

## 高級氧化處理

# 光催化處理程序

謝永旭\*

## 摘要

近年來對於處理有機毒性化學物質之相關研究不斷地被提出討論，其中光催化法由於具有將有機物完全礦化之能力，且可氧化濃度僅為數個ppb之污染物，同時具有快速、低成本及可利用自然光等優點，成為一種值得深入探討及推廣之物化處理程序。本文將光催化處理程序之分類、原理及相關研究成果做一介紹，最後並將目前以光催化法處理實際廢水，或有關實廠之相關研究，及和傳統活性碳吸附法相比較之經濟評估做一說明，供各界參考。

### 【關鍵字】

- 1.光催化(Photocatalysis)
- 2.二氧化鈦(Titanium Dioxide)
- 3.毒性物質(Toxic Substances)

## 一、前言

由於人類生活環境品質日趨惡化，許多具有毒性或危害性的污染物直接或間接的進入水體、土壤及空氣中，將對水體生態及人體健康造成極大的威脅及傷害。因此如何有效且經濟地自水中去除這些污染物，實為現今污染防治工作

\*國立中興大學環境工程學系教授

中極為重要的課題。

傳統廢水處理技術包括活性碳吸附法、化學氧化法、生物處理法等；所有這些方法基本上均有其應用上之限制與缺點，通常無法有效地進行真正去除的工作。如活性碳吸附只是將污染物進行“相轉移”，而非“破壞”，如此會導致二次環境污染問題；化學氧化法則無法使有機物完全礦化，且就經濟方面考量，此法只適用於高濃度污染物之去除；而生物處理法則有反應速率慢、活性污泥的處置困難、及適用的pH值及溫度範圍窄等的幾個缺點。

面對各項環境污染物標準日益嚴格的趨勢，自水中去除低濃度的有機污染物是非常重要的工作。屬於高級氧化程序的光催化法因為有以下幾個優點：

- 1.有機污染物在數小時內即能完全氧化。
- 2.不會形成多環產物(polycyclized products)。
- 3.所使用之催化劑價位低、活性高；並能附著等特殊設計之反應槽系統。
- 4.可氧化濃度僅為數ppb之污染物。

所以成為一深具發展潛力之處理程序。

## 二、光化學反應之分類與原理

光化學反應一般可以分為兩類：直接光解(Direct Photolysis)和間接光解(Indirect Photolysis)。直接光解為物質吸收光能達成激發態後，此物質本身進行化學反應；間接光解則為系統中某一個物質吸收光能後，再誘使另一種物質產生化學反應。理論上，直接光解和間接光解在反應系統中同時都會發生。

### 2.1 直接光解

運用直接光解的作用來分解有機物，在效率及實際應用上，並非一合適的選擇，其原因为：(1)可經由直接光解的物質，大多須吸收波長小於290nm的光，以使其激發，但此波長範圍的太陽光在到達地面以前，已被大氣的過濾作用所過濾，已無法提供足夠的能量用來打斷此化學鍵結，這將使得在實際操作中可能必須使用人工光源，而使其經濟性大打折扣，況且在此波長範圍之光，對人體也有不良的影響。(2)反應的產率很低，因為激發態會失去能量，回到

對應的基態，而沒有反應發生。(3)直接光解對大多數物質而言需要較長之時間，有許多物質之半衰期甚至達一個月之久。

## 2.2 間接光解

若在系統中加入催化劑（如氧化劑、感光劑、半導體等），而使反應速率增加，稱為光催化(Photocatalysis)，即所謂的間接光解。間接光解又分為同相光催化(Homogeneous Photocatalysis)與異相光催化(Heterogeneous Photocatalysis)。

### 2.2.1 同相光催化反應

同相光催化反應是指催化劑與反應物均存於氣相或液相中。一般用來處理有機物之同相光分解反應主要有UV/染料感光劑、UV/O<sub>3</sub>、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等程序，其中又以UV/O<sub>3</sub>及UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>兩種方式之相關研究最多。

結合紫外線可使臭氧形成更多的氫氧自由基，可藉其強大的氧化力及非選擇性反應來氧化有機物。UV/O<sub>3</sub>程序之反應機制如圖1所示。在UV照射下，臭氧在水中先生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，緊接著再分解成·OH，此具活性之物質可分解更多的有機物。在有氧的狀況下，有機物和·OH反應生成過氧化物或過氧化氫，此二物質再與O<sub>3</sub>反應生成更多之·OH自由基。雖然以UV/O<sub>3</sub>處理有機物有不錯的分解效率，但由於臭氧為一不穩定的氣體，須現地生產，且經甲傳輸系統方能溶於水中，經濟成本較高。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反應步驟如圖2所示。在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序中所進行的為一連串複雜的自由基鏈鎖反應，其起始反應為1莫耳的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在UV光（波長為200~280nm）照射下分解成2莫耳的·OH，隨後·OH立即與H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>本身進行鏈鎖反應，而在有污染物存在下，具高度活性之·OH便會攻擊有機物，藉由捕捉氫原子或於未飽和分子之雙鍵進行加成反應而迅速地去除污染物。

### 2.2.2 異相光催化反應

異相光催化反應是指光催化劑與反應物存在於不同物理相，一般皆發生於固—液兩相之間，反應物存在於液相中並擴散而吸附於固體催化劑之表面，催化劑吸收光子後，於固態顆粒表面引發一連串之氧化還原反應，而達到反應物完全礦化之目的。異相光催化反應依催化劑種類之不同可分為：UV /底泥或土

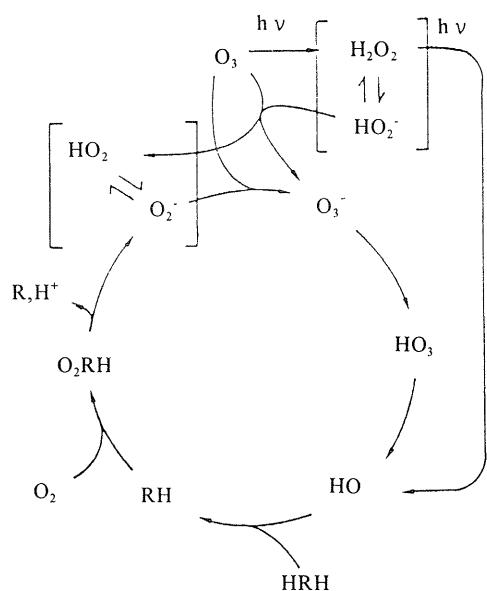


圖1 臭氧同相光催化之反應機制示意圖

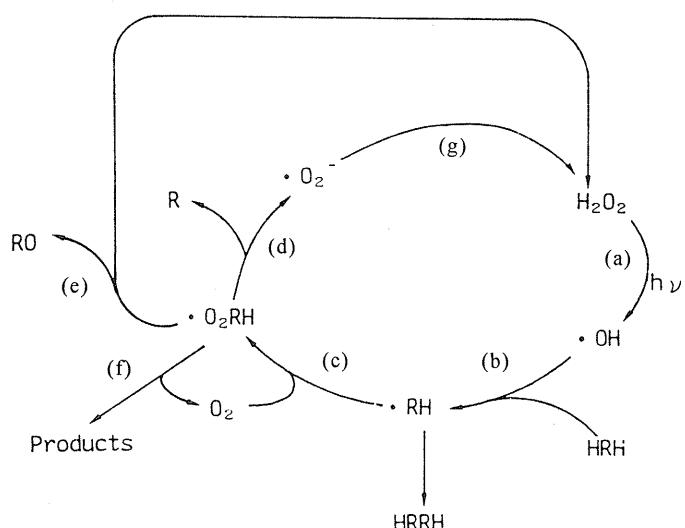
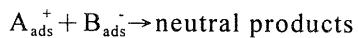
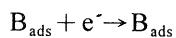
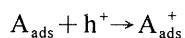


圖2 紫外線/過氧化氫程序反應系統圖(Ollis, 1991)

壤、UV/半導體兩種，多數研究乃以半導體為光催化劑；而常用於光催化劑的半導體有二氧化鈦( $TiO_2$ )、氧化鋅( $ZnO$ )、硫化鎘( $CdS$ )等，其中二氧化鈦由於具有低溶解性、高穩定性、無毒性及價廉等優點，因而成為最廣泛使用之光催化劑。

圖3描繪半導體光催化劑經光活化後之簡化機制圖。半導體吸收等於或大於能隙能量的光子後，將電子由價電帶激發至導電帶，而電洞也在價電帶形成。當電子電洞對形成後便沿著通道(Tunneling)移至半導體表面，此時可能發生之反應如下：



由此可知，光催化反應即是使吸附在半導體表面的污染物產生氧化還原反應，進而分解成無害的物質。

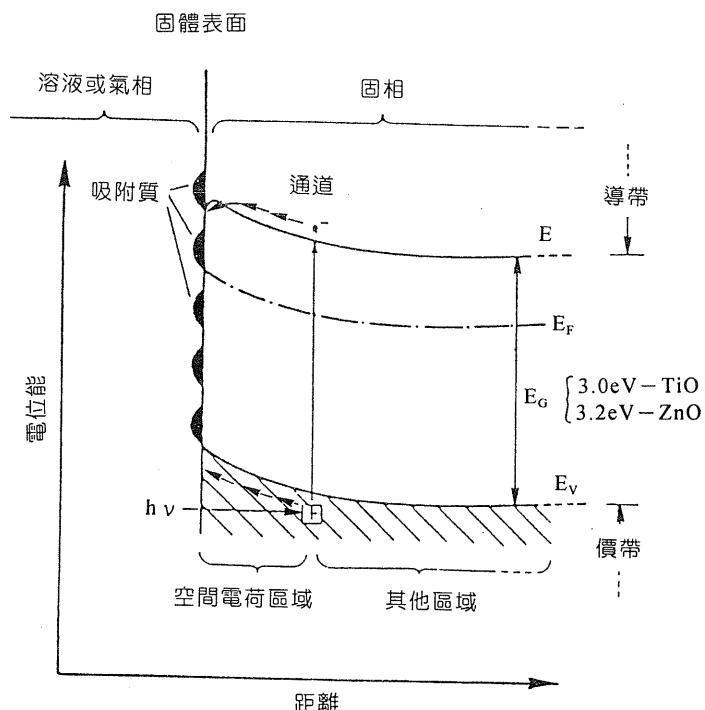


圖3 n型半導體之光催化反應

### 三、影響光催化處理程序之因子

#### 3.1 污染物初始濃度

Sundstrom等人(1986)在pH6.8、溫度20°C及 $H_2O_2/TCE = 4.5\text{ mol/mol}$ 之反應條件下，比較三氯乙烯(TCE)在不同起始濃度(58mg/L, 108mg/L)下之反應速率，發現反應物初濃度倍增會導致TCE去除速率下降。

Augugliaro等人(1991)以 $TiO_2$ 為催化劑，進行硝基酚同分異構物之光催化反應，研究硝基酚之初始濃度對反應速度率之影響，結果顯示擬一階速率常數隨有機物之初始濃度增加而減少。

Tseng及Huang(1991)研究光照 $TiO_2$ 懸浮液時，不同氯酚初漿濃度之光催化反應。結果指出在較低的氯酚濃度時，有較高的分解速率。當2-氯酚的初始濃度為 $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ 時，其在6小時後可完全氧化；而當以初始反應速率( $\text{M/hr}$ )對酚的濃度( $\text{M}$ )作圖，則有一線性關係存在，其關係式為 $r = 3.98(C)^{1.15}$ ， $C$ 為2-氯酚之濃度。

Weir等人(1993)以批式反應器進行實驗，探討三氯乙烯之初濃度對反應之影響。結果發現TCE之去除速率隨TCE初濃度之增加而線性增加，但是一階速率常數欲下降，顯示TCE之去除並不是單純地與TCE之濃度成一階之線性關係。

林億芳(1994)以批式反應器來處理初濃度不同(其它操作條件均相同)之酸性染料114，由實驗結果發現色度的去除速率隨著染料初濃度增加(24, 60, 120, 300, 600, mg/L)而下降，作者認為此結果之原因有三：其一為當反應物濃度愈高時，反應物及其中間產物和 $H_2O_2$ 競爭UV光之傾向愈大，因此由 $H_2O_2$ 產生之 $\cdot OH$ 相對減少。其二為當劑量比相同之情況下，初始濃度愈高，水溶液之 $H_2O_2$ 濃度相對提高，而 $H_2O_2$ 成了 $\cdot OH$ 的捕捉劑，造成攻擊有機物的 $\cdot OH$ 亦相對減少， $\cdot OH$ 和有機物濃度之比值因而降低，反應速率亦隨之降低。其三為 $\cdot OH$ 可能較易攻擊中間產物，而初始濃度高之水溶液在反應後含較多之中間產物，造成反應物之去除速率較低。

由此上可知，有機污染物初始濃度對光催化反應有負面的影響為一致的結果，即隨著污染物初始濃度的增加，光反應速率逐漸減小。而反應速率式和初始濃度間之關係，乃因反應物種及物種濃度範圍而異，因此，必須以實驗得知該物種之初始濃度和反應速率之關係。

### 3.2 催化劑之劑量

Augugliaro等人(1988)探討 $TiO_2$ 添加量由0增加至4g/L，對酚光催化反應之影響。結果反應速率隨 $TiO_2$ 添加量增加而增加，當 $TiO_2$ 添加量增至1g/L時，反應速率最快，為最佳催化劑量，但若 $TiO_2$ 含量更多，則因遮蔽效應產生，反應速率反而降低，而為一定值。

顧洋等人(1992)以UV/ $H_2O_2$ 系統處理2,4-二氯酚，指出當水中pH=3且 $H_2O_2$ 劑量和2,4-二氯酚之莫耳數比小於30時，2,4-二氯酚之去除速率隨著 $H_2O_2$ 劑量之增加而增加；但在莫耳數比大於30時，去除速率不再增加反而減少。推測其原因是水中 $H_2O_2$ 量太多，反而使生成之 $\cdot OH$ 和 $H_2O_2$ 起反應，亦即 $H_2O_2$ 成了 $\cdot OH$ 之捕捉劑因而降低了 $\cdot OH$ 攻擊2,4-二氯酚之機率，故反應速率不增反減。

Beltran等人(1993)以批式反應器配合低壓汞燈來處理含atrazine水溶液( $C_0 = 4.8 \times 10^{-5} M$ )，由實驗結果發現，當溶液中 $H_2O_2$ 初濃度由零逐漸增加時，atrazine的氧化速率也隨之增加，但是當 $H_2O_2$ 初濃度高於0.01M時，污染物之去除速率反而比直接光解( $C_{H_2O_2} = 0M$ )時為慢，因為污染物分解消失主要係由 $H_2O_2$ 光解產生之 $\cdot OH$ 攻擊所致故當 $H_2O_2$ 逐漸增加時，能產生之 $\cdot OH$ 量亦增加，但是 $H_2O_2$ 本身亦會與 $\cdot OH$ 進行反應消耗 $\cdot OH$ ，所以 $H_2O_2$ 初濃度太高時， $H_2O_2$ 將會扮演抑制劑的角色，降低了污染物的去除速率。

Shu和Chang(1994)在探討染料(Acid Black 1)於批式反應器之反應行為時發現，初濃度 $2.758 \times 10^{-5} M$ 染料之去除速率隨著 $H_2O_2$ 初濃度之增加而增加，但是當 $H_2O_2$ 初濃度高於21.24mM時，染料之去除速率即無法再提升，作者認為此時 $\cdot OH$ 之濃度增加，所以 $H_2O_2$ 之添加有一最佳劑量存在，即使添加過量的 $H_2O_2$ ，對染料之去除幫助並不大。

由以上之研究結果可知，不論是TiO<sub>2</sub>或是H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，都有一最佳劑量存在。若添加過量，則TiO<sub>2</sub>會因遮蔽效應產生，使反應速率降低；但H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加過量，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>會捕捉·OH，不但減弱了系統之氧化能力，同時也增加了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>無效消耗，降低H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序之使用效率。

### 3.3 紫外線光強度

Okamoto等人(1985)在酚之光催化反應中，發現在光強度小於10 μ molm<sup>-2</sup>S<sup>-1</sup>時，反應速率Ω<sub>0</sub>及擬一階反應速率常數K<sub>ap</sub>和光強度I成正比；而在光強度大於20 μ molm<sup>-2</sup>S<sup>-1</sup>時，Ω<sub>0</sub>及K<sub>ap</sub>和I<sup>1/2</sup>成正比，此時反應受到光激發所產生之電子、電洞再結合所限制住。

Borup及Micldlebrooks(1987)以批式反應器探討光強度對酞酸二甲酯(DMP)及異佛爾酮(isophrone)去除速率之影響，由實驗結果比較光強度與速率常數K值間之關係時發現，K值隨著光強度增加而增加至一極限後又下降。當光強度增加時，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>吸光後分解成·OH之速率隨之增加，因此·OH與有機物反應之速率也就增加，但當溶液中·OH數目太多時，系統中所發生之主要反應由有機物受·OH攻擊所進行之分解反應變成·OH與H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、·HO<sub>2</sub>或·OH本身之鏈鎖反應，導致反應速率常數反而下降。

Augugliaro等人(1988)在有氧之光催化反應系統中，當pH=3，酚的初始濃度為80mg/L，使用功率為500瓦的紫外光源時，動力常數值為1.2h<sup>-1</sup>；而改用功率為1,000瓦的光源時此動力常數值增至1.85h<sup>-1</sup>。即所使用的燈功率愈大，光分解速率愈快。

Hone 及 Schulate(1991)利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序處理含甲醛等污染物之工業廢水，首先由批式反應之實驗結果發現，隨著光強度的增加(110、220、330 W/L)，甲醛之去除速率顯著地增加，繼之將光強度放大(110、220、330、KW/m<sup>3</sup>)應用於連續式反應器，甲醛之去除速率仍有相同的趨勢，而甲醛去除率達成70%所需的時間與光強度之關係經線性迴歸後可表示成

$$t_{70\%} = 575.44 \times [P/V]^{-0.84} \quad (r^2 = 0.93)$$

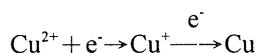
Schulate等人(1991)在處理四氯化碳、三氯乙烯、三氯酚、五氯酚及甲醛時發現，以15W低壓汞燈作為UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序之光源時，可迅速地令四氯化碳分解，但卻無法使三氯酚及五氯酚直接光解或間接光解，在改用2KW中壓汞燈為UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序之光源後，在5分鐘內即可使80~100%之污染物分解消失，因此作者認為光源之強度大小，除了可使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光解產生·OH外，尚必須足以激發污染物使其可進行反應，而各物種所需之最低光強度也不相同。

D'Oliveira等人(1993)研究指出當紫外線光源之波長  $\lambda > 340\text{nm}$ ，4-氯酚的初始消失速率和光通量的平方根成正比。由此結果發現，由光激發所產生的電子、電洞再次結合的速率，較4-氯酚之氧化速率佔優勢。由於再結合的速率目前無法控制及偵測，所以此觀點無法加以驗證。

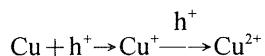
由以上文獻得知，在UV光能量足以使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解或·OH，或將TiO<sub>2</sub>激發亦成電子、電洞對之前提下，隨著光強度的增加，反應速率亦增加。

### 3.4 離子種類

Okamoto等人(1985)發現加入少量的Cu<sup>2+</sup>(<0.1nM)於酚的UV/TiO<sub>2</sub>光催化系統中，可使反應速率  $\Omega_0$  及擬一階速率常數K<sub>ap</sub>增加。但大量的Cu<sup>2+</sup>則會使速率常數減小，這是因為Cu<sup>2+</sup>可藉由捕捉光激發產生之電子，以減少電子、電洞再度結合：



此Cu的還原態，可藉由捕捉電洞，以防止電子、電洞再度結合：



少量的Cu<sup>2+</sup>可有效地防止電子、電洞再度結合，促使光及反應的進行。但若加入大量的Cu<sup>2+</sup>，則會因上二式之循環反應，而使反應受到阻礙。

Abdullah等人(1990)藉由CO<sub>2</sub>的導電度，來研究光照含TiO<sub>2</sub>之Salicylic Acid、Aniline、Ethanol光催化至CO<sub>2</sub>的速率，並探討無機陰離子對此反應之影響。結果指出隨著氯離子添加量的增加，氧化速率減小，可能是因為氯離子會捕捉具氧化力的自由基物種：



且部分氯離子會和有機物競爭在催化劑表面的活性位置，使部分催化劑去活性。而過氯酸根及硝酸根對反應的影響較小。當硫酸根或磷酸根之濃度為幾個 mM 時，它會快速地吸附在催化劑上，減少氧化速率 20~70%。

Guittonneou 等人(1990)在以連續式反應器處理氯硝基苯(CNB)時發現，雖然 CNB 與  $\cdot\text{OH}$  反應之速率常數( $K_{\text{CNB}} = 2.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{S}^{-1}$ )較  $\text{HCO}_3^-$ ( $K_{\text{HCO}_3^-} = 1.5 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{S}^{-1}$ )大了許多，但 CNB 之去除速率仍因  $\text{HCO}_3^-$ (4mM) 之存在而明顯下降，為確實對 CNB 之去除作定量，作者指出：

$$-\frac{d(\text{CNB})}{dt} = n \left( \frac{d(\text{Ox})}{dt} \right) \left\{ \frac{K_{\text{CNB}}(\text{CNB})}{K_{\text{CNB}}(\text{CNB}) + K_{\text{HCO}_3^-}(\text{HCO}_3^-) + \sum K_i(\text{Si})} \right\}$$

式中大括號 {} 表示溶液中將會與 CNB 反應之  $\cdot\text{OH}$  之分率，而  $\sum \text{Si}$  則代表溶液除  $\text{HCO}_3^-$  以外，所有會與 CNB 競爭  $\cdot\text{OH}$  之捕捉劑。

Tseng 及 Huang(1991)研究無機陰離子對 2-氯酚光催化反應之影響，指出氯離子是 2-氯酚氧化最強之抑制劑，其原因是  $\text{Cl}^-$  會和  $\text{O}_2$  競爭電子，使得自由基產量會減少。 $\text{ClO}_4^-$  和  $\text{NO}_3^-$  之干擾最少； $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  則其次。

由以上文獻整理可知，離子在光催化系統中對反應的影響不一，依離子種類及濃度等而定。

### 3.5 pH 值

D'Oliveira 等人(1990)指出，欲達 3-氯酚 99% 之去除效率時，在 pH 10.8、4.5、2.5 之所須時間分別為 90 分鐘、115 分鐘、190 分鐘，此種現象 D'Oliveira 認為是二氧化鈦表面  $\text{OH}^-$  增加，藉由捕捉電洞產生氫氧自由基之機會增加所致。但在 pH 3.5~9 之間，反應速率反而隨 pH 上升而些微下降，此可解釋為在接近二氧化鈦之等電位點時( $\text{pH}_{zpc} = 6.3$ )，另一未知現象彌補  $\text{OH}^-$  之變化。此現象可能有關  $\text{H}_2\text{O}_2$  之生成( $\text{H}_2\text{O}_2$  為  $\cdot\text{OH}$  另一來源)，而  $\text{H}_2\text{O}_2$  之生成在低 pH 時有利。

顧洋(1992)以紫外光(波長  $\geq 254\text{nm}$ )結合二氧化鈦(Anatase 型，比表面積 =  $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ )來處理 2,4-二氯酚，發現其去除率在研究之 pH 值範圍內，隨 pH 值上升而上升，此結果與 D'Oliveira 等人(1990)之結果相同，可能因素除了鹼性條件下高濃度  $\text{OH}^-$  提高了  $\cdot\text{OH}$  產生之機會，另一可能原因为 pH 值改變了 2,4-

二氯酚在水中存在之形態（分子態或離子態），因而改變了2,4-二氯酚之活性。

Kawaguchi(1993)以批式反應器處理pH值分別為1.5及9.5之1mM甲酸溶液，由實驗結果發現，由酸於高pH值時有較快之反應速率。甲酸之 $\text{PK}_a = 3.75$ ，當pH=9.5時，甲酸以離子態( $\text{HCOO}^-$ )存在，而pH=1.5時，甲酸則以分子形態( $\text{HCOOH}$ )存在，因為 $\text{HCOO}^-$ 與·OH進行反應之速率常數( $2.4 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )較 $\text{HCOOH}$ (( $0.8 \sim 1.4 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )為大，因此作者認為物種分佈的不同，是造成反應速率不同之原因。

盧明俊(1993)以固定式二氧化鈦(Degussa P25, Surface area =  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{pH}_{zpc} = 6.4$ )來處理Dichlorovos、Propoxur及2,4-D三種毒物，結果Dichlorovos之礦化反應不論在酸性或鹼性下，礦化反應均呈一階反應動力，且酸性溶中之礦化反應比在鹼性溶液中快。由於Dichlorovos礦化會釋出 $\text{H}^+$ 而使得溶液pH值降低，所以僅調整反應前pH( $\text{pH}_0 = 4$ )之礦化效率稍高於反應過程中保持pH=4之效率。2,4-D受pH影響之現象與Dichlorovos類似；而Propoxur溶液因在光催化分解過程中會因 $\text{NH}_4^+$ 之形成而使pH上升，所以僅調整反應前pH值之反應將會因pH值提高而降低反應速率。

由以上比較可知，pH值對光催化分解有機物之影響並無一致之結論，此影響可能因催化劑種類不同、反應物及中間產物之特性、反應系統相異等因子而有所差別。

### 3.6 溶液溫度

Sundstrom等人(1986)在pH6.8、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TCE}$ 劑量比為4.5的反應條件下，探討三氯乙烯(TCE)於不同溫度下( $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $41^\circ\text{C}$ )之反應行為，由實驗結果發現溫度每上升 $10^\circ\text{C}$ ，則TCE達到某一固定去除率所需之時間可減半，而相對的，過氧化氫的消耗量也增加。

盧明俊(1993)以紫外光照射附著於螺旋管壁內的二氧化鈦，處理 $2.26 \times 10^{-4}\text{M}$ 的二氯松水溶液，結果顯示反應遵循Arrhenius方程式，二氯松分解的活化能值約 $28.4 \text{ kcal/mol}$ 。溫度升高反應速率增加，其原因並非溫度提高所增加的熱能激發半導體產生電子，電洞時，而是在高溫時分子碰撞頻率增加所致。

林億芳(1994)以  $\text{pH} = 7$ 、光強度為  $60\text{W}^2/\text{m}^2$ 、酸生染料 114 初濃度為  $120\text{mg/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量為  $0.282\text{g/L}$  之操作條件下於批式反應器內進行實驗，探討溫度對去除速率之影響。由實驗結果得知，系統溫度在  $25 \sim 55^\circ\text{C}$  範圍內，溫度愈高則反應速率愈快，且色度去除率亦隨之愈大，作者說明其結果正符合 Arrhenius' 法則。

雖然因為溫度的提昇能增加物種的分解速率，但是必須額外提供能量，在將來實際應用上是否可行，仍有待進一步的評估。

#### 四、光催化處理程序之應用

光催化處理技術已在近幾年逐漸發展成熟，它是一種軟性(soft)的科技，在一般的溫度和壓力下即可操作。目前利用光催化法來處理實際廢水或有實廠操作之研究並不多，以下就相關文獻加以說明。

Davis(1994)以實際紡織染料廢水為研究對象，以  $\text{TiO}_2(\text{P}_{25})/\text{UV}(590\text{nm}, 540\text{nm}, 430\text{nm})$  系統來處理，觀察 COD 與色度之去除率，當以原廢水、原廢水稀釋 50% 及 25% 當作三種不同初始濃度，比較脫色反應之擬一階反應速率常數 K，結果濃度最小者(25% Of Pure Effluent Conc)K 值最大，且依次遞減。其解釋為：隨著染料濃度的減小，光子進入溶液的路徑隨之增加，因此增加了光子被催化劑吸收的機率，因此激發的  $\text{TiO}_2$  量愈多則反應愈快。且亦證實在空氣存在下，以 UV 光照射可有效地使染料脫色分解；除了去除水中之色度外，由光催化反應後之 COD 減少，可知溶解的有機物亦被氧化。由這些結果可知，以光催化反應去除紡織廢水中之色度及氧化有機物，為一可行之方法。

Alpert 等人(1991)主要是以光催化程序破壞水中之有機化合物。實驗是以六個串聯的拋物狀凹槽吸收太陽光，以  $\text{TiO}_2$  為催化劑，去除水中之三氯乙烯( $< 5\text{ppm}$ )，其實驗裝置如圖 4 所示。拋物狀凹槽長  $218\text{m}$ 、寬  $2.1\text{m}$ 、總開口面積為  $465\text{m}^2$ ，中間為直徑  $3.8\text{cm}$  的 borosilicate 玻璃管，拋物狀凹槽反射紫外光( $300 \sim 400\text{nm}$ )的反射率約為 70%，在玻璃管上太陽光之濃度約為 50 suns；此系統可操作之最大流速為  $100\text{L/min}$ ，在此流速下，反應物在  $218\text{m}$  長之反應器

中之停留時間約為2.5分鐘。此系統可在單一通過(Single pass)或循環狀態(Recirculation)下操作，通常並不使用循環操作，另外此系統亦有3個4,000L的槽以儲存試驗廢水或處理過的水，如圖5所示。由實驗結果可知，反應物TCE的初始濃度為20~5,000ppb時，被破壞速率在反應過程中為0階至1階之反應動力式，可以Langmuir-Hinshelwood動力模式加以模擬。而雖然由於H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的添加可增加TCE的去除率但仍須考慮因添加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>所造成成本的增加。另外，在系統中個別添加2ppm的TCE及TCA，結果發現TCA的被破壞率較TCE慢，且將TCE及TCA混合，每一物種之被破壞率將不受影響。因此，欲設計利用太陽光處理廢水之處理廠大小，應由系統中被破壞率最慢之污染物其濃度所決定。而以去除效率而言，去除水中之三氯乙烯(<5ppm)，在數分鐘內，去除率即可達90%以上，處理效果不錯。最後，作者並致力於發展一自動控制系統控制流量，以配合UV光強度的改變，並將光催化劑固定在玻璃管內，如此即不須分離催化劑。

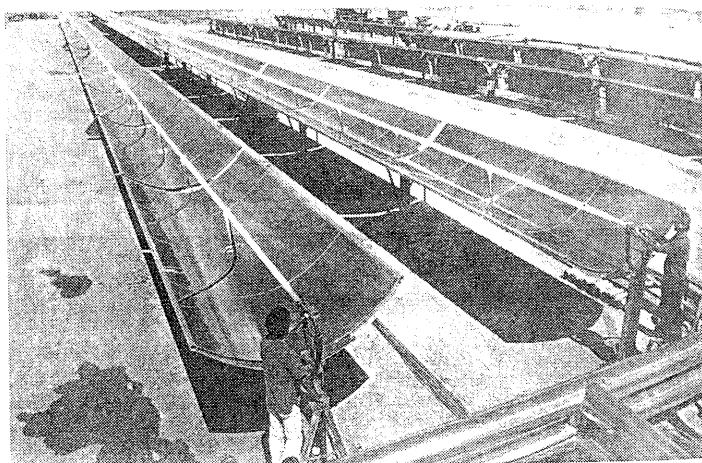


圖4 在Sandia's National Solar Thermal Test Facility用以研究去除水中有毒化學物質之拋面狀凹槽，此拋面狀凹槽寬2.1m，長218m。操作速率儘可能達到100L/min。

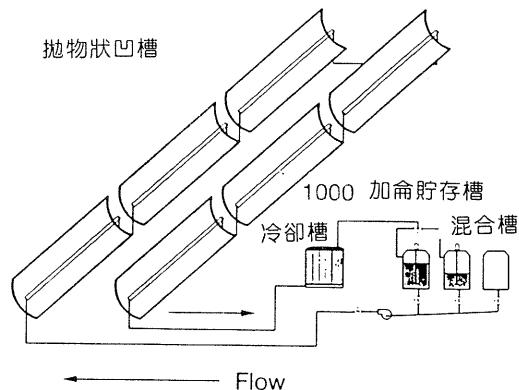


圖5 用於Sandia之拋物狀凹槽之設備圖。樣品自六個凹槽間收集得到

Mehos及Turchi(1993)利用UV/TiO<sub>2</sub>處理程序處理受TCE污染之地下水，其水質如表1所示，探討的變因有pH、催化劑量、流速、光強度等，處理廠設置和上一文獻相似，如圖6及圖7所示。廠中共有2條操作線，每條操作線的拋物狀凹槽長36.6m、寬2.1m、開口面積78m<sup>2</sup>，太陽光反射率85%，凹槽成東北方向排列，但會隨著太陽光之變化自動變換方向，中間管子為直徑51mm之Borosilicate玻璃管。研究結果如表2所示，當pH由7.2降至5.6時，TCE的出流濃度降低許多，這是因為高pH值時，重碳酸鹽(Bicarbonate)含量較多，會減緩反應，所以降低pH以減少水中重碳酸鹽之含量，即可改善去除效率。由此可知，在進行光催化反應前，先做些預處理，去除水中一些無害的物質(如Bicarbonate)，可增加反應效率。另外作者指出，由於實驗和文獻之資料建議光催化反應在較低的UV光強度下進行，有較高的處理效率，因此其欲比較將拋物狀凹槽放置水平，使其沒有聚光作用(稱之為One-sun)，和有使用拋物狀凹槽凝驟太陽光(稱為Concentrating)，兩者在使300 μg/L之TCE處理至5 μg/L之相同情況下，單位面積所能容許之流量有何不同。其中在One-Sun之中之面積是指管直徑×管長，而Concentrating之面積則是指拋物狀凹槽的寬度×長度。結果如圖8所示，發現One-Sun系統之效率為Concentrating系統之8倍。

表1 在Livermore場址之進流地下水水質狀況

組 成	範 圍
Trichloroethylene(TCE)	80~500 $\mu\text{g/L}$
Other Volatile Organic Compounds	< 10 $\mu\text{g/L}$
Bicarbonate	200~500mg/L
pH	6.5~8.0

表2 單一通過(Single-Pass)實驗中，有無酸之添加結果。反應物在光反應槽中之停留時間為10分鐘

TCE之進流濃度( $\mu\text{g/L}$ )	pH	TCE之出流濃度( $\mu\text{g/L}$ )
107	$7.2 \pm 0.1$	10
106	$5.6 \pm 0.5$	< 0.5

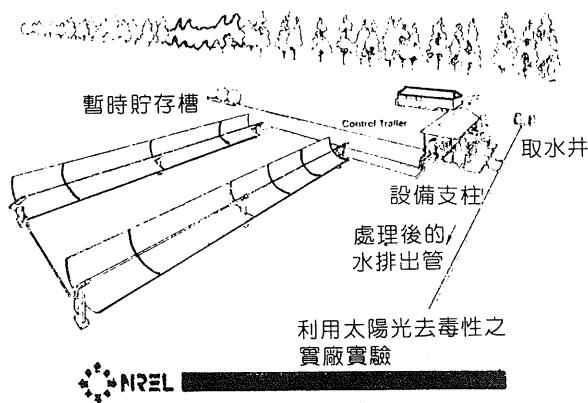


圖6 在Lawrence Livermore National Laboratories (LLNL)利用太陽能去毒性之實廠設計圖

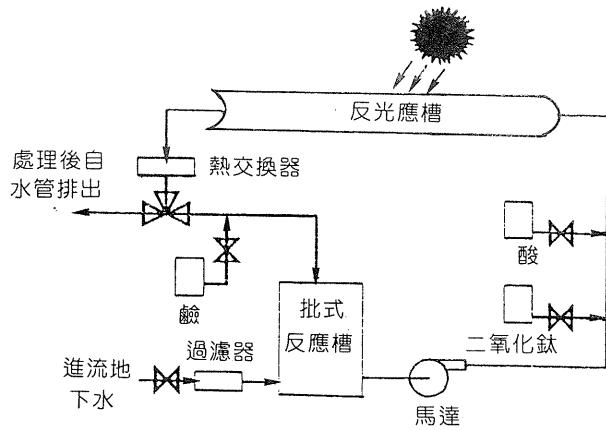


圖7 利用太陽能去毒性之實廠流程圖

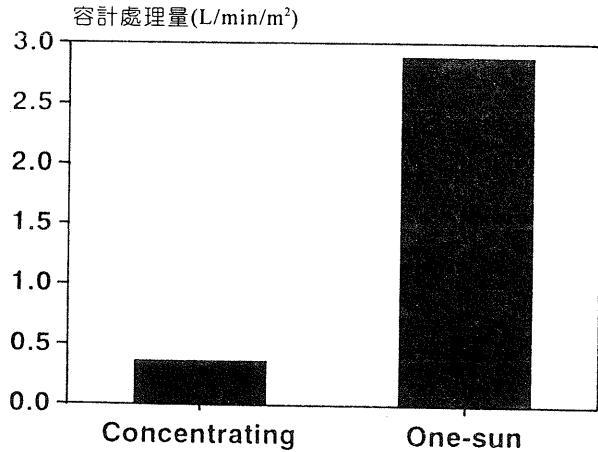


圖8 最佳concentrating test和1個one-sun test系統之比較圖。地下水調至pH=5，處理200 μ g/L之TCE至5 μ g/L

最後談到的是經濟評估方面。由表 3 可知，就一中、大型處理廠之操作費用而言，光催化處理程序相對於活性碳處理系統較具經濟性。而就處理費用來看，如圖 9 所示，利用太陽光之處理程序，其處理費用和現今可接受之處理方法相近；但由於其為一較新的處理技術，仍須多加以研究，以提高其實用性、降低處理費用至可接受程度。

表 3 各處理程序之操作費用

系統大小(MGD)	0.03	0.06	0.12	0.23	0.46	0.92	2.44
Carbon	\$4.40	3.05	2.40	1.80	1.50	1.25	1.10
UV-ozone	\$7.34	4.77	3.57	2.78	2.39	2.16	1.78
UV-photocatalysis	\$5.56	3.57	2.46	1.81	1.43	1.41	1.13

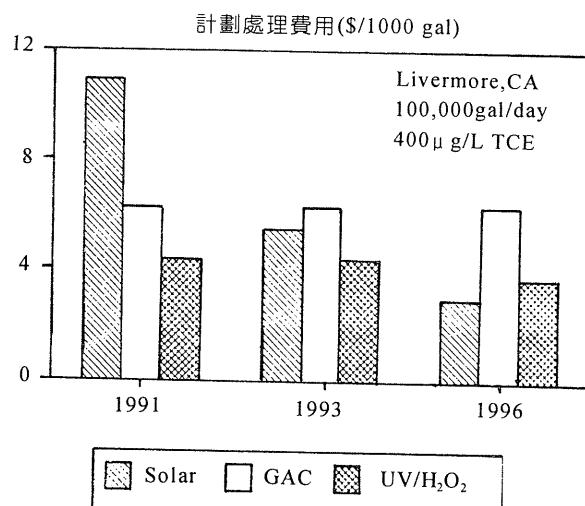


圖 9 和其它處理操作相比較，利用太陽能系統之預估費用。1991年的估算值為估算 – concentrating 太陽能系統，和目前用於實廠之系統相似；1993則利用one-sun系統來估算，1996年則是利用one-sun系統，並使用更佳之催化劑來估算。

## 五、結論

雖然近年來對於光催化處理程序之相關研究不少，可看出此法之潛在發展，但由於廢水成分複雜，使反應種類與條件受影響，且仍須研究如何更有效地利用太陽光，並尋找更適合的催化劑，以降低處理成本，所以仍須多加以研究，使其更具實用性，並在未來和其它處理方法相比較時，成為一較佳之選擇。

## 誌謝

本文承碩士班畢業生陳麗君小姐協助彙集資料，特此誌謝。

## 參考文獻

1. Alpert, D.J., Sprung, J.L., Pacheco, J.E., Prairie, M.R., Reilly, H.E., Milne, T.A., and Nimlos, M.R. "Sandia National Laboratories, Work in Solar Detoxification of Hazardous Wastes", Sol. Energy Mater., Vol.24, pp.594~607 (1991).
2. Childs, L.P., and Ollis, D.F. "Is photocatalysis Catalytic?", J. Catal., Vol.66, pp.383~390 (1980).
3. Davis, R.J., Gainer, J.L., O'Neal, G., and Wu, I.W. " Photocatalytic Decolorization of Wastewater Dyes", Wat. Environ. Res., Vol.66, pp.50~ 53 (1994).
4. Mehos, M.S., and Turchi, C.S. " Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Grondwater", Environ. Progress., Vol.12, pp.194~199 (1993).

- 5.Ollis, D.F., Pelizzetti, E., and Serpone, N. " Photocatalysis-Chapter 18: Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification", John Wiley & Sons, (1989).
- 6.Ollis, D.F. " Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes", ACS, I & EC Division Special Sym. Atlanta, Georgia, (1991).
- 7.Peyton, G.R., and Glaze, W.H. "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone", Environ. Sci. Technol., Vol.22, No.7, pp.761～767 (1988).
- 8.Zepp, R.G. "Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste", Environ. Sci. Technol., Vol.22, NO.3, pp.256～257 (1988).
- 9.王麗香，「以紫外線／過氧化氫程序處理含氮化合物水溶液反應行為之研究」，碩士論文，國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所，台北(1995)。
- 10.吳忠信，「水溶液中甲基苯甲酸光催化反應之pH效應影響探討」，碩士論文，國立中興大學環境工程學研究所，台中(1995)。
- 11.林憶芳，「利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光化學氧化法處理含酸性染料廢水之研究」，碩士論文，國立台灣大學環境工程學研究所，台北(1994)。
- 12.陳麗君，「異相光催化分解水中甲酚、硝基酚之研究探討」，碩士論文，國立中興大學環境工程學研究所，台中(1995)。
- 13.鍾鳴遠，「異相光催化分解水中單一取代基酚類化合物之反應研究」，碩士論文，國立中興大學環境工程學研究所，台中(1995)。