

光催化反應處理水中背景有機物之研究

邱桂英¹ 謝淑婷² 王根樹^{3*}

摘要

本研究嘗試以光催化反應來氧化分解水中有機物，同時評估於不同條件下，如使用不同材質之燈罩，於腐植酸水溶液中加入催化劑、加入 NaHCO₃ 模擬水中鹼度等，UV 對水體中背景有機物之氧化分解效果，並尋求反應系統中較適合之催化劑濃度。實驗所使用之水樣為人工配製之腐植酸水溶液有機物濃度約為 3-10mg/L，該水樣於不同條件下照射紫外燈後，以紫外光-可見光分光光度計及有機碳分析儀分析水樣之有機物含量。實驗結果顯示，在水樣所含有機物濃度介於 3-10mg/L (NPOC) 時，H₂O₂ 催化劑較佳之處理濃度係介於 0.3-0.6%。而 TiO₂ 的加入在本實驗結果中對水中有機物之處理亦有相當的效果。鹼度的存在在處理效果上具有負面的影響。燈罩材質的實驗結果比較中，以使用石英燈罩之實驗組處理效果最佳。

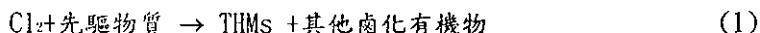
前言

水源中過高的有機物濃度常會造成水體中溶氧降低，並產生色及臭味⁽¹⁾。為有效去除受污染水源中的有機物，淨水廠常採用大量氯消毒劑處理原水，雖然處理後之清水可符合飲用水標準，卻會產生令用戶抱怨的異味。而加氯處理會產生可能具有致癌危險性之氯衍生物(如 Trihalomethanes, THMs)，故往往成為以沈澱過濾及加氯為主之傳統淨水程序之淨水廠一大困擾。近年來有關如何去除自來水中 THMs 含量之研究，如兩後春筍般相繼發表，其所採用的技術不外：一、控制 THMs 的形成；以混凝處理去除前質、活性碳吸附前質、改變加氯地點、改變消毒劑等方式降低 THMs 之生成量。二、THMs 形成後之控制；以活性碳、合成吸附劑、曝氣法去除 THMs。然而各種控制方法各有其優劣，一般而言，THMs 在形成後不但去除不易，同時所需花費的成本也較高，故去除 THMs 之前驅物質應可算是整個水處理過程的重點⁽²⁾。

由於由去除 THMs 之前驅物質(有機物)著手，會是控制自來水中 THMs 含量之較佳方法，故本研究嘗試以光催化反應來：1) 評估紫外光(UV)對水體中背景有機物之氧化分解效果；2) 探求 UV 在不同環境條件下(催化劑、鹼度)對水體中背景有機物之氧化分解效果；及 3) 尋求反應系統中較適合之催化劑濃度。而自然水體中背景有機物之組成具有相當的多樣性，故實驗中以人工配製之腐植酸水溶液模擬水體中背景有機物。

文獻回顧

消毒副產品係因消毒劑除了消毒作用外，並與水中其他有機前質發生氧化或取代反應，所產生具負面影響之物質。以傳統加氯消毒處理自來水為例，形成消毒副產品之二大主要因子為消毒劑(如：氯)之劑量及水體中的有機物(消毒副產品之先驅物質)之種類及濃度，二者間之反應可以下列程式簡單表示之：(以氯消毒劑為例)



水中背景有機物的來源可大致分為二類：一、天然有機物質(Natural Organic Matter, NOM)，係指自然存在於水體中之有機物質，包括了植物的代謝產物、浮游生物的殘骸、造成水質色變之腐植質(Humic Substance)等物質；二、人為活動所產生之有機

1 : 台灣大學公共衛生研究所碩士班研究生

2 : 台灣大學環境衛生研究所碩士班研究生

3* : 台灣大學公共衛生學系副教授

物，如都市生活污水、工業廢水、農業畜牧廢水、垃圾滲漏水、廚餘、洗潔劑、有機殺蟲劑的使用等。總括而言，其組成成份有腐植質、腐植酸（Humic Acid）、醇類、醛類、酮類、胺基酸、藻類代謝物、酚類．．．等。

腐植質是自然水體及土壤中組成複雜且種類繁多的有機物質，其物理、化學特性及結構，至今尚未有確切的認定，其所組成之成份會隨著地區性、土壤之化學結構、地下及地表水來源的不同及不同的人為活動而有所差異。Schnitzer 及 Khan⁽³⁾認為腐植質係無定形之棕或黑色酸性物質，且具親水性、分散性(polydisperse)，其分子量範圍自數百至數萬不等。另外，腐植質在經過自然光的照射後，會產生自然光解作用中之光反應物(Photoreactant)，如 H_2O_2 、 $OH\cdot$ 等⁽⁴⁾，而有助於水體自淨作用之光解反應的發生。腐植質為水體色度的主要來源之一，其對飲用水之處理過程有下列影響：

- (1) 於加氯作用後會形成含氮衍生物（如：三鹵甲烷）之有害性消毒副產品。
- (2) 於臭氣處理過程中被分解為分子量較小之有機物，易被微生物分解而有助於配水系統中微生物滋長。
- (3) 於活性碳吸附過程中與其他污染物產生競爭吸附現象。
- (4) 於混凝處理中形成較穩定之膠體，使得顆粒相互排斥而不易以沈澱除去。
- (5) 與水中鐵及錳錯合，影響氧化及去除作用。
- (6) 與其他有毒或致癌性物質鍵結，而使有毒物質之水中溶解度增加等。

由於上述影響使得飲用水的處理效率大打折扣，同時也增加了處理成本^(5,6)。

以台灣目前的水源水質而言，淨水過程中消毒劑的使用是不可避免的。如何使消毒副產品減低至安全範圍，除了改變消毒劑的加藥點外，就有賴於控制水中背景有機物的濃度了。在傳統自來水處理程序中（沈澱、混凝、過濾）並不能有效地去除水中背景有機物。針對水中有機物的控制，目前常被使用的方法，除了水源區水質的保護以外，在國外已被應用的處理方法有：強化混凝、臭氧處理、活性碳吸附（粉狀活性碳吸附、粒狀活性碳吸附）、生物膜處理（接觸曝氣法、旋轉生物圓盤法、生物過濾）及薄膜處理等^(7,8,9)。強化混凝係針對去除水中有機物所選用之混凝劑，以有效地去除水中分子量較高且較具疏水性之有機物；臭氧處理係利用臭氧所具之高氧化能力氧化水中還原性有機物，使其分解為較小之分子或無機物。活性碳吸附則利用活性碳與水中低分子量有機物所產生的吸引力（Van Der Waals），使有機物吸附於活性碳表面，藉以去除水中有機物；生物膜處理則利用微生物對有機物的分解能力來去除水中有機物，其對湖泊、水庫等產生異味之藻類有不錯的處理能力；薄膜處理係利用滲透原理使目標有機物與水分離。除上述方法外，另一項常被建議惟其相關研究較為缺乏之方法，係以光化學催化反應應用於去除水中有機物的處理。為對該方法之效用有進一步的了解，本研究將著手探討光催化反應對水中背景有機物之處理效果。

光化學催化反應為高級氧化處理方法之一，具有將有機物完全礦化、氧化低濃度的有機污染物（數個 ppb）、處理時程較短（數小時）、耗費較低之成本、可採用自然光、無副產物之形成及不殘留等優點^(10,11)，同時也是 USEPA 建議之最佳可利用的高級處理技術(BAT)之一⁽¹²⁾，於水高級處理方法中具有較大的發展潛力。光化學反應是由一輻射能提供能量，當此能量達到足以提供一化學鍵斷裂所需的解離能量時，該反應就發生了。在各種輻射能中，具有可激發反應發生所需能量的輻射波長是紫外光及可見光⁽¹³⁾。光化學反應一般可分為兩大類：直接光催化反應（Direct Photocatalysis）和間接光催化反應（Indirect Photocatalysis）。直接光催化反應係指某物質吸收光能後達到激發態，該物質本身即進行化學反應；間接光催化反應則是系統中的某物質吸收光能後，誘導另一物質產生化學反應。一般而言，在反應系統中二者是同時存在的⁽¹¹⁾。間接光催化反應係於反應系統中加入催化劑（如氧化劑、半導體等），而使得反應速率增加。此反應又

可分為均相光催化反應 (Homogeneous Photocatalysis) 及異相光催化反應 (Heterogeneous Photocatalysis) : 均相光催化反應是指催化劑與反應物為相同之物理相, 皆存於氣相或液相中 (如水溶液反應系統中加入 H_2O_2); 而異相光催化反應是指催化劑與反應物處於不同之物理相, 如固-液兩相之間 (如水溶液反應系統中加入高光活性的 TiO_2), 反應物存於液相中, 因擴散而吸附於固體催化劑之表面, 催化劑吸收能量後即於固體表面引發氧化還原反應, 而使反應物完全礦化⁽¹¹⁾。

本研究之反應系統係採用紫外燈結合過氧化氫 (UV/ H_2O_2) 處理水中有機物之均相光催化處理程序, 該處理程序是利用具高氧化能力的氫氧自由基來氧化分解水中有機物, 破壞其鍵結成為 H_2O 、 CO_2 及無機鹽等不具毒性的小分子物質。使用 UV/ H_2O_2 氧化法之優、缺點⁽¹⁴⁾ 包括下列數點:

1. 優點

- (1) 穩定性高, 可直接儲存於操作現場
- (2) 水之互溶性極佳
- (3) 系統中之污染物不會散播至空氣中
- (4) 不需再加入鹽類於系統中
- (5) 成本較低
- (6) 氫氧根離子產生效益高
- (7) 操作程序較簡便

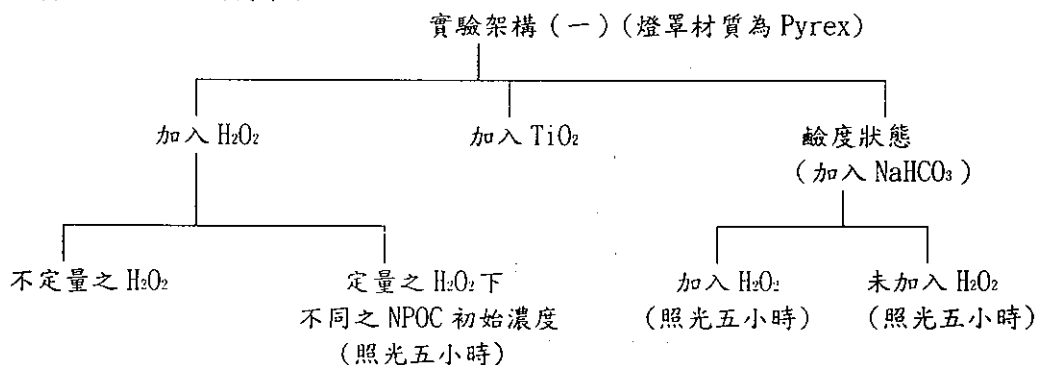
2. 缺點

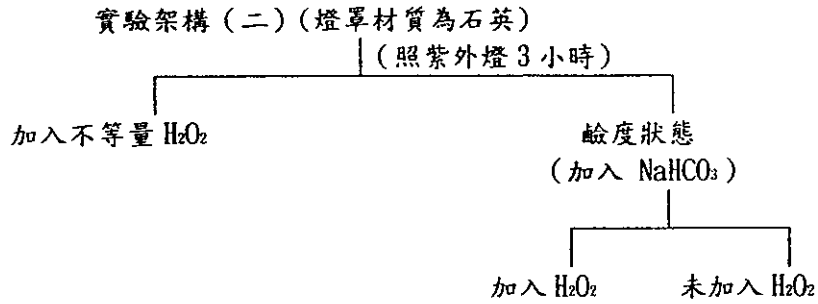
- (1) 由於紫外光對懸浮物質穿透力差, 故需用前處理將水中渾濁微粒先行除去。
- (2) 水中的無機物質 (如鈣及鐵的鹽類) 以紫外光處理時, 易產生沈澱物而附著於燈管上, 遮蔽了紫外光而減低效益, 故需有軟化水質的前處理步驟。
- (3) 此法受限於 $HO\cdot$ 的反應力, 而會被 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等陰離子捕捉而減低其效率。
- (4) H_2O_2 添加過量時, H_2O_2 會因捕捉 $HO\cdot$ 而使氧化效果減低。

實驗分析

1. 實驗

本實驗依水樣中加入之催化劑種類、劑量、處理條件之不同分為: 於腐植酸水溶液中加入不等量 $30\%H_2O_2$ 溶液催化劑、不等量 TiO_2 粉末、不等量 $NaHCO_3$ 粉末 (模擬水中鹼度) 進行照光反應數小時。又依所使用燈罩材質的不同, 對上述不同照光條件進行部分比較之實驗, 以下二圖簡單表示:

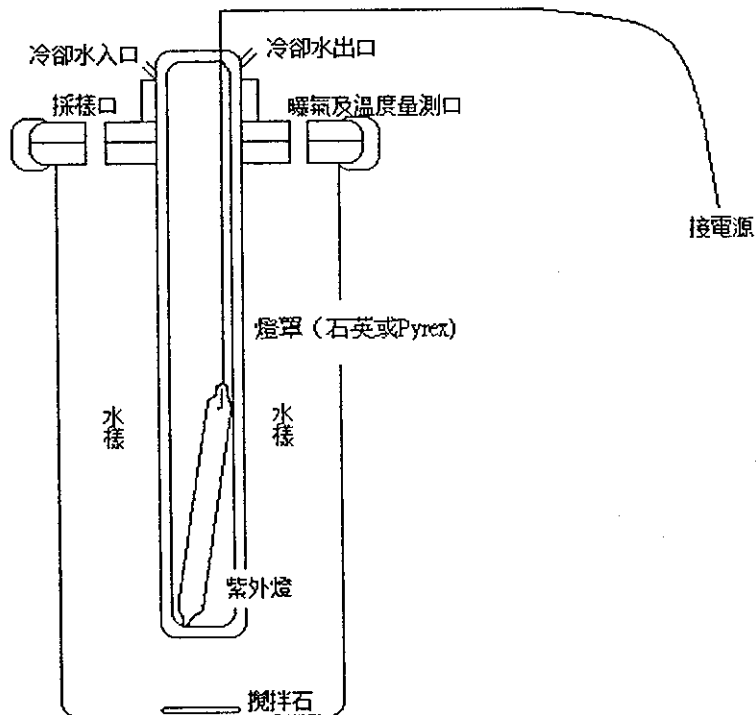




本實驗設計目的如表一所示。

為比較照射自然光對水中 NPOC 降低之效果,本研究另以一般玻璃燒杯盛裝腐植酸水溶液,直接置於日光下照射之。上述各實驗所使用之腐植酸水樣皆是由人工配製而成,水樣中 NPOC 濃度約為 3-10mg/L。

本實驗紫外燈管之放置係採沈浸方式,反應槽之裝置如下圖所示:



紫外燈照光催化反應實驗設備剖面圖

實驗步驟為：取 Humic Acid Stock Solution 配製成含 NPOC 濃度約 3-10 mg/L 之水樣。部分水樣加入 NaHCO₃，配製成含鹼度水溶液。分別加入不定量 30% H₂O₂ (或 TiO₂) 均勻混合，使成含不同濃度之 H₂O₂ (或 TiO₂) 水溶液。將製備完成之水溶液置入不同燈罩材質 (Pyrex 或石英) 之反應槽中，進行紫外燈照射，於起始後不同時間點採集水樣。另以自然光照射水樣進行實驗，當日氣候條件如下表所示：

85 年 9 月 15 日 12:00-16:00 各時段之氣候條件

時段	氣溫 (°C)	風速 (m/sec)	風向 (度)	相對溼度 (%)
12:00	32.8	4.8	80	57
13:00	33.5	5.0	100	55
14:00	33.0	4.3	90	53
15:00	32.1	4.2	70	57
16:00	31.5	5.3	70	59

註：以座標而言風向為北及西北風。

各實驗組詳細實驗條件如表二所示。

2. 分析

將取得之水樣置於有機碳分析儀 (TOC-5000A, SHIMADZU) 及紫外光-可見光分光光度計 (UV-160A, SHIMADZU) 中，分析水樣中非揮發性有機物 (NPOC) 含量及進行水樣吸光度之量測。

結果與討論

本實驗係利用紫外燈照射以下各條件水樣數小時，藉以探討在各種條件下以光化學氧化處理水中 NPOC 的效果。所使用之水樣包括於腐植酸水溶液中：一、未加入催化劑 (空白對照組)；二、加入 H₂O₂ 溶液；三、加入 TiO₂ 粉末；四、加入 NaHCO₃ (模擬水中鹼度環境)。(上述實驗之燈罩皆為 Pyrex，藉以模擬一般日照光線去除水體中 NPOC 之效果)。除此之外，另外使用石英材質之燈罩對腐植酸水樣進行紫外燈照射處理，以比較不同材質之燈罩 (Pyrex 石英) 對紫外燈照射實驗去除水中 NPOC 效果的差異。

以紫外燈照射水樣數小時後，使用紫外光-可見光光譜分析儀量測水樣在各波長 (200nm-800nm) 之吸光度，將所得各波長之吸光度值輸入 Microsoft Excel 軟體處理，以吸光度值減少百分比為 Y 軸、波長為 X 軸作圖，畫出水樣各波長吸光度減少之圖形，可用以比較不同反應時間點 (照光前後) 水樣吸光度之變化。另以有機碳分析儀分析水樣中 NPOC 濃度 (mg/L)，求出 NPOC 殘留百分比，將所得之數值以百分比為 Y 軸、反應時間點為 X 軸，於 Microsoft Excel 作圖，以比較不同反應條件及不同時間點，水中 NPOC 濃度之變化情形。

實驗結果趨向一級反應：

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

式中 C = 某依時間點之 NPOC 濃度

C₀ = 初始之 NPOC 濃度

t = 照光反應時間

k = 反應速率常數 (min⁻¹)

依含不同濃度 (V/V) 之 H₂O₂ 光催化劑、所使用之燈罩材質種類、實驗條件，將實驗結果代入式中計算 k 值，如表三。

以 PYREX 材質之燈罩進行光催化反應

在整個研究過程中，首先以 PYREX 材質之燈罩進行光催化反應，含 H_2O_2 濃度 (V/V) 為 0%、0.3%、0.6% 及 1.2% 之腐植酸水溶液，經採用 PYREX 燈罩進行照紫外燈 5 小時後，比較每一組實驗 NPOC 濃度降低速率，在加入 H_2O_2 後之降低效果 (H_2O_2 濃度 = 0.3%， $K=0.00395\text{min}^{-1}$ 、 H_2O_2 濃度 = 0.6%， $K=0.00232\text{min}^{-1}$ 、 H_2O_2 濃度 = 1.2%， $K=0.00137\text{min}^{-1}$) 皆較空白組佳 ($K=0.00011\text{min}^{-1}$)。而 NPOC 降低效果以含 0.3~0.6% H_2O_2 之水樣經紫外燈照射後最佳。而在相同照光條件下 (H_2O_2 濃度皆為 0.6%)，不同 NPOC 初始濃度照光反應之結果，NPOC 初始濃度為 3.2mg/L 之降低速率 ($K=0.00334\text{min}^{-1}$) 遠較初始濃度為 6.4mg/L ($K=0.00175\text{min}^{-1}$)、8.5mg/L ($K=0.00158\text{min}^{-1}$) 及 10.5mg/L ($K=0.00122\text{min}^{-1}$) 為佳，故可推論 NPOC 初始濃度的高低亦為影響處理效果之重要因素。

在含鹼度之水樣照光反應實驗部分，分別為含 180、530mg/L $CaCO_3$ 不同鹼度條件，照紫外燈 5 小時之處理效果，以同時加入 $NaHCO_3$ 及 H_2O_2 之二組腐植酸水溶液照光後 NPOC 降低速率 ($K=0.00140\text{min}^{-1}$ 、 $K=0.00100\text{min}^{-1}$) 較對照組為佳 ($K=0.00011\text{min}^{-1}$ 、 $K=0.00005\text{min}^{-1}$)，而就加入 1% H_2O_2 之 188 $CaCO_3$ mg/L 及 520mg/L $CaCO_3$ 二組腐植酸水樣而言，雖然後者鹼度幾乎為前者之三倍，但處理效果上並無太大之差異。

以石英材質之燈罩進行光催化反應

在本組實驗結果中，含 H_2O_2 濃度 (V/V) 為 0%、0.6% 及 1.2% 之腐植酸溶液，經紫外燈照射 3 小時處理後，以含 0.6% H_2O_2 腐植酸水溶液之 NPOC 降低速率 ($K=0.00971\text{min}^{-1}$) 較其他二組佳 (H_2O_2 濃度 = 0%， $K=0.00424\text{min}^{-1}$ 、 H_2O_2 濃度 = 1.2%， $K=0.00826\text{min}^{-1}$)，且各反應時間點 NPOC 濃度殘留百分比呈現遞減現象，於某一時間趨向某一固定值，而使處理曲線會趨向於平緩 (圖一)。而比較含鹼度未加入 H_2O_2 之腐植酸溶液與對照組之 NPOC 降低速率，二者 K 值相近似，並無太大差異。若 H_2O_2 濃度皆為含 1.2% 之腐植酸溶液，比較含鹼度與對照組之 NPOC 降低速率，則前者之 K 值為 0.00450min^{-1} ，而後者 K 值為 0.00826min^{-1} ，可看出鹼度的存在對 NPOC 之處理效果上有部分負面的影響。

腐植酸水溶液於固定條件下，比較不同材質之燈罩之照光結果

比較採用 Pyrex 及石英材質之燈罩，對腐植酸水溶液紫外燈照射後 NPOC 之去除效果的差異。就採用石英材質之燈罩進行空白組照光實驗而言，其降低速率 ($K=0.00424\text{min}^{-1}$) 幾乎為採用 Pyrex 燈罩 ($K=0.00011\text{min}^{-1}$) 之 40 倍，而在含 0.6% H_2O_2 水樣之實驗組，其 NPOC 濃度降低速率，採用石英燈罩者 ($K=0.00971\text{min}^{-1}$) 約為採用 Pyrex 燈罩者 ($K=0.00232\text{min}^{-1}$) 之 4 倍。另外，就含 0.6% H_2O_2 水樣實驗組各反應時間點之 NPOC 殘留百分比來看 (如圖二)，採用石英燈罩者其 NPOC 濃度降低至 50% 之反應時間點，係介於 40~60 分鐘之間，處理效果遠較 Pyrex 燈罩為佳。而採用石英燈罩進行實驗 120 分鐘後，水溶液中 NPOC 濃度之降低的效果似乎趨向緩和，故可知以石英燈罩來處理水溶液中之 NPOC，其急劇之降低效果將呈現於前 120 分鐘之各時間點。由於 H_2O_2 之吸光度約小於 300nm (如圖三)，有干擾 NPOC 吸光度量測之虞，故以未加入 H_2O_2 之空白組比較石英及 Pyrex 燈罩所進行照光反應前後吸光度降低狀況 (如圖四)，亦可見使用石英材質燈罩於照光反應有著較顯著的效果。另外，在以 Pyrex 燈罩照光後可發現，照射紫外燈所提供的能量雖使各波長之吸光度降低情況不甚明顯，但可改變水樣中有機物的結構，使得水樣部分波長

(200-570nm)之吸光度減少，而波長介於570nm-800nm之吸光度則有增加的現象。以石英材質燈罩進行照光反應之實驗結果大多顯示，水樣吸光度於各波長都有減少的現象。由此可知，以石英材質之燈罩進行照光反應，對降低水樣中各波長吸光度之效果較佳。由前述結果明顯看出，就燈罩材質而言，處理水中NPOC效果較佳者為石英，而Pyrex燈罩較差（色度去除之時間快慢，排序上亦同），最主要的原因二者可通過之紫外光波長所提供之能量有所不同（如圖五、表四）。通過燈罩之波長實驗中，石英可使小於320nm之波長提供較高的能量，而Pyrex燈罩在這範圍之波長所提供的能量就顯得小些。另外，據研究，臭氧在同溫層是由氧分子藉著來自太陽射線之紫外線行光分解作用而產生，可於任何pH值下吸收253.7nm波長之紫外線而形成氫氧自由基^(15,16)，且氫氧自由基之氧化力較臭氧強^(16,17)，故使用石英燈罩之反應槽中臭氧的形成及光解產生氫氧自由基皆可增加腐植酸之分解效率。

在使用另一光催化劑—TiO₂之實驗結果方面，含0.083g/L、0.17g/L及0.2g/L TiO₂粉末之腐植酸水溶液，經紫外燈照射處理5小時後，比較其NPOC最終殘餘百分比（C/C₀ × 100）為72%、46%及74%（如圖六），以加入0.17g/L TiO₂之腐植酸水溶液殘NPOC餘百分比比較低。由本組實驗結果顯示，TiO₂的加入對水中NPOC量的降低應有相當的處理效果。

不同H₂O₂濃度之腐植酸水溶液照射自然光3.5小時

含0%、0.6%、1%及1.2% H₂O₂濃度（V/V）之腐植酸水溶液，照射自然光3.5小時處理，比較NPOC最終殘餘百分比（C/C₀ × 100）分別為100%、76%、78%及79%（如圖七）。除未加入H₂O₂之腐植酸水溶液之實驗組外，其餘三組腐植酸水溶液之處理結果之間並無明顯的差異（NPOC最終殘餘百分比76%、78%及79%），其處理結果較人工光源處理差，可見光源提供能量的強弱影響處理效果的好壞。不過由照自然光3.5小時後，NPOC有將近24%之去除效果看來，處於某些氣候條件，再配合太陽輻射較強之時段下，利用自然光來處理水體中NPOC亦可算是一項頗具潛力之自然處理方法。

綜合討論

文獻總觀本研究之H₂O₂催化劑部分，理論上H₂O₂之處理效果在一定濃度範圍內（研究指出H₂O₂於1%時處理效果最佳），應隨H₂O₂濃度之增加而增加；但就實驗結果之NPOC最終殘餘百分比來看，處理效果較佳者是當H₂O₂濃度為0.3%-0.6%時而非1%，可能的原因為受腐植酸水溶液中NPOC初始濃度（C₀）高低、實驗當時的水溫及所使用腐植酸水溶液之組成成分所影響。實驗結果亦顯示，當H₂O₂濃度為1.2%時之處理效果並不佳，可能是因添加量上超過了最適量，使得H₂O₂捕捉·OH而降低紫外燈的處理效率。H₂O₂吸收波長可能為小於300nm之範圍，故水樣在該波長範圍所測量出之吸光度值主要係為H₂O₂之吸光度，如果以反應前後吸光度改變的狀況，來比較不同濃度H₂O₂之水樣照光處理NPOC之效果，或以紫外光-可見光分光光度計來量測以H₂O₂為光催化劑之腐植酸水溶液之吸光度，作為光催化反應對有機物質減低效益多寡之依據，並不盡理想。若是僅針對該水樣吸收波長範圍為H₂O₂之吸光波長以外之某特定有機物作測量，所量測出之數值則較具精確性。

另一光催化劑—TiO₂，其光活性波長是界於200nm-400nm間⁽¹⁸⁾。TiO₂使用如超過最適用量時，遮蔽效應即會產生，阻礙了紫外光對水中有機物的作用而降低處理效率。雖然TiO₂之催化效果頗佳，惟使用後需以長時間（三十分鐘）高速離心方式，將懸浮之TiO₂去除，才可得到視覺上較為清澈之水樣，如此繁瑣之後續

處理步驟，不僅會增加操作程序同時隨之所產生的二次污染問題、社會成本、時間及人力耗費等問題，亦應列入考量範圍。

由各實驗之結果歸納如下：

1. 石英材質燈罩之效果較 Pyrex 燈罩為佳。
2. 光催化劑使用之劑量 (H_2O_2 、 TiO_2) 不因添加量的增加而增加光催化效果，有其各自之適用量。
3. 各催化劑之適用量因待處理腐植酸水溶液之有機物初始濃度、組成成份不同而異。
4. 光催化反應對有機物質之處理效率，隨照光時間呈現遞減趨勢，處理效果於某一反應時間後趨於平緩。
5. 量測水樣中有機物之濃度依水樣中所加入之試劑不同而異，而採用合適之量測儀器，以避免加入之試劑干擾水樣中原有機物濃度。
6. 光催化劑 TiO_2 與 H_2O_2 的使用比較，在考量減少二次污染、社會成本、時間、人力的耗費等因素下，以 H_2O_2 之適用性較佳。
7. 腐植酸水溶液中含鹼度會影響水中 NPOC 之處理效果，如再加入光催化劑 (H_2O_2)，其效果較未加入者佳，但仍是有限。

結論與建議

1. 結論

就長遠的角度而言，國民生活的水平是日益提升的，僅倚賴淨水廠的加氯消毒程序來維持用水之安全與衛生，切非長久之計。以光催化方法來處理水體中的有機物質，因著加入不同的光催化劑而有不一的處理效率。由本實驗可看出 NPOC 的處理效果並不依加入催化劑量的增加而提升，就以 H_2O_2 而言，實驗結果呈現出最佳之處理效率係界於 0.3~0.6% 之間，而水樣中之有機物之初始濃度亦可能影響最佳處理效率之催化劑劑量之因素之一。鹼度的存在，對處理效果可能產生負面影響，由實驗結果可知，含鹼度水樣之處理效率並不好，在加入 H_2O_2 後，才增加了些許處理效果，但鹼度的存在仍造成些許影響。如於水樣中加入少量 TiO_2 粉末，由實驗結果顯示確能發揮不錯的處理效果，但處理過之水樣仍須經過淨化處理以去除懸浮之 TiO_2 。本實驗是以長時間（三十分鐘）高速離心方式，將懸浮之 TiO_2 去除，才可得到視覺上較為清澈之水樣，如此繁瑣之後續處理步驟，不僅會增加操作程序同時處理成本也會隨之提升，且離心分離出之 TiO_2 雖不具毒性但也算是消毒附加產物之一，故使用 TiO_2 作為催化劑時所需考慮的影響層面就較使用 H_2O_2 繁雜些。以 H_2O_2 作為光催化劑來處理水體中 TOC 的效果是具肯定性的，雖然其效果隨水中之 TOC 初始濃度不同而有所差異，但在 TOC 初始濃度為 3-10ppm 時，不論採用之燈罩材質為石英或是 Pyrex，具有較佳之處理效果之 H_2O_2 濃度皆介於 0.3~0.6%。就所使用之燈罩材質而論，石英材質之效果遠較 Pyrex 燈罩為佳。

2. 建議

雖然紫外線光催化反應方法被列入 USEPA 建議之最佳可利用的高級處理技術之一，但針對該方法應用於水之高級處理所作之研究並未蔚為風尚。目前國內外研究方向大多著重於廢污水處理、水中微生物的抑制等，而將紫外線光催化方法應用於水之高級處理，就顯得較具研究發展潛力。雖然以紫外線或模擬太陽光照射來處理水樣，仍處於實驗室實驗階段，但除相關技術研發及最佳催化劑之尋得等重點外，如何降低相關處理成本使此技術普遍化、本土化也是極須配合考量的課題。

參考文獻

1. Ray, K. Linsley, 李文彬； Mar. 1991；水資源工程學；曉園出版社。
2. 黃汝賢等； Jun. 1991；“加氯消毒與改善處理程序之應用”；公元 2000 年飲用水水質與管理問題研討； EPA-80-J101-09-65.
3. Vernon L., David Jenkins 著, 林敏華譯； Jun. 1988；水質化學；復漢出版社； pp. 180-247.
4. Jurg Hoigne； 1989； Aquatic Humic Substances as Sources and Sinks of Photochemistry Produced Transient Reaction； Dubendorf Switzerland Swiss Fed. Inst. pp. 367-380.
5. 葉宣顯； Jun. 1993；高級處理對水中微量有機物去除效能評估； EPA-82-E3-J1-09-03.
6. 陳重男； Jun. 1992；台灣地區飲用水處理技術及其毒性物質之研究； EPA-81-E3J1-09-04.
7. 環境工程概論； May. 1994；第二章自來水工程概論；中華民國環境工程學會編印； p. 45.
8. Schnitzer M. and S. U. Khan； 1972； Humic Substances in the Environment； New York.
9. 歐陽嶠暉； 1991；“自來水高級處理化之趨勢”；公元 2000 年飲用水水質與管理問題研討； EPA-80-J101-09-65.
10. David W. Hand, David L. Perram, and John C. Crittenden； Jun. 1995；“Destruction of DBP Precursors with Catalytic Oxidation”； AWWA； pp. 84-96.
11. 謝永旭； Oct. 1995；“光催化處理程序”；工業污染防治第 56 期； pp. 173-191.
12. 康世芳； 1991；“受污染水源之處理技術展望（理化處理技術）”；公元 2000 年飲用水水質與管理問題研討； EPA-80-J101-09-65.
13. 陳靜生, 陶澍, 鄧寶山, 金相燦, 季維, 唐飛等編著； Feb. 1992；水環境化學；曉園出版社。
14. 曾迪華, 莊連春, 郭家倫, 楊志堅； Oct. 1995；“UV/H₂O₂ 氧化程序於水處理之應用”；工業污染防治第 56 期； pp. 205-247.
15. 王西華, 王進琦； Mar. 1990；基礎微生物學；藝軒圖書出版社； pp. 92-96.
16. 張謝淵； Jan. 1994；“飲水中的殺手-三鹵化物及其去除”；明新學報第十二期； pp. 193-194.
17. H. Stephen Stoker, Spencer L. Seager 原著, 宋鴻樟譯； Mar. 1992；環境衛生化學；合記圖書出版社； p. 57.
18. Andrew Mill, Ahmed Belghzi and Derek Rodman； 1996；“Bromate Removal from Drinking Water by Semiconductor Photocatalysis”； Water Research Vol. 30 No. 9； pp. 1973-1978.
19. John H. Seinfeld； 1985； Atmospheric Chemistry and Pollution； New York, p. 443

表一.實驗設計目的說明

實驗條件		實驗目的
水 溶 液 條 件	加入 H ₂ O ₂ 光催化劑	H ₂ O ₂ 係屬光催化劑，其氫氧自由基可氧化分解水中有機物，故以含不同濃度 H ₂ O ₂ 之腐植酸水溶液照射紫外燈後，比較水中 NPOC 之去除效果。
	加入 TiO ₂ 光催化劑	TiO ₂ 係屬高光活性光催化劑，可吸收能量後於固體表面引發氧化還原反應，故以含不同濃度 TiO ₂ 之腐植酸水溶液照射紫外燈後，比較水中 NPOC 之去除效果。
	加入 NaHCO ₃	NaHCO ₃ 係為水中鹼度來源之一，加入 NaHCO ₃ 模擬水中鹼度，使水溶液所含鹼度提高，以比較鹼度存在對於照紫外燈處理水中 NPOC 去除效果之影響。
燈 罩 材 質	石英	石英組成之成份係以 SiO ₂ 為主，具有易透紫外線之特點，可使波長小於 185nm 之波長通過，故以石英材質之燈罩進行照光實驗，比較不同材質燈罩照射紫外燈後水中 NPOC 之去除效果。
	Pyrex 玻璃	Pyrex 玻璃組成成份除 SiO ₂ 外，另含有部分 K ₂ O，即一般俗稱之鉀玻璃，無色，可使波長小於 300nm 之波長通過，故以 Pyrex 玻璃材質之燈罩進行照光實驗，比較不同材質燈罩照射紫外燈後水中 NPOC 之去除效果。

表二:各實驗組詳細實驗條件一覽表

燈罩材質	實驗條件						
	[H ₂ O ₂] (%)	[TiO ₂] (g/l)	鹼度 (mg/L CaCO ₃)	照紫外燈 (小時)	照自然光 (小時)	水溫 (°C)	pH 值
Pyrex	0,0,3,0,6,1,2	-	-	5	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	6.5 ± 0.5
	0.6 (不同 NPOC 初始濃度)	-	-	5	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	6.5 ± 0.5
	-	0.083,0.17,0.2	-	5	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	6.5 ± 0.5
	-	-	180,530	5	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	7 ± 0.5
	-	-	180,530	5	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	7 ± 0.5
石	0,0,6,1,2	-	-	3	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	6.5 ± 0.5
英	0,1,2	-	500	3	-	25 ± 0.5~35 ± 0.5	7 ± 0.5
玻璃燒杯	0,0,6,1,0,1,2	-	-	-	3.5	25 ± 0.5~34 ± 0.5	6.5 ± 0.5

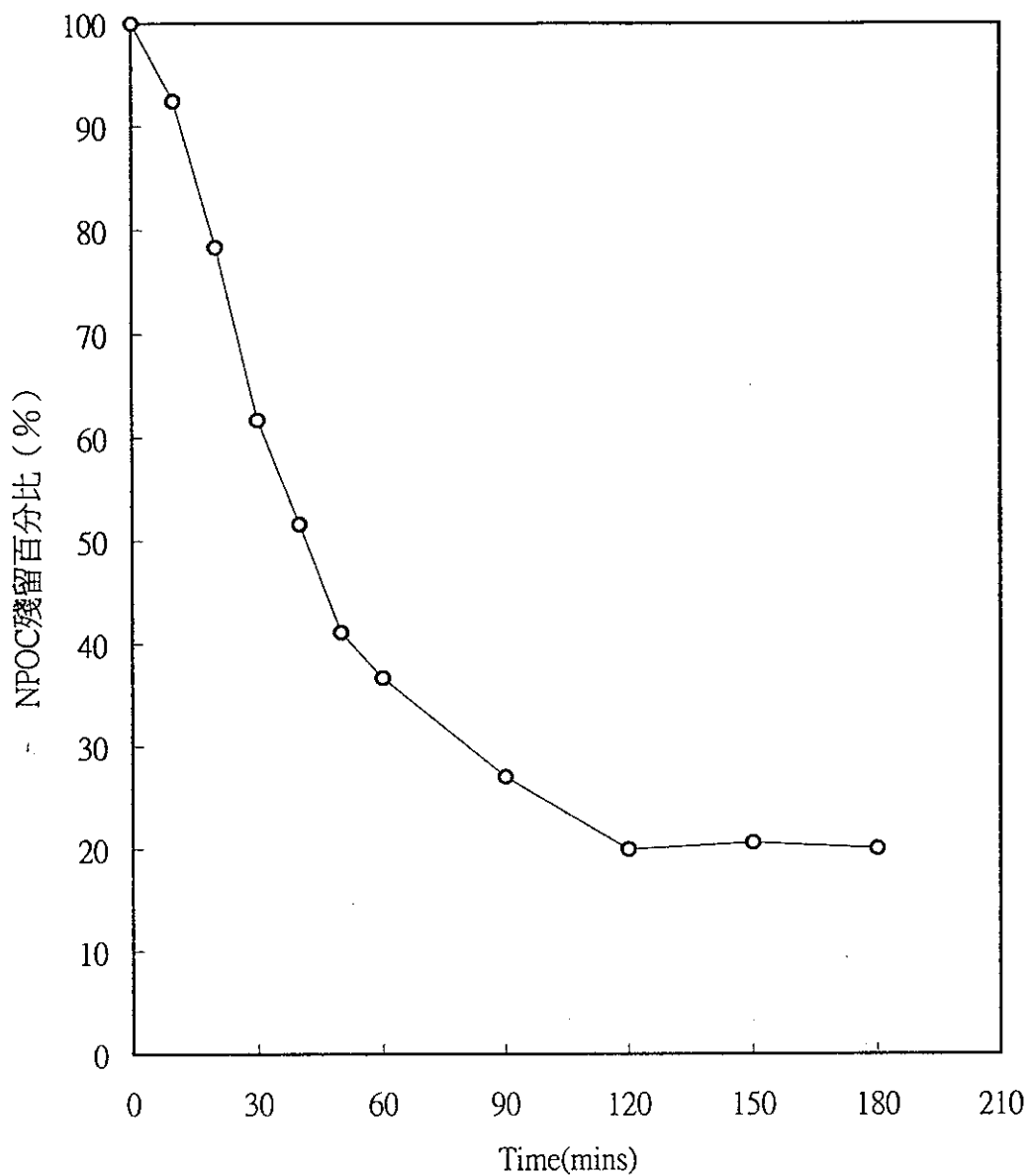
表三. 含不同 H₂O₂ 光催化劑濃度 (V/V) 之腐植酸水溶液、以不同燈罩材質、實驗條件照射紫外光之反應速率 (k)

NPOC (mg/L)	H ₂ O ₂ (%)	燈罩材質	鹼度 (mg/LCaCO ₃)	反應速率 k (min ⁻¹)
3.0	0.00	PYREX	0	0.00011
	0.30	PYREX	0	0.00395
	0.60	PYREX	0	0.00232
	1.20	PYREX	0	0.00137
3.2	0.60	PYREX	0	0.00334
6.4	0.60	PYREX	0	0.00175
8.5	0.60	PYREX	0	0.00158
10.5	0.60	PYREX	0	0.00122
3.0	0.00	PYREX	180	0.00011
	0.00	PYREX	530	0.00005
	1.00	PYREX	180	0.00140
	1.00	PYREX	530	0.00100
5.0	0.00	石英	0	0.00424
	0.60	石英	0	0.00971
	1.20	石英	0	0.00826
	0.00	石英	500	0.00450
	1.20	石英	500	0.00450

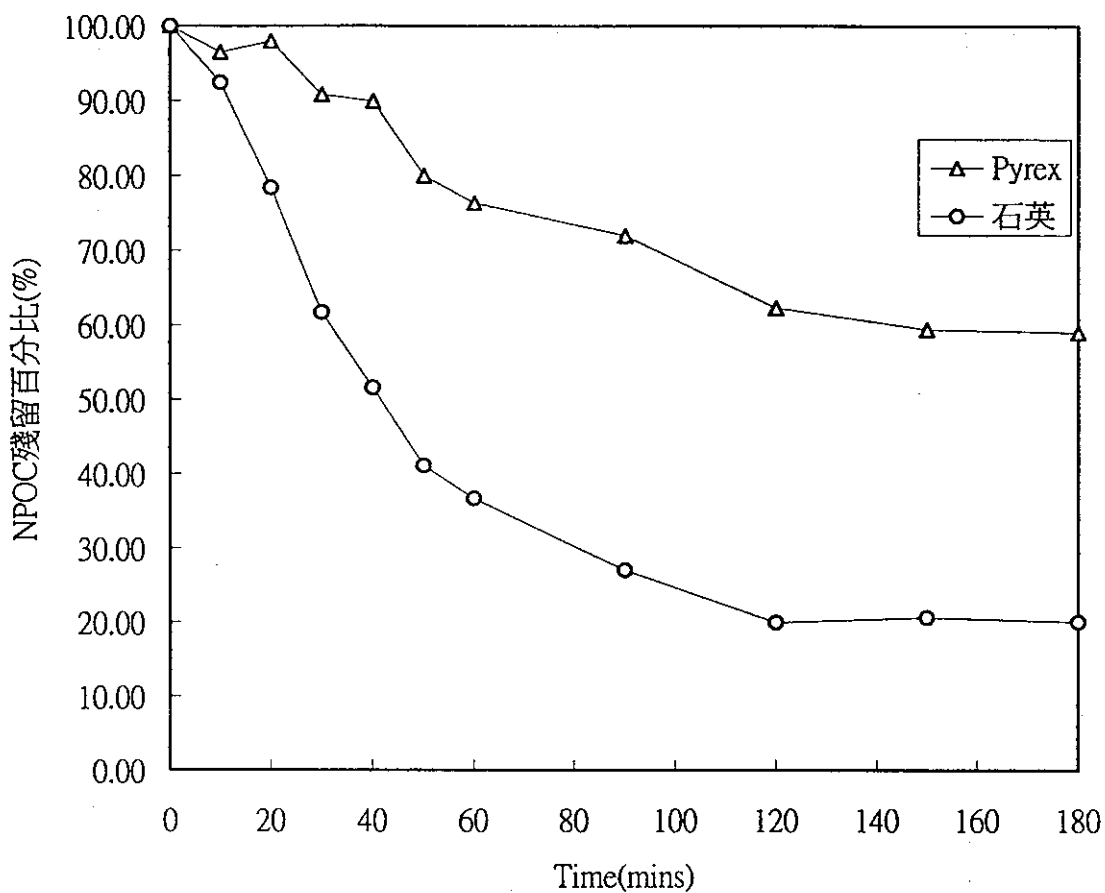
表四. 光催化反應實驗中各種光譜能量之分布情形

光波分布	石英燈罩	Pyrex 燈罩
UV(total)	35.07	20.82
UVC	12.85	7.96
UVB	10.11	3.37
UVA	12.08	9.49
VIS	9.08	8.02

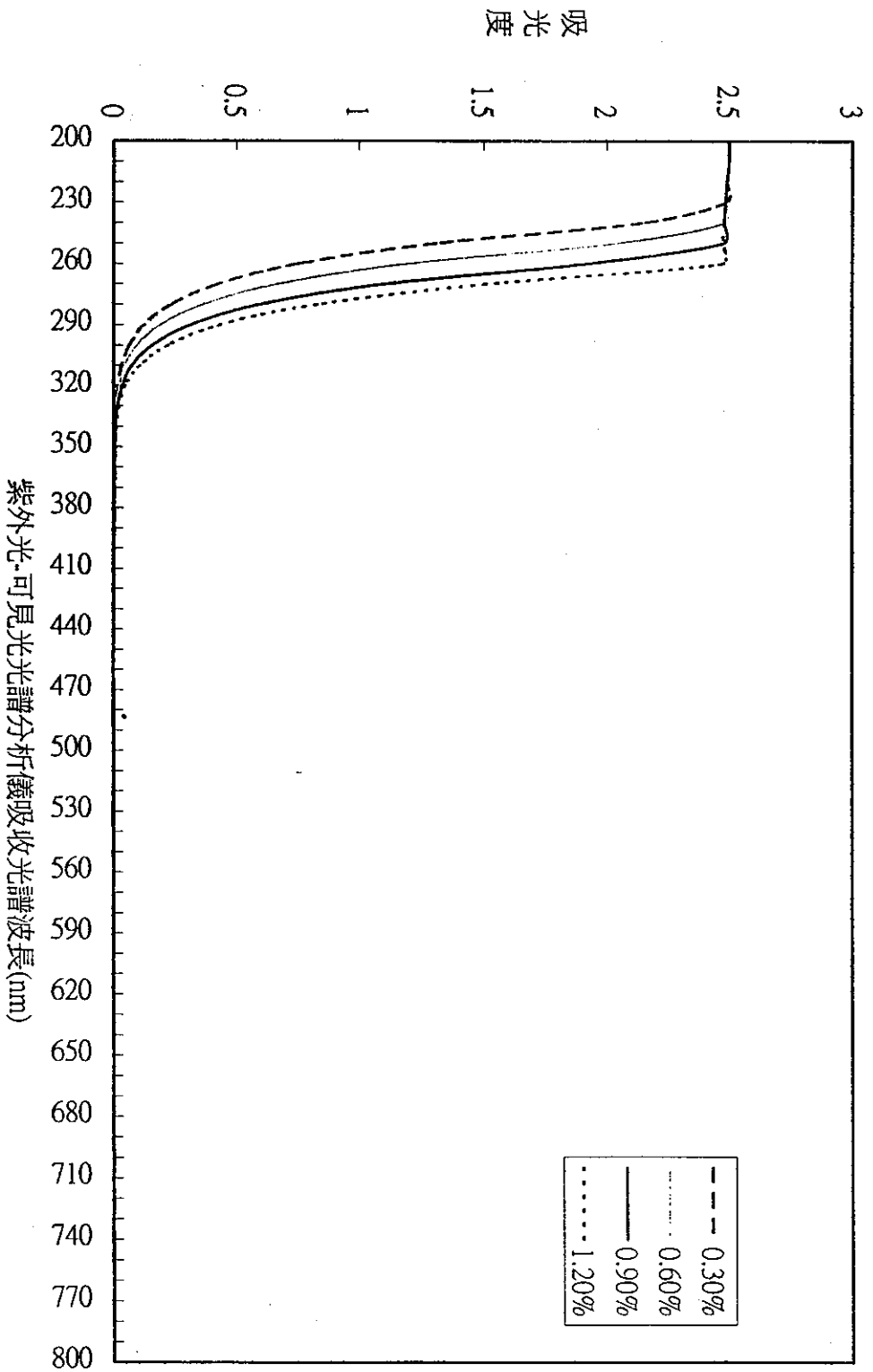
註：光能量單位為 W/m²；能量量測點為距離光源一公尺處



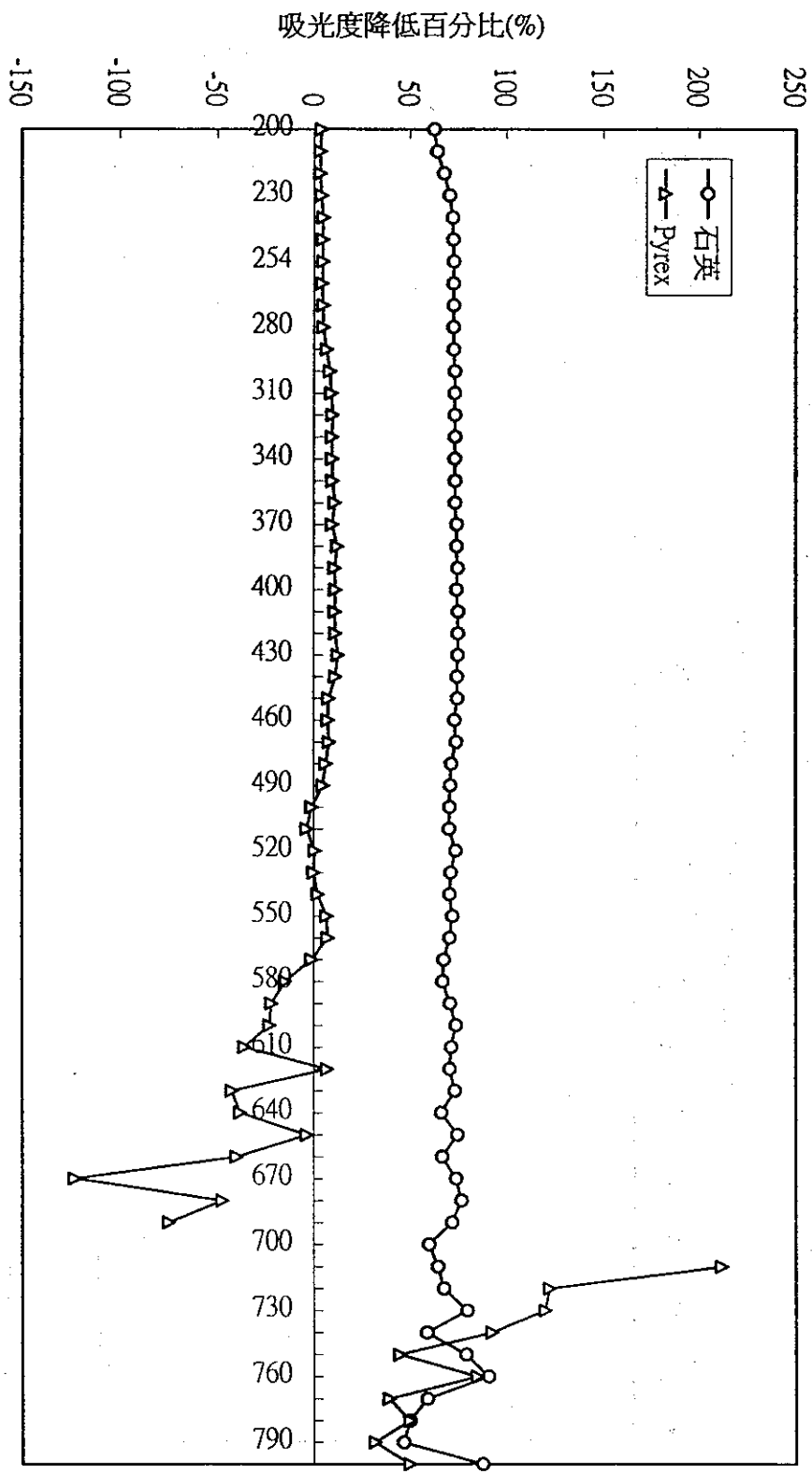
圖一.含0.6% H_2O_2 濃度之腐植酸水溶液照光3小時各反應時間點
NPOC濃度殘留百分比(採用石英燈罩)



圖二.含0.6% H_2O_2 濃度之腐植酸水溶液於不同材質燈罩照射紫外燈3小時各反應時間點 NPOC殘留百分比

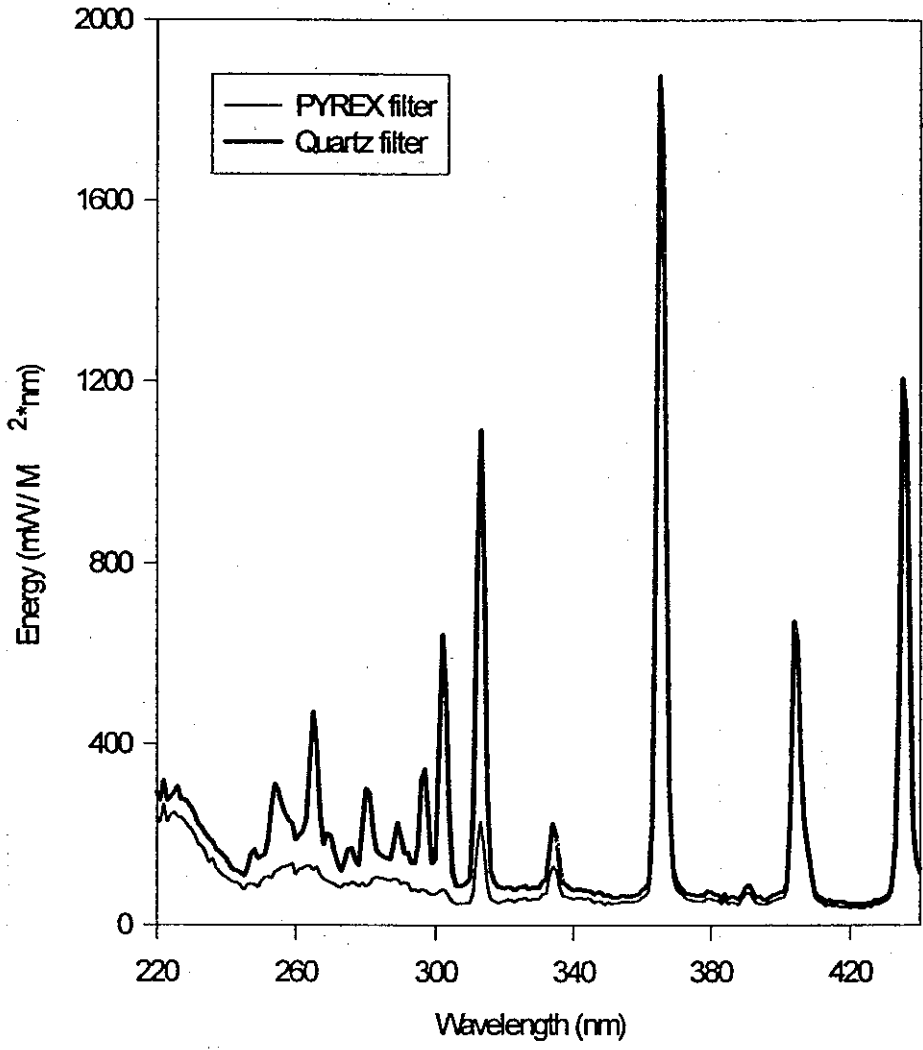


圖三.不同濃度之H₂O₂以紫外光-可見光譜分析儀量測吸收光譜結果

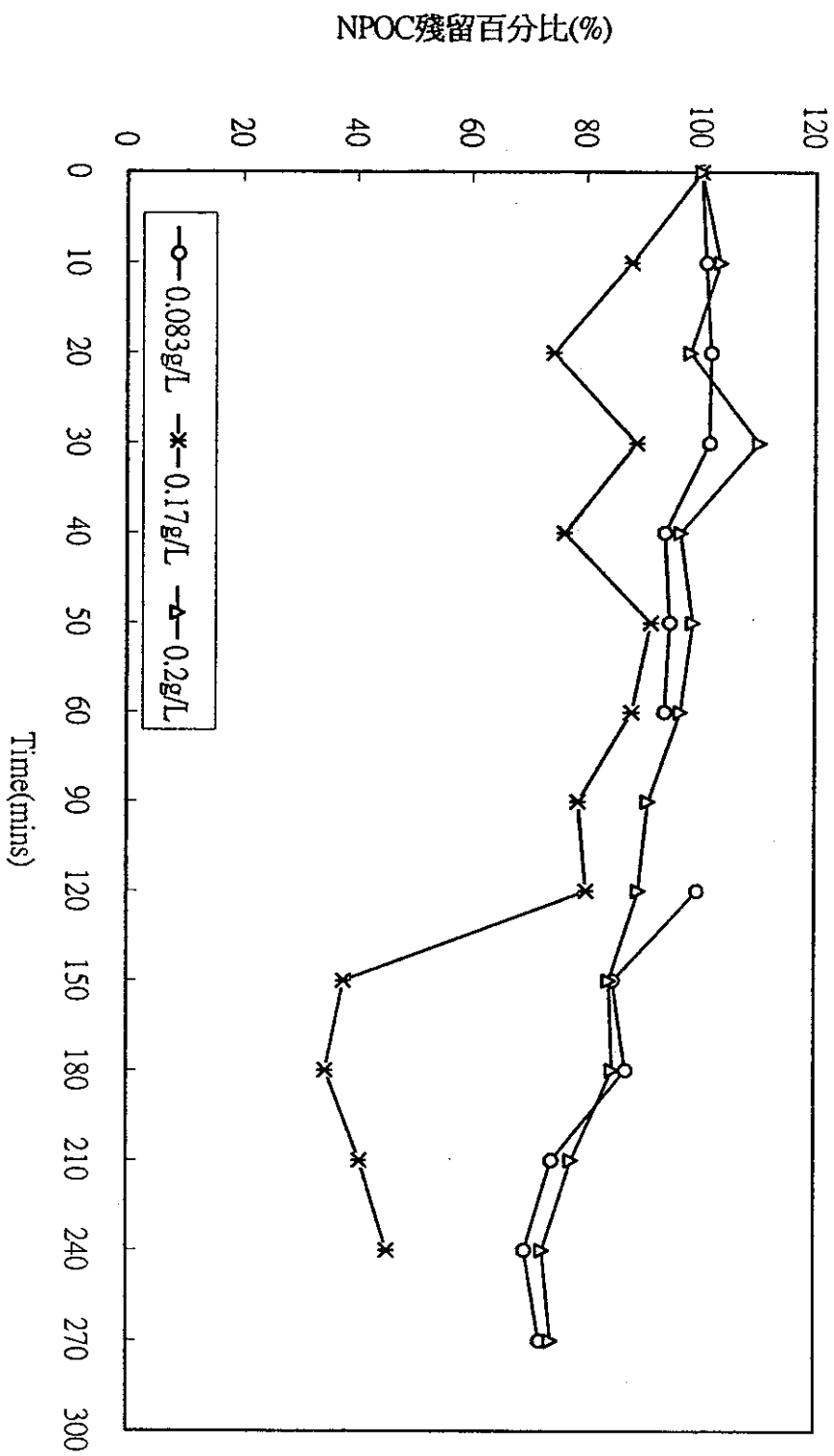


紫外光·可見光譜分析儀吸收光譜波長(mm)

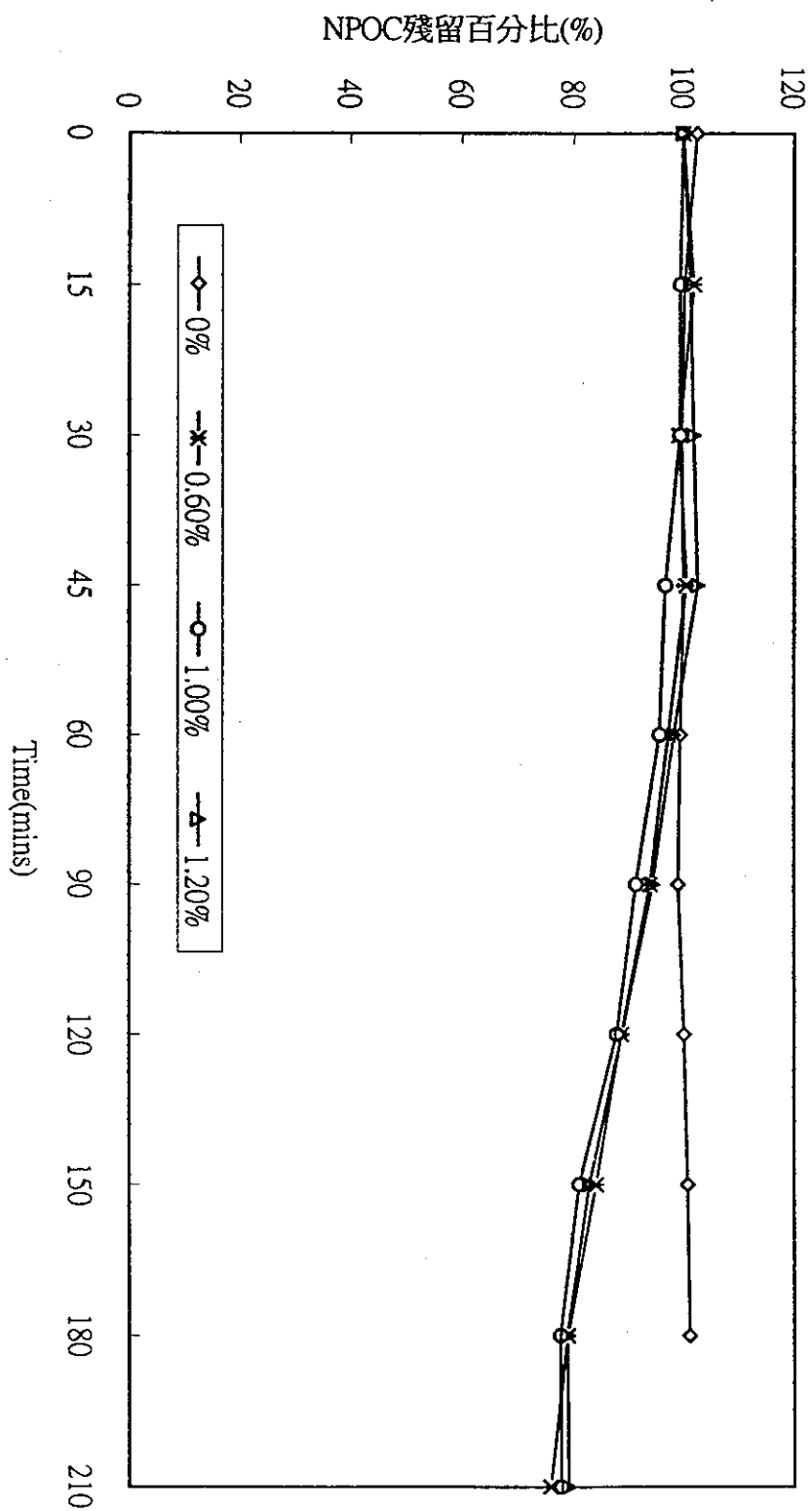
圖四.未加入H₂O₂之腐植酸水溶液使用不同材質燈罩照射紫外燈3小時前後各波長吸光度之降低百分比



圖五. 利用 450 瓦高壓汞汽紫外燈進行照光實驗透過 Pyrex 及石英燈罩各波長能量之分布狀況



圖六.含不同TiO₂濃度之腐植酸水溶液照射紫外燈5小時各反應時間點之NPOC殘留百分比 (採用Pyrex燈罩)



圖七.含不同H₂O₂濃度之腐植酸水溶液照射自然光3.5小時各反應時間點之NPOC殘留百分比