

## 水污染防治

# 不同pH情況下利用UV/TiO<sub>2</sub>分解丙烯腈之 初步研究

張鎮南\* 陳欣茹\*\*

## 摘要

紫外光具有較高的能量，通常對電子有干擾作用，也因此可在化學反應開始時形成自由基，而成為光化學反應中最有效率的光源。直接光解並非對任何物質具有活性，為提昇功效，現今之研究多朝向光催化分解法。

本研究初步試驗了解，直接光解丙烯腈(Acrylonitrile; AN)，其去除效果有限，而加入催化劑TiO<sub>2</sub>且反應中曝氣的控制方式最具去除效果。而在低pH值的狀態下對AN及COD的去除有較大的幫助，尤其是在反應初始，pH 3下的反應初始速度最大。另外，COD/AN ratio隨時間增加而有上升的趨勢，推測可能是因為隨著AN的去除，AN轉換分解成其他物質，而這些物質則會造成COD。

### 【關鍵字】

- 1.量子化作用(quantization)
- 2.間接光解(indirect photolysis)
- 3.光催化分解(photocatalytic degradation)
- 4.ABS廢水(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene waste water)
- 5.丙烯腈(Acrylonitrile,AN)

---

\*東海大學環境科學研究所教授

\*\*東海大學環境科學研究所研究生

## 一、前　　言

石油化學工業為我國一重要工業，其產值佔臺灣製造業全體生產額30%以上，但隨著高經濟發展的背後，石化工業亦為一高污染與高耗能之工業，其廢水中常含有大量具生物難分解或抑制性之有機或無機成份，如苯環類化合物、高分子聚合物、高濃度之有機或無機氮化物。目前，水中氮化物去除技術已被實際應用者有離子交換法、電解法、化學加藥法、氨氮氣提法及生物脫氮法等，其中以生物處理最具有經濟效益。

石化業製程廢水具有量大、濃度高及生物難分解等特性。目前石化廢水之生物處理，仍以活性污泥法為最常用之方法。廢水中所含難分解化合物之去除，為目前許多學者研究之方向。

紫外光具有較高的能量，通常對電子有干擾作用，也因此可在化學反應開始時形成自由基，而成為光化學反應中最有效率的光源。直接光解並非對任何物質具有活性，現今之研究多朝向光催化分解法。

一個良好的光催化劑除了考慮半導體受光激發產生電子電洞的能力外，尚須具有與反應物快速結合的速率，二氧化鈦恰具有此兩項特質，因而在光催化反應中二氧化鈦經常的被使用。

本研究乃針對ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)樹脂廢水中之主要成分Acrylonitrile進行研究，試圖以二氧化鈦作為光催化劑以促進紫外光分解的效率。

## 二、文獻回顧

### 2.1 ABS廢水

臺灣ABS之產量高居世界第一，其製程中（如圖1）所使用之原料主要為丙烯腈(Acrylonitrile)、丁二烯(Butadiene)及苯乙烯(Styrene)，廢水中含有高濃度之氮化物與苯環類污染物。石化工業廢水中所含之氮化物，大多以胺基或腈基的有機氮形式存在，只有部分胺基硝化形成之氨氮存在於廢水中，另外腈化物因具有毒性，所以對於生物處理上有很大之影響。石化工業之製造業廢水中，除有機氮污染物外，亦有大量的含氮廢水。

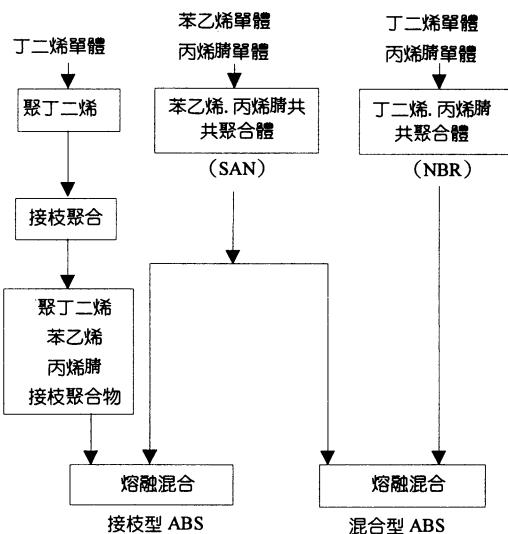


圖1 ABS製程(羅氏，1995)

## 2.2 丙烯腈 (Acrylonitrile, AN)

丙烯腈為ABS製程中主要的原料之一。丙烯腈 (Acrylonitrile, AN)，化學式  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ，屬有機腈化合物，為一具爆炸性、可燃性及毒性的液體，在美國環保署被列為致癌物，其老鼠的半致死濃度 (LD50) 為 0.093 g / Kg，在廢水處理上，由於其具有相當低的 BOD / COD ratio，因此很難以生物技術處理，甚至對生物處理造成抑制。

## 2.3 光催化分解 (photocatalytic degradation) 之機制

紫外光波長範圍  $100\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ ，由於紫外光波長短，具有較高的能量，通常對電子有干擾作用，因此可在化學反應開始時形成自由基，而成為光化學反應中最有效率的光源。

直接光解並非對任何物質具有活性，光在光化學反應中被視為一種反應物，以能量的形式與環境中的物質作用並生成產物而催化劑存在的光催化反應因需藉由催化劑本身的光激發作用加速反應，故又稱為間接光解 (indirect photolysis)；這種類型的光分解作用除了不需加溫、加壓即可進行之外，尚有下列的優點：

1. 可在數小時的短時間內將有機毒性物質完全礦化。
2. 其中間產物可繼續參與反應，故不會有毒性物質在反應中生成累積。

3. 催化劑之價格低，具經濟效應。
4. 低濃度之有機物亦可反應。
5. 可利用日光作為光源，實用化之可行性高。

光催化劑的選擇在這類反應中的重要性是顯而易見的，依據催化劑存在的型態，光催化反應又可分為同相光催化反應 (*homogeneous photocatalysis*) 與異相光催化反應 (*heterogeneous photocatalysis*) 兩種。同相光催化反應發生於液相或氣相之中，意指催化劑與反應物存在之物理相相同；異相催化反應一般均發生於固、液兩相之間，反應物存在於溶液中並吸附於固體表面，固體吸收光子後，產生一連串的反應，並對其表面所吸附之反應物產生氧化作用達成分解的目的。

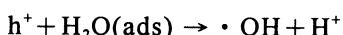
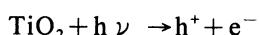
絕大部分的此類研究均以半導體為光催化劑進行，而使用半導體的種類眾多，一般有二氧化鈦、硫化錫、氧化鋅、氧化鎢等，其中又以二氧化鈦為最常見 (Barenji, 1986)。由於二氧化鈦具有低溶解性、高穩定性、價廉及良好的效率等特質，因而成為最常被使用的光催化劑。

因為量子化作用 (*quantization*)，半導體材料具有兩個可用之電子能量帶 (*allowable electron energy bands*)，即共價帶 (*valence band*) 及導電帶 (*conduction band*)。半導體材料受光照射可吸收光能，因此晶格中共價帶電體被激發至高能量之導電帶，由於電中性之關係，故共價電子被激發處留下一電子缺陷 (*vacancy*) 或稱電穴 (*hole*)，所產生之電子/電穴對 (*electron/hole pair*) 數目，視光強度及半導體本身之物理特性而定。

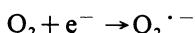
光催化分解之途徑有二：(Hussian, 1989; Okainoto, 1985; Turchi and Ollis, 1989)

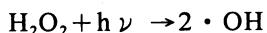
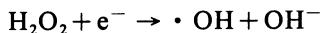
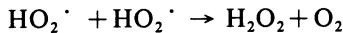
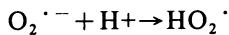
1. 藉由  $\cdot \text{OH}$  之形成以氧化有機物，而  $\cdot \text{OH}$  之產生可由以下兩種方式：

(1) 共價帶中之電穴與吸附於半導體表面之水分子或表面之  $\text{OH}^-$  反應。以  $\text{TiO}_2$  為例，其反應過程如下：

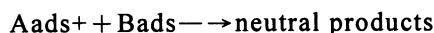
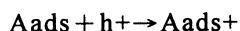


(2) 由  $\text{O}_2^{\cdot -}$  形成  $\text{H}_2\text{O}_2$  再產生  $\cdot \text{OH}$





## 2. 有機物吸附於半導體表面與具強氧化力之電穴作用



因此一個良好的光催化劑除了考慮半導體受光激發產生電子電洞的能力外，尚須具有與反應物快速結合的速率而二氧化鈦恰具有此兩項特質，因而在光催化反應中二氧化鈦經常的被使用。

## 三、實驗設備與研究方法

### 3.1 實驗設備

實驗採用之反應槽為 Rayonet Photochemical Chamber Reactor Model RPR-200，設備示如圖2，紫外光源架設於反應槽四周，主波長為253.7 nm。其反應槽細部規格見表1。

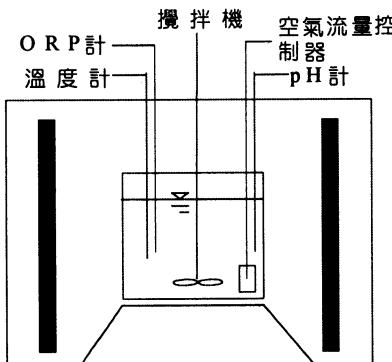


圖2 紫外光反應槽示意圖

表1 紫外光反應槽細部規格

	項目	設計值
反應槽	體積	400 cm <sup>3</sup>
	照射面積	208 cm <sup>2</sup>
	長度	8.6 cm
貯水槽 Rayonet Model RPR-200		
燈(16 UV lamps) $\lambda = 253.7\text{ nm}$	長度	22.86 cm
	輸入功率	400 Watts
	輸出功率	35 Watts

### 3.2 研究方法

本研究採用二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )懸浮溶液， $\text{TiO}_2$ 為Degussa P25，BET表面積為50 m<sup>2</sup>/g，主粒徑為30nm。

實驗開始先進行AN基本性質分析。接著分別進行直接光解、間接光解— $\text{TiO}_2 +$ 攪拌及間接光解— $\text{TiO}_2 +$ 曝氣，決定最佳反應方式。改變pH值分別為3、7、11，決定最佳pH值。

反應進行中監測溫度、pH、ORP，採樣時間為0、15、30、45、60、90、120、180、240分鐘，每一批次反應時間為四小時。反應結束後立即進行水樣水質分析，分析項目及方法設備示如表2。

表2 分析項目及方法設備

項目	分析方法與設備
COD	Colorimetrically using COD digestion reagent vials (Hach CO., Loveland, Colo., USA)
DOC	Method 5310* (ASTRO 2001 SYSTEM 2, USA)
AN	HPLC (HITACHI L-3000)
pH	pH meter, NIEA W424.50A (TANK pH-5250)
DO	DO meter, NIEA W421.50A (TWT OX196)
ORP	ORP meter, Method 2580* (TANK ORP-301)
Temp	Temperature meter, NIEA W217.50A

\*Standard Methods, 18th Edition 1992

## 四、結果與討論

### 1. AN基本水質分析

實驗中將純AN 1 mL以量瓶配至1 L，則其AN濃度為687.2±2.6 mg/L，COD為1806±34 mg/L，有機氮為220±5.4 mg/L，而pH則介於5~6之間。

### 2. 背景測試

由文獻中可知，氧的存在有助於光催化分解反應，因此本研究在反應中加入曝氣以增加其溶氧，但由圖4可看出曝氣對AN揮發有一定的影響，為了使曝氣揮發的誤差降至最低，因此控制其曝氣量為200 mL/min，此時其DO仍可維持在6 mg/L左右，且AN揮發率在4 hr以內不超過15 %。

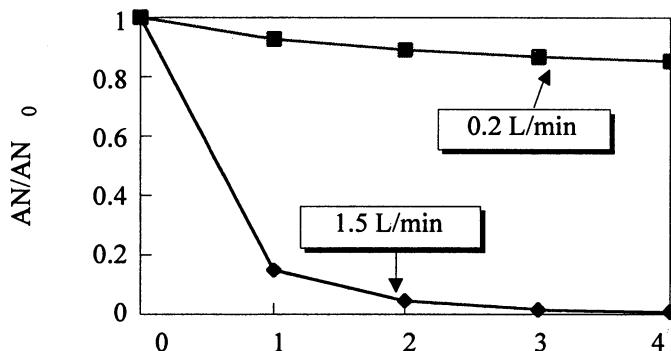


圖4 不同曝氣量下，AN的變化

經實驗證實過濾也會去除23 % 的AN，因此本研究去除TiO<sub>2</sub>使用高速離心機 (high-velocity centrifuge)，則TiO<sub>2</sub>經離心後會減少10 % 的AN，此部份可能是因為TiO<sub>2</sub>本身的吸附作用造成。

### 3. 直接光解與間接光解

直接光解與間接光解的COD變化見圖5，可知在最初2 hr直接光解COD去除很慢，而加入TiO<sub>2</sub>且反應中曝氣的COD去除最具效果。因此本研究採用的光分解方法為紫外光/二氧化鈦/曝氣 (UV / TiO<sub>2</sub> / Aeration)。

pH對光分解為一重要影響因子，由文獻 (Tseng & Huang, 1991; Abdullah et al., 1990; Lu et al., 1993) 及實驗結果可知，酸化時，若使用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>會破壞TiO<sub>2</sub>表面的活性而使其吸附及催化效果減低，因此本研究使用對光催化分解影響最小的HClO<sub>4</sub>作為酸化試劑。

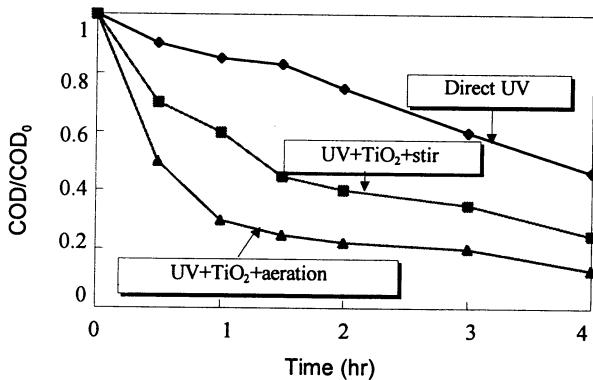


圖5 不同光分解程序下COD/COD₀變化

#### 4. 初始pH值對AN去除的影響

本研究初始pH值分別控制在酸性(pH 3)、中性(pH 7)及鹼性(pH 11)，圖6及圖7為不同初始pH下，AN/AN₀及COD/COD₀的變化，在低pH值的狀態下對AN及COD的去除有利，尤其是在反應初始，pH 3下的反應初始速度最大。隨pH增加，反應速率減少，可能是因為溶液中氫氧離子增加，影響TiO₂表面，使得可以讓物質吸附的位置數目減少(陳氏與謝氏，1995)。

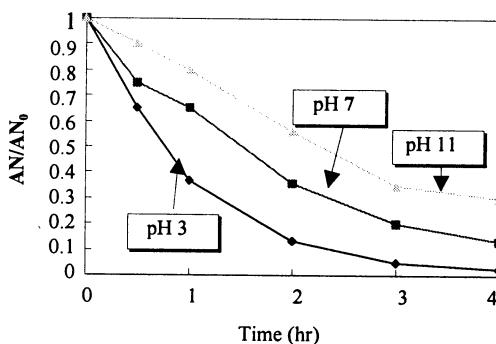


圖6 不同初始pH下，AN/AN₀的變化

本研究依Jimenez et al., (1993)所提出之經驗動力模式修正初始反應模式：

$$y = f(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots$$

y代表去除率，為時間的函數。將上式微分：

$$V = dy/dt = a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 + \dots$$

當時間t=0，可得到初始反應速度(V<sub>0</sub>)=a<sub>1</sub>。由表3可知pH值對AN及COD反應去除率有相當顯著之影響，pH=3時AN及COD初始去除率(0.850及0.666)遠大於pH=7及pH=11時(分別為0.437, 0.426及0.143, 0.140)。

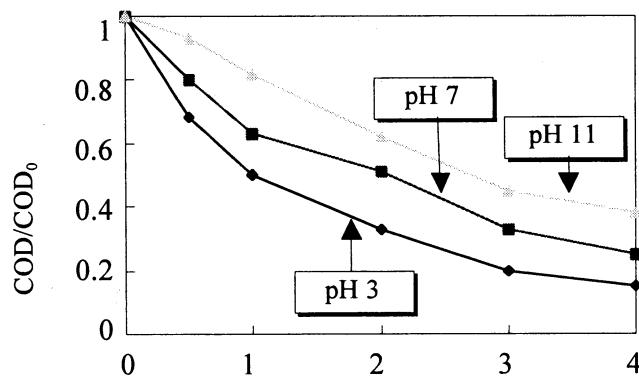


圖7 不同初始pH下，COD/COD<sub>0</sub>的變化

表3 AN及COD去除率曲線中時間與去除率之多元回歸模式

AN	多元回歸方程式
pH=11	$y = 0.0156t^3 - 0.0704t^2 - 0.1429t + 1 (R^2 = 0.999)$ $V_0 = 0.143 (0.17)$
pH=7	$y = -0.0021t^3 + 0.0613t^2 - 0.4259t + 1 (R^2 = 0.996)$ $V_0 = 0.426 (0.50)$
pH=3	$y = -0.0266t^3 + 0.2575t^2 - 0.8495t + 1 (R^2 = 0.999)$ $V_0 = 0.850 (1.00)$
COD	多元回歸方程式
pH=11	$y = 0.0109t^3 - 0.0476t^2 - 0.1401t + 1 (R^2 = 0.99)$ $V_0 = 0.140 (0.21)$
pH=7	$y = -0.0126t^3 + 0.1129t^2 - 0.4369t + 1 (R^2 = 0.99)$ $V_0 = 0.436 (0.66)$
pH=3	$y = -0.0235t^3 + 0.2079t^2 - 0.666t + 1 (R^2 = 0.99)$ $V_0 = 0.666 (1.00)$

若將pH=3之AN及COD初始反應速率作為1.00，則pH=7及11時初始反應速率約分別為0.50, 0.17及0.66, 0.21。亦表示pH=3之初始反應速率約為pH=7及11之2倍及5倍不等。

### 5.COD/AN ratio

由圖8可看出，COD/AN ratio隨時間增加而有上升的趨勢，推測可能是因為隨著AN的去除，AN轉換分解成其他中間物質，而這些物質則會造成COD。在酸性環境下，AN較易分解生成其他物質使其COD/AN ratio增加較劇。

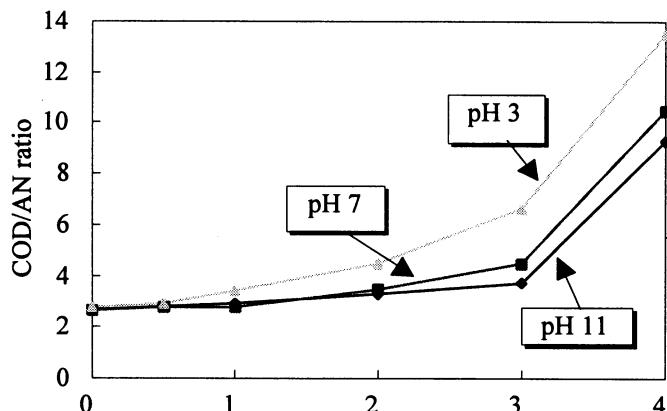


圖8 不同pH值下，COD/AN ratio隨時間的變化

### 6.反應中pH變化

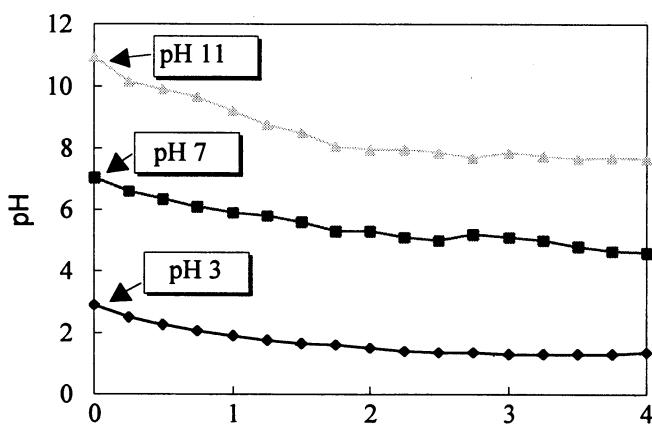


圖9 不同初始pH值下，隨時間pH的變化

不論在酸性、中性或鹼性的環境下，溶液之pH值皆有下降的趨勢，推測可能是因為AN在光催化分解過程中分解成其他酸性產物，也可能是因為反應物或中間產物完全氧化產生CO<sub>2</sub>，而CO<sub>2</sub>溶於水溶液中形成H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>所致（可由在高pH值下有DIC生成證明）。但由於在低pH值下，CO<sub>2</sub>幾乎完全散逸於空氣中的狀況下，水溶液pH值仍呈下降趨勢，因此判定AN光分解必定生成其他酸性產物或中間產物。

## 五、結論

- 曝氣對AN揮發有一定的影響，因此控制其曝氣量為200 mL/min，AN揮發率在4 hr以內不超過15 %。
- 過濾會去除 23 % 的AN，因此本研究分離TiO<sub>2</sub> 使用高速離心機，TiO<sub>2</sub> 經離心後會減少10 % 的AN，此部份可能是因為TiO<sub>2</sub> 本身的吸附作用造成。
- 直接光解COD去除很慢，而加入TiO<sub>2</sub>且反應中曝氣的COD去除最具效果。因此本研究採用的光分解方法為紫外光/二氧化鈦/曝氣（UV / TiO<sub>2</sub> / Aeration）。
- 以pH = 3之初始反應動力常數定為1.00，則對於AN及COD而言，在pH = 7及11之初始反應速率皆分別為2倍及5倍不等。
- COD/AN ratio隨時間增加而有上升的趨勢，可能是AN轉換分解成其他物質，而這些物質則會造成COD。

## 六、參考文獻

- Abdullah, M., G. K. C. Low and R. W. Matthews, Effect of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, pp. 6820~6825 ,1990.
- Barenji, M., Photochemical degradation of Chlorinated Dioxins, Biphenyls Phenols and Benzene on semiconductor dispersion, *Chemosphere*, Vol. 15, No. 9, 1913~1916, 1986.
- Hussian, A. E., Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO<sub>2</sub> mediated degradation of 4-Chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media, *Langmuir*, Vol. 5, pp. 250~255 ,1989.
- Jimenez, M. C. S., A. P. Dominguez and J. M. C. Silverio, Reaction kinetic of humic acid with sodium hypochlorite, *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 5, pp. 815~820,1993.
- Lu, M. C., G. D. Roam, J. N. Chen and C. P. Huang, Factors affecting the photo-

- catalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 76, pp. 103~110, 1993.
6. Okainoto, K. I., Heterogeneous photocatalytic decomposition of Phenol over TiO<sub>2</sub> powder, The Chemical Soc. Jpn, Vol. 58, No. 7, pp. 2015~2022, 1985.
7. Tseng, J. M. and C. P. Huang, Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, Wat. Sci. Tech., Vol. 23, pp. 377 ~387 , 1991.
8. Turchi, C. S. and D. F. Ollis, Mixed reactant photocatalysis : intermediates and mutual rate inhibition, J. Catal., Vol. 119, pp. 483~496, 1989.
9. 陳麗君、謝永旭，異相光催化分解水中甲酚、硝基酚之研究探討，第二十屆廢水技術研討會論文集，pp. 6-19~6-27, 1995。
10. 羅文益，生物脫硝流體化床程序處理高氮壓克力製程廢水，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，1995。