表 1 所示<sup>1</sup>。本篇報告主要是介紹先進處理技術－光催化法(photocatalysis)去除水中無機毒物之案例，其主要原理為利用半導體顆粒受光激發後之表面氧化還原作用，以轉換回收廢水中之無機物，以下將討論氰離子之去除及金屬離子之還原與回收。

### 二、氰離子之去除

氰離子是一種劇毒物質，廢水中之氰離子，若沒有妥善處理即排入水中，將會造成嚴重水污染。在各種工業製程中，氰離子使用量越來越大，因此釋於環境中之氰離子也越來越多，處理氰離子之方式有二：

1. 將氰離子轉換成毒性較低之物質如  $SCN^-$ 、 $OCN^-$ 。
2. 將氰離子破壞分解。處理方法有氧化劑（如臭氧、過錳酸根）氧化法、電解法、酸化法、乙醛反應法、離子交換法、蒸發法及生物分解法<sup>2,3,4,5</sup>。光催化法處理氰離子，除直接氧化外，亦可加入過氧化氫以提高反應速率，此外，含氰離子廢液中常伴隨有重金屬離子存在，該離子會影響氰離子之去除，因此，處理程序將有所不同，一併說明如下。

\*國立交通大學環境工程研究所博士候選人

\*\*行政院環保署環境衛生及毒物管理處處長

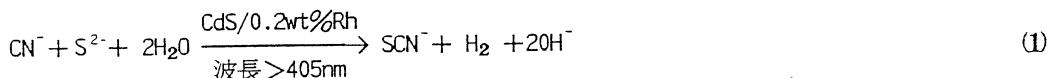
表 1 傳統無機性毒物去除方法優缺點<sup>1</sup>

去除方法	優 點	缺 點
沉澱及共沉澱	<ul style="list-style-type: none"> <li>廢水量大時費用低</li> <li>適用於高離子強度廢水</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>需添加化學藥劑</li> <li>污泥含水率高</li> <li>若污染物濃度要降至ppb，則需兩段式沉澱</li> <li>不適用於少量、間歇排放之廢水</li> <li>共沉澱之去除效率是由污染物初濃度決定</li> </ul>
離子交換	<ul style="list-style-type: none"> <li>可需要時再操作</li> <li>對於流量變化不敏感</li> <li>理論上，可達到污染物濃度等於零之程度</li> <li>處理不同污染物可更換不同樹脂</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>樹脂中之污染物有流出之可能</li> <li>廢棄樹脂必須處理</li> <li>若廢水中所含背景離子(background ion)不同，出水水質也會不同</li> <li>不適用於含有高濃度溶解性固體之廢水</li> </ul>
活性鋁吸附	<ul style="list-style-type: none"> <li>可需要時再操作</li> <li>對於流量及背景溶解性固體量之改變不敏感</li> <li>處理後，污染物濃度可降至很低</li> <li>對於氟及砷，具有高選擇性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>再生時需要酸浴及鹼浴</li> <li>活性鋁可能溶出而且顆粒細小</li> <li>吸附慢</li> <li>廢棄活性鋁必需處理</li> </ul>
薄膜(逆滲透及電滲析)	<ul style="list-style-type: none"> <li>可去除廢水中所有離子及大部份非離子性溶解物</li> <li>對於流量及總溶解固體量不敏感</li> <li>污染物出流濃度低</li> <li>逆滲透法可去除細菌及懸浮顆粒</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>設備費及操作費高</li> <li>需要做良好之前處理</li> <li>薄膜易受阻塞</li> <li>有20~90%進流水必須迴流</li> </ul>

## 2.1 利用光催化反應轉化氯離子<sup>2,3,6,7</sup>

二氧化鈦( $TiO_2$ )懸浮體將 $CN^-$ 轉化成 $OCN^-$ 之量子率(quantum efficiency)約6%；但若將銠(Rh)裝載於硫化鎬(CdS)，利用廢水中之副產物( $H_2S$ )作為氧化劑，並以可見光照射，可得較高之量子率(>25%)並且CdS/Rh催化劑具相當之穩定性，可抵抗光腐蝕及 $CN^-$ 侵蝕。

CN<sup>-</sup>轉化成SCN<sup>-</sup>之反應計量式如下：



由表2數據可證明含有約500 μmole之CN<sup>-</sup>100%轉化成SCN<sup>-</sup>。從反應式(1)可知，SCN<sup>-</sup>與H<sub>2</sub>產生比例為1:1。

表2 CdS/0.2wt%Rh懸浮體經可見光照射將0.1M CN<sup>-</sup>及0.1M S<sup>2-</sup>轉化為SCN<sup>-</sup>(1M NaOH)

Rh光還原於CdS 時的曝氣種類	CN <sup>-</sup> →SCN <sup>-</sup> 曝氣種類	H <sub>2</sub> 量 (μmole)	SCN <sup>-</sup> (μmole)
空氣	空氣	500	553
空氣	氯	740	650
氯	空氣	510	600
氯	氯	640	635

光誘導半導體催化CN<sup>-</sup>，使CN<sup>-</sup>轉為毒性較低之SCN<sup>-</sup>，其可能之反應機制如下：

- 半導體顆粒吸收光子後產生電子／電洞對（如(2)式）；其價帶電洞h<sub>vb</sub><sup>+</sup>，將S<sup>2-</sup>氧化成S，S溶於鹼性溶液，並形成多硫化合物（見(3)式），S<sub>2</sub><sup>2-</sup>，此多硫化合物包括硫酸鹽及硫。由(1)式可知S<sup>2-</sup>會與CN<sup>-</sup>作用，但沒有光催化劑CdS/Rh或光子存在時，則S<sup>2-</sup>不會與CN<sup>-</sup>作用。由此證明h<sub>vb</sub><sup>+</sup>必須先將S<sup>2-</sup>氧化，才能與CN<sup>-</sup>作用（見(4)式）。
- 導帶電子e<sub>cb</sub><sup>-</sup>，會將水還原成H<sub>2</sub>（見(5)式）。



利用光化學程序處理CN<sup>-</sup>是一種值得考慮之替代處理技術。光化學程序所使用的半導體材料並不昂貴，且可利用日光為光源，而在轉化成SCN<sup>-</sup>過程中，H<sub>2</sub>伴隨產生，也是一種有用之副產物。綜合以上之討論可知，光化學程序可將兩種有毒物質CN<sup>-</sup>及S<sup>2-</sup>，轉化成毒性較低之SCN<sup>-</sup>，並同時將CN<sup>-</sup>及H<sub>2</sub>S之污染問題解決。但在處理時，仍需注意Cd<sup>2+</sup>溶出，因為Cd<sup>2+</sup>具有相當大之毒性。

## 2.2 利用過氧化氫及過硫酸鹽提升氰離子之氧化速率<sup>2,8</sup>

過氧化氫( $H_2O_2$ )及過硫酸鹽( $S_2O_8^{2-}$ )為氧化劑，可增加 $CN^-$ 在光催化系統之氧化速率，圖1為184ppm的 $CN^-$ ，被 $H_2O_2$ (200mM, 0.6 vol.%)氧化之實驗結果。照光時， $CN^-$ 迅速氧化，在30分鐘後， $[CN^-]$ 即低於偵測極限，但在黑暗中，只有24%之 $CN^-$ 分解。在紫外光照射實驗中，溶液之pH值從10降到9；但在黑暗中之實驗，pH卻沒有變化。

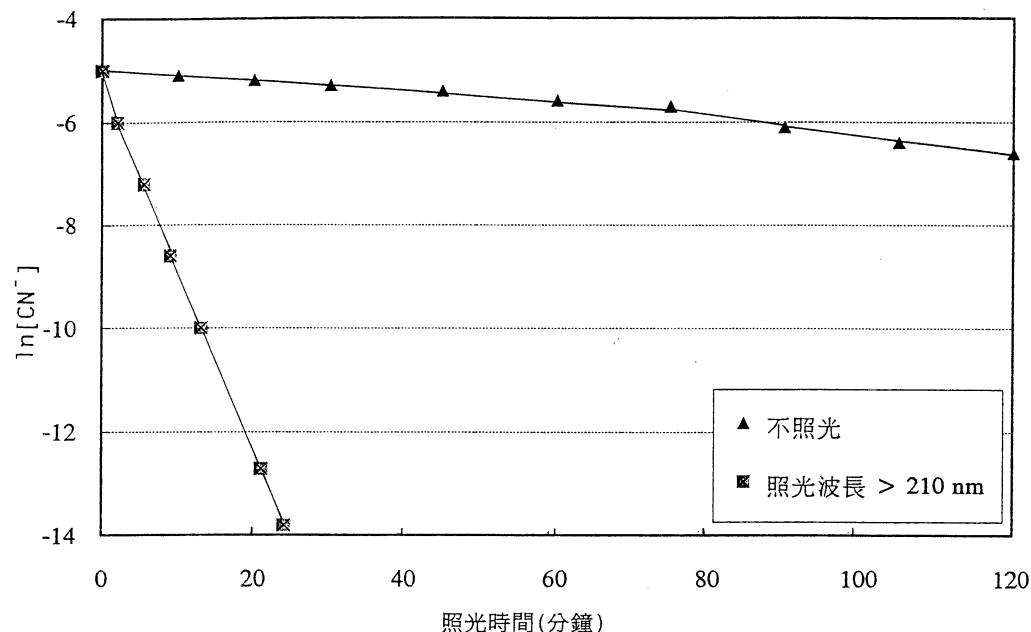


圖1 氰離子在水溶液中之氧化。

$[H_2O_2] = 200\text{mM}$ ;  
 $25^\circ\text{C} [CN^-] = 7.08\text{mM}$  (不照光)  
 $[CN^-] = 7.94\text{mM}$  (照光)

表3列出在黑暗中及紫外光照射時， $CN^-$ 分解之 $K_{obs}$ 值( $H_2O_2$ 濃度為20、200、1000、2000mM， $CN^-$ 濃度為8.9mM)：



在黑暗中， $H_2O_2$ 濃度從25mM增至1,000mM時， $K_{obs}$ 值增加12倍。在紫外光照射下之 $K_{obs}$ 值較黑暗中大，但 $H_2O_2$ 從20mM增至2,000mM時， $K_{obs}$ 並無明顯增加。圖2為 $CN^-$ 在黑暗中、紫外光照射及日光照射下之分解狀況。由圖知，在 $CN^-/H_2O_2$ 系統，照光可促進 $CN^-$ 分解。若 $H_2O_2$ 初濃度小於 $CN^-$ 初濃度，則 $CN^-$ 氧化程度是由系統是否有照光決定。例如黑暗中

表 3 不同狀態下，過氧化氫氧化氮離子之反應動力常數

項目	[CN <sup>-</sup> ] (mM)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	K <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )	是否照光
過 氧 化 氫 之 濃 度 效 應	8.90	25	0.37 × 10 <sup>-4</sup>	否
	7.94	200	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	否
	8.90	1000	4.5 × 10 <sup>-4</sup>	否
	8.90	20	3.9 × 10 <sup>-3</sup>	是**
	7.08	200	4.2 × 10 <sup>-3</sup>	是
	8.90	2000	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	是
氯 離 子 之 濃 度 效 應	7.94	200	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	否
	1.38	200	0.95 × 10 <sup>-4</sup>	否
	0.089	200	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	否
	7.08	200	4.2 × 10 <sup>-3</sup>	是
	1.32	200	9.5 × 10 <sup>-3</sup>	是
	0.27	200	16.0 × 10 <sup>-3</sup>	是

\*: 反應溫度為 25°C

\*\*: 燈光是以 Hg/Xe 燈照射，波長 ≥ 210nm

，2mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 2.2mM CN<sup>-</sup>，在 15 小時或 24 小時後 CN<sup>-</sup> 殘餘量列於表 4。而在 35°C，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在時，15 小時後 CN<sup>-</sup> 濃度為 6.3mM。24 小時後，CN<sup>-</sup> 濃度為 5.0mM。在紫外光照射下，以 2mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 8.9mM CN<sup>-</sup>，85 分鐘後，未分解之 CN<sup>-</sup> 有 4.2mM。但在 180 分鐘後，未分解 CN<sup>-</sup> 只剩 2.5mM。因此在黑暗中，CN<sup>-</sup> 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗之比值為 1，但在照光下，CN<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 大於 1。

在強鹼溶液中，S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 對於高濃度 CN<sup>-</sup> 之氧化效果極佳，若再以紫外光照射可促進 CN<sup>-</sup> 之去除，例如溶液含有 0.1M KOH，8.9mM NaCN，20mM K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>，在黑暗中放置 1 小時有 64% 之 CN<sup>-</sup> 分解，但在紫外光照射下有 75% CN<sup>-</sup> 分解。

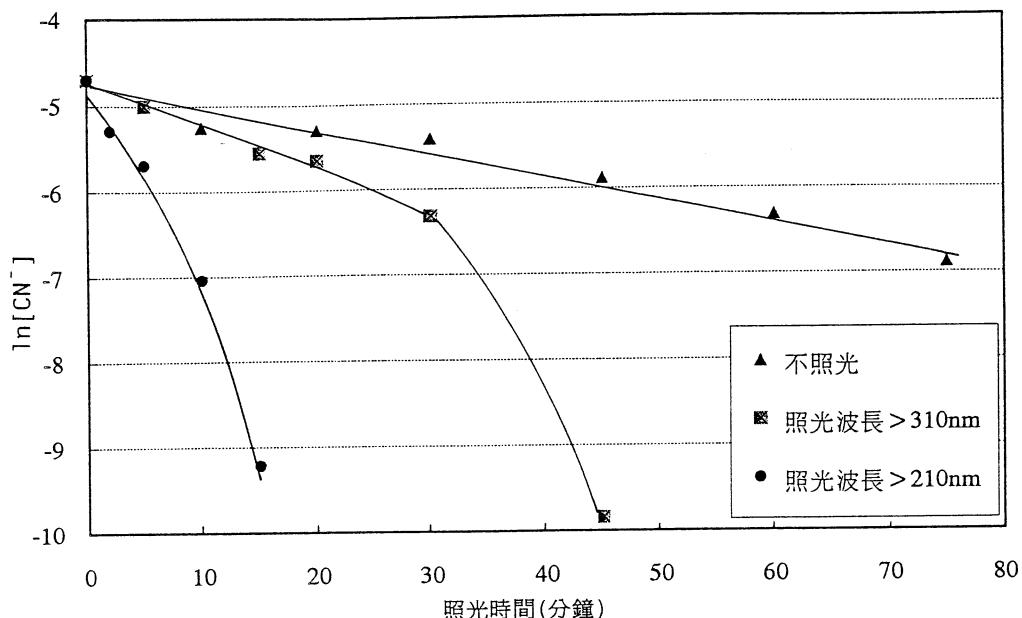


圖 2 氮離子在水溶液中之氧化  
 $[H_2O_2] = 1000\text{mM}$ ;  $[CN^-] = 8.9\text{mM}$ ;  $25^\circ\text{C}$

表 4 在黑暗中，過氧化氫氧化氰離子濃度變化（溫度  $35^\circ\text{C}$ ）\*

反應時間 (小時)	是否添加 $[H_2O_2]$	$[CN^-]^{**}$ (mM)
0	否	8.9
15	否	8.5
15	是	6.3
24	否	7.1
24	是	5.0

\*：混合前  $[NaCN] = 8.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$

\*\*：未反應  $CN^-$  之濃度

### 2.3 過氧化氫氧化氰離子之機制<sup>5</sup>

在黑暗中，利用  $H_2O_2$  分解  $CN^-$ ，分解步驟如下：



$\text{OCN}^-$  是  $\text{CN}^-$  氧化主要產物； $\text{pH}$  為 9~10，而  $\text{OCN}^-$  水解形成胺基甲酸根離子 (carbamate) (如(7)式所示)，這是一種不穩定離子，置於水溶液中，會分解形成  $\text{NH}_3$  及  $\text{HCO}_3^-$  (見(8)式)，溶液中若加入過量  $\text{H}_2\text{O}_2$  會導致  $\text{NH}_3$  氧化，形成  $\text{N}_2$  及  $\text{NO}_x$ 。當  $\text{H}_2\text{O}_2$  初濃度小於  $\text{CN}^-$  初濃度時， $\text{CN}^-$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  之消耗比值為 1，正符合(6)式所預期的結果，但同時  $\text{CN}^-$  亦可能由於水解 (見(9)式) 或下列反應而分解：



在紫外光照射下， $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解  $\text{CN}^-$  路徑可能是由  $\text{OH} \cdot$  開始：

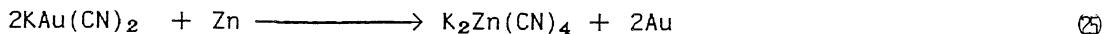
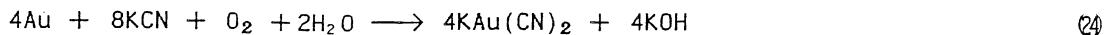


另外，在光照且  $H_2O_2$  初濃度小於  $CN^-$  初濃度之狀況下， $CN^-$  消耗量與  $H_2O_2$  消耗量之比值大於 1，也可以上述之機制說明。由表 3 可以看出在照光之情形下，雖然  $H_2O_2$  與  $CN^-$  之濃度各不相同，但  $K_{obs}$  相近，因此，可判定  $OH \cdot$  形成（即(4)式）為影響  $K_{obs}$  之主要反應，即為速率決定步驟。在  $H_2O_2$  氧化  $CN^-$  之反應期間，pH 會逐漸降低，主要是由於(7)、(8)、(20)式所造成之結果。

#### 2.4 半催化處理含氮離子及重金屬離子混合廢液<sup>5</sup>

不同工廠作業程序(如：電鍍、採礦、鑲寶石業等)所排放出之廢水中常含有貴重金属及 $CN^-$ 。例如，黃金是從礦石中經氰洗程序萃取而得，經漂浮選礦及濃縮程序，金可利用 $CN^-$ 溶出，再以鋅還原而沉澱析出。

上述反應如下式：



含  $\text{Au}^{3+}$  及  $\text{CN}^-$  之廢液中，加入  $\text{TiO}_2$  粉末並照光，未錯合之  $\text{CN}^-$  會氧化成  $\text{OCN}^-$  但在  $\text{CN}^-$  過量之情形下形成  $\text{CN}^-/\text{Au}^{3+}$  錯合物，其氧化速率較慢，如溶液中含有  $[\text{CN}^-] = 18.3\text{mM}$ ， $[\text{Au}^{3+}] = 0.93\text{mM}$  及  $2\text{g}/\text{l}$  之  $\text{TiO}_2$ ，照光 15 小時，結果如圖 3 所示。溶液中含  $[\text{CN}^-] = 19.6\text{mM}$ ， $[\text{Au}^{3+}] = 0.93\text{mM}$ ， $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$ ，無  $\text{TiO}_2$ ，將此溶液置於上述條件下，作為對照組。由圖 3 可知  $\text{CN}^-$  在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的溶液中之氧化速率較在含有  $\text{TiO}_2$  溶液中大。在完全去除未反應之  $\text{H}_2\text{O}_2$  (可以曝  $\text{N}_2$  的方式) 後，添加  $\text{TiO}_2$  並以紫外光照射，將會使  $\text{Au}^{3+}/\text{CN}^-$  錯合物在  $\text{TiO}_2$  表面分解。因為  $\text{H}_2\text{O}_2$  會與  $\text{TiO}_2$  作用，故去除未反應之過氧化氫是非常重要之步驟。

回收 Au 在低 pH 之狀況下，效率非常高 (見圖 4)，但在低 pH 下有二個問題產生：(1) HCN 是一種劇毒物質 (2) HCN 之揮發性高；因此若想要在  $\text{pH} < 10$  (HCN 在  $25^\circ\text{C}$  下， $\text{pK}_a = 9.21$ ) 之狀態下進行光還原反應，需要先用  $\text{H}_2\text{O}_2$  將  $\text{CN}^-$  氧化。以下舉出實際例子說明  $\text{CN}^-$  氧化及金屬之回收。兩種廢水成份為：(1) 樣品 A 含  $[\text{CN}^-] = 463\text{ppm}$ ,  $[\text{Au}^{3+}] = 100\text{ppm}$  及銅、銀、鋅 ( $\text{pH} = 10.2$ )。 (2) 樣品 B 含  $[\text{CN}^-] = 2,600\text{ppm}$ ,  $[\text{Au}^{3+}]$  約為  $100\text{ppm}$  及銅、銀、鋅。樣品 A、B 各取  $25\text{ml}$ ，前者添加  $30\text{ vol.\% H}_2\text{O}_2$   $1\text{ml}$ ，後者添加  $30\text{ vol.\% H}_2\text{O}_2 = 5\text{ml}$ ，使  $\text{CN}^-$  完全分解。 $\text{CN}^-$  分解後，樣品 A、B 中皆有金、銅、鋅之沉澱物產生。此時樣品 A 之成份為 (已將  $\text{AgCl}$  去除)： $[\text{Au}^{3+}] = 97\text{ppm}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 95\text{ppm}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 3.4\text{ppm}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] > 120\text{ppm}$  ( $\text{pH} = 0.8$ )。樣品 A 取  $25\text{ml}$ ，添加  $50\text{mg TiO}_2$ ， $5\text{ml}$  甲醇 ( $17\text{vol.\%}$ )，以紫外光照射後，可發現金沉積在  $\text{TiO}_2$  表面 (因為  $\text{TiO}_2$  變成紫色)，若將反應後之殘留液，離心及過濾  $\text{TiO}_2$  後，可測得  $[\text{Au}^{3+}] \sim 0\text{ppm}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 56\text{ppm}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 1.4\text{ppm}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] > 120\text{ppm}$ 。而以王水將  $\text{TiO}_2$  表面金屬溶出，得  $[\text{Au}^{3+}] = 78\text{ppm}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 26\text{ppm}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 0.7\text{ppm}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0\text{ppm}$ 。

由以上之實驗證明，利用紫外光 /  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解  $\text{CN}^-$ ，是處置  $\text{CN}^-$  之可行替代技術。利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  處理  $\text{CN}^-$  及後續光化學還原  $\text{Au}^{3+}$  是一個應用光化學及光催化解決環境及工廠問題成功之案例。

### 三、以光催化法還原及回收金屬

#### 3.1 金之還原與回收<sup>2</sup>

溶液中加入  $[\text{AuCl}_3] = 84\text{ppm}$ ，加入  $\text{TiO}_2$  ( $100\text{mg}$ ,  $\text{pH} = 3.1$ ) 以紫外光照射，約 20 分鐘幾乎所  $\text{Au}^{3+}$  全部還原；若加入  $\text{WO}_3$  ( $100\text{mg}$ ,  $\text{pH} = 3.1$ ) 以可見光照射 ( $\lambda > 405\text{nm}$ )，則在 25 分鐘後，金才全部還原。由此可知  $\text{TiO}_2$  之催化速率較快，故以下即對  $\text{TiO}_2$  做進一步介紹。

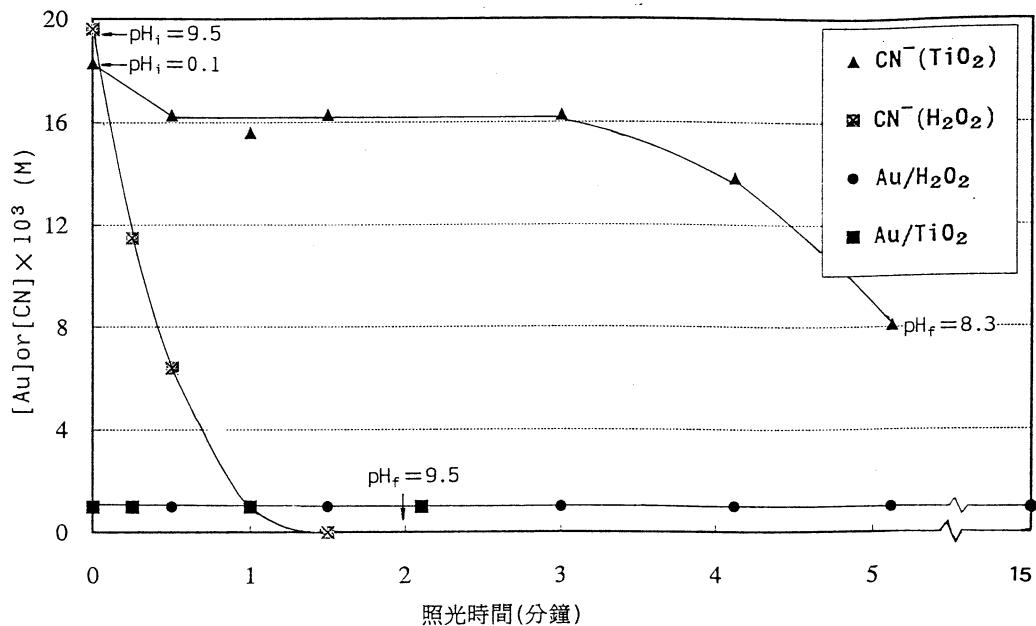


圖 3  $\text{Au}^{3+}/\text{CN}^-$  溶液中，以人工日光照射時， $\text{TiO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  對  $\text{CN}^-$  及  $\text{Au}^{3+}$  氧化還原之影響  
 $[\text{CN}^-] = 18.3 \text{mM}$ ,  $[\text{Au}^{3+}] = 0.931 \text{mM}$ ;  $[\text{TiO}_2] = 2 \text{g/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{mM}$ ;  $35^\circ\text{C}$

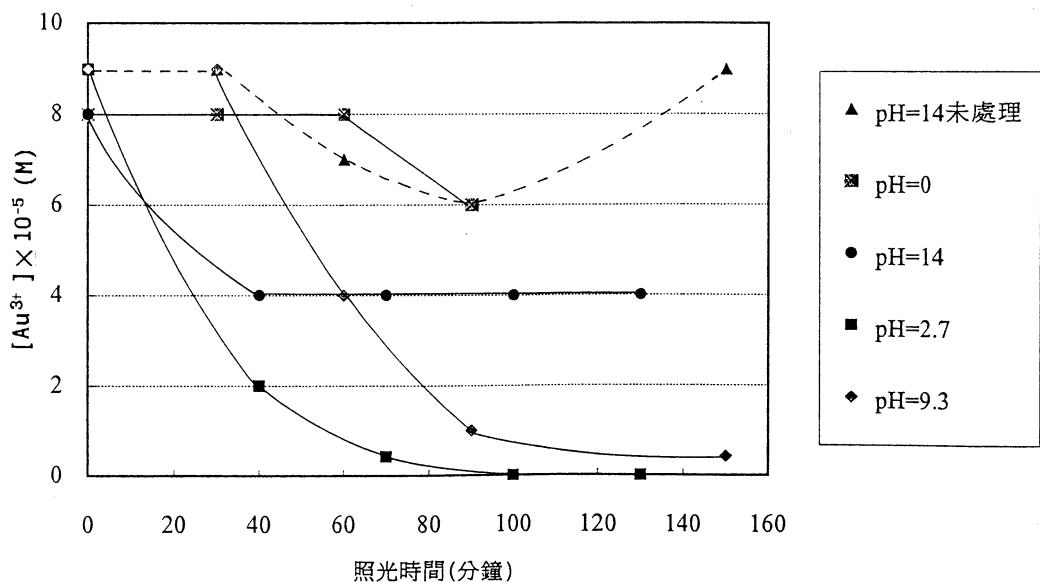


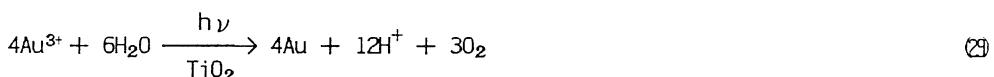
圖 4 比較未去除  $\text{CN}^-$  及以  $\text{H}_2\text{O}_2$  去除  $\text{CN}^-$  後，不同 pH 值下  $\text{Au}^{3+}$  之還原  
 $[\text{Au}^{3+}] = 80 \sim 90 \mu\text{M}$ ;  $[\text{TiO}_2] = 2 \text{g/l}$ ;  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 10 \text{ vol.\%}$ ;  $35^\circ\text{C}$

在pH=3.1時，O<sub>2</sub>對於金還原反應影響很小，而Au<sup>3+</sup>吸附於TiO<sub>2</sub>表面受pH影響很大，在黑暗中，pH=3.15時，有57%之AuCl<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>吸附於TiO<sub>2</sub>表面；但在pH=0時，只有14%之AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>吸附於TiO<sub>2</sub>表面。在黑暗中及紫外光照射之兩種狀況下，[Au<sup>3+</sup>]濃度變化情形見圖5(pH=1.5)。另一組對照實驗(見圖6)，pH=0，TiO<sub>2</sub>以紫外光照射，並沒有光還原反應產生，甚至在O<sub>2</sub>不存在時亦然(O<sub>2</sub>會與金屬離子競爭e<sub>cb</sub>)；但在添加4vol.%之甲醇後，光還原反應迅速發生。在pH=14時，量子還原率(quantum reduction efficiency)約3%，在pH=5~6時，量子還原率約15%。故金還原之最佳pH為5~6之間，如在強錯合劑存在時(如CN<sup>-</sup>)，金還原速率會比在含Cl<sup>-</sup>之溶液中慢。

在一個典型實驗中，若溶液之[Au<sup>3+</sup>]為155ppm，且[CN<sup>-</sup>]>10[Au<sup>3+</sup>]、pH=10.3，加入TiO<sub>2</sub>以紫外光照射，在15小時後，Au<sup>3+</sup>只有20%被還原，若加入甲醇則在5.5小時後，有80%之Au<sup>3+</sup>還原，此乃甲醇之存在可抑制電子與電洞複合，故可增加還原速率，此外，由於Au(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>/Au之還原電位只有-0.4V，所以，若CN<sup>-</sup>存在時，Au<sup>3+</sup>之還原速率較慢。又如取50ml混合液(混合液為1M之HCl，其中含[Cu<sup>2+</sup>]=100ppm，[Au<sup>3+</sup>]=260ppm，[Ni<sup>2+</sup>]=11ppm，[Zn<sup>2+</sup>]=13ppm，4 vol.%甲醇)，pH=0，添加100mg TiO<sub>2</sub>，以紫外光照射之，1小時後，分析溶液中成份為：[Au<sup>3+</sup>]=0ppm，[Cu<sup>2+</sup>]=96ppm，[Ni<sup>2+</sup>]=10ppm，[Zn<sup>2+</sup>]=12ppm。從實驗中可察得金屬沉積於TiO<sub>2</sub>表面，故TiO<sub>2</sub>呈紫色，若以HCl/HNO<sub>3</sub>混合液將金屬溶出，測其成分為[Au<sup>3+</sup>]=242ppm，[Cu<sup>2+</sup>]=6ppm，[Ni<sup>2+</sup>]=1ppm，[Zn<sup>2+</sup>]=1ppm。由此結果我們可清楚地知道，從工廠廢水中可選擇性地還原及回收金，其氧化還原反應如下：



淨反應為：



### 3.2 銥之還原與回收<sup>5,9</sup>

在無氧及添加20 vol.%甲醇之溶液中，銥(Rh<sup>3+</sup>)可在照光後45分鐘內完全還原(見圖7)，在酸性溶液中，TiO<sub>2</sub>所產生之e<sub>cb</sub><sup>-</sup>會將O<sub>2</sub>還原(此反應極易發生)，該反應將會干擾Rh<sup>3+</sup>還原，因此，在pH=0時，若無甲醇存在，則Rh<sup>3+</sup>不會產生光還原反應。由圖7可發現，在黑暗中，雖然有甲醇存在，但Rh<sup>3+</sup>仍無還原反應發生。在pH=0時，加入甲醇並照光，可使Rh<sup>3+</sup>還原，其可從TiO<sub>2</sub>顏色由白色變成暗灰色看出(Rh沉積於TiO<sub>2</sub>表面)，然而雖Rh<sup>3+</sup>光還原反應在熱力學為可行，但與Au<sup>3+</sup>光還原反應比較起來，還原速率仍略遜一籌。

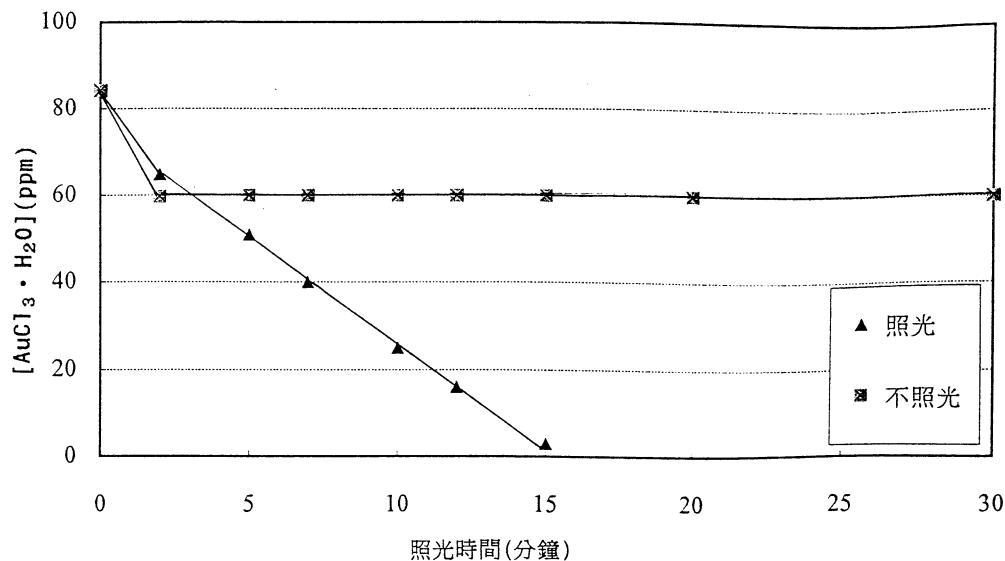


圖 5 [Au<sup>3+</sup>]之還原

[TiO<sub>2</sub>] = 2g/l ; pH = 1.5 ; 900 Watt Hg/Xe紫外光照射

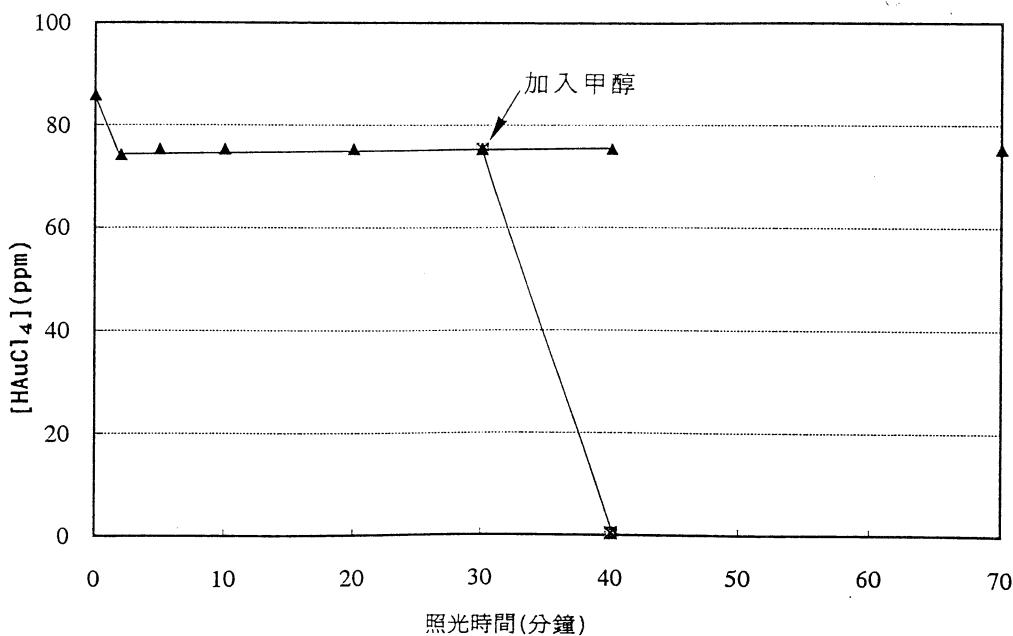


圖 6 [Au<sup>3+</sup>]之還原

[TiO<sub>2</sub>] = 2g/l ; 900 Watt Hg/Xe , pH = 0

紫外光照射反應進行30分鐘後加入4 voi,%CH<sub>3</sub>OH

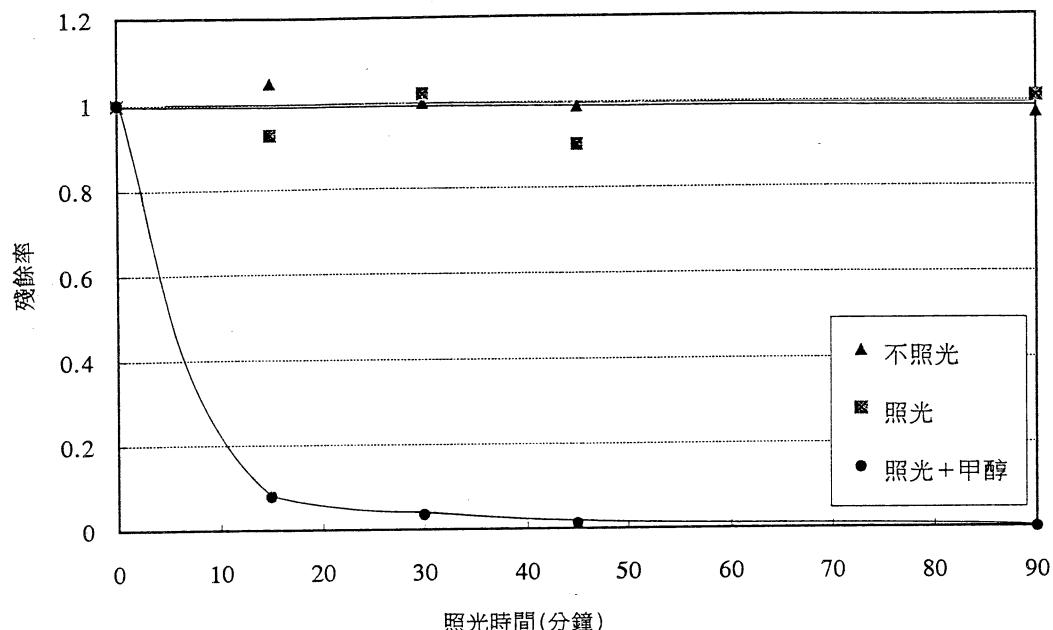


圖 7 初濃度 52ppm 之銠 ( $\text{Rh}^{3+}$ ) 之催化光還原反應  
 $\text{pH}=0$ ；曝氳氣

### 3.3 鈀之還原與回收<sup>5,9</sup>

在  $\text{pH}=6.16$  之情況下，鈀 ( $\text{Pd}^{2+}$ ) 光還原之結果列於圖 8，含 68ppm  $\text{Pd}^{2+}$  溶液 (10vol.% 甲醇) 在光照下可於 45 分鐘內完全還原， $\text{O}_2$  亦會與  $\text{Pd}^{2+}$  競爭  $e_{cb}$ ，但  $\text{O}_2$  之干擾與在處理  $\text{Rh}^{3+}$  時比較，卻是少了許多，如在  $\text{pH}=0$  時，雖然有甲醇存在，照光 45 分鐘後仍無  $\text{Pd}^{2+}$  還原反應。而在  $\text{pH}>0$  時， $\text{Pd}^{2+}$  還原反應才會發生，最大反應速率出現在  $\text{pH}=3\sim 5$ 。

### 3.4 鉑之還原與回收<sup>10,11</sup>

利用  $\text{TiO}_2$ 懸浮液，以紫外光照射，可使溶液中之鉑 ( $\text{Pt}^{4+}$ ) 沉積，其主要之影響因子有：光強度、鹽類濃度及 pH 值。以  $\text{TiO}_2$  催化還原不同之鉑錯合物 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{H}_2\text{Pt(OH)}_6$ 、 $\text{Pt(NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ )，目前已有許多研究，其中  $\text{Pt}^{2+}$  錯合物之沉積速率較  $\text{Pt}^{4+}$  錯合物慢。

鉑沉積之過程有兩個階段：反應快速之初始階段及反應較慢之第二階段。第二階段反應速率雖然較慢，但對於環境因子改變較不敏感。根據實驗結果，可得以下之結論：

1. 鉑沉積之初始速率隨光強度平方根而改變。
2. 量子產率隨 pH 增加而降低，對於  $[\text{PtCl}_6^{2-}]$ ，初濃度不同，只有輕微影響。
3. 離子強度改變只會影響第二階段之反應速率，離子強度越高，則效率越高。
4. Pt 沉積之兩個階段皆受溫度影響。
5. 溶液中若有  $\text{O}_2$  存在將會降低初始階段之反應速率，但對於第二階段沒有影響。

6. 增加催化劑( $TiO_2$ )量，量子產率也會增加。從實用觀點而言，以 $TiO_2$ 照射紫外光使Pt還原之最佳狀態為低pH，低光通量，高離子強度，低溶氧量及較高之溫度。

使用CdS催化還原鉑，效果也相當好，但CdS會有光腐蝕現象發生，尤其在照光後30分鐘內，特別明顯； $Cd^{2+}$ 形成與鉑還原之比例小於2，據判斷可能是光化學反應所產生之 $h_{vb}^+$ 與CdS作用，導致 $Cd^{2+}$ 釋出，而在較長之照光後，Pt沉積於CdS表面，抑制了光腐蝕反應，致使 $Cd^{2+}$ 溶出量減少。

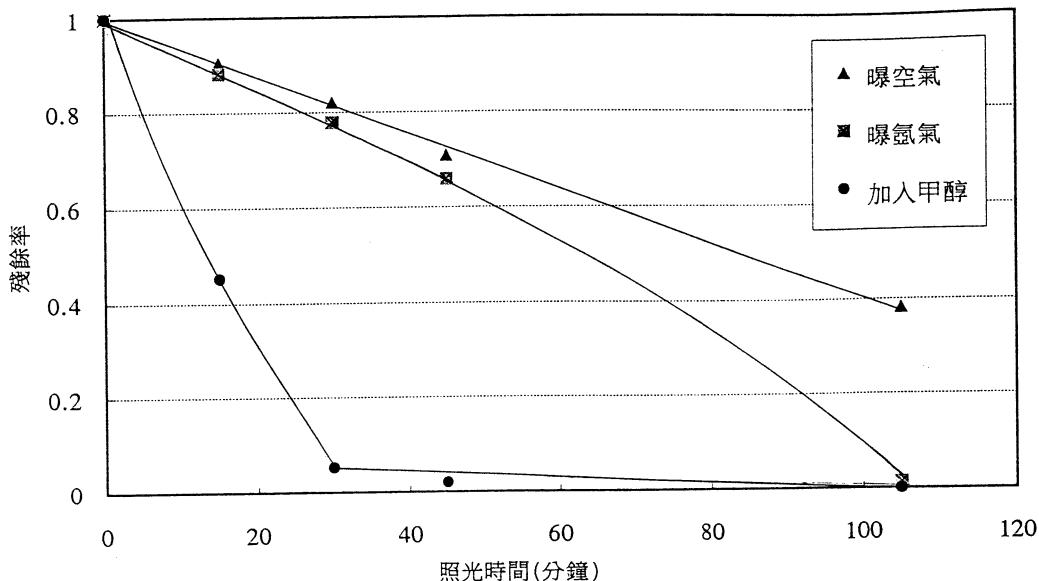
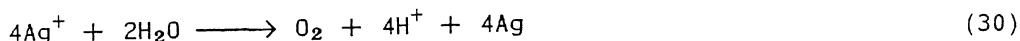


圖 8 以AM1人工日光照射下比較  
曝空氣、曝氮氣及未曝氣但加入10 vol.%之甲醇時，  
鉑( $Pd^{2+}$ )之催化光還原反應

### 3.5 銀之還原與回收<sup>12,13</sup>

以ZnO處理不同濃度之 $AgClO_4$ ，結果見圖9(照光波長=365nm)。 $[AgClO_4]$ 分別為1.0mM、0.1mM、0.05mM，其量子產率分別為0.39、0.3、0.24(pH分別為6.8、6.6、6.5)，若溶液中添加 $[NO_3^-]$ ，量子產率並沒有受影響。

因為使用ZnO作為光還原催化劑會有 $Zn^{2+}$ 溶出，所以用 $TiO_2$ 做為催化劑較為適當，以 $TiO_2$ 處理不同濃度之 $AgClO_4$ 結果如圖10，(照光波長=365nm) $[AgClO_4]$ 濃度介於0.1mM與10mM之間，其量子產率範圍在0.084與0.191之間(pH=4.5) $Ag^+$ 光還原反應如下式：



$e^-$ 將 $Ag^+$ 還原， $H^+$ 將 $H_2O$ 氧化成 $O_2$ ， $O_2/Ag$ 比為1:4。

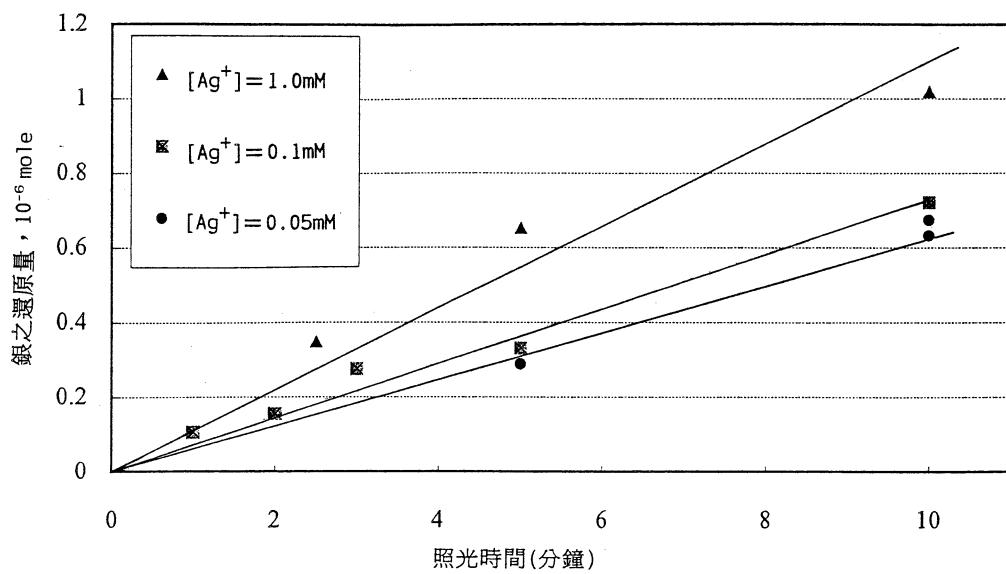


圖 9 以  $ZnO$  催化光還原  $Ag^+$

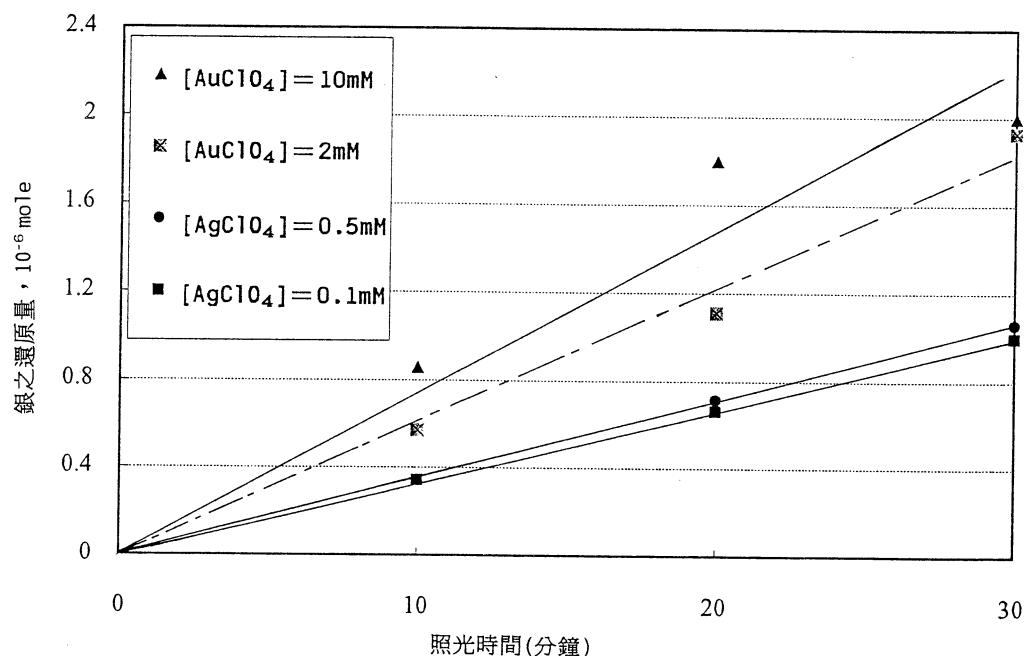


圖 10 以  $TiO_2$  催化光還原  $Ag^+$

### 3.6 鉻之還原<sup>4</sup>

以不同半導體照光，去除溶液中之鉻( $\text{Cr}^{6+}$ )，結果發現處理效率順序為： $\text{CdS} > \text{ZnO} > \text{WO}_3$ 。 $\text{WO}_3$ 還原效率較低，其原因為  $\text{WO}_3$  之導電帶電子還原力較弱。 $\text{O}_2$  也會與  $\text{Cr}^{6+}$  競爭電子，故在低溶氧溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  去除率較高。因為  $\text{Cr}^{6+}$  具有內過濾效應 (inner filter effect)，會將波長為 350nm 之光子吸收，故  $\text{Cr}^{6+}$  之去除率隨  $\text{Cr}^{6+}$  反應初濃度降低而提昇。此外，J. Sabate 等<sup>14</sup> 曾以懸浮式及固定式催化反應系統研究  $\text{Cr}^{6+}$  之去除，結果發現，兩種型式之反應槽均能有效地將  $\text{Cr}^{6+}$  轉換成  $\text{Cr}^{3+}$ ，反應速率隨 pH 值之降低而增加。當 pH < 2 時之催化光還原，反應階次為 0.5，且未發現催化劑有去活化 (deactivation) 之現象，但是固定式反應系統之效率只有懸浮式之 0.25 倍。

### 3.7 銅之還原與回收<sup>4</sup>

以光照  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  皆可使  $\text{Cu}^{2+}$  還原且沉積，若使用  $\text{ZnO}$  則溶液必須添加乙酸緩衝液 (pH = 5)，除了可以避免  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉澱形成外，還可降低  $\text{ZnO}$  光腐蝕現象。銅沉積速率隨照光時間之增加而降低，其原因有二：1. 銅沉積於  $\text{ZnO}$  表面，抑制半導體對於光之吸收。2. 沉積於表面之金屬加強電子／電洞再結合能力，故若在  $\text{ZnO}$  表面先裝載 (loading) 一些銅，則銅沉積速率大幅下降。在固定之初始狀態下，銅沉積速率由光強度決定，並且在無氧時，效率較高。一溶液中若含有 10mM  $\text{CuSO}_4$ ，0.1M 醋酸／醋酸鹽緩衝液，以  $\text{ZnO}$  為催化劑，在照光 7 個小時後，銅完全還原，而在銅離子初濃度低時，還原效率更高。

### 3.8 鉛、錳、鈮、鈷之還原與回收<sup>4,15</sup>

$\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Tl}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$  光催化沉積於  $\text{TiO}_2$  表面上及  $\text{O}_2$  對此反應影響之現象如下所述：1. 各種陽離子之沉積速率不同，其快慢順序為  $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Co}^{2+}$ ；2. 若在  $\text{TiO}_2$  表面裝載 (loading) 一些 Pt，將會降低沉積效率。3. 當金屬沉積於  $\text{TiO}_2$  表面時， $\text{O}_2$  也會消耗。4. 若增加金屬離子之濃度，則  $\text{O}_2$  消耗速率會增加。5. 若只用  $\text{TiO}_2$  去除金屬離子，則有過氧化離子 ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) 產生，如果用有裝載 Pt 之  $\text{TiO}_2$ ，則沒有發現  $\text{O}_2\cdot^-$  存在。以  $\text{Pb}^{2+}$  為例， $\text{TiO}_2$  催化之陽極反應為其價帶之電洞將金屬離子氧化 (見 (31) 式)，陰極反應是  $\text{O}_2$  還原反應 (見 (32) 式)；因此，當有一個  $\text{PbO}_2$  沉積於  $\text{TiO}_2$  表面，就會有兩分子之  $\text{O}_2$  還原。



$\text{O}_2\cdot^-$  也會與  $\text{Pb}^{2+}$  反應，反應式如下：



### 3.9 水離子及甲基汞離子之處理

#### 3.9.1 氯化汞之處理<sup>4</sup>

汞離子 ( $\text{Hg}^{2+}$ ) 之化學性質相當複雜，在天然水中 ( $\text{pH} \approx 7 \sim 8$ )，有 99% 之  $\text{HgCl}_2$  為非游離態，只有 1% 之  $\text{HgCl}_2$  以  $\text{Hg}^{2+}$  存在 ( $K_{\text{diss}} = 6.0 \times 10^{-14}$ )。在 1M  $\text{Cl}^-$  之溶液中，汞大部分以  $\text{HgCl}_4^{2-}$  存在；但在 0.1M  $\text{Cl}^-$  溶液中，汞是以  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  型式存在。 $\text{Hg}^{2+}$  會與水產生作用，其反應式如下：



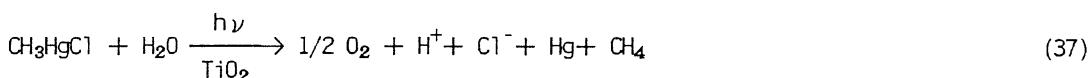
$\text{pH} = 4.65$  溶液，以  $\text{TiO}_2$  處理汞離子在照光 20 分鐘後，汞 ( $\text{HgCl}_2$ ) 即還原 (見圖 11)；其反應式如下：



在  $\text{pH} = 0$  時， $\text{HgCl}_4^{2-}$  不會吸附於  $\text{TiO}_2$  上，也沒有光還原反應產生，此結果可由圖 12 看出。若在溶液中添加 20 vol.% 甲醇，則  $\text{HgCl}_4^{2-}$  在 3 小時內完全還原。

#### 3.9.2 甲基汞氯鹽之處理<sup>4,16</sup>

水溶液中，甲基汞氯鹽之化學性質是由  $\text{pH}$  所控制。在  $\text{pH} = 5.7$  時，甲基汞主要物種為  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ，此時甲基汞無法以  $\text{TiO}_2$  還原。若溶液中添加甲醇，光還原反應迅速發生，在 30 分鐘內， $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  即完全還原 (圖 13)；化學計量式如下：



## 四、貴重金屬之選擇性分離與回收—金、鉑、銠<sup>4,9</sup>

光化學還原程序之選擇性可由分離及回收廢水中貴重金屬 (如  $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ ) 效果上之差異為之，圖 14 為 2mg/l 之  $\text{TiO}_2$  照光處理混合液之結果，混合液中含  $[\text{Au}^{3+}] = 30\text{ppm}$ ,  $[\text{Rh}^{3+}] = 13\text{ppm}$ ,  $[\text{Pt}^{3+}] = 45\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 7.39$ 。 $\text{Pt}^{4+}$  在照光後 10 分鐘內即還原， $\text{Au}^{3+}$  在 30 分鐘內還原，此時  $\text{Rh}^{3+}$  仍在溶液中尚未還原。若在溶液中添加甲醇，則  $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$  在 5 分鐘內即還原；但在照光 90 分鐘後， $\text{Rh}^{3+}$  僅有 32% 還原，其餘仍在溶液中。在此實驗中，若  $\text{O}_2$  存在，可避免  $\text{Rh}^{3+}$  迅速還原。

在  $\text{pH} = 0$  進行實驗，也可選擇性回收金屬。例如： $\text{pH} = 0$  之混合液 (含  $[\text{Au}^{3+}] = 58\text{ppm}$ ,  $[\text{Pt}^{4+}] = 49.4\text{ppm}$ ,  $[\text{Rh}^{3+}] = 22\text{ppm}$ , 10 vol.% 甲醇,  $[\text{TiO}_2] = 0.2\text{g/l}$ )，照光後  $\text{Au}^{3+}$  很快還原，實驗結果如圖 15，可知， $\text{Au}^{3+}$  在照光後 30 分鐘內還原，此時  $\text{Pt}^{4+}$  及  $\text{Rh}^{3+}$  仍在溶液中，尚未還原。若沒有添加甲醇，則照光 90 分鐘後，僅有 80%  $\text{Au}^{3+}$  還原。在  $\text{pH} = 0$  且無甲醇存在時，僅  $\text{Au}^{3+}$  可還原。在這三種金屬中， $\text{Au}^{3+}$  還原速率幾乎不受  $\text{TiO}_2$  量之影響。

，限制速率爲 $2.7 \times 10^{-7} \text{ M/s}$ 。金還原分離後，混合液中剩 $\text{Pt}^{4+}$ 及 $\text{Rh}^{3+}$ ，這二種金屬也可還原、分離，結果詳見圖16。由於 $\text{Pt}$ 還原速率較 $\text{Rh}^{3+}$ 快，故 $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 可容易地分離。歸納上述結果可知，以光還原反應處理含 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 之混合廢液可有效分離並回收。

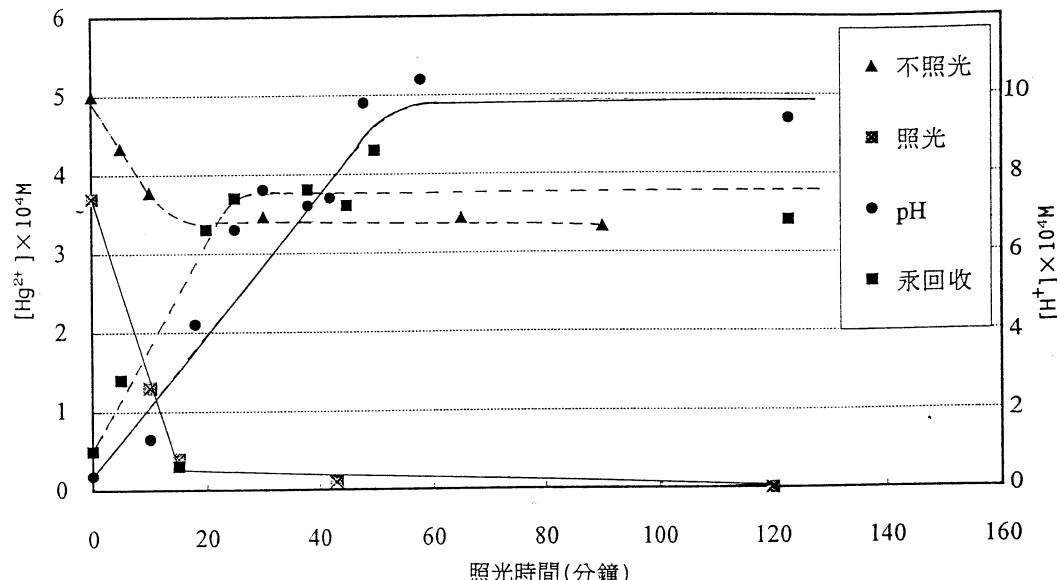


圖11 水(Hg<sup>2+</sup>)初濃度100ppm在TiO<sub>2</sub>(2g/l)溶液中之光化學還原反應  
反應溫度35°C；人工日光照射；[HgCl<sub>2</sub>]=100ppm

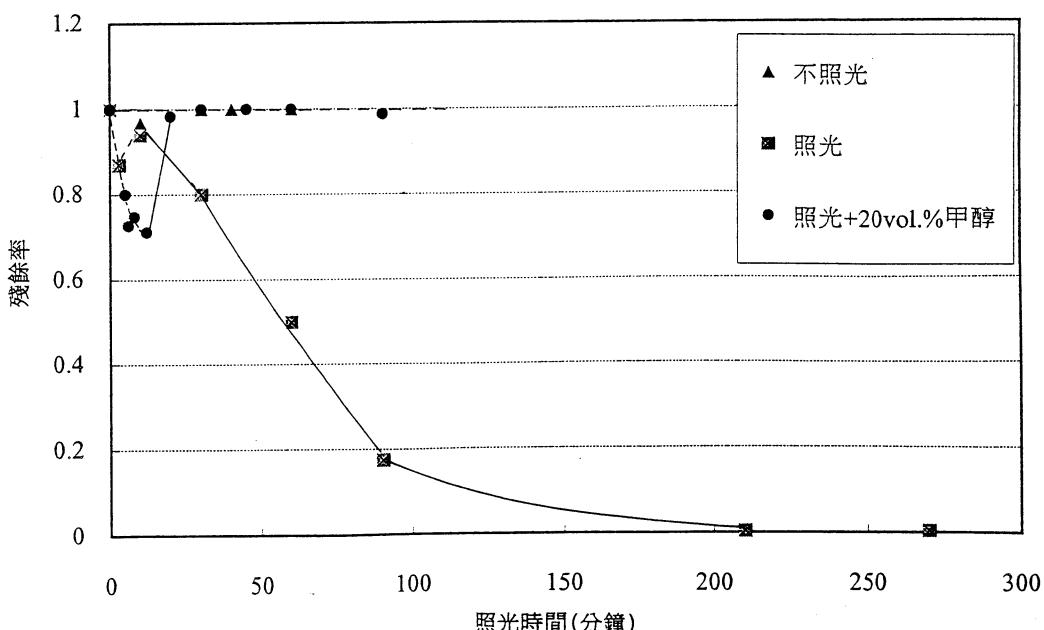


圖12 水(Hg<sup>2+</sup>)80ppm在2g/l TiO<sub>2</sub>溶液中之光化學還原反應  
光源為人工日光，20 vol.%之甲醇；pH=0

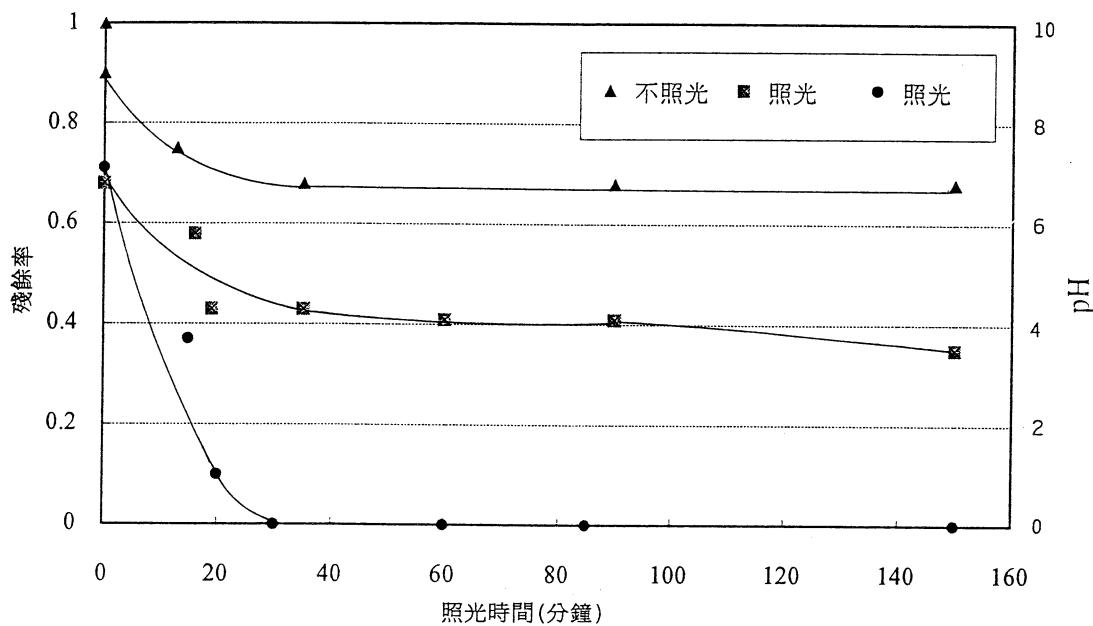


圖 13 80ppm 甲基汞 ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) 之光還原反應  
20 vol.% 甲醇, 2g/l  $\text{TiO}_2$ , 35°C, 人工日光照射

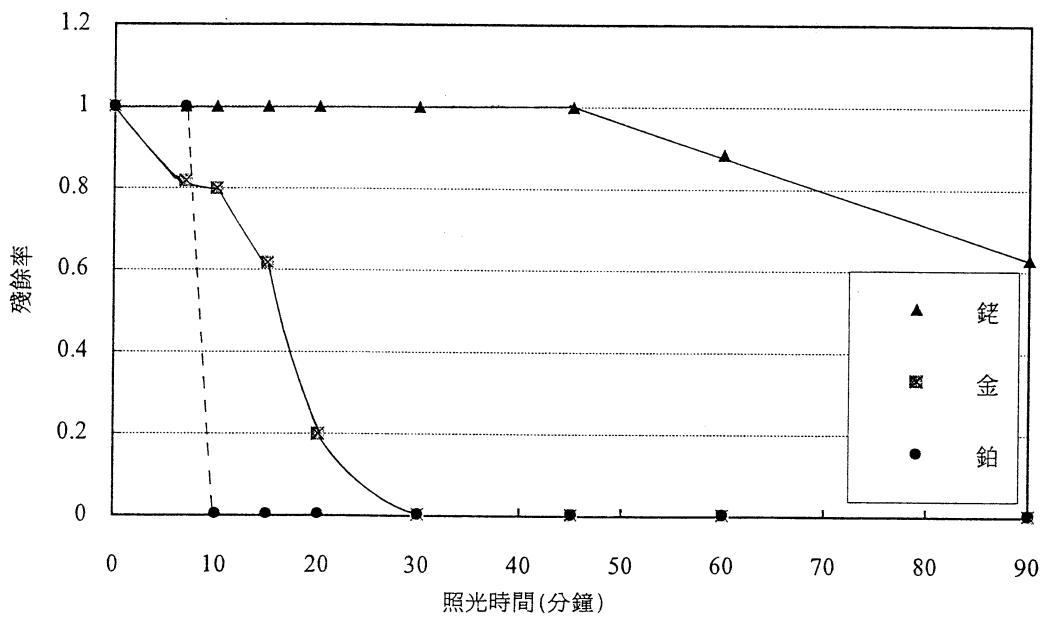


圖 14 從金、銨及鉑的混合液中，以人工日光照射分離出銨  
 $[\text{Au}^{3+}] = 30\text{ppm}$ ,  $[\text{Rh}^{4+}] = 13\text{ppm}$ ,  $[\text{Pt}^{4+}] = 45\text{ppm}$

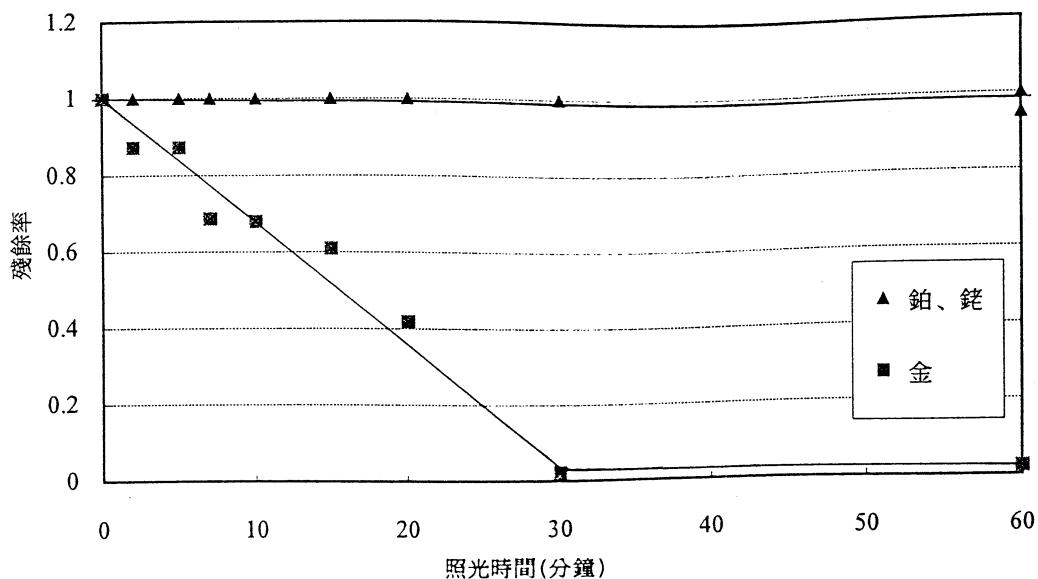


圖15 從鉑、銠及金的混合液中分離出金

$[Pt^{4+}] = 49.4 \text{ ppm}$ ,  $[Rh^{3+}] = 22 \text{ ppm}$ ,  $[Au^{3+}] = 58.8 \text{ ppm}$ ,  $[TiO_2] = 2 \text{ g/l}$ ,  
10 vol.% 甲醇人工日光射,  $pH = 0$

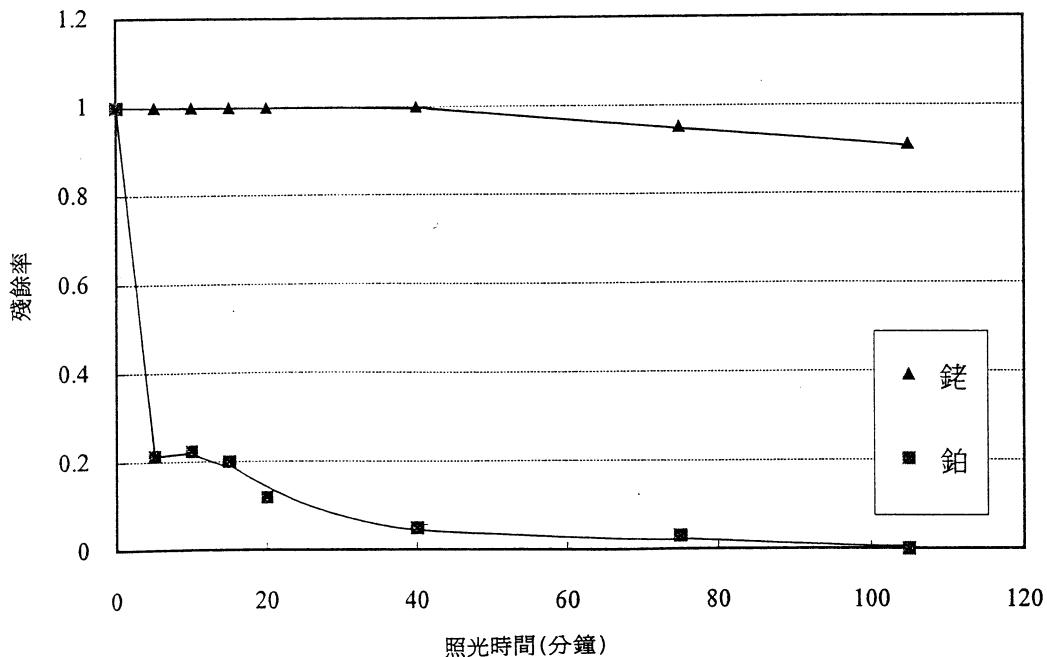


圖16 鉑、銠之光化學反分離

$[Pt^{4+}] = 125 \text{ ppm}$ ,  $[Rh^{3+}] = 40 \text{ ppm}$ ,  $[TiO_2] = 2 \text{ g/l}$ ;  $pH = 2.7$ , 人工日光照射

## 五、結語

氰離子為劇毒物質，若未妥善處理即排入水體，對環境之危害相當大，而工廠廢水中之重金屬，亦常令處理者大為煩惱，因為利用一般化學處理，並不能使其毒性消失，例如：使用沉澱法，只是將重金屬從廢水中轉移至污泥中而已，而光催化法不僅可利用免費之能源—日光，而且可回收貴重金屬，是一種極具發展潛力之處理技術。

## 六、參考文獻

1. Dennis Clifford, Suresh Subramonian, and Thomas Sorg, Removing Dissolved Inorganic Contaminants from Water , Environ. Sci. Technol., Vol.20, No.11, p1072~1080, 1986.
2. Serpone, N., Borgarello, E., and Pelizzetti, E., Photoreduct and Photo-degradation of Inorganic Pollutants : II, Selective Reduction and Recovery of Au, Pt, Pd, Rh, Hg, and Pb. in Photocatalysis and Environment -Trends and Applications, Schiavello, M., Ed., NATO ASI Series C237, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands ,p527~565, 1988.
3. Borgarello, E., Terzian, R., Serpone, N., Pelizzetti, E., and Barbeni M., Photocatalyzed Transformation of Cyanide to Thiocyanate by Rhodium-Loaded Cadmium—Sulfide in ALkaline Aqueous Sulfide Media, Inorg. Chem., Vol.25 ,p2135~2137, 1986.
4. Serpone, N., Lawless, D., Terzian, R., Minero, C., and Pelizzetti, E., Heterogenous Photocatalysis : Photochemical Conversion of Inorganic Substances in the Environment: Hydrogen Sulfide, Cyanides, and Metal. in Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pelizzetti, E., and Schiavello, M., Ed., Kluwer Academic Publ., p451~475, 1991.
5. Serpone, N., Borgarello E., and Pellizetti, E., Photoreduction and Photodegradation of Inorganic Pollutants: I. Cyanides. in Photocatalysis and Environment-Trends and Applications, Schiavello, M., Ed., Kluwer Academic Publ.,p499~526, 1988.
6. Steven N. Frank, and Allen J. Bard, Heterogeneous Photoecatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders, J. Phys. Chem., Vol. 81, No.15,p1484~1488, 1977.
7. Matsunmura, M., Saho, Y., and Tusbomura, H. Dye Sensitization of a Zinc-Oxide Electrode Studied by a Potential Modulation Technique, J.Phys.Chem., Vol.87,p5248~5251,1983.

8. Serpone, N., Borgarello, E., Barbeni, M. Pelizzetti, E. Pierre, P., Hermann J.-M., and Marye Ann Fox, Photochemical Reduction of Gold(III) on Semiconductor Dispersions of  $TiO_2$  in the Presence of  $CN^-$  Ions: Disposal of  $CN^-$  by Treatment with Hydrogen Peroxide J. Photochem., Vol.36, p373~388, 1987.
9. Borgarello, B., Serpone, N., Emo, G., Harris, R., Pelizzetti, E., and Minero, C., Light-Induced Reduction of Rhodium (III) and Palladium(II) on Titanium Dioxide Dispersion and the Selective Photochemical Separation and Recovery of Gold (III), Platinum (IV) in Chloride Media, Inorg. Chem., Vol.25, p4499 ~4503, 1986.
10. Curran, J. S., Domenech, J. N., Jaffrezic-Renault, and Philippe, R., Kinetics and Mechanism of Platinum Deposition by Photoelectrolysis in Illuminated Suspensions of Semiconducting Titanium Dioxide, J. Phys. Chem., Vol.89, p957~963, 1985.
11. Herrmann, Jean-Marie, Disdir, J., and Pichat, P., Photoassisted Platinum Deposition on  $TiO_2$  Powder Using Various Platinum Complexes, J. Phys. Chem., Vol.90, p6028~6034, 1986.
12. Hada, H., Tanemura, H., and Yonezawa, Y., The Photoreduction of the Silver Ion in a Zinc Oxide Suspension, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.51, No.11, p3154~3160, 1978.
13. Hada, H., Yonezawa, Y., and Saikawa, M., Photoreduction of Silver Ion in a Titanium Dioxide Suspension, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.55, No.7, p2010~2014, 1982.
14. Sabate, J., Anderson, M. A., Aguado, M. A., Gimenez, J.S. Cervera-March, and Hill, C. G. Jr., Comparison of  $TiO_2$  Powder Suspensions and  $TiO_2$  Ceramic Membranes Supported on Glass as Photocatalytic Systems in the Reduction of Chromium (VI) J. Catal. Vol.71, p57~68, 1992.
15. Miyake, M., Yoneyama, H., and Tamura, H., The Correlation Between Photoelectrochemical Cell Reactions and Photocatalytic Reactions on Illuminated Rutile, Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol.50, No.6, p1492~1496, 1977.
16. Serpone, N., Ah - You, Y. K., Tran, T. P., Harris, R., Pelizzetti, E., Hidaka, H., AMI Simulated Sunlight Photoreduction and Elimination of  $Hg^{(II)}$  and  $CH_3Hg^{(II)}$  Chloride salts from Aqueous Suspensions of  $TiO_2$ , Solar Energy, Vol.39, No.6, p491~498, 1987.