

以高級氧化程序處理空氣中揮發性有機污 染物之研究與應用

申永順* 顧 洋**

摘要

揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)為常見的空氣污染物，其所造成直接或潛在之致癌以及各種對人體健康危害的可能性及處理技術的研究，已引起廣泛的重視及探討。結合紫外線／氧化劑、紫外線／光觸媒的高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)，因其在室溫下具高氧化速率及氧化完全性、操作設備較小等優點，近年來除了應用於各類污水及淨水處理外，並已逐漸被發展成為各類氣體污染物的處理技術，這些程序包括UV/O₃、UV/TiO₂等。本文主要將針對UV/O₃及UV/TiO₂二種高級氧化程序在揮發性有機物處理上的基本原理、研究及應用作一介紹。

【關鍵字】

1. 挥發性有機物(volatile organic compounds, VOCs)
2. 高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)
3. 去污(decontamination)
4. 脫臭(deodorization)

*國立台灣工業技術學院化學工程系博士班研究生

**國立台灣工業技術學院化學工程系教授

一、前　　言

揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)的污染來源多來自於石化工業、交通工具排氣、燃料及溶劑的使用，其所造成直接或潛在致癌及各種對人體健康危害的可能性及處理技術的研究，已引起廣泛的重視及探討。在這些揮發性有機污染物中，例如酮類會造成神經的毒害，醇類會刺激呼吸道黏膜，芳香族化合物更是致癌物質，而這些揮發性有機物存在於大氣中會導致光化學煙霧等二次污染物的生成，因此在美國環保署所列管的129種優先污染物(priority pollutants)中即有31種污染物為揮發性有機物。一般處理含揮發性有機物廢氣的方法有直接燃燒、觸媒焚化、活性碳吸附、濕式洗滌及生物濾床等技術^(1,2)。在這些常用的技術中，依其實用面而言，均有其應用之限制及缺點，如需高溫耗能、易形成二次污染及滯留時間過長等。紫外線具有高的輻射能量，可經由光學分解反應之進行，而將污染物在室溫下予以去除，近年來並配合與氧化劑(如臭氧、過氧化氫)及光觸媒(如TiO₂等)組成所謂「高級氧化程序」，來達到高氧化速率及氧化完全性之目的。在這些光氧化程序中，具有高能量的紫外線將氧化劑及光觸媒激發形成具高氧化能力之中間產物(如氫氧自由基等)，來分解污染物，使得反應速率顯著地加快，在適當的操作條件下，更可將有機物分解並氧化成最終產物－如二氣化碳和水等。這些高級氧化程序主要在去污(Decontamination)及脫臭(Deodorization)等方面具有應用的潛力。就整體的處理操作流程而言，高級氧化程序經常是被安排作最終處理的操作(Polishing Operation)，或是作為氧化不易分解(Recalcitrant)物質程序中的起始步驟，而所生成之部份氧化的中間產物再配合成本較低的處理技術(如生物處理等)來加以去除。高級氧化程序的主要優點為具高氧化速率、可適用之污染物濃度範圍大及操作設備較小等，缺點則為操作成本高、消耗能量大及需特殊的安全設備(因需傳送如O₃，H₂O₂，OH.等高化學活性物質)。面對各項環境污染標準要求日益嚴格的趨勢，在處理效率及經濟效益的雙重考量之下，高級氧化程序因其程序本身具有相當良好的去除效率及氧化完全的優越性，已在有機污染物處理的技術中漸受重視，應用範圍也日益廣泛。近十幾年來除了在廢水處理方面有相當積極的研究與應用外，近幾年來也已成為各類污染性氣體處理

技術的探討對象。在現有已知被使用作為氣體污染物處理的高級氧化程序中與紫外線有關者包括：紫外線／臭氧⁽³⁻⁵⁾、紫外線／光觸媒⁽⁶⁻⁸⁾等，另近來亦有學者研究以高能電子束(Hight Energy Electron Beam)^(9,10)、高能電暈(Corona)^(11,12)及電漿(Plasma)⁽¹³⁾等程序來處理氣體污染物，亦獲至相當的成果，唯此類新近技術的發展不在本文討論之範圍內。

以空氣污染物處理為主的高級氧化程序目前雖然尚未商業化，但在實際的研究與應用的現況中，目前仍是以紫外線／臭氧、紫外線／光觸媒在基本反應機制及反應系統設計與操作等方面的發展較為成熟，而主要的研究及處理對象大多為揮發性有機物，故在本文中，主要將針對以上二種高級氧化程序在氣相揮發性有機污染物處理上的基本原理、研究及應用現況作一介紹。

二、紫外線／臭氧程序在氣相揮發性有機污染物處理上的研究與應用

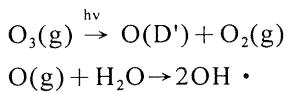
臭氧本身因具有強氧化力(其還原電位為2.07V)，因此可處理如難分解之芳香族化合物及其他有機物、無機物等。單獨使用臭氧氧化水溶液中之有機物時，由於臭氧反應性強、消耗速率快之故，使得液相臭氧程序常受限於質傳控制步驟，以致在處理某些水溶液中較難分解的物質時，臭氧的使用效率不高而易造成浪費，因此如何提高臭氧的使用效率即為研究之重點所在。以紫外線配合臭氧程序來處理液相之有機污染物，雖然可以產生具高氧化能力的氫氧自由基，且在處理不易被化學氧化及高毒性的有機廢液時，其效果比單獨使用紫外線或臭氧好，但對於因液相中氫氧自由基捕捉劑的存在而降低有機物去除效率、臭氧在進入液相前之分解消耗及液氣相間之質傳阻力等不利因素則仍難以克服。設若將臭氧與有機物轉移至氣相區來進行高級氧化反應，則不失為提高臭氧使用效率可行性甚高的一種方式。因為相較於液相高級氧化程序，氣相高級氧化程序至少具有以下的優點：

- 1.不會有如液相中氫氧自由基捕捉劑的存在。
- 2.沒有液氣相界面間的質傳阻力問題。

- 3.反應速率快，可縮短接觸時間，減少反應器體積。
- 4.不會有液相溶劑或雜質影響透光率，或沉澱物沉積在燈管外部阻擋光線之現象發生，光利用率較高。
- 5.將污染物自液相(水溶液)移至氣相中的氣提(air stripping)程序為一成熟且易於設計與操作的單元。

2.1 基本反應原理

在以UV/O₃程序處理液相揮發性有機物染物水溶性之相關研究中，對於1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷及三氯乙烯等揮發性有機污染物之處理，結果都能達到相當良好的分解效果¹⁴⁻¹⁷，處理效果已得到證實。而以UV/O₃程序分解氣相有機物染物為一相當新近的處理技術，相關之文獻及研究資料之數量遠較液相程序為少。其主要反應機制可簡化如下：



有機污染物(g)+OH·→中間產物(g)→→二氧化碳+水

即氣相臭氧分子受到足夠能量的紫外線照射後，會分解為激發態的氧原子及氧分子，氧原子再與水分子生成氫氧自由基，以遂行有機物之氧化作用，經過一連串的鏈鎖反應後，產生二氧化碳和水等最終產物。

2.2 研究應用現況

由於單獨以紫外線來光解部份氣相有機污染物的效果較之UV/O₃程序相差不多，且其處理的效率與臭氧在紫外光反應系統中的產生與含量有關，目前已成為以紫外線為主體的高級氧化程序的研究重點，故在本節中將分別介紹UV及UV/O₃二種程序目前的研究與應用現況。

2.2.1 紫外線光解程序

在有紫外線存在的系統中，氣相有機污染物吸收到足夠能量的光源時，其化學鍵便激發進而產生光化學分解反應，此即為紫外線光解程序的基本原理。有機物光解的速率主要與有機物本身的莫耳吸光係數(molar extinction coefficient)及光量子產率(quantum yield)有關。

有關以紫外線光解氣相有機污染物之研究，國外已有學者進行相當程度之評估及探討，處理對象包括了鹵烷類、鹵烯類及芳香族化合物（如苯、甲苯）等氣相揮發性有機污染物，其中以鹵烯類可得到較佳的處理效果。由於一般有機物之光吸收度會隨著光源波長之減少而增加，亦即有機物之光解速率會隨著所提供之光源波長減少而增加，故低波長光源的取得為目前紫外線光解程序研發的重點，一般常用來作為有機物光分解之光源以185nm及254nm二種波長之紫外光燈為主。若依發光物質之不同，又可分為汞燈系及鈍氣燈系二大類。185nm紫外光燈可將氯氣及水分子轉變生成為臭氧及後續之氯氫自由基等物質，以進行有機物氧化反應，有機物可在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 秒時間內去除完畢¹⁸，但因其易受背景氣體之遮蔽效應影響，光利用率較低，且所需之石英夾層須使用特殊材質，在實際應用上較受限制。另亦有學者發展出其他波長的UV燈（如200~230nm等），進行氣相有機污染物的光解反應，亦得到相當良好的處理效果⁽¹⁹⁾。茲將此程序之研究及應用情形介紹如下：

Scheylt等人⁽¹⁹⁾以紫外光分解程序來處理氯仿、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷及三氯乙烯等氣相有機污染物。作者所用之光源為excimer UV燈，其原理主要是以靜電激發鹵素氣體，將元素態的稀有氣體變成激發態，這些激發態的分子會在 10^{-9} 秒內衰退變回元素態而後放出波長範圍很窄的紫外線輻射（約在200~230nm之間）。在無需外加氧化劑的情況下，在室溫中即可將之有效去除。鹵化甲烷光解後所產生的中間產物主要為具毒性之光氣(phosgene)，可用洗滌塔去除之，水洗後所產生產物為易於控制的HCl及CO₂。

Bhowmich及Semmens⁽²⁰⁾以紫外線光解程序來處理自氣提單元中常見的五種揮發性氯烷及氯烯類化合物（氯仿，四氯化碳，三氯乙烷，四氯乙烷及1,1,2-三氯乙烷），探討其可行性及動力行為。氣相有機物起始濃度控制在70~5000ppm之間。氯氣對VOCs之莫耳比則在190至15,000之間。作者發現以185nm UV光來照射，可將O₂激發產生臭氧。在此系統中的分解機制主要受紫外線之波長及強度、有機氣相污染物之型態及種類及濃度、被生成的臭氧濃度及空氣中的濕度大小而定。氯氣的存在在有機物光解程序中亦扮演著重要的角

色(即參與過氧自由基的形成，有利光解反應之進行)。而以254nm UV光實驗時，不飽和的三氯乙烯及四氯乙烯可被很快地分解，但飽和的氯仿，四氯化碳及1,1,2-三氯乙烷之光解速率則很慢。五種VOCs之光解行為均可以一階動力來模擬，且反應性較弱的VOCs(如四氯化碳及1,1,2-三氯乙烷)有較佳的迴歸值。除了氯仿之外，其他的VOCs之動力行為與其他的VOCs之動力行為與其起始濃度的大小無關。其反應性之大小順序為：三氯乙烯>四氯乙烯>四氯化碳>氯仿>1,1,2-三氯乙烷。作者並將此光解程序配合迴路式之氣提單元，以模型工廠規模之實驗進行測試，對各VOCs之去除率均可達90%以上⁽²¹⁾。

2.2.2 紫外線／臭氧程序

氣相UV/O₃程序迄今之相關研究與應用方向大致可分為(一)配合氣提單元處理含揮發性有機物之廢氣，(二)配合氣體洗滌單元對易溶性之惡臭性氣體物質進行氧化反應等二大類。以下謹就本程序相關研究與應用的文獻資料整理概述如下：

McGregor等人⁽⁴⁾以UV/O₃程序來處理自氣提單元排出之含三氯乙烯、四氯乙烷及氯仿的廢氣，此組研究人員是氣相UV/O₃高級氧化程序的研究先驅。作者使用185nm波長的低壓汞燈配合臭氧來進行光氧化反應，結果發現可將三氯乙烯在0.4秒的滯留時間內去除95%以上，而四氯乙烷及氯仿的去除率也在53%至90%之間。作者認為185nm的紫外線可將氧及水分子裂解產生初生態的氧、氫氧自由基及臭氧，以對有機物進行高級氧化。

McHugh等人⁽²²⁾以185nm及254nm二種不同波長的紫外光燈配合臭氧及過氧化氫處理自提單元中排出之含四氯化碳、二氯乙烯、四氯乙烯的氣體，發現單獨以臭氧及紫外線無法有效去除所探討之揮發性有機物，但以UV/O₃程序處理時則可在短時間(5~600秒)內將三氯乙烯及四氯乙烯之去除率提高87%以上。且以185nm紫外燈操作時所得之效果較254nm紫外燈時為佳。而就以185nm紫外燈、254nm紫外燈、臭氧及過氧化氫各種組合的高級氧化程序中，則以單獨使用185nm紫外燈時所得的處理效果最佳，臭氧及過氧化氫的添加反而有輕微抑制去除效率的現象，原因作者並未說明。

美國JMM公司⁽⁴⁾曾以實驗工廠規模的UV/O₃程序來處理含四氯乙烷、三氯乙烯及四氯乙烯等之氣提氣體，使用之光源有185nm紫外光及254nm紫外光，揮發性有機物在液相中之初始濃度分別為2.10 μ g/l、10.6 μ g/l及7.5 μ g/l，結果發現去除率均可達99%以上。

Gurtler等人⁽¹⁸⁾以185nm低壓汞燈對氣相的氯化甲烷類化合物(CH_xCl_y, x=0-3, y=4-x)在含有臭氧的氣相環境中進行光化學分解反應，作者發現185nm有機物氧化反應；有機物可在10⁻²~10⁻³秒時間內去除完畢，光量子產率則在1~100之間。

Kamps等人⁽²³⁾以185nm及254nm之低壓及中壓汞燈在含臭氧及臭氧背景氣體之氣相環境中對苯進行光化學分解反應，發現在無臭氧存在時，二種紫外燈對苯分解之光量子產率均遠小於1，而在通入臭氧時，苯之消失速率便會很快地上升，反應時間在數秒內即可達到99%以上之去除速率，唯此程序會產生較複雜的中間產物(如苯甲醛類、酚、甲苯等)，有關中間產物分解礦化的情形，作者則未提出說明。

Hayashi等人⁽⁵⁾以臭氧及UV/O₃程序處理氣相的揮發性有機物(包括三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯及1,2-二氯丙烷)，發現單獨以臭氧來處理氣相揮發有機物時幾乎沒有效果，但如配合紫外線(254nm)照射，則可將有機物污染物有效地去除。

Bolton等人⁽²⁴⁾，以UV/O₃程序處理氣相的甲苯及三氯乙烯，其程序裝置圖如圖1所示。實驗結果發現在UV/O₃的系統中臭氧劑量及水蒸氣壓力的增加均有助於甲苯之去除，但超過一定範圍後影響便不顯著。甲苯之去除效率會隨甲苯之初始濃度增加而減少。在進行三氯乙烯之光解反應時，臭氧的加入反而會阻礙三氯乙烯之光解速率，作者推測可能是臭氧對三氯乙烯的紫外光吸收產生了競爭作用。增加水蒸氣壓，對三氯乙烯去除並無明顯助益。三氯乙烯主要的光解最終產物為氯離子、氯氣及二氯乙酸，三者佔含氯產物總量的80%以上。

Barker及Jones⁽³⁾以洗滌塔配合UV/O₃程序來處理廢氣中有惡臭性的有機污染物(主要為氯酚類化合物)，可使去除效率提高10²~10³倍，其程序裝置圖如

圖 2 所示。作者並發現紫外光之添加對去除率影響不大，其原因可能為臭氧分子本身對氯酚類化合物的反應速率已很大，故紫外光之促進作用不明顯。

綜合上述學者之研究結果可知，以UV/O₃程序處理氣相有機物污染物之效果大多較單獨使用紫外線或臭氧程序更為有效，且紫外線光源之選擇、臭氧的添加量、水蒸氣及氧氣的含量都會影響處理效果。有關以紫外線及UV/O₃程序來處理氣相有機染染物的文獻資料整理如表 1 所示。

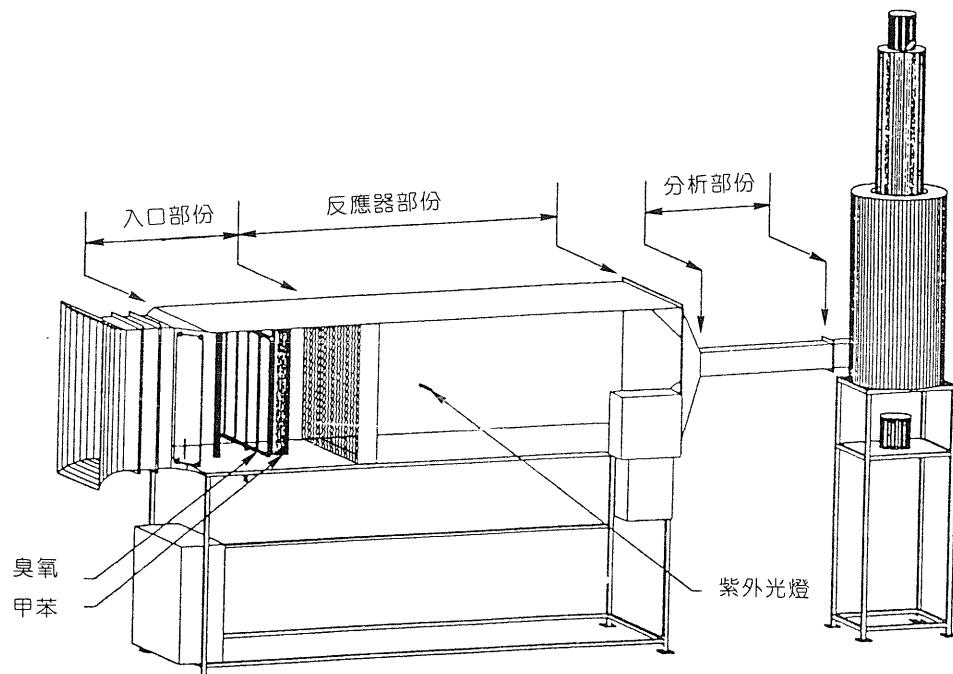
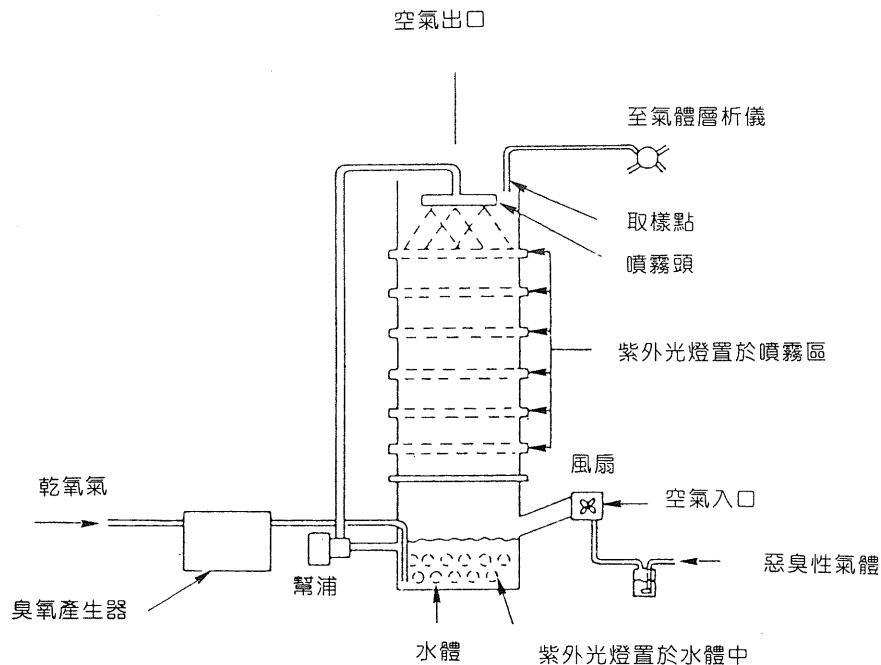


圖 1 氣相紫外線／臭氧程序裝置圖⁽²⁴⁾

表1 以紫外線／臭氧程序處理氣相揮發性有機物相關研究文獻整理

作者・年代	光源種類	紫外線波長	臭氧劑量	有機污染物種類	初始濃度範圍	探討因子
McGregor et al., 1988	60W, Hg lamp	185nm 254nm		TCE TCA CCl ₄	2-10 mg/m ³	去除率
JMM Co., 1989	20W, Hg lamp	185nm 254nm		TCE TCA CCl ₄	2.10-10.6 μ g/l (aq)	去除率
McHugh et al., 1989	15W, Hg lamp	185nm 254nm	1865ppmv	TCE CTC PCE	200 μ g/l (aq)	去除率
Hayash et al., 1993	15W, Hg lamp	254nm	4.8-96g/m ³ (aq)	TCE PCE TCA DCE	500-1000ppb (aq)	質傳 臭氧利用率
Kamps et al., 1993	150W, Hg lamp	200-300nm	150ppmv	Benzene	0.1-2.2torr	初始濃度 中間產物
Scheytt et al., 1994	14.7~57.4 KrCl excimer UV lamp	222nm		TCE CCl ₄ DCAC	423-1340ppm v	背景氣體 光強度 混合效應 中間產物
Bhowmick and Semmens, 1994	14W, Hg lamp	185nm 254nm	1586ppmv	TCE CCl ₄ CHCl ₃ PCE	70-5000ppmv	光波長 臭氧劑量 濕度 初始濃度
Bolton et al., 1994	Solarchem's UV lamp	200-300nm	100-160ppmv	Toluene TCE	10-150ppmv	臭氧劑量 濕度 初始濃度 中間產物
Barker and Jones 1994	15W, Hg lamp	254nm	13992ppmv	Chlorophenol Chloro-o-cresol	25ppmv	去除率
Gurtler and Kleinermanns, 1994	20W, Hg lamp	185nm 254nm		Methyl chloride Dichloromethane Trichlormethane Tetrachoromenthan	18-40mbar	中間產物 去除率

圖2 紫外線／臭氧程序配合洗滌塔之裝置流程圖⁽³⁾

三、紫外線／光觸媒程序在氣相揮發性有機污染物 處理上的研究與應用

紫外線／光觸媒程序不僅具有將有機物完全礦化的能力，同時更有快速、低成本及可利用自然光源等優點，近一、二十年來已吸引相當多的學者投入研究⁽²⁵⁾。在過去液相光觸媒氧化程序之應用中，就有關光觸媒程序的研究報告加以整理，發現可用光觸媒氧化程序有效加以處理的化合物包括：VOCs(如溴仿、氯仿、二溴甲烷、二氯乙烷、四氯化碳等)、氯苯有機物、氯酚化合物、氟化物、苯甲酸、水楊酸、酚、硝基苯、甲醇、乙醇、乙酸、甲酸、二氯松及金屬離子等，範圍相當廣泛，其程序氧化能力的可行性已被證實。由過去液相紫外線／光觸媒程序對於廢水處理的研究文獻中可知，二氧化鈦(TiO_2)因其具有光化學活性佳、物化性質穩定及價廉等優點，故成為最常被採用的光觸媒。

故在現有的氣相紫外線／光觸媒程序之研究報告與文獻中，學者們所使用的光觸媒亦均以 TiO_2 為主。

3.1 基本反應原理

單純利用紫外線分解一般有機反應物，不僅耗時且分解反應物的程度往往有限(如無法有效繼續分解中間產物等)。除了添加氧化劑外，加入半導體材料作為光觸媒後，在紫外線的激發下，亦可以大幅度地改善上述缺點。

半導體材料，例如 TiO_2 ， ZnO ， CdS 其共價帶(Valence Band)與導電帶(Conduction Band)之間的能量障壁(Forbidden Region Or Band Gap Of Energy, E_g)，往往只有數個電子伏特(Electron Volts)，如 TiO_2 ， CdS 等 n型半導體(N-type Semiconductor)其 Fermi Level (E_f) 能階比較接近導電帶。因此，在尚未受光情況下，當半導體粒子與含有氧化還原物質的溶液接觸時，為了達到靜電平衡(Electro Static Equilibrium)必須移轉電荷於液固相之間，電子從半導體粒子流向溶液相。過量的電荷則在半導體粒子表面形成一電荷分佈區間，稱為空間電荷區域(Space Charge Region)。

當液固界面受到光能(其能量大於 E_g)的照射下，共價帶電子受到激發，躍昇至導電帶，產生了電子／電洞對(Electron/Hole Pairs)。空間電荷區域中多量的電子必須流向半導體粒子內部，而電洞則向粒子表面移動。當電洞造成的有效勢能(Effective Energy)足夠時，粒子表面的電洞即可將吸附在半導體上的物質氧化，稱為光氧化(Photo-Oxidation)。對 P型半導體(P-type Semiconductor)而言，例如 GaP 等，Fermi Level (E_f) 其能階接近共價帶，低於溶液。當受光時，同樣可產生電子／電洞對，唯電洞向粒子內部移動，而電子則移向粒子表面，將溶液中的物質還原。

3.2 研究與應用

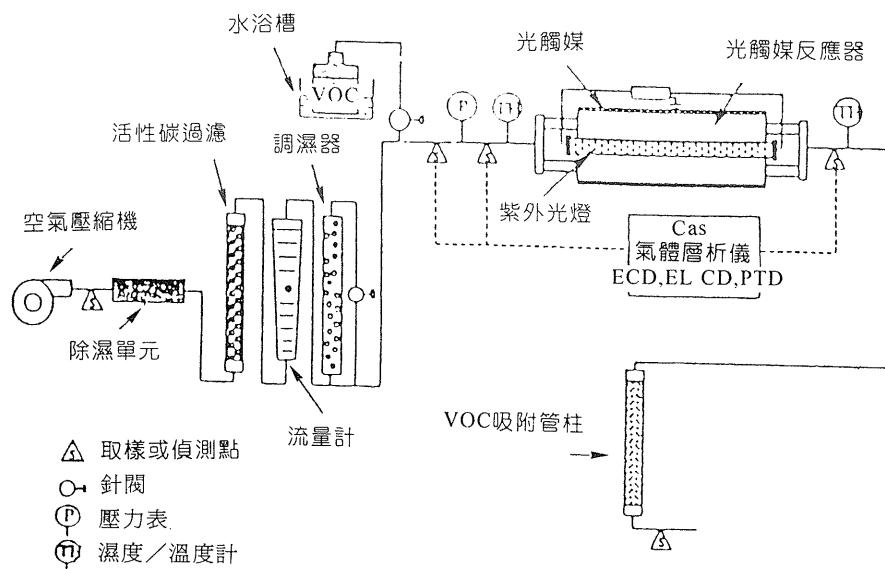
氣相 UV/ TiO_2 程序的研究肇始於 Dibble 及 Raupp 氏⁽⁶⁾，他們以 UV/ TiO_2 程序來處理含三氯乙烯(TCE)的氣體時，發現反應速率十分快速，此後對本程序之相關研究即吸引學者相當的興趣與投入。在後續的研究當中，學者們多把三氯乙烯作為研究所用的標的污染物，一則係因三氯乙烯為最常見的地下水揮發性

有機污染物之一，另一方面則是為便於程序處理效率之比較。茲將本程序研究與應用現況整理介紹如下：

Dibble及Raupp⁽⁶⁾以UV/TiO₂程序處理含三氯乙烯的氣體。所使用之TiO₂係以溶液－凝膠法(sol-gel)製得，反應速率可達0.8 μ mole TCE/g TiO₂/min，光量子效率為13%。因反應初期時TiO₂表面較為新鮮，所得之三氯乙烯去除速率較快，而後達到一穩定值。進料流率太慢時，反應會形成質傳控制，不利反應進行。當水蒸氣濃度太大時，會抑制三氯乙烯的氧化速率。當三氯乙烯的濃度太高，會使得TiO₂活化(Deactivation)的現象愈加明顯。此可能是由於反應所產生的HCl吸附於TiO₂表面，而使活性降低。

Watanabe等人⁽²⁶⁾以UV/TiO₂程序處理含CH₃SH的氣體，研究不同的金屬離子添加劑對去CH₃SH除率的影響，並對不同光源的效應及以UV/TiO₂去除臭味之應用潛力加以探討。實驗結果顯示，在TiO₂中以添加Cu²⁺時，CH₃SH的去除增進速率最為明顯。所使用的TiO₂係以溶液－凝膠法自行燒製而得，TiO₂之活性與燒結時之溫度有關，在200~1000°C範圍中，以700°C燒結時，所得之CH₃SH去除率最高。超過900°C後，TiO₂活性便會明顯下降，此乃因TiO₂之晶型由Anatase變為rutile之故。Pt²⁺、Sr²⁺、Co²⁺、Ni²⁺及Pd²⁺之添加，不會對TiO₂反應活性有正或負向的影響，而Cu²⁺及Fe²⁺則有利反應活性之促進。作者解釋的理由為Cu²⁺捕捉了TiO₂經光催化所生成之電子，避免電洞與電子的再結合(recombination)，有利氧化反應進行。CH₃SH吸附於TiO₂之步驟為整體程序處理效率之速率決定步驟。以室內的光源(room light)配合TiO₂之應用可以有效用以去除臭味。

Wang及Marinas⁽²⁷⁾以UV/TiO₂程序處理氣相之三氯乙烯，主要的探討因子為O₂濃度(由24~2700ppmv)。程序裝置圖如圖3所示。實驗結果發現。三氯乙烯之去除率在O₂濃度為500ppmv之前，會隨O₂濃度之增加而明顯的增加，而後趨緩，三氯乙烯之去除率可達90%以上(三氯乙烯初濃度為5~7ppmv，滯留時間為6.45秒)，此可能為O₂在TiO₂表面上飽和吸附後之結果。作者以IC及X-ray分析TiO₂表面，發現有氯離子的存在，可見三氯乙烯至少有被部份的礦化。光氣為可疑之主要副產物。

圖3 氣相紫外線／光觸媒實驗程序裝置圖⁽²⁷⁾

Nishida等人⁽⁷⁾以一填充床式之光觸媒反應器來分解460ppm氣相之三氯乙烯，其去除率可達99.3%。以溶液-凝膠法所製備的TiO₂顆粒，其比表面積可達160~194m²/g。氣相的三氯乙烯在UV/TiO₂程序中之反應速率式可以Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW)式表之。系統中TCE光量子產率值約為 1.65×10^{-7} enistein s⁻¹。三氯乙烯之去除速率會隨著照射時間的延長而增加，但在超過8min後即達一穩定值，即達到反應限制區。

Jacoby等人⁽⁸⁾探討以UV/TiO₂程序分解氣相三氯乙烯之光氧化反應產物的組成。作者經由實驗來鑑定並定量反應所生成之中間產物、最終產物，進而提出可能的反應路徑。所測得的中間產物包括有：二氯乙酸、光氣、二氧化碳、一氧化碳、氯化氫及氯氣等。作者並發現H₂O的存在會影響反應的路徑及產物生成分佈。氯原子生成會對OH·有明顯的捕捉效應，使得三氯乙烯的反應速率降低。三氯乙烯在 75×10^{-3} 秒內可以被UV/TiO₂程序完全去除，在前 100×10^{-3} 秒內，二氯乙酸為主要的中間產物。將UV燈光波長由365nm改為254nm後，並未明顯地影響產物的分佈。

Jardim等人⁽²⁸⁾以不同的反應器型式（固定式與流動床式）及光源種類來比較三氯乙烯在氣相中去除的效率。探討的因子有流率、濕度及光源等。反應後所產生之副產物亦被偵測及分析，並以生物毒性的觀點來加以說明。在固定式反應器中以350nmUV燈來進行光解所得之去除率為84%，而使用254nmUV燈時則可達99.5%以上。作者解釋為短波比長波對TiO₂之激發更有效率。當三氯乙烯濃度高達4250ppmv時，以UV/TiO₂程序來處理時，在64分鐘內其去除率亦可達99.9%。實驗結果並發現濕度由7.8ppmv至25°C之飽和蒸氣壓的範圍內，三氯乙烯之去除速率均不受影響。反應主要的副產物為光氣、氯仿、四氯化碳、二氯乙酸及五氯乙烷。在無O₂情形下，(以N₂為攜帶氣體)三氯乙烯最大的去除率會下降到40%，且副產物的種類也會改變。但副產物之生成與濕度無關。所生成之副產品光氣之毒性遠較三氯乙烯為大，但可以用鹼洗的方式有效去除之。

綜合上述學者之研究結果可知以UV/TiO₂程序處理氣相揮發性有機物之去除效率甚佳，背景氣體的種類、氧氣及水份的含量、反應器的種類等因素對處理效率有決定性的影響，而反應後之光解產物毒性的程度亦為評估本程序使用效能之重要指標。有關以UV/TiO₂程序來處理氣相有機污染物的文獻資料，整理如表2所示。

表2 以紫外線／光觸媒程序處理氣相空氣污染物相關研究文獻整理

作者・年代	光源種類	光觸媒種類	反應器型式	污染物種類	污染物濃度	探討因子
Dibble and Raupp, 1992	4W fluorescent black light	Sol-gel方式 製備之TiO ₂	流動體化床式	TCE	5.5-67ppmv	濕度 TiO ₂ 活性
Watanabe et al., 1992	4W BLB light 20W fluorescent black light	Sol-gel方式 製備之TiO ₂	填充床式	CH ₃ SH	20ppmv	金屬離子添 加效應 溫度 光強度
Wang and Mari-nas, 1992	4W fluorescent black light	TiO ₂	固定床式	TCE	5-7ppmv	氧氣濃度
Nishida et al., 1993	4W fluorescent black light	Sol-gel方式 製備之TiO ₂	填充填式	TCE	460ppmv	質傳 去除率
Jordan and Yue, 1993	UV	Degussa TiO ₂	填充床式	NO ₂ NO	4000ppmv	反應機制 背景氣體
Jardim et al., 1994	10W 254nm Hg lamp 365nm black ligh	Degussa TiO ₂	固定床式 填充床式 流動體化床式	TCE	120ppmv	反應器型式 去除率
Jacoby et al., 1994	8W fluorescent black light	Degussa P-25 TiO ₂	填充床式	TCE	460ppmv	中間產物 質量平衡 反應路徑

四、結論

以高級氧化程序來處理氣相有機污染物，雖然目前尚未達到商業化的程度，但在可預見的將來，空氣中低濃度危害性有機污染物的處理問題勢將成為廢氣處理的重要課題，而由本文以上之整理可知氣相UV/O₃及UV/TiO₂程序在研究上已獲致良好的成果，應用潛力及價值將日益受到肯定，國內各學術研究單位可在近年來對液相高級氧化技術基本反應探討的基礎上，選擇效率及可行性較高的程序，就反應機制、反應系統設計及操作進行研究開發，使高級氧化處理技術上的研究與國際並駕齊驅，並在國內真正能進入實際運用的階段。

參考資料

- 1.Crawford, M., Air Pollution Control Theory, McGraw-Hill, 1976.
- 2.Kohl, A.L. and Riesenfeld, F.C., Gas Purification, 4th ed., Gulf Publishing Co., Hudson, 1985.
- 3.Barker, R. and Jones, A.R., Treatment of Malodorants in Air by the UV/Ozone Technique, Ozone Science and Engineering, Vol.10, p.405, 1988.
- 4.McGregor, F.R., Piscaer, P.J., and Aieta E.M., Economics of Treating Waste Gases from an Air Stripping Tower Using Photochemically Generated Ozone, Ozone Science and Engineering, Vol.10, No.4, p.339, 1988.
- 5.Hayashi, J.I., Ikeda, J., Kusakabe, K., and Morooka, S., Decomposition Rate of Volatile Organochlorines by Ozone and Utilization Efficiency of Ozone with Ultraviolet Radiation in a Bubble-Column Contactor, Wat. Res., Vol.27, No.6, p.1091, 1993.
- 6.Dibble, L.A. and Raupp, G.B., Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Air Streams, Environ. Sci. and Technol., Vol.26, No.3, p.492, 1992.

- 7.Nishida, S.Y., Nagano, K.J., Phollips, L.A., and March, S.C., Photocatalytic Degradation of Trichloroethene in the Gas Phase Using Titanium Dioxide Pellets, *J. Photochem. Photobiol.*, Vol.70, p.95, 1993.
- 8.Jacoby, W.A., Nimlos, M.R., and Blake, D.M., Products, Intermediates, Mass Blances, and Reaction Pathway for the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis, *Environ. Sci. and Technol.*, Vol.28, No.9, p.1661, 1994.
- 9.Koch, M., Cohn, D.R., Patrick, R.M., and Schuetze, M.P., Electron Beam Atmospheric Pressure Cold Plasma Decomposition of Carbon Tetrachloride and Trichloroethene, paper submitted to *Environ. Sci. and Technol.*, Sep., 1994.
- 10.Bromberg, L., Cohn, D.R., Koch, M., Patrick, R.M., and Thomas, P., Decomposition of Dilute Contaminations of Carbon Tetrachloride in Air by an Electron Beam Generated Plasma, *Physics Letters A*, Vol.173, p.293, 1993.
- 11.Goheen, S.C., Mong, G.M., McCulloch, M., Laverman, L.E., and Heath, W.O., Organic Destruction by Corona Discharge, The Summer AIChE Conference, August 16-20, Seattle, 1993.
- 12.Amirov, R.H., Asinovsky, E.I., Samoilov, I.S., and Shepelin, A.V., Oxidation Characteristics of Nitrogen Monoxide by Nanosecond Pulse Corona Discharge in a Methane Combustion Flue Gas, *Plasma Source Sci. Technol.*, Vol.2, p.289, 1993.
- 13.Cohn, D.R., Environmental Cleanup Application of Hot and Cold Plasma, *J. of Fusion Energy*, Vol.12, No.4, p.375, 1993.
- 14.Kusakabe, K., Aso, S., Wada, T., and Hayashi, J.I., Destruction Rate of Volatile Organochlorine Compounds in Water by Ozonation with Ultraviolet, *Wat. Res.*, Vol.25, p.1199, 1991.
- 15.Peyton, G.R., Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylene, *Environ. Sci. and Technol.*, Vol.16, No.8, p.448, 1982.

16. Susan, J.M. and James, N.B., Ultraviolet Enhanced Ozonation of Organic Compounds : 1,2-Dichloroethene and Trichloroethylene as Model Substrates, *Ozone Science and Engineering*, Vol.8, p.339, 1986.
17. Takahashi, N., Ozonation of Several Organic Compounds Having Low Molecular Weight under Ultraviolet Irradiation, *Ozone Science and Engineering*, Vol.12, p.1, 1986.
18. Gurtler, K.R., Kleinermanns, K., Photooxidation of Exhaust Pollutants II . Photooxidation of Chloromethanes : Degradation Efficiencies, Quantum Yields and Products, *Chemosphere*, Vol.28, No.7, p.1289, 1994.
19. Scheytt, H., Emig, G., and Oetzmann, H., Photoinduced Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in the Gas Phase, The First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (AOTs-1) , London, Ontario, Canada, June, 1994.
20. Bhowmick, M., Semmens, M.J., Ultraviolet Photooxidation for the Destruction of VOCs in Air, *Wat. Res.*, Vol.28, No.11, p.2407, 1994.
21. Bhowmick, M., Semmens, M.J., Batch Studies on a Close Loop Air Stripping Process, *Wat. Res.*, Vol.28, No.9, p.2011, 1994.
22. McHugh, R.P., Manwaring, J.F., Advanced Oxidation Processes for Control of off-Gas Emissions from VOC Stripping, AWWA Research Foundation, 1989.
23. Kamps, R., Muller, H., Shmitt M., Sommer, S., Wang, Z., and Kleinermanns, K., Photooxidation of Exhaust Pollutants I .Degradation Efficiencies, Quantum yield and Product of Benzene Photooxidation, *Vol.27, No.11*, p.2127, 1993.
24. Bolton, J., Ali, S.A., Buckley, J.A., Notarfonzo, R., and Cater, S., Homogeneous Photodegradation of Pollutants in Air, The 87th Annual Meeting, Air and Waste Management Association, Cincinnati, Ohio, June, 1994.
25. 顧洋，高級氧化程序在廢水處理上的應用，中技社工業污染防治技術手冊，1993。

- 26.Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K., and Fujishima, A., Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film under Room Light, the First International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Canada, 1992.
- 27.Wang, K.M., and Marinas, B.J., Control of VOC Emissions from Air-Stripping Towers : Development of Gas-phase Photocatalytic Process, Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Canada, 1992.
- 28.Jardim, W.F., Aiberic, R.M., Takiyama, M.K., and C.P. Huang, Gas-phase Photocatalytic Destruction of Trichloroethylene (TCE) Using UV/TiO₂, 26TH Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference, Delaware, USA, 1994.