

## 廢水處理

# 利用 UV/TiO<sub>2</sub> 分解工業區廢棄活性污泥鹼前處理後上澄液之初步研究

羅鈞璋\*、張鎮南\*\*

## 摘要

鹼前處理是廢棄污泥再利用前處理中的一項重要程序，它能夠加速生物水解的速率，減少後續厭氣消化時間，並可達到減少廢棄污泥量。然而鹼前處理後的上澄液常會產生含有大量之褐變物質，褐變物質多為大分子所組成，額外增加了複雜有機物質，使得後續處理上相當困難。

紫外光(UV)在二氧化鈦作為催化劑的條件下，可以使得反應物產生光化學反應，進一步地達到光催化分解。所以本研究以二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)為催化劑，增進紫外光分解的效率，並用紫外光來減少及分解鹼前處理中的褐變物質。

### 【關鍵字】

1. 加鹼水解(alkanility hydrolysis)
2. 前處理(pre-treatment)
3. 褐變反應(browning reaction)
4. 二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)

---

\*東海大學環境科學研究所研究生

\*\*東海大學環境科學研究所教授

本研究初步結果顯示，在以 10g/L 的二氧化鈦濃度為最佳的催化劑添加劑量。而光催化反應於 30 分鐘內為較適當之反應時間，至於褐變程度部份，三種不同濃度二氧化鈦的催化下，皆可使上澄液達到低褐變群的部份，由此可知道以二氧化鈦作為光催化劑，並利用紫外光分解鹼前處理的上澄液有較佳的效果。

## 一、前　　言

在活性污泥程序中，過量污泥及廢棄污泥的處置，可用前處理繼以污泥脫水的程序，使其穩定化。而鹼前處理是前處理中的一種程序，它能夠加速生物水解速率，減少後續厭氣消化時間，並可達到減少污泥體積之目的。然而鹼前處理常會產生含有褐變物質的大分子，額外增加了複雜大分子之有機物質，使得在處理上增加了相當的困難度。

紫外光在二氧化鈦作為催化劑的條件下，可以使得反應物產生光化學反應，進一步地達到光催化分解。故本研究試著以二氧化鈦為催化劑，增進紫外光分解的效率，來減少及分解鹼前處理中的褐變反應，使上澄液便於回收利用或進行後續處理程序。

## 二、文獻回顧

### 2.1 廢棄污泥

都市污水系統普遍使用之生物廢污水處理系統為活性污泥法，而活性污泥法的缺點為產生大量的廢棄生物污泥，根據過去文獻指出(Naoyuki M. et al., 1996)在污泥消化以前以物理處理(熱處理、超音波處理)，或化學處理方式(鹼處理、酸處理)，將污泥預先處理，可提高後續厭氣消化處理之固體物去除率、縮短消化時間，同時兼具有提高去除率及能源回收的優點。

### 2.2 鹼前處理

黃氏(1997)指出鹼前處理雖可提高 WAS 的生物可分解度，但當 NaOH 前處理加藥量增加時，會產生難分解物質。廖氏(1993)探討鹼前處理對 WAS 中含氮物質之影響，結果指出當鹼量加得過多時，氨氮及胺基酸等含氮物質的溶出量均偏低，

## 24 利用 UV/TiO<sub>2</sub> 分解工業區廢棄活性污泥鹹前處理後上澄液之初步研究

且同時在高 pH 下，溶出物之間行褐變反應，反而生成不易分解的物質。

### 2.3 褐變物質

褐變反應(Browning Reaction)是還原醣類與胺基態化合物(如游離胺基酸、胱類、蛋白質等)進行反應形成糖氨之後，再經轉位與一系列脫水、縮合及聚合反應而生成黑褐色物質 Melanoidins。

Ashoor & Zent(1984)探討胺基酸種類對褐變強度的影響，依其褐變強度(UV<sub>420nm</sub> 吸光度)將胺基酸分成三群：(1)高褐變群；(2)中褐變群；(3)低褐變群。由於非酵素性褐變反應所產生的色素在 420nm 有非常強的吸光值，是最常使用褐變反應的指標，其吸光度越高造成褐變程度亦越大，也越不易分解。

### 2.4 光催化分解機制 ( Photocatalytic degradation )

在光譜的波長分佈下，紫外光是位於 100nm~400nm 的範圍之內，由於其波長極短，具有較高的能量，對電子會有干擾之作用，所以能夠在化學反應開始時形成自由基，增加在光化學反應中的效率。

光在光化學反應中是當作一種反應物，以能量的形式與環境中的物質作用後生成產物，而使用催化劑的光催化反應因需藉由催化劑本身的光激發作用達到加速反應，此稱為間接光解 (indirect photolysis)，這種光分解作用的優點有：

- 1.不需加溫加壓即可進行。
- 2.可在短時間內將有機物質分解。
- 3.其中間產物可繼續參與反應，不會有毒性物質在反應中累積。
- 4.低濃度之有機物也可反應。
- 5.可利用日光作為光源，實用性相當高。

光催化劑的選擇在反應中是極為重要的，根據催化劑存在型態的不同，可將光催化反應分為兩種：均相光催化反應(homogeneous photocatalysis)與異相光催化反應(heterogeneous photocatlysis)。均相光催化反應常發生於液相或氣相之中，其是指催化劑與反應物存在之物理相一致；異相催化反應則通常發生在固液兩相之間，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，而達到分解之目的。

因量子化之作用(quantization)，半導體材料具有兩個可能的電子能量帶(allowable electron energy bands):一是共價帶(valance band);一是導電帶(conduction band)，半導體材料受光照射可吸收光能，所以晶格內共價帶電體被激發至高能量的導電帶，再由於電中性之原因，故共價電子被激發處留下一處電穴(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。

一般光催化分解的途徑有兩種(Hussian, 1989; Okainoto, 1985; Turchi and Ollis, 1989)，一是藉由氫氧自由基之形成以氧化有機物；二是有機物吸附於半導體表面與具強氧化力之電穴來作用。所以在光催化反應中，除了考慮半導體受光激發產生電子電洞的能力之外，還必須具有與反應物快速結合的速率，故使用皆具有上述兩種條件的光催化劑----二氧化鈦。本研究基於過去所實驗得出的結果，以二氧化鈦做為催化劑，並用間接光解的方式(即 UV 照射 + 曝氣 + 攪拌)，來光解不同濃度之污泥上澄液。

### 三、實驗設備與方法

本研究所使用的反應設備為:Rayonet Photochemical Chamber Reactor Model RPR-200 反應器(如圖 1)，紫外光燈垂直架設於反應槽的四周，其主波長為 253.7nm，而反應器底部加裝一風扇，目的是不使反應時溫度過高，影響了實驗的進行，反應器的內部規格如表 1。

## 26 利用 UV/TiO<sub>2</sub> 分解工業區廢棄活性污泥鹼前處理後上澄液之初步研究

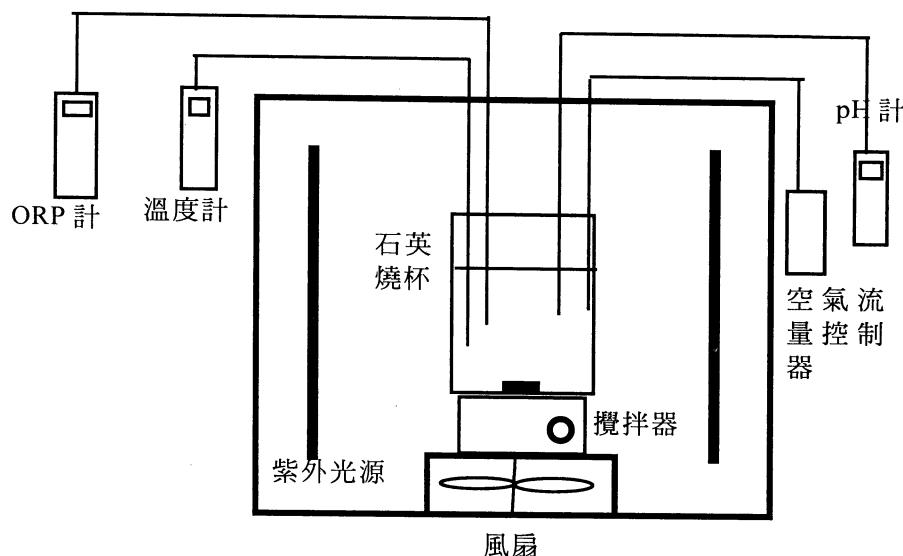


圖 1 紫外光反應裝置圖

表 1 紫外光反應槽細部規格

反應槽	項目	規格
石英製	體積	400 cm <sup>3</sup>
	照射面積	208 cm <sup>3</sup>
	長度	8.6 cm
UV 反應器		
Rayonet Model RPR-200	長度	22.86 cm
紫外光 (16 支 UV lamps)	輸入功率	400 Watts
$\lambda = 253.7\text{nm}$	輸出功率	35 Watts

本實驗是以二氧化鈦為催化劑，而二氧化鈦是以懸浮溶液的方式使用，TiO<sub>2</sub>為 Degussa P25，BET 表面積為 50 m<sup>2</sup>/g，主粒徑為 30nm。所處理的水樣是污泥經鹼前處理後的上澄液，污泥是取自台中工業區污水處理廠污泥迴流站的迴流污泥，污泥 TSS 濃度經濃縮後為 1%，鹼劑加藥濃度為 40 meq/L，加藥後反應 24 小時，

取上澄液部份以 GFC 濾紙過濾，即可進行實驗；由鹼前處理後的污泥經過濾得到褐色的上澄液，依實驗需要調整成三種不同的 COD 濃度，以觀察不同 COD 濃度的去除效率，調整上澄液的方式是先分析其 COD 濃度，接著以純水稀釋至所需要的濃度，再分析稀釋後水樣 COD 濃度，以確認稀釋後 COD 濃度為實驗所需要的濃度。

實驗是以間接光解的方式進行，固定空氣流量 400 mL/min，並以磁石攪拌機進行攪拌，讓二氧化鈦懸浮溶液能均勻分佈。全程反應時間為 3 小時，採樣時間分別為 0、30、60、90、120、150 及 180 分鐘，並在反應過程中同時進行 ORP、pH 及 DO 監測，反應結束後立即分析水樣的水質，分析項目及方法示於表 2。

反應時以三種二氧化鈦濃度(10、20 及 30g/L)進行實驗，比較二氧化鈦濃度對反應效率的關係，並測定 UV<sub>420nm</sub> 吸光度值，以判斷褐變物質的程度。

表 2 分析項目及方法

項目	分析方法
COD	Colorimetrically using COD digestion reagent vials (HACH CO., Loveland, Colo., USA)
UV <sub>420nm</sub>	Colorimetrically using HACH DR-2000 by 420nm abs.
ORP	ORP meter, Method 2580* (SUNTEX ORP-301)
pH	pH meter, NIEA W424.50A (SUNTEX pH-5250)
DO	DO meter, NIEA W421.50A (TWT OXI 196)
Temp	Temperature meter, NIEA W217.50A

\*Standard Methods, 18<sup>th</sup> Edition 1992

## 四、結果與討論

### 4.1 上澄液 COD 的光催化分解特性

調整原始水樣 COD 濃度為 1800mg/L(圖 2 Group-1)，以三種二氧化鈦濃度(10, 20 及 30g/L)作為催化劑。30 分鐘內，COD 大幅下降，其可能原因是水樣中的碳原子因受到光催化分解的作用，成為二氧化碳而去除，在 30 分鐘到 180 分鐘後，COD 的下降幅度趨緩，斜率也變小，表示大部份在反應前 30 分鐘已經完成，在 30 分鐘至 180 分鐘間的反應則是有限。

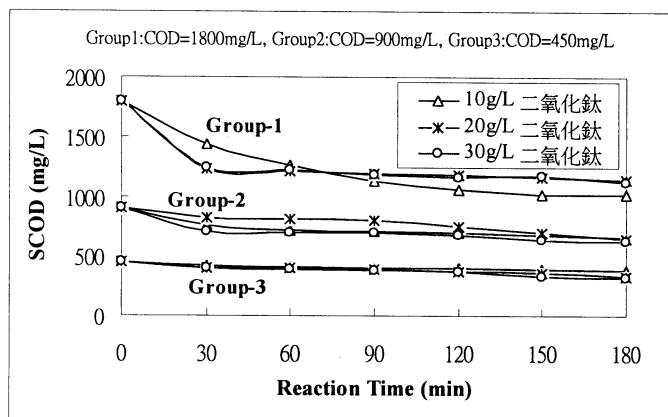


圖 2 不同濃度及不同二氧化鈦濃度(10, 20 及 30 g/L)在 UV 反應槽中對 COD 去除的影響

在調整原始 COD 濃度為 900 mg/L (Group-2) 時，其在 30 分鐘內 COD 也有較明顯的下降，但降幅有限，可能是 COD 的初始水樣濃度本已較低，而沒有太多的碳原子可供 UV 光分解；初始水樣 COD 濃度為 450mg/L (Group-3) 時，COD 的下降更為緩慢，但 30 分鐘內仍有一明顯的下降幅度，30 分鐘至 180 分鐘則是趨於平

緩。而由不同濃度的二氧化鈦來比較，COD 下降幅度從大到小分別為：10g/L、20g/L、30g/L。從這三組不同二氧化鈦濃度來比較，可知道初始 COD 值越高，對於添加相同濃度的二氧化鈦，所能去除的 COD 也越多。

$$y = f(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots \quad \text{----- (式 4-1)}$$

其中  $y$  代表 COD 濃度，是時間的函數，再將式 4-1 微分得到式 4-2：

$$V = \frac{dy}{dt} = a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 + \dots \quad \text{----- (式 4-2)}$$

當時間  $t=0$ ，可以得到初始反應速度( $V_0$ )= $a_1$ 。由表 3 可以看出初始 COD 濃度對於反應中 SCOD 的去除率，以及 UV420nm 吸光度有著相當顯著的影響，水樣初始 COD 濃度越大時 (Group-1) 其  $V_0$  值也越高，亦即表示其反應速率也越快，根據大到小依序為 Group-1 > Group-2 > Group-3；對於 420nm 吸光度，水樣初始 COD 濃度越大時，也有較大的初始反應速度。

若以表 3 為基礎，COD 初始濃度作為橫座標， $V_0$  初始反應速率作為縱座標，即可以得到圖 3 的直線，從圖中可以看出初始 COD 濃度與初始反應速率呈現一直線性的關係，其意義表示隨著初始 COD 濃度愈高，其初始反應速率也愈快；UV<sub>420nm</sub> 的初始反應速率  $V_0$  則與 COD 濃度呈現一反比的關係，其意義表示隨著初始 COD 濃度愈高，初始反應速率會隨之降低。

表 3 420nm 吸光度與 COD 去除率曲線中時間對去除率多元回歸模式  
( $V_0$  為初始反應速率)

SCOD	多元回歸反應動力模式
Group-1	COD=-0.0002t <sup>3</sup> +0.0799t <sup>2</sup> -13.273t+1790.2 ( $R^2=0.997$ ) $V_0=13.27$
Group-2	COD=-0.0002t <sup>3</sup> +0.0612t <sup>2</sup> -6.2874t+886.05 ( $R^2=0.941$ ) $V_0=6.29$
Group-3	COD=-0.00004t <sup>3</sup> +0.011t <sup>2</sup> -1.3923t+446.86 ( $R^2=0.982$ ) $V_0=1.39$
UV <sub>420nm</sub>	多元回歸反應動力模式
Group-1	UV <sub>420nm</sub> =-0.0000006t <sup>3</sup> +0.0002t <sup>2</sup> -0.0211t+1.1028 ( $R^2=0.921$ ) $V_0=0.021$
Group-2	UV <sub>420nm</sub> =-0.0000006t <sup>3</sup> +0.0001t <sup>2</sup> -0.0103t+0.6395 ( $R^2=0.961$ ) $V_0=0.010$
Group-3	UV <sub>420nm</sub> =-0.0000001t <sup>3</sup> +0.00005t <sup>2</sup> -0.0048t+0.3173 ( $R^2=0.93$ ) $V_0=0.005$

### 30 利用 UV/TiO<sub>2</sub> 分解工業區廢棄活性污泥鹹前處理後上澄液之初步研究

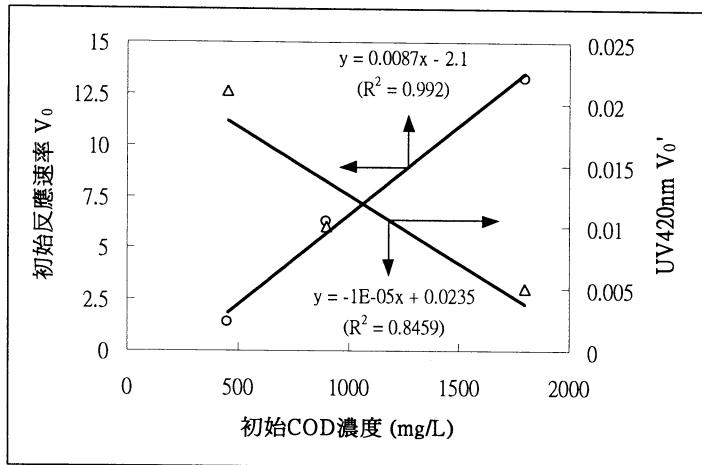


圖 3 上澄液經 UV 反應後其初始 COD 濃度對應其初始反應速率 ( $V_0$ ) 關係圖

#### 4.2 UV<sub>420nm</sub> 的光催化變化特性

從文獻上 (Ashoor & Zent, 1984) 得知，UV<sub>420nm</sub> 吸光度代表褐變程度的高低指標，由圖 4 來看，初始的 UV<sub>420nm</sub> 吸光度為 1.18 abs，在經過 30 分鐘後，UV<sub>420nm</sub> 吸光度已經下降為 0.5 abs 左右，UV<sub>420nm</sub> = 1.18 abs 是屬於高褐變群的部份，而 UV<sub>420nm</sub> = 0.5 abs 則是屬於低褐變群的部份，可知褐變物質在經過光催化分解後減少了許多，在反應 30 至 180 分鐘之間，較沒有太多的變化，其可能原因是大部份的褐變物質已經被分解，僅存少數的物質可能在分解與組合中互相轉換。

至於另外幾組曲線皆有類似的情況，即在反應的 30 分鐘內有大幅度的下降，30 分鐘至 180 分鐘之間則變化有限，整體看來，二氧化鈦的濃度越高，其曲線下降的幅度也較多。若以 COD 濃度來看，COD 的濃度越高，對於相同的二氧化鈦來說，其 UV<sub>420nm</sub> 吸光度值下降的範圍也越大；即 COD 的濃度越低，UV<sub>420nm</sub> 吸光度值下降的幅度也越小；UV<sub>420nm</sub> 吸光度值高表示屬於高褐變群，低則表示屬於低褐變群。

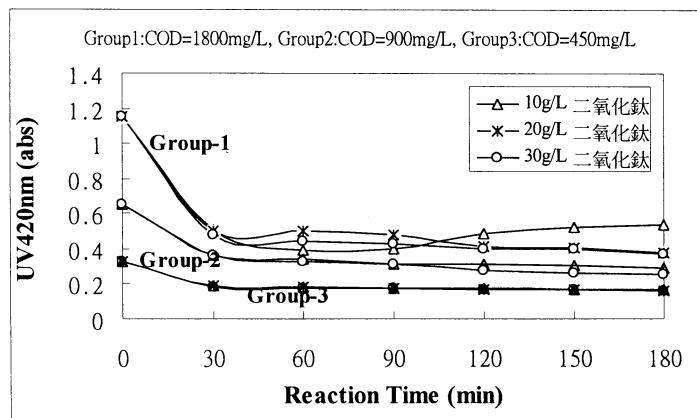


圖 4 不同二氧化鈦濃度 (10, 20 及 30 g/L) 對污泥上澄液經 UV 反應後其  $UV_{420\text{nm}}$  吸光度的變化

由圖 5 可以看出：相同的二氧化鈦濃度條件下，其初始 COD 值越高，去除率也越高；初始 COD 值越低，去除率相對的也較低；此外三種二氧化鈦濃度中，隨著添加濃度增加，COD 的去除率有提高的趨勢，在 10g/L 的二氧化鈦中，去除率高達 43%。

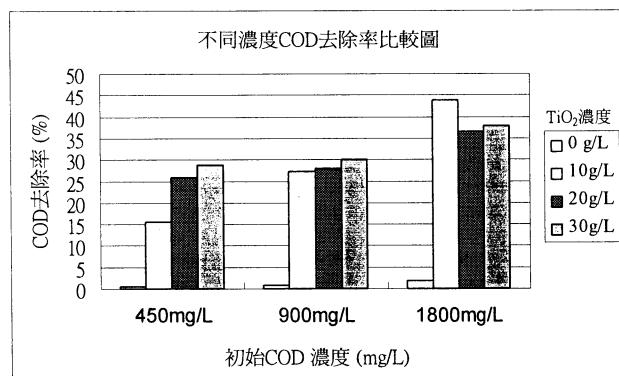


圖 5 不同濃度上澄液 COD 經 UV 添加  $\text{TiO}_2$  催化後之分解去除率比較圖

## 32 利用 UV/TiO<sub>2</sub> 分解工業區廢棄活性污泥鹹前處理後上澄液之初步研究

### 五、結論

- 1.反應開始後的 30 分鐘內，COD 大幅地下降，其原因是水樣中的碳原子因受到光催化分解的作用而去除，在 30 分鐘到 180 分鐘後，COD 的下降幅度趨緩，斜率也變小，其表示大部份的作用在反應 30 分鐘前已經完成。
- 2.從不同濃度的二氧化鈦來比較，COD 下降幅度從大到小分別為：10g/L、20g/L、30g/L，顯示二氧化鈦濃度越高確實會使得 COD 的去除率提昇，但效果不顯著，以 10g/L 的二氧化鈦濃度為最佳劑量。
- 3.原始的 COD 值越高，對於相同濃度的二氧化鈦，所能去除的 COD 也越多；初始 COD 值越低，去除率相對的也較低；在 10g/L 的二氧化鈦中，去除率高達 43%。
- 4.褐變物質在經過光催化分解後減少了許多，其由原始的高褐變群轉變為低褐變群，在反應 30 至 180 分鐘之間，較沒有太多的變化。
- 5.COD 初始濃度越高，對於相同的二氧化鈦來說，其 420nm 吸光度值下降的範圍也越大；即 COD 的濃度越小，420nm 吸光度值下降的幅度也越小。
- 6.初始 COD 濃度愈高，其反應初始速率  $V_0$  值也愈大，其意義為 COD 濃度越高，反應的初始速率也越快，此外 COD 初始濃度值與反應初始速率值呈現一線性的關係。

### 六、參考文獻

- 1.Ashoor, S. H. & J. B. Zent, "Maillard browning of common amino acids and sugar. ", *Food Science*, Vol. 49, pp. 1206-1207, 1984
- 2.Clark, P. B., CIWEM, "Thermophilic sludge digestion for sludge pasteurisation: A review ", *Proc. 8th Inter. Conf.* Vol. 3, pp. 477-485, 1997
- 3.Hussian, A. E., "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 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 airequilibrated aqueous media", *Langmuir*, Vol. 5, pp. 250-255, 1989

- 4.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
- 5.Naoyukim. & Michihiko. I., "Fractionation and characterization of brown colored components in heat treatment liquor of waste sludge", *Wat. Res.*, Vol.30, No.6, pp. 1361-1368, 1996
- 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.廖翠玲, "鹼前處理對廢棄活性污泥中含氮物質影響之研究", 交通大學環境工程研究所碩士論文, 1993
- 10.黃俊智, "高氮廢水生物處理程序污泥之資源化", 交通大學環境工程研究所碩士論文, 1997