

TiO₂ 催化劑對 3-氯酚進行光催化反應 之反應裝置改良與動力學研究

林萬福*、陳榮輝**、楊慶成**

摘要

利用 TiO₂ 催化劑進行多相光催化氧化環境中污染物之方法為一新穎技術且具有良好之去除效果，本研究以 TiO₂ 為催化劑，並研製以玻璃(Pyrex)材質之反應器替代較貴石英材質與模擬太陽光源之照光器取代較貴紫外光，且通入空氣攪拌取代較貴之氧氣等為改良式反應裝置。使該技術之處理成本降低、處理量更大且實用性增高等特點，進而廣泛的研究推廣使用。

反應結果顯示，此改良式反應裝置對 3-氯酚之分解確實具有良好之去除效果，其中反應初始速率 r_0 值隨 3-氯酚初濃度、空氣流量、光強度、溫度等值增加而上升，而初始速率 r_0 值隨 TiO₂ 濃度及溶液體積增加而上升，當濃度 0.35g/L 及體積 80ml 時為最佳值。初 pH 值小於 9 時， r_0 值隨初 pH 值增加而上升，但是當初 pH 值大於 9 時， r_0 值隨初 pH 值增加而下降。

【關鍵字】

- 1.光催化氧化(Photocatalysis Oxidation)
- 2.3-氯酚(3-Chlorophenol)
- 3.初始速率(Initial rate)

*國立高雄師範大學化學研究所研究生

**國立高雄師範大學化學研究所副教授

一、前　　言

氯酚類化合物(Chlorophenols)由於被大量且廣泛的使用在日常生活如殺蟲劑、防腐劑等，且通常會長期殘留於環境中，更因具有致畸性、突變性及致癌性的潛在毒性¹，是一危害性極大的污染物。為煉油、煉焦、造紙、塑料、化工等工業廢水的主要污染物，所以引起世人愈來愈加重視其污染的嚴重性。在環境中的分佈情形主要來自水體、土壤、底泥、空氣、廢棄物、生物體等來源²，在瑞典因紙漿廠排放含有氯酚的漂白廢水因而造成鄰近海洋的污染³，在加拿大則鑑定出紙漿廢水中含有氯酚等污染物在內的 250 種化學物質⁴，在國內中，於高雄後勁地區的土壤檢驗中發現含 2,4-二氯酚在 28~103.6ppb 間，水樣檢驗出 2,4,6-三氯酚在 40.6~80.6ppb 間⁵，由此可顯見各國已遭受氯酚類化合物污染的事實。

利用光化學氧化分解廢水中污染物(Advanced Oxidation Process, AOP)的方法是近 20 年來迅速發展的新領域，半導體材料的多相光催化氧化法對於環境中各種污染物的明顯去除效果，已引起世界相關研究單位的關注⁶，研究報告中指出，若水樣中存在氧化劑或半導體粉粒的催化劑，經由一定強度的光照射，便能產生各種形式的活性氧和自由基，使溶解或分散於水中的有機物氧化，直到礦化成水、 CO_2 和其他無機物⁷。

相關研究所使用的設備大部份以一般型式光催化分解反應器為主，而其一般型式反應器之設備均以較昂貴的石英材質及紫外光來進行反應，所以處理成本也相對的增加，而造成不易普及化的目標。而 TiO_2 之激發光譜與太陽光譜有少許重疊，且 Pyrex 材質製作的玻璃恰巧可被此段波長所穿透，故本研究針對利用玻璃(Pyrex)製之一般型式反應管與實用性較高之模擬太陽光源的照光器，並且通入空氣攪拌以進行反應。使光催化氧化分解反應過程中成本費用降低，且不局限於少量污染物的處理，而能將此一技術達成更簡便化、實用化、處理量大及低成本的特點，使光催化分解有機污染的技術廣泛地使用在化學、化工、環境等工業中。

並且對於此改良式反應裝置在進行 3-氯酚光催化反應時，影響反應之處理程序因子：3-氯酚初濃度、空氣流量、光強度、 TiO_2 濃度、溶液初 pH 值、反應溶液體積、溶液溫度等因素進行探討，而能求得光分解反應的最佳操作條件，更進一步了

解反應過程之中間產物與反應機構為何。

二、光催化分解機制

2.1 光催化分解有機物之途徑

光催化分解有機物之途徑有下列二種⁸：

1. 藉由•OH之形成以氧化有機物，而•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 OH⁻反應。以

TiO₂為例，其反應過程如下：



(2)由 O₂^{•-}形成 H₂O₂再產生•OH

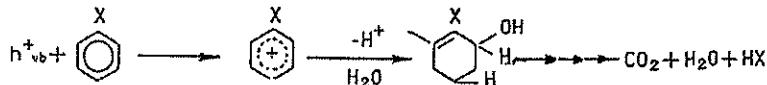


TiO₂是一種n型半導體，帶隙能量 E_{bg}(bg為帶隙 band gap)是3.0—3.2eV，當 TiO₂受到能量大於 E_{bg}的光照射時，價帶上的電子激發到導帶上，進而產生電子(e⁻)一電穴(h⁺)對，電子 e⁻的熱力學電位很低，而 h⁺的電位很高，在 pH=7 時，相對於標準氫電級：E_{cb}(e⁻)=-0.84V，E_{vb}(h⁺)=2.39V(cb為導帶 conduction band，vb為價帶 valence band)，可見 e⁻和 h⁺分別是很強的還原劑和氧化劑。如果反應系中反應物的電位與電子或電穴電位相匹配，則會與電子 e⁻或電穴 h⁺發生還原或氧化反應，當電子與電穴遷移至 TiO₂表面時會與表面吸附的 O₂、H₂O、OH⁻等產生作用。通常認為直接參與有機物光催化氧化的不是電穴而是•OH，•OH 的來源與反應系中的 pH

值有關。在低 pH 值下，TiO₂表面吸附的主要 H₂O，因而以反應(2)為主，若在高 pH 值下 TiO₂表面吸附 OH⁻而帶負電荷，有利於 h⁺與 OH⁻反應，即以反應(3)為主，而表面吸附的 O₂會捕捉電子，抑制電子和電穴的覆合⁹。

2.有機物吸附於半導體表面與具強氧化力之電穴作用

n 型半導體受光激發後，電穴 h⁺向表面聚集，因其具有強烈之電子親和力 (affinity)，故造成吸附在上面之有機物氧化，以鹵化芳香族為例，其反應途徑如下¹⁰：



因此一個良好的光催化劑除了考慮半導體受光激發所產生電子電穴的能力外，尚且須要具有與反應物快速結合的速率等二項特質。二氧化鈦不僅具有該特質且對於五氯酚進行光分解，以二氧化鈦、氧化鋅、硫化鎘、氧化鎢及二氧化錫五種半導體為催化劑時，結果二氧化鈦之催化能力最高。又因為二氧化鈦在溶液中穩定性佳，受光照射後鈦離子不會溶出(氧化鋅、硫化鎘會溶出相當之鋅、鎘離子)，因此具有低溶解性、高穩定性、無毒性及價廉等優點之二氧化鈦為目前最被廣泛使用的催化劑。

2.2 影響光催化處理程序之因子

氯酚類化合物進行分解反應之各種方法中其相關研究文獻有，利用一般型式之反應器配合照光來進行光催化分解反應¹¹，還有將 TiO₂粉粒塗附在光纖上並配合照光進行反應¹²，其次將 TiO₂粉粒塗附在玻璃細管並配合照光進行分解反應¹³，還有利用超音波技術進行氯酚類化合物的分解反應¹⁴等，研究報告中明確指出 TiO₂催化劑對氯酚類化合物的氧化分解具有顯著地效果。由於考慮經濟效益與操作簡便並且須具有不錯的礦化(mineralization)效果之前題下，大部份的研究均以一般型式光催化分解反應器為主而其影響因素如下：

1.污染物之初濃度

Tseng 及 Huang¹⁵等人研究光照 TiO₂懸浮液時，不同 2-氯酚初濃度之光催化反應，結果指出在較高的氯酚初濃度時，得到較高的分解速率，但是較低氯酚初

濃度時其完全分解所需的時間較短。當 2-氯酚初濃度為 $5 \times 10^{-4} M$ 時，其在 6 小時後可完全氧化；而當初濃度介於 $5 \times 10^{-4} M$ 與 $5 \times 10^{-3} M$ 時，其初速率(M/hr)對氯酚初濃度(M)作圖，則有一正比關係，其關係式為 $r_0 = 3.98[C]_0^{1.15}$ 。

Oills¹⁶等人研究中指出，對於氯酚類化合物進行光催化反應而言，其反應初速率與反應物初濃度符合 Langmuir-Hinshelwood 之型態，即

$$\text{反應初始速率 } r_0 = k\theta = k \frac{K \times C_0}{1 + KC_0} \quad (11)$$

k：反應速率常數

θ ：催化劑表面活性基之吸附比

C_0 ：反應物初濃度

K：外觀鍵結常數(apparent binding constant)

根據方程式(11)可得下列方程式

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{1}{C_0} \quad (12)$$

反應初速率和初濃度之間關係，乃因反應物種、物種濃度範圍及不同反應設備而異，因此必須以實驗來得知。

2. 催化劑之劑量

Mills 等人¹⁷研究 4-氯酚在 TiO_2 懸浮液中進行光催化反應，當 4-氯酚濃度為 $1 \times 10^{-3} M$ ，pH 值 2 時； TiO_2 添加量由 0.05 增至 1g/L，結果顯示當 TiO_2 劑量為 0.5g/L 有最佳反應初速率值，當 TiO_2 添加量再增加時，則初速率反而下降至一定值。

Tseng 和 Huang 等人¹⁵探討 2-氯酚之光催化分解反應時， TiO_2 添加量由 0.5 增至 15g/L，結果顯示當 TiO_2 劑量為 3g/L 時，反應初速率有最佳值， TiO_2 劑量再增加時，則初速率反而會下降為一定值，其反應初速率與 TiO_2 劑量之相關方程式：

$$r_0 = \frac{2.04 \times 10^{-4} [S]_0}{0.612 + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{24.91}} \quad (13)$$

$[S]_0$: TiO_2 濃度(g/L)

r_0 : 反應初速率(M/hr)

由上述之研究文獻可知，催化劑 TiO_2 劑量，有一最佳劑量值存在，若添加過量時則 TiO_2 會因遮蔽效應產生而使反應初速率降低。

3.光強度

Al-Sayyed 等人¹⁸ 研究 4-氯酚的光催化反應與光強度關係時，結果指出反應初速率和光通量($2\sim 50\text{mW/cm}^2$)的平方根成正比關係

Mills & Morris¹⁷ 探討 4-氯酚之光催化反應與光強度關係時，結果指出反應初速率和燈管數目的平方根成正比關係 $R \propto I^{1/2}$ ，(每支燈管放出 $5.0 \times 10^{14} \text{ photo s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)。

由上列文獻得知在光能量足以將 TiO_2 激發生成電子、電穴對的前提下，隨著光強度的增加反應初速率亦增加。

4.通入氣體量

Mills & Morris¹⁷ 研究 4-氯酚於 TiO_2 懸浮液中的光催化分解反應時，結果指出分解速率隨著 O_2 濃度的增加而增加，其反應初速率之倒數與 O_2 濃度之倒數作圖時，可得到一線性關係。

王怡中等人¹⁹ 研究氣相中氧氣的濃度對酚進行光催化分解反應的影響時，結果顯示隨氣相中氧氣濃度之增加，其酚之分解速率也相對增加，其 $\ln k = 0.9555\ln [O_2] - 1.4579$ ，由此可知氣相中氧氣濃度對酚的分解速率近似於 1 級反應。

由上述文獻可知光催化分解反應中，其反應初速率隨著氣相中氧氣濃度的增加而變大，兩者成正比關係。

5.離子種類

Tseng 及 Huang¹⁵ 研究無機陰離子對 2-氯酚進行光催化反應的影響時，結果指出氯離子是 2-氯酚氧化時最強的抑制劑，其原因是 Cl^- 會抑制 O_2 得到電子的反應，使得自由基產量減少。 ClO_4^- 和 NO_3^- 的干擾最少； HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 則其次。

Ollis 等人¹⁶ 研究指出含氯污染物光催化分解後所產生之 Cl^- 是其產物中抑制最強的離子，而 ClO_4^- 和 NO_3^- 的干擾最少； HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 則較弱於 Cl^- 。

HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 及 SO_4^{2-} 所以會降低催化劑的活性，乃因為該離子吸附在 TiO_2 表面佔據其活性基，而 Cl^- 除吸附外並會抑制 O_2 得到電子的反應。

由上述文獻整理可知，離子在光催化系統中對反應的影響不一，依離子種類及濃度而定。

6. 初 pH 值

Al-Sayyed 等人¹⁸研究 4-氯酚於 TiO_2 懸浮液之光催化反應時，當 4-氯酚初濃度為 $1.55 \times 10^{-4}\text{M}$ ，初 pH 值為 3.4~6.0 時，結果顯示反應初、末之 pH 值無顯著的改變，故認為其反應產生之 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 濃度很小，不會影響 pH 值。而初 pH 值與反應初速率也呈現無相關的情形。

Mill & Morris¹⁷研究 4-氯酚於 TiO_2 懸浮液之光催化反應時，當 TiO_2 濃度 0.5g/L ，4-氯酚濃度 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ，溫度 30°C ，100% 氧濃度，初 pH 值由 1 增至 9.8 時，結果指出反應速率隨初 pH 值增加而上升，當初 pH 值 = 3 時反應初速率為最佳值，若初 pH 值再增加時其初速率維持與初 pH 值 = 3 時同一定值。

由上述文獻比較可知，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。

7. 溶液溫度

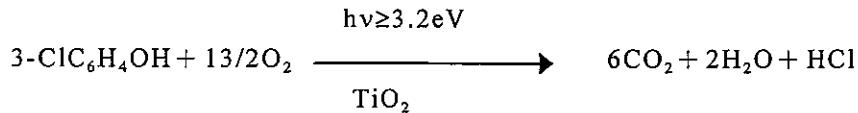
Al-Sayyed 等人¹⁸探討 4-氯酚的光催化分解反應時，溫度範圍由 283 增至 318K，結果指出反應初速率隨溫度的上升而增加。

Mills & Morris¹⁷研究 4-氯酚之光催化分解反應時，其溫度與反應初速率關係，同樣指出溫度上升其初速率亦增加。

謝永旭²⁰指出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。

2.3 光催化分解 3-氯酚之反應方程式

3-氯酚在 TiO_2 懸浮液中進行光催化分解反應之整體反應方程式：



三、實驗設備與研究方法

3.1 改良式反應裝置之設計

以較具實用性、普及性之 Pyrex 玻璃材質為反應管，模擬太陽光源的照光燈管架設於反應槽四周，並通入空體攪拌取代氧氣等，進而設計所需的容積與規格且逐步組裝完成改良式反應裝置(如圖 1 所示)，其反應裝置之細部規格設計(如表 1 所示)。

1. 實驗步驟

本研究採用二氧化鈦(TiO_2)懸浮溶液， TiO_2 為 Degussa P25，BET 表面積 $50m^2/g$ ，主粒徑為 $30nm$ 。

本實驗主要探討七種變因對反應的影響，因此針對各影響處理程序因子的反應步驟，分述於下：

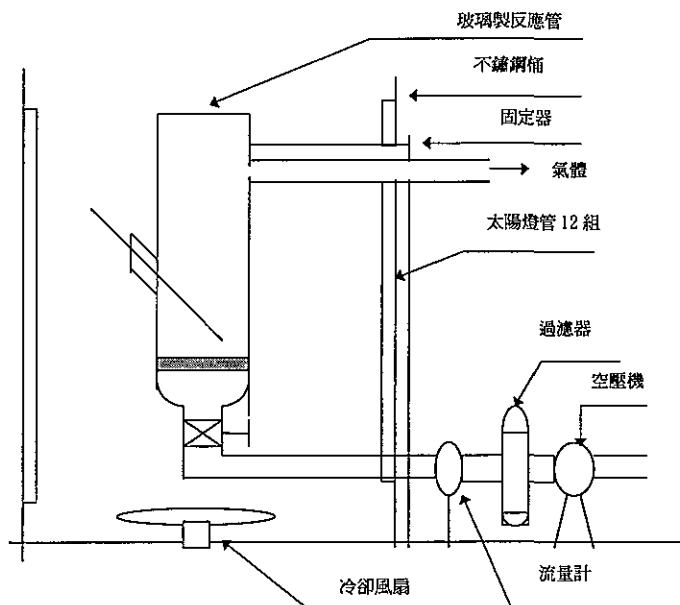


圖 1 改良式反應裝置剖面圖

表 1 改良式反應裝置細部規格

名 稱	規 格
玻璃製反應管	直徑 6cm × 高度 25cm
12 支太陽燈管	Sankyo (15W/支 × 長度 45cm, 250~500nm)
不鏽鋼桶	直徑 45cm × 高度 60cm
空氣壓縮機	Swan (0.25hp × 5kg/cm ² × 46L/min)
過濾器	UAT(範圍 0~10kg/ cm ²)
流量計(附控制閥)	(範圍 0~25L/min)
冷卻風扇	Star(AC110V × 50Hz × 55W)

3.2 研究方法

(1)空氣流量

控制變因：光燈管數目 12 支、3-氯酚初濃度 $1 \times 10^{-4}M$ 、

TiO_2 濃度 0.35g/L、溶液體積 100ml、溫度 $27 \pm 1^\circ C$ 。

操作變因：空氣流量分別以 0、3、5、7、9 L/min 進行實驗反應。

反應溶液之成份：取 $5 \times 10^{-3}M$ 之 3-氯酚溶液 2mL，加入二氧化鉄 0.035 克，再加入蒸餾水稀釋至 100mL。

檢量時間：100mL 之反應初溶液，取 2mL 測量 3-氯酚濃度及 pH 值，剩餘 98mL 倒入反應管內進行光催化分解反應。反應後每隔 15 分鐘取 2mL 測量 3-氯酚濃度及 pH 值，直到 2.5 小時為止。

(2)其他變因之操作方式均與空氣流量相同

2. 分析過程

(1)光量檢測分析：

紫外光—可見光光度計

(2)反應物與中間產物之檢量分析：

pH 值檢測。

氣相層析儀檢量(GC-HP6890)。

四、結果與討論

4.1 不同 3-氯酚初濃度對反應影響

於不同 3-氯酚初濃度下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 2 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到反應初始速率 r_0 值、半衰期 $t_{1/2}$ 、分解 90% 所需時間 $t_{90\%}$ 等值(如表 2 所示)，結果指出初始速率隨著初濃度的增加而增大， $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 所需的時間隨初濃度的增加而增長。

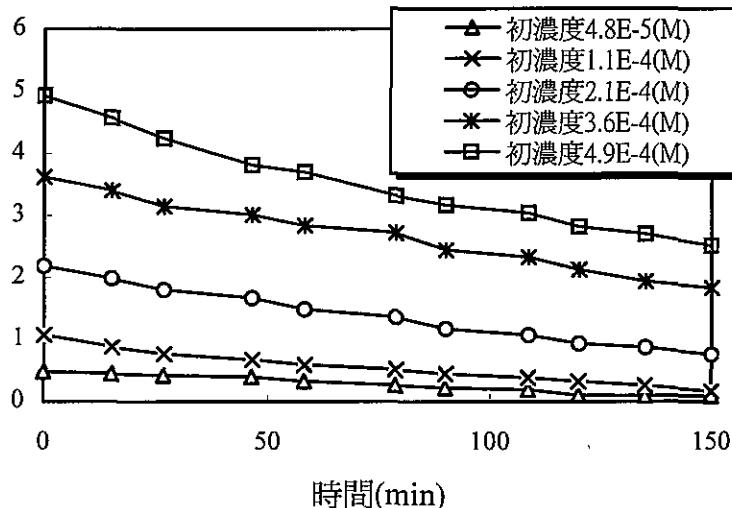


圖 2 不同 3-氯酚初濃度對於反應影響

表 2 不同 3-氯酚初濃度求得之 r_0 、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 值

項 目	3-氯酚初濃度(M)				
	4.8×10^{-5}	1.1×10^{-4}	2.2×10^{-4}	3.6×10^{-4}	4.9×10^{-4}
r_0 值($10^{-4} M/hr$)	0.35	0.738	0.983	1.071	1.344
$t_{1/2}(hr)$	1.01	1.04	1.60	2.40	2.53
$t_{90\%}(hr)$	3.35	3.47	5.30	7.96	8.39

根據 Ollis 等人¹⁶研究指出，對於氯酚類化合物進行光催化分解反應而言，其反應初始速率 r_0 與反應物初濃度 C_0 兩者之關係符合 Langmuir-Hinshelwood 之型式：

$$r_0 = k \theta = k \frac{KC_0}{1 + KC_0}$$

本實驗將所得之初始速率倒數 $1/r_0$ 與初濃度倒數 $1/C_0$ 值作圖後可求得反應速率常數 $k = 7.65 \times 10^{-4} \text{M/hr}$ 而外觀鍵結常數 $K = 1.32 \times 10^3 \text{L/mol}$ 。

4.2 不同空氣流量對反應影響

空氣流量對分解反應的影響，於不同空氣流量下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 3 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到初始速率 r_0 值、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 等值(如表 3 所示)，可得知初速率 r_0 隨著空氣流量之增加而上升， $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 所需的時間隨流量增加而減短，其空氣流量平方根與初始速率 r_0 值有一正比的線性關係 $r_0 = 0.189X + 0.185$ (X:空氣流量 L/min)。當流量超過 7L/min 時，初始速率 r_0 增加值隨流量增加而趨於平穩，其原因應為空氣溶於水中達飽和的時間隨流量增加而變短，且空氣通過懸浮溶液中的時間隨流量增快而減短。

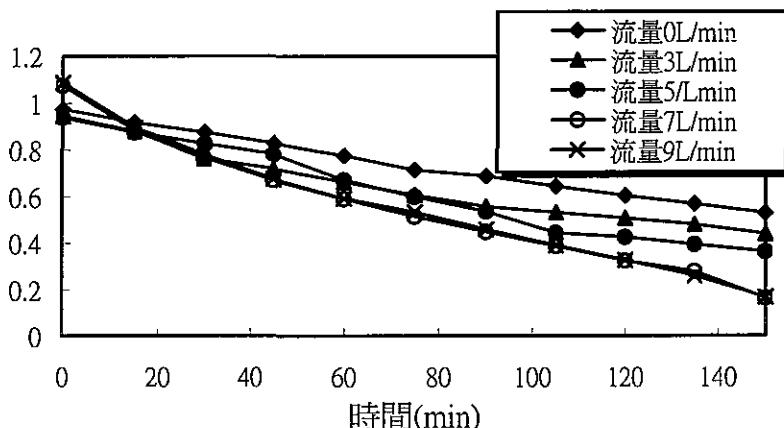


圖 3 不同空氣流量對於 3-氯酚進行光催化反應影響

表 3 不同空氣流量求得之 r_0 、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 值

項 目	空氣流量(L/min)				
	0	3	5	7	9
r_0 值($10^{-4}M/hr$)	0.202	0.486	0.568	0.738	0.750
$t_{1/2}(hr)$	3.47	1.40	1.22	1.04	1.04
$t_{90\%}(hr)$	10.8	4.65	4.04	3.47	3.43

4.3 不同光強度對反應影響

於不同光強度下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 4 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到初始速率 r_0 值、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 等值(如表 4 所示)，結果指出反應初始速率 r_0 值隨光強度之增強而增加，兩者呈正比的線性關係，其相關性為 $r_0 = 0.0557X + 0.0452$ (X:光燈管數目)，由此可得知光催化分解反應中其光為一重要的反應物，當光燈管數目為 0 支時其反應幾乎無分解反應發生的情況，當有光強度時才有反應發生，因此推測此反應是由 TiO_2 照光後才產生電子與電穴，進而產生•OH 自由基攻擊 3-氯酚等一系列反應。

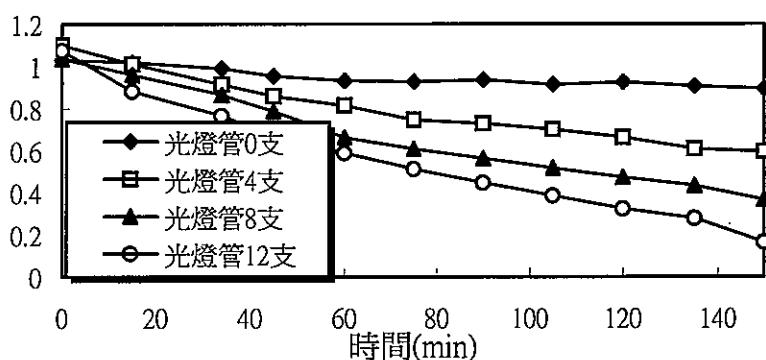


圖 4 不同光強度對於 3-氯酚進行光催化反應影響

表 4 不同光強度求得之 r_0 、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 值

項 目	光燈管數目(支)			
	0	4	8	12
r_0 值($10^{-4}M/hr$)	0.051	0.281	0.447	0.738
$t_{1/2}(hr)$	13.81	2.69	1.66	1.04
$t_{90\%}(hr)$	45.80	8.95	5.52	3.47

4.4 不同 TiO_2 濃度對反應影響

於不同 TiO_2 濃度下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 5 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到初始速率 r_0 值、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 等值(如表 5 所示)，得知初始速率 r_0 隨 TiO_2 濃度增加而上升，當 TiO_2 濃度為 $0.35g/L$ 為最佳值，之後再增加 TiO_2 濃度時因過量 TiO_2 懸浮顆粒阻礙光線照射於 TiO_2 表面，使 $\cdot OH$ 自由基數目減少產生遮蔽效應，造成初始率速反而下降。

當 TiO_2 濃度為 $0g/L$ 時，尚有 r_0 值 $0.059 \times 10^{-4}M/hr$ ，顯示無 TiO_2 時其 3-氯酚進行直接光分解反應，因此整個反應之中間產物有直接光解所產生的間苯二酚 $C_6H_4(OH)_2$ 及間接光解所產生的 1,2,4-苯三酚 $C_6H_3(OH)_3$ 。所以本實驗的光催化分解反應，皆有直接光解與間接光解二種反應發生。

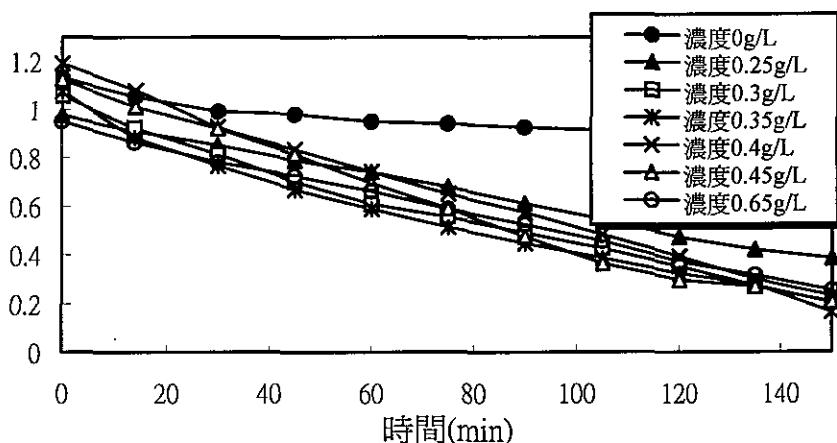
圖 5 不同 TiO_2 濃度對於 3-氯酚進行光催化反應影響

表 5 不同 TiO_2 濃度求得之 r_0 、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 值

項 目	TiO_2 濃度(g/L)						
	0	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.65
r_0 值($10^{-4} M/hr$)	0.103	0.338	0.611	0.738	0.727	0.705	0.530
$t_{1/2}(hr)$	7.33	2.00	1.10	1.04	1.18	1.11	1.36
$t_{90\%}(hr)$	24.3	6.65	3.98	3.47	3.91	3.68	4.52

4.5 不同初始 pH 值對反應影響

於不同初始 pH 值下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 6 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到初始速率 r_0 值、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 等值(如表 6 所示)，當初始 pH 值介於 3.57~9 之間時，初始速率隨初 pH 值上升而增加，可解釋為低 pH 值下， TiO_2 表面吸附的主要是 H_2O 較不利反應，而高 pH 值下， TiO_2 表面吸附 OH^- 而帶負電荷有利於 h^+ 與 OH^- 反應，而表面吸附的 O_2 更會抑制光生電子與電穴的覆合⁸有利反應，由此可知高初 pH 值有利反應進行。當初始 pH 值 > 9 值，其初始速率 r_0 反隨 pH 值上升而下降。

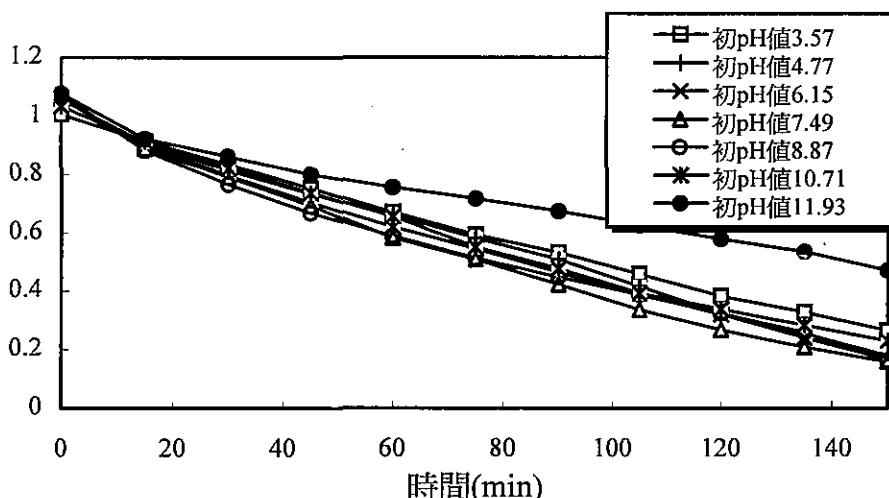


圖 6 不同初始 pH 值對於 3-氯酚進行光催化反應影響

表 6 不同初始 pH 值求得之 0、1/2、90% 值

項 目	初 pH 值						
	3.57	4.77	6.15	7.49	8.87	10.71	11.93
r_0 值 (10^{-4} M/hr)	0.482	0.703	0.702	0.735	0.738	0.617	0.302
$t_{1/2}$ (hr)	1.45	1.09	1.05	1.01	1.04	1.16	2.35
$t_{90\%}$ (hr)	4.81	3.63	3.48	3.33	3.47	3.86	7.82

4.6 不同反應溶液體積對反應影響

對於不同反應裝置所處理的污染物體積也有所不同，本實驗中將不同溶液體積下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 7 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到初始速率 r_0 值、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 等值(如表 7 所示)，得知初始速率 r_0 隨溶液體積增加而上升至體積為 80ml 時有最佳值，往後隨溶液體積增加而下降，此現象可能為不同溶液體積於反應管內的懸浮溶液高度與表面積有所不同，使空氣通過懸浮液內的時間不同，且光照射在懸浮液的表面積也有所不同等所導致。

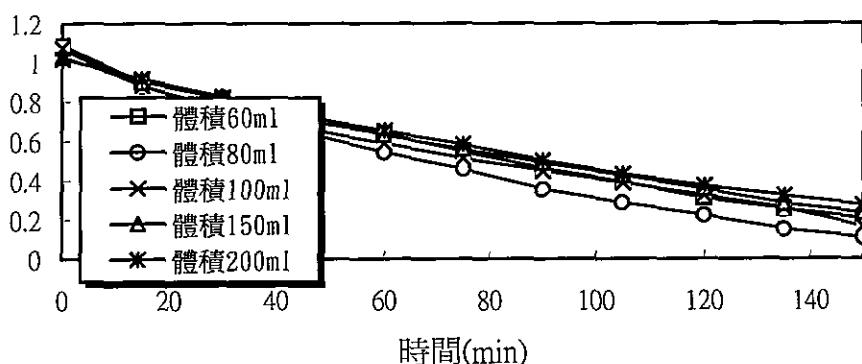


圖 7 不同反應溶液體積對於 3-氯酚光催化反應影響

表 7 不同溶液體積求得之 r_0 、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 值

項 目	溶液體積(ml)				
	60	80	100	150	200
r_0 值($10^{-4}M/hr$)	0.680	0.876	0.738	0.638	0.562
$t_{1/2}$ (hr)	1.15	0.85	1.04	1.20	1.32
$t_{90\%}$ (hr)	3.70	2.81	3.47	3.97	4.39

4.7 不同溶液溫度對反應影響

於不同溫度下進行反應後的殘留濃度與時間作圖(如圖 8 所示)，並以 1 級反應速率式計算可得到初始速率 r_0 值、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 等值(如表 8 所示)，實驗結果指出，溫度於 $22^\circ C \sim 32^\circ C$ 範圍內反應初速率隨溫度增加而上升，此現象為高溫時分子碰撞頻率增加所致²¹，此結果符合 Arrhenius 法則。其 $\ln k$ 值與溫度倒數 $1/T(K)$ 有一線性關係 $\ln k = -0.2077X + 0.2833$ (X ：為 $1000/T(K)$)，根據 Arrhenius 方程式： $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

求得反應活化能 $E_a = 1.73\text{ kJ/mole}$ ，因為 E_a 值相當小，故本實驗的光催化分解反應為•OH 自由基攻擊 3-氯酚產生一連串反應。

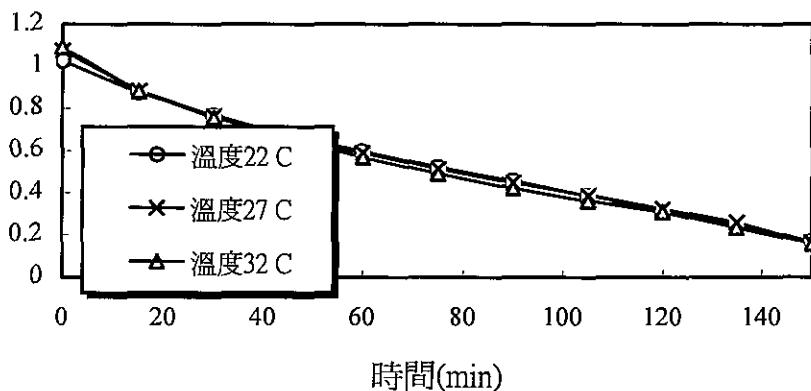


圖 8 不同溫度對於 3-氯酚進行光催化反應影響

表 8 不同溫度求得之 r_0 、 $t_{1/2}$ 、 $t_{90\%}$ 值

項 目	溫 度(°C)		
	22	27	32
r_0 值($10^{-4}M/hr$)	0.726	0.738	0.747
$t_{1/2}(hr)$	1.06	1.04	1.03
$t_{90\%}(hr)$	3.50	3.47	3.43

五、結論

- 1.改良式反應裝置對於 3-氯酚之分解確實具有不錯的分解成效，且此反應裝置更具有處理量大、簡便性高、實用性高、低成本等優點，值得更進一步研究推廣。
- 2.本反應裝置之最佳操作條件為 TiO_2 濃度 $0.35g/L$ 、反應溶液體積 $80ml$ 。於經濟成本考慮下，建議配合初 pH 值 8.87 、空氣流量 $7L/min$ 及光燈管數目 12 支等，於上述條件下進行光催化分解 3-氯酚反應時會得到最佳分解效果。
- 3.當 3-氯酚初濃度愈大時反應初速率 r_0 值愈高。
- 4.反應初始速率 r_0 值與空氣流量平方根成正比之線性關係，空氣流量愈大時初速率 r_0 值愈高。
- 5.反應初始速率 r_0 值與光強度成正比之線性關係。
- 6.反應初始速率 r_0 值隨著 TiO_2 濃度之增加而變大，當 TiO_2 濃度為 $0.35g/L$ 時 r_0 有最佳值，由於遮蔽效應發生使 TiO_2 濃度再增加時其初始速率反而下降。
- 7.初 pH 值對於反應初始速率之影響，當初 pH 值 < 9 時，隨初 pH 值上升而增加。於 pH 值 > 9 時，隨初 pH 值上升而減低。
- 8.反應初始速率 r_0 值隨反應溶液體積增加而變大，於溶液體積為 $80ml$ 時 r_0 有為最佳值，之後其 r_0 值隨溶液體積增加而下降。
- 9.反應初始速率 r_0 值隨溫度上升而稍增大。

參考文獻

- 1.Kawamoto, K. & Urano, K., Chemosphere, vol.18, pp.1987, 1989.
- 2.江文仁,潘子明,袁紹英,張碧芬,「氯酚類化合物在環境中的消長」,環境檢驗所環境調查研究年報 1 , pp.135-146, 1993.
- 3.Xie, T. M., Abrahamsson, K., Fogelquist E., Joesfsson B., Environmental of Science. Technology, vol.20, pp.457, 1986.
- 4.Suntio, L. R., Shiu, W. Y., Mackay D., Chemosphere , vol.17, pp.1249, 1988.
- 5.張碧芬,「台灣地區土壤中氯酚化合物之調查」,東海大學微生物研究所碩士論文, 1990。
- 6.Ollis, D.F. , Ezio, Pelizzetti & Serpone, E. , Destruction of water contaminants, Environ. Sci. Technol., vol.25, pp.1523, 1991.
- 7.Tennakone, K.T., Photodegradation of visible-light-absorbing organic compounds in the presence of semiconductor for catalysts, J. Photochem. And photobiol, vol.68, pp.389, 1992.
- 8.Hussian, Al-Ekabi et al., Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. TiO_2 mediated degradation of 2,4-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.
- 9.Wang, C. M., Heller, A., Gerischer, H., Palladium catalytic of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO_2 particles during photoassisted oxidation of organic compounds, J. Am. Chem.Soc., vol.114, pp.5230-5234, 1992.
- 10.Metthews, R. W. , Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over Titanium Dioxide, J. Catal., vol.111, pp.264-272, 1989.
- 11.Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO_2 suspensions, Environ. Sci. Technol., vol.25, pp.494-500, 1991.

- 12.Peill, N. J., Hoffmann, M. R., Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor : photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, Environ. Sci. Technol., vol.29, pp.2974-2981, 1995.
- 13.Hussain, Al-Ekabi , Serpone, N., Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1.photocatalytic degradation of chlorinated phenol in aerated aqueous solution over TiO₂ supported on a glass matrix., J. Phys. Chem., vol.92, pp.5726-5731, 1988.
- 14.Mason, T. J., In chemistry with ultrasound ; Mason, T. J., Ed.; Elsevier Applied Science; chapter 1, pp.1-26, 1990.
- 15.Tseng, J. M., Huang, C. P., Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, Wat. Sci. Tech., vol.23, pp.377-387, 1991.
- 16.D'Ollveira, J.C., Al-Sayyed G., Pichat P., Photodegradaation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, Environ. Sci. Technol., vol.24, pp.990-996, 1990.
- 17.Mills, A., Morris, S., Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol.71, pp.75-83, 1993.
- 18.D'Ollveira, J.C., Al-Sayyed G., Pichat P., Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, J. Photochem. Photobiol., vol.58, pp.99-114, 1991.
- 19.王怡中、胡春、沕鴻霄，「TiO₂光催化氧化苯酚動力學研究」，環境科學，vol.18, pp.1-4, 1997。
- 20.謝永旭，「光催化處理程序」，工業污染防治第 56 期，pp.173-191, 1995。