

飲用水有機污染物光分解高等處理技術之研究

The Photolysis Study to Remove the Traced Organic in Drinking Water

陳鴻烈* 鄭慧玲** 陳桂梅**

摘 要

本研究以豐原淨水廠為對象，探討光分解法對飲用水中有機污染物之去除效率。實驗分兩部份進行——直接光解和間接光解。前者在光照8小時的實驗中，最強之UV光源（波長253.7nm）亦僅能達8~10%左右的TOC去除率。而在間接光解的實驗中，則有以下幾點發現：（1）在本研究中以350nm的UV光為最佳光照波長，在4小時的光照時間中，可將含10g/L TiO₂水樣（豐原淨水廠之原水）中的有機污染物礦化達86%左右。（2）原水之pH值（≈8）落在兩個最佳pH處理範圍之一。（3）半導體催化劑TiO₂與原水接觸攪拌後，一旦停止攪拌，則TiO₂將很迅速的沉澱，而與原水徹底分離。此外，本研究若與其他高等技術處理法（如活性碳吸附等）互相比較，最大的優點在於能將有機物直接礦化成CO₂與H₂O等最終產物，是一種治本的處理方式，且沒有任何污泥產生，不需作污泥處理，也不會有任何二次污染物的產生，是一種具有發展潛能的方法。

一. 前 言

近年來台灣地區許多淨水廠水源受污染嚴重，使得國內淨水廠在採行氯化(Chlorination)消毒時，常因應水質的不佳，為了達到操作上的成效，不僅提高加氯消毒的劑量，且當水源一進入廠內，隨及與以預氯消毒，因此造成本省自來水中多含有氯化有機污染物的危機。而傳統處理方式對於水中低濃度的有機污染物，或因處理時間太長，或因去除效果不彰，恐無法達成將來之水質標準。因此，本研究將以中部最大淨水廠（豐原水廠）為對象，探討光分解法對於飲用水中低濃度的有機污染前驅物質(Precursor)之去除效果，並作其可行性分析。

二. 文 獻 回 顧

(一) 豐原淨水廠簡介

豐原淨水廠位於豐原市郊，每日供水量約四十八萬噸，是一個相當重要的供水系統。此供水系統之原水引自大甲溪之石岡壩水庫，而大甲溪發源於中央山脈雪山及南湖大山，上游至德基水庫，其後流經谷關遊樂區、東勢，然後至石岡水壩。豐原淨水廠處理流程如圖1。

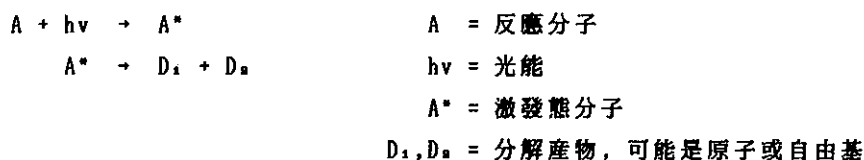
* 國立中興大學土木工程研究所副教授

** 研究助理

(二)光化學反應理論

光化學反應程序大致可分為三個階段：1.物質吸收光能成為電子激發態；2.受激發的物質進行初步的光化學程序 (Primary photochemical processes)；3.由初步的光化學程序所產生的各種化學物質再進行第二反應 (Secondary reactions) (Turro, 1965)。

初步的光化學程序又分為螢光或磷光的放射 (Emission)、非輻射的程序 (Radiationless processes;例如熱量的放出)、分解反應、或碰撞去活化作用等 (Turro, 1965; Castellan, 1971)。其中的分解反應最為重要，可以方程式表示如下 (Doede et al., 1955)：



第二反應 (Secondary reactions) 包括分解產物 (D₁, D₂) 進一步可能發生的一些反應，由 Noyes and Leighton 概述如表 1。

表 1 在光化學反應活化後可能產生的第二程序

Reaction	Equation
Recombination	$D_1 + D_2 + M \rightarrow A + M$
Reactions with products or other molecules with regeneration of A	$D_1 + B \rightarrow A + C, \text{etc.}$
Non-chain reactions not involving or producing further molecules of A	$D_1 + D_1 \rightarrow B + C$ $D_1 + D_1 \rightarrow B$ $D_2 + D_2 \rightarrow C$ $D_1 + B \rightarrow C, \text{etc.}$
Non-chain reaction involving further molecules of A	$D_1 + A \rightarrow B + C$
Chain reactions not involving further molecules of A	$D_1 + B \rightarrow E + D_2$ $D_2 + C \rightarrow E + D_1$
Chain reactions involving further molecules of A	$D_1 + A \rightarrow B + D_2$ $D_2 + A \rightarrow C + D_1$

註：M = 均勻相 (homogeneous phase) 或反應槽表面之其他分子

B, C, E = 穩定分子 (不同於吸收光的分子 A)

資料來源：Doede et al., 1955.

(三)光化學反應分類

光化學反應一般可以分為兩類：直接光解 (Direct photolysis) 和間接光解 (Indirect photolysis)。直接光解為光被物質吸收連成激發態後，此物質本身繼續進行化學反應；間接光解為系統中某一種物質吸收光能後，再誘使另一種物質產生化學反應。理論上，直接光解和間

接光解在反應系統中同時都會發生 (Zepp, 1988)。

直接光解在光化學反應上是最簡單的型式，但在實際應用上有其困難存在 (Doede et al., 1955)：1. 能直接光解的物質在結構上必須含有會吸收光的基團，稱為發色團 (Chromophores)，然而只有很少的天然物質含有此種發色團；2. 能進行直接光解的物質，一般必須吸收波長小於 290nm 之光，在操作上必須使用人工光源；3. 直接光解對大多數的物質而言需要較長的時間，參見圖 2。從圖中可知，除了 Dibenzo[c,g]carbazole, Benzo[a]pyrene, Benzoquinoline, Carbazole Benz[a]anthracene 等化合物能在數小時內分解 50% 外，其餘化合物皆需數天，數星期，甚至數個月之久。

間接光解實際上是應用催化劑來幫助光化學反應的進行，又分為同相光催化作用 (Homogeneous photocatalysis) 和異相光催化作用 (Heterogeneous photocatalysis) 兩種。在同相光催化作用中，反應物和催化劑形成單一相 (Single phase)，通常是在液相中進行；而在異相光催化作用中，反應物和催化劑形成不同相 (Different phase)，且催化劑一般為固態 (Gucker et al., 1972)。

(四) 同相光催化作用

同相光催化作用一般都是連鎖反應 (Chain reactions) (Gucker et al., 1972)，依催化劑種類的不同，又分為 1. 光 + 染料感光劑 (Dye sensitizers)；2. UV 光 + 氧化劑兩類。分別有 Acher et al., 1980; Stallard et al., 1988; Sundstrom et al., 1989; Akhlaq et al., 1990 等多位學者作過相關之研究。

從多位學者的研究中發現，同相光催化作用雖然可行，但有兩個主要的缺點存在：1. 光源必須採用具較高能量者 (通常使用波長小於 300nm 的遠紫外光)，費用較高，且對人體傷害較大 (會使皮膚產生紅斑，然後導致黑化等)；2. 水中大部分的有機污染物無法完全礦化成最終產物 (如 CO_2 , H_2O 等)。

(五) 異相光催化作用

所有的異相光催化反應可能藉著以下一系列的步驟來進行：1. 反應物擴散至催化劑表面 → 2. 反應物吸附於催化劑表面 → 3. 反應物移轉至另一個吸附位置 → 4. 被吸附的反應物進行反應 → 5. 產物的釋附 → 6. 產物從催化劑表面擴散出去 (Gucker et al., 1972)。

異相光催化作用依催化劑種類的不同可分為三類：1. 光 + 底泥 (Bottom sediment)；2. 光 + 半導體；3. 光 + 貴重金屬 / 半導。在光 + 半導體的部分，國外已有許多學者作過研究，其中二氧化鈦 (TiO_2) 半導體最常被使用來當作光催化劑，因為根據 H. Gerischer 在 1977 年研究指出，在幾種半導體 (ZnO , TiO_2 , CdS , Cu_2O) 中， TiO_2 的穩定性較高。此外，在研究單一有機物種以 TiO_2 為光催化劑的分解情形中可歸納出幾點特性：(1) 所使用的光源，其波長約在 300~400nm 間之近紫外光範圍，對人體傷害較小；(2) TiO_2 之結晶型式均為 Anatase 型，因為 Rutile 晶型的 TiO_2 較不光活性 (資料來源：Du Pont Company)；(3) 在實驗過程中，大部分的

有機物都能完全降解(Degradation),但卻不一定完全礦化(Mineralization)成CO₂, H₂O, HCl等物質; (4) 一般的有機物種之光分解情形均遵守Langmuir-Hinshelwood kinetics。

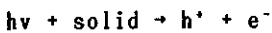
(六)半導體簡介

以傳導性的觀點來看,固體可分為三類——即導體(金屬),絕緣體,和半導體,而能帶圖(圖3)正可說明這三者間的差異。由圖中可看出,在金屬中價帶(Valence band)被電子所充滿,較高能量的傳導帶(Conduction band)在絕對零度時是空的,而介於傳導帶和價帶之間並沒有能帶隙(Energy gap;E_g)存在,一旦溫度提升至絕對零度之上,則佔據價帶較高能階的電子即可獲得熱能而被激發進入傳導帶而導電,這樣的物質稱為導體(Laidler et al.,1982)。

在絕緣體和半導體中,價帶亦被電子所充滿,但價帶與較高能量的傳導帶間有一能帶隙存在。假如他們之間的能帶隙很大,則電子幾乎沒有機會被激發進入空的傳導帶,這種物質即為絕緣體。若價帶與傳導帶間的能帶隙很小,電子將很容易被激發至傳導帶而導電,此種物質稱為本質的半導體(Intrinsic semiconductor);若能帶隙很大,但加入微量的雜質原子(Impurity atoms),在能帶隙間幫助電子移動至傳導帶,這樣的物質被稱為雜質半導體(Impurity semiconductors)。大部分重要的半導體都屬於雜質半導體的型式(Extrinsic type)。

(七)半導體光催化反應的基本原理

當紫外光或近紫外光的光子被半導體固體吸收後,若此光子的能量hν等於或大於半導體之能帶隙能量E_g值,則價帶的電子將被激發至傳導帶,留下帶正電的電洞在價帶。



hν = 光子的能量, h[·] = 電洞, e⁻ = 電子

當改變電位能時,會使電洞(Hole)移向半導體固體表面,在穩定的情況(Steady state)下,由表面電中性原理知,電洞和電子到達固體表面的速率必須相等,而在表面發生一系列的氧化還原反應(Childs et al., 1980)。

(八)半導體催化反應動力

單一分子A的表面吸附反應動力可以方程式表示如下:

$$v = \frac{kK[A]}{1 + K[A]} \quad \begin{array}{ll} v = \text{分子A的反應速率} & K = \text{分子A在催化劑表面的吸附常數} \\ k = \text{速率常數} & [A] = \text{分子A的初濃度} \end{array}$$

此速率式稱為Langmuir-Hinshelwood速率式。以上式中的反應速率v對反應分子濃度[A]作圖如圖4,由圖中可知,當分子A的濃度足夠高時,v ≈ k,此時反應速率與濃度無關,為零階(Zero order)反應;而當分子A在低濃度時,K[A] << 1,此時,v ≈ kK[A],為一階(First order)反應(Laidler et al., 1982; Laidler, 1987)。

三、實驗設備與方法

(一) 實驗設備

本實驗之光分解儀設備包括反應槽 (1 公升的Pyrex 定量瓶)、光源、攪拌器、風扇等，如圖 5所示。光源來自於反應槽的四周，攪拌器則置於反應槽底下，而在攪拌器下方設有一風扇用以散熱。光照反應進行期間，光分解儀正上方以黑色蓋子罩住，除避免紫外光線外洩對實驗者造成傷害外，並隔絕外來光源的干擾。

(二) 實驗方法

本研究分兩部份進行，一部份探求直接光解之可行性；另一部份則以單因子實驗法為主，探討間接光解中各因子對飲用水有機污染物藉由光分解法而達到礦化的效率，並進一步探討其在實際應用上之可行性。

1. 直接光解

利用三種不同的UV光源 (253.7nm, 300nm, 350nm) 直接對飲用水進行光照實驗，取樣時間全程為8 小時，每隔1 小時取一次樣。

2. 間接光解：單因子實驗法

單因子實驗法之控制因子包括光照時間、光照波長、二氧化鈦(TiO₂)劑量、pH值、光照強度等五項，藉由此五項因子的變化量來探討其對有機污染物礦化的效率。其操作條件如表 2。

表 2 間接光解之單因子實驗法操作條件

	光照時間效應	光照波長效應	TiO ₂ 劑量效應	pH值效應	光照強度效應
光照時間 (hrs)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	5	5	5	5
光照波長 (nm)	350	350, 300, 253.7	350	350	350
TiO ₂ 劑量 (g/L)	10	10	0.5, 1, 5, 10, 15, 20	10	10
pH值	--	--	--	5, 6, 7, 8, 9	--
光照強度 (mW/cm ²)	9.2	--	9.2	9.2	2.3, 4.6, 6.9, 9.2
攪拌速度 (rpm)	200	200	200	200	200
反應溫度 (°C)	45 ~ 50	45 ~ 50	45 ~ 50	45 ~ 50	45 ~ 50

在每一次光照實驗的同時，為了避免反應過程中有其他因子的影響，均另外作一組背景實驗 (即除去光照的因子外，背景實驗的條件與光照實驗完全相同)。

四. 結果與討論

(一) 直接光解

飲用水有機污染物的直接光解實驗分別在三種不同的UV光源 (350nm, 300nm, 253.7nm) 下進行測試, 將三種UV光源實驗所得之TOC 對光照時間作圖於圖 6, 由圖中可看出這三種UV光源在8 小時的光照實驗中, TOC隨時間的變化並不大。在253.7nm 的UV光源下, TOC 去除率 (有機污染物礦化效率) 亦只能達 8~10%左右。

由文獻(Zafiriou et al., 1984) 中指出, 多數有機物種若利用直接光解來進行電荷轉移, 通常必須使用波長小於290nm 之光源, 且需要較長的分解時間。由 Jean-Christophe D'Oliveira等人在1990年對2-氯酚, 3-氯酚, 4-氯酚的研究中亦發現, 在沒有TiO₂的情形下進行光照實驗, 波長 $\geq 290\text{nm}$ 之分解效率遠大於波長 $\geq 340\text{nm}$ 者 (請參見圖 7及圖 8)。而由其他文獻(Ollis, 1985; Pruden et al., 1983)中亦發現, 利用波長300~400nm 範圍間的光源進行光照實驗時, 若不加半導體催化劑TiO₂, 則三氯甲烷之分解反應無法進行。在本實驗中也明顯看出, 波長 350nm及 300nm的UV光源對飲用水中有機物之去除率幾乎為零; 波長 253.7nm之UV光源雖較其它二者為佳, 但在8 小時的光照實驗中亦只能達8~10% 之去除率。若欲增加其去除率, 勢必將光照時間延長, 在實際應用上較不經濟。且即使將光照時間加長, 也不見得會增加TOC 去除率, 因為據文獻指出, 能進行直接光解的物質在結構上必須含有會吸收光的基團 (稱為發色團 Chromophores), 然而, 天然物質含有此種發色團的相當少(Zafiriou et al., 1984), 因此, 直接光解在實際應用上可行性不大。

(二) 間接光解: 單因子實驗法

1. 光照時間與礦化效率的關係

光照時間全程為8 小時, 每隔1 小時取樣一次, 測得之DOC 隨光照時間變化情形繪製如圖 9, 可明顯看出在前4 小時內, DOC 去除率即可達86% 左右, 4~8 小時期間則幾乎不再變化。因此, 在以後的單因子實驗中, 光照時間皆設定為5 小時。

在本實驗中所研究的對象是天然水體所含之污染有機物, 與一般單一有機物種不同處在於其有機物的複雜性及不確定性, 因此, 在初步的研究階段僅能以水體中所含之溶解性有機碳 (DOC) 作為去除指標。由圖 9中可看出在光照實驗的前4 小時, DOC 去除率幾乎呈直線增加, 後4 小時之去除率卻逐漸降至零, 從其他的研究報告(Ollis, 1985; Matthews, 1987; Turchi et al., 1989) 中亦可看出此現象, 即反應物濃度一開始會隨光照時間迅速遞減, 而後漸趨平緩。這種現象可解釋為光照反應一開始時, 半導體催化劑TiO₂表面能提供足夠的活化位置給有機物進行氧化還原反應, 其後, 產生許多中間產物或最終產物皆與反應物競爭吸附於TiO₂上的活化位置, 造成對反應物分解的一種抑制作用。例如許多研究報告 (Pruden et al., 1983; Hsiao et al., 1983; Ollis et al., 1984) 中指出, 含氯有機物分解產生的Cl⁻ 將會抑制這些有機物種之光分解反應。此外, 若是幾種有機物同時進行光照實驗, 則彼此間亦會有競爭吸附現象發生, 如 Craig S. Turchi等人在1989年研究指出, 當苯(Benzene) 和過氯乙烯 (Per-

chloroethylene; PCE)同時進行光分解反應，苯在高濃度時會強烈抑制PCE反應的進行。另外，Jean-Christophe D'Oliveira等人在1990年針對2-氯酚，3-氯酚，4-氯酚個別降解及同時降解的情形作過詳細的研究，發現這三種有機物同時降解所需時間皆比個別降解所需時間長，顯示不僅三種會競爭 TiO_2 上的吸附位置，且降解中間產物亦有此現象發生。至於本實驗目前所研究的對象——豐原淨水廠之原水中有機物間的競爭吸附情形，及中間產物或最終產物的抑制作用，將有待進一步作更深入之探討。除上述兩個理由會造成有機物分解效率隨光照時間漸趨緩慢外，有機物本身化學鍵斷裂所需能量亦是主要關鍵。在本實驗飲用水有機污染物中，勢必有一些難分解的有機物，其化學鍵在此光照條件下仍不足以被斷裂，而造成在光照後4小時期間之分解效率漸趨於零。

2. 光照波長對礦化效率的影響

圖10為本實驗中不同UV光源(350nm, 300nm, 253.7nm)對飲用水有機污染物礦化的效率，由圖中可明顯看出光照波長對礦化效率的大小順序為 $350nm > 300nm > 253.7nm$ ，其中350nm的UV光源在此實驗中對有機物之礦化效率最佳。

理論上，直接光解和間接光解在反應系統中同時都會發生(Zepp, 1988)，但在本實驗中，二氧化鈦經由攪拌機攪動，均勻的分佈於整個水樣系統，使其呈現白色不透明狀，因此光子無法直接被水樣中的有機物利用，必須藉由激發 TiO_2 來產生電子—電洞對，再與有機物進行氧化還原反應。從Jean-Christophe D'Oliveira等人於1990年的研究報告中指出，3-氯酚在含有二氧化鈦催化劑的光照實驗中，使用波長 $\geq 340nm$ 之光源進行分解時較波長 $\geq 290nm$ 為佳(請參見圖10)，在本實驗中亦類似的結果，即UV光源對DOC之去除效果大小順序為 $350nm > 300nm > 253.7nm$ 。

3. 二氧化鈦(TiO_2)劑量對礦化效率的影響

半導體催化劑二氧化鈦的劑量在本實驗中對DOC去除率的影響如圖11，從圖形中可看出，二氧化鈦劑量太高或太低時，對DOC的去除效果均較差，最佳的去除效率是在劑量為 $10g TiO_2/L$ 左右。

半導體催化劑 TiO_2 在間接光解中扮演重要的角色，因為反應物必須藉由吸附在 TiO_2 表面上來進行氧化還原作用。當 TiO_2 劑量越高時，能提供有機物進行分解反應所需之活化位置越多，反應越快；但當 TiO_2 濃度高到某一程度後，反應速率反而會逐漸降低，這可能是由於 TiO_2 的劑量太高時，光子容易從反應槽中被散射(Scattering)出去(Ayoub et al., 1987)，亦即實際被吸收的光子數目減少，因此反應速率變慢。也可能是因為 TiO_2 劑量過高時，能真正被光子激發的 TiO_2 分子反而遠少於不被激發的分子，這些未被激發的 TiO_2 分子阻礙了有機物與被激發之 TiO_2 分子間的作用，因此造成有機物分解速率的降低。根據作者R. W. Matthews在1987年探討 TiO_2 劑量對水楊酸(Salicylic acid)分解效率的影響中，發現 TiO_2 的劑量越大，則Salicylic acid之降解速率越快，但因其所使用之最大劑量僅為 $0.25g TiO_2/L$ ，此劑量比本實驗所研究之最小劑量還低甚多，因此並沒有發生與本實驗中類似之結果(即 TiO_2 劑量在高濃度

時反而不利於有機物分解的進行)是可以理解的。而從Craig S. Turchi 等人在1989年發表的文獻中,發現 TiO_2 劑量在 $\leq 1\text{g/L}$ 時, PCE 之反應速率會隨著 TiO_2 劑量的增加而快速遞增;但當 TiO_2 劑量 $\geq 1\text{g/L}$ 時,反應速率不但不再增加,反而有下降的趨勢(請參閱圖 12)。這與本實驗中所獲得之結果不謀而和。

4. pH值對礦化效率的影響

圖 13 是本實驗中飲用水有機污染物之DOC 去除率隨pH變化情形,由圖中可看出pH在5 左右對DOC 有很好的礦化效果,可達 76.5%;而pH在 8左右亦有一個高峰出現,其礦化效率亦可達 53.3%。

pH值對有機物種分解的影響不僅相同,有些物種在酸性條件下有最佳之分解速率,有些則在鹼性範圍能被快速分解,亦有一部分有機物種之分解速率並不受pH值的影響。例如Phenol在Ken-ichi Okamoto等人1985年的研究中指出,當pH在3.5 左右時,Phenol有最佳之分解速率(請參見圖 14);此外, Jean-Christophe D'Oliveira等人於1990年發表的研究中發現3-氯酚雖然在鹼性條件下有較好的分解效果(請參閱圖 15),但在pH=3.5~9的範圍內,3-氯酚之分解速率並沒有很大的差異,因此,作者認為此現象在實際應用上是一大優點。於本實驗中,從圖 17中可看出飲用水有機污染物在pH=5時有較佳之去除率,但在pH=8左右亦有一高峰出現,而原水的pH值在8 左右,因此在實際應用上可以不必改變原水的pH值,不但節省加藥經費,並簡化操作步驟。

5. 光照強度對礦化效率的影響

圖 16 是本實驗中飲用水有機污染物之DOC 去除率隨光照強度變化情形,由圖中可看出DOC 的礦化效率隨光照強度的增強而變大。在光照5 小時的實驗中,最大光照強度 9.2mW/cm^2 對DOC 去除率可達63.7%;而最小光照強度 2.3mW/cm^2 對DOC 亦可有26.3% 之去除效果。

入射光的強度愈大,光子與 TiO_2 分子間的有效碰撞機率也愈大,使更多的 TiO_2 分子達到激發態,而能有效的提供有機物在其表面進行氧化還原反應。從文獻(Okamoto et al., 1985)對Phenol的研究中也證實了光照強度I 值越大,則反應速率 Ω_0 及視一級速率常數(The apparent first-order rate constant) k_{app} 值均越大,但三者並非完全直線的關係,從圖 17 中可看出在 $I < 10\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 時, Ω_0 , k_{app} 與 I成正比;當 $I > 20\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 時, Ω_0 , k_{app} 卻與 $I^{1/2}$ 成正比。由本實驗中(圖 16)亦證實了光照強度愈大,對DOC 之去除效果愈好。

(三)可行性分析

利用近紫外光(波長350nm)加半導體催化劑 TiO_2 對飲用水中低濃度的有機污染物進行光照實驗,初步發現其對DOC 的去除效果非常好,在5 小時的光照實驗中最大可達86% 左右之去除率。若與傳統的微生物分解,凝結、沉澱、過濾及活性碳吸附等處理方式比較,是一種治本的處理方法,亦即可將飲用水中的有機污染物直接礦化成最終產物 CO_2 、 H_2O 等。若此種方法(異相光催化作用)與UV光 + O_3 或UV光 + H_2O_2 等同相光催化作用比較,最大的優點有兩個:(1)

在本實驗所採用的異相光催化作用中，UV光源是屬於近紫外光的範圍(400~300nm)，對人體的傷害較小；而在同相光催化作用中，一般使用能量較高的遠紫外光(300~200nm)作為光源，對人體的傷害較大；(2)半導體催化劑TiO₂本身並無毒性(施增惠，1989)，且TiO₂在光分解實驗中所扮演的角色僅是負責電子的傳遞工作，其本身的性質在反應前後並沒有改變，因此，理論上可反覆被利用(關於這方面的研究，則有待進一步以實驗證明之)。就操作和經濟性而言，是很大的優點。而從本實驗中亦有兩點發現：(1)原水之pH值在沒有改變的狀況下進行光照實驗，即可獲得最佳之DOC去除率。(2)TiO₂和原水接觸攪拌後，一旦停止攪拌，則TiO₂會很迅速的沉澱而與原水分離。這兩點發現對於實際操作上亦是本法的一大優點。雖然截至目前為止，UV光 + TiO₂的光分解法仍處於實驗室研究階段，但在實際應用上，將是一種替代傳統處理方式中值得進一步研究的好方法。

因為到目前為止，仍然沒有利用此法建立實廠，因此對於其建廠及操作成本的預估相當困難，但預期這種方法的最大操作費用應該在於光照所使用之電費上，因此，若能降低電費成本，將提高UV光 + TiO₂光分解法在實際應用上的價值。

五. 結 論 與 建 議

1. 由本研究發現，在光照8小時的實驗中，直接光解對飲用水有機污染物的礦化效率很小，最強之UV光源(253.7nm)對TOC的去除率亦僅達8~10%左右。
2. 在間接光解的單因子實驗中，找出幾項因子的最佳條件如下：
 - (1) 光照時間：5小時(除必須考慮TOC去除率要達多少%外，還得視水樣的性質而定。因此，這項因子仍有待作進一步的研究探討)。
 - (2) 光照波長：350nm；屬於遠紫外光的範圍，對人體傷害較小。
 - (3) 二氧化鈦濃度：10g/L。
 - (4) pH值：在5和8左右均有一高峰出現，雖然由實驗曲線看出在pH=5左右有最佳去除效率，但因原水的pH值在8附近，故在實際應用上選用此第二高峰較好，既可節省加藥經費，且能簡化操作步驟。
 - (5) 光照強度：9.2mW/cm²；這是本實驗中所採用之最大光照強度，在實際操作上，或許可考慮更高之光照強度。
3. 在本實驗中，因不同的實驗所用水樣皆有差異性存在，故在上述單因子實驗中，僅能就同一因子間作比較，不同因子間的組合比較仍待以後作進一步的研究證實。
4. 能將間接光解的Batch實驗延伸至Continue之實驗方法，使本研究能更接近於實廠的操作情形。
5. 除TOC外，能以HPLC或GC等更精密的儀器來對飲用水中有機污染物之光分解情形作進

一步深入的探討。

6. 對於飲用水中有機污染物的礦化而言，以 TiO_2 為催化劑的異相光催化反應與其他方法比較（如微生物分解法，曝氣法，活性碳附法，.....等），不但反應時間適中，且能將有機物礦化成 CO_2 ， H_2O 等最終產物，是一種治本的處理方法。所以，此技術應用在飲用水中有機污染前驅物質處理程序上極具潛力的，是一種值得進一步研究發展的處理方式。

本研究經費由行政院環境保護署贊助，僅此致謝。

研究案號 行政院環境保護署EPA-81-J102-09-05

參 考 文 獻

1. 施增惠，"鈦白粉的環境污染探討"，工業污染防治，第32期，pp.64-69 (10, 1989).
2. 豐原淨水廠，"豐原給水廠簡介"。
3. Acher, A. J. and Sarina Saltzman, "Dye-Sensitized Photooxidation of Bromacil in Water", J. Environ. Qual., Vol.9, No.2, pp.190-194 (1980).
4. Akhlaq, M. Shahid, Heinz-Peter Schuchmann and Clemens von Sonntag, "Degradation of the Polysaccharide Alginic Acid: A Comparison of the Effect of UV Light and Ozone", Environ. Sci. Technol., Vol.24, No.3, pp.379-383 (1990).
5. Al-Ekabi, Hussain and Nick Serpone, "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalysis Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 Supported on a Glass Matrix", J. Phys. Chem., Vol. 92, pp.5726-5731 (1988).
6. Castellan, Gilbert W., "Physical Chemistry", 2nd Ed., University of Maryland, pp.806-817, June (1971).
7. Childs, Lorette Pruden and David F. Ollis, "Is Photocatalysis Catalytic?", Journal Catalysis, Vol.66, pp.383-390 (1980).
8. Doede, C. M. and C. A. Walker, "Photochemical Engineering", Chemical Engineering, pp.159-178, February (1955).
9. D'Oliveira, Jean-Christophe, Ghassan Al-Sayyed and Pierre Pichat, "Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO_2 Aqueous Suspensions", Environ. Sci. Technol. Vol.24, pp.990-996 (1990).
10. Du Pont Company, "Ti-Pure Titanium Dioxide for Plastics".
11. Gerischer, H., "On the Stability of Semiconductor Electrodes against Photodecomposition" J. Electroanal. Chem., Vol.82, pp.133-143 (1977).
12. Gucker, Frank T. and Ralph L. Seifert, "Physical Chemistry", 2nd Ed., W. W. Norton & Company, INC NY, February (1972).
13. Hsiao, Chen-Yung, Chung-Li Lee and David F. Ollis, "Heterogeneous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane(CH_2Cl_2), Chloroform($CHCl_3$), and Carbon Tetrachloride(CCl_4) with Illuminated TiO_2 Photocatalyst", Journal of Catalysis, Vol.82, pp.418-423 (1983).
14. Laidler, Keith J. & John H. Meiser, "Physical Chemistry", University of Ottawa, Ottawa, Ontario (1982).
15. Laidler, Keith J., "Chemical Kinetics", Harper & Row, Publishers, New York, Third Ed. (1987).
16. Legan, Robert W., "Ultraviolet light takes on CPI role", Chemical Engineering, pp.95-100, January 25 (1982).
17. Matthews, Ralph W., "Photooxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide", Wat. Res. Vol.20, No.5, pp.569-578 (1986).
18. Matthews, Ralph W., "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", J. Phys. Chem., Vol.91, pp.3328-3333 (1987).
19. Matthews, Ralph W., "Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes

over Titanium Dioxide", Journal of Catalysis, Vol.111, pp.264-272 (1988).

20. Miller, Glenn C. and Richard G. Zepp, "Photoreactivity of Aquatic Pollutants Sorbed on Suspended Sediments", Environ. Sci. Technol., Vol.13, No.7, pp.860-863, July (1979).
21. Okamoto, Ken-ichi, Yasunori Yamamoto, Hiroki Tanaka and Masashi Tanaka, "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.58, pp.2015-2022 (1985).
22. Okamoto, Ken-ichi, Yasunori Yamamoto, Hiroki Tanaka and Akirk Itaya, "Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.58, pp.2023-2028 (1985).
23. Ollis, David F., Chen-Yung Hsiao, Lely Budiman and Chung-Li Lee, "Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids, and Chlorobenzenes", Journal of Catalysis, Vol.88, pp.89-96 (1984).
24. Ollis, David F., "Contaminant Degradation in Water (Heterogeneous Photocatalysis Degrades Halogenated Hydrocarbon Contaminants)" Environ. Sic. Technol., Vol.19, No.6, pp.480-484 (1985).
25. Pruden, Ann Lorette and David F. Ollis, "Degradation of Chloroform by Photo-assisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide", Environ. Sci. Technol. Vol.17, pp.628-631 (1983).
26. Pruden, Ann Lorette and David F. Ollis, "Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water", Journal of Catalysis, Vol.82, pp.404-417 (1983).
27. Stallard, Michael L., Associate Member, ASCE, Joseph H. Sherrard, Member, ASCE and Michael A. Ogliaruso, "Dye-Sensitized Photochemical Reduction of PCBs", Journal of Environmental Engineering, Vol.114, No.5, pp.1030-1051, October (1988).
28. Sundstrom, D. W., B. A. Weir and H. E. Klei, "Destruction of Aromatic Pollutants by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide", Environmental Progress, Vol.8, No.1, pp.6-11, February (1989).
29. Turchi, Craig S. and David F. Ollis, "Mixed Reactant Photocatalysis: Intermediates and Mutual Rate Inhibition", Journal of Catalysis, Vol.119, pp.483-496 (1989).
30. Turro, Nicholas J., "Molecular Photochemistry", Columbia University NY, pp.1-9, October (1965).
31. Zafiriou, Oliver C., Jacques Jousot-Dubien, Richard G. Zepp and Rod G. Zika, "Photochemistry of Natural Waters", Environ. Sci. Technol., Vol.18, No.12, pp.358-371 (1984).
32. Zepp, Richard G., "Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste", Environ. Sci. Technol., Vol.22, No.3, pp.256-257 (1988).

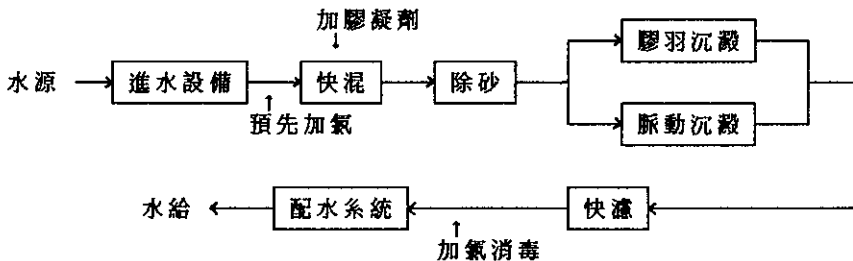


圖 1 豐原淨水廠之處理流程 (資料來源: 豐原給水廠)

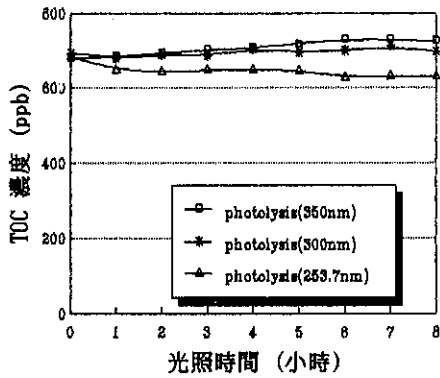


圖 6 紫外光 (350, 300, 253.7nm) 直接光解
— 原水之 TOC 隨光照時間變化情形

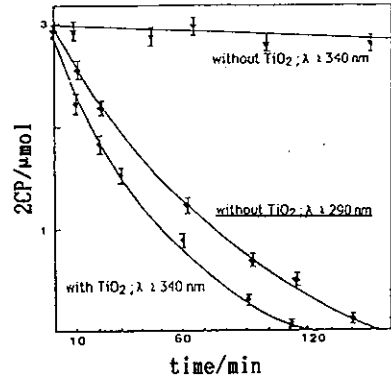


圖 7 2-氯酚隨光照時間的降解
(Degradation) 情形

資料來源: D'Oliveira et al., 1990.

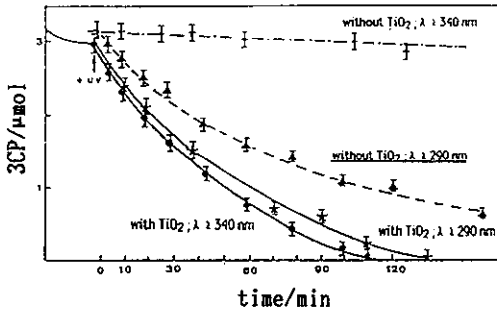


圖 8 3-氯酚隨光照時間的降解
(Degradation) 情形

資料來源: D'Oliveira et al., 1990.

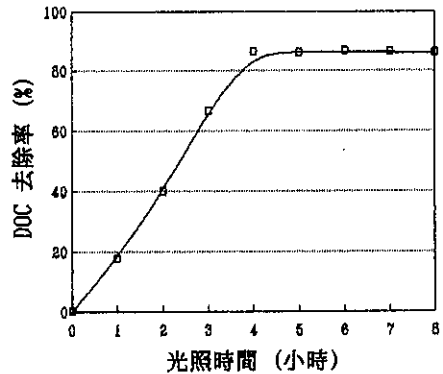


圖 9 間接光解 — 原水之 DOC
去除率與光照時間的關係

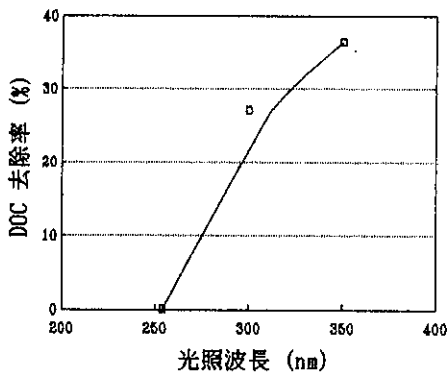


圖 10 間接光解 — 原水之 DOC
去除率與光照波長的關係

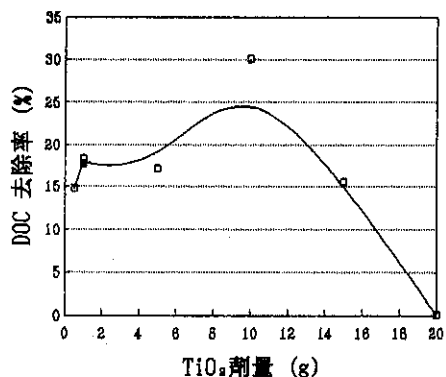


圖 11 間接光解 — 原水之 DOC 去
除率與二氧化鈦劑量的關係

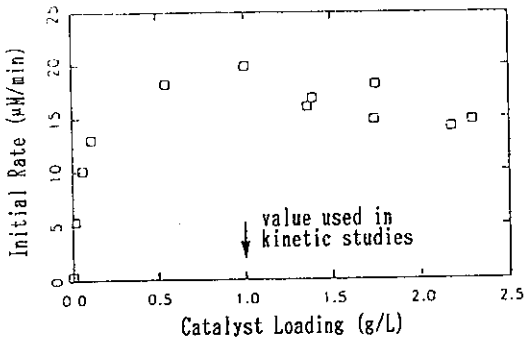


圖 12 PCE 之初反應速率與TiO₂劑量的關係 ([PCE]=209μM)

資料來源: Turchi et al., 1989。

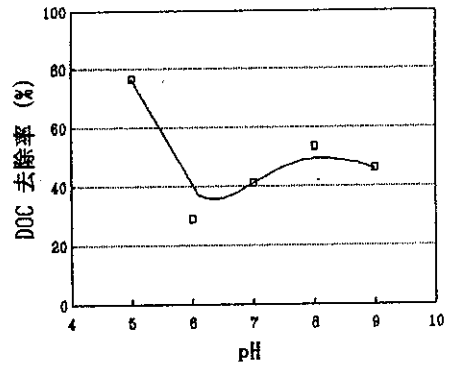


圖 13 間接光解 — 原水之DOC 去除率與pH值的關係

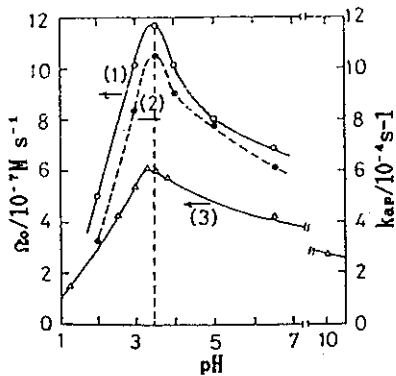


圖 14 光照強度I 與初反應速率 Ω_0 及視一級速率常數 k_{app} 值的關係 ($P_{O_2}=21kPa$, $[Phenol]_0=0.5mM$, $[TiO_2]=2.0mg\ cm^{-2}$)

資料來源: Okamoto et al., 1985。

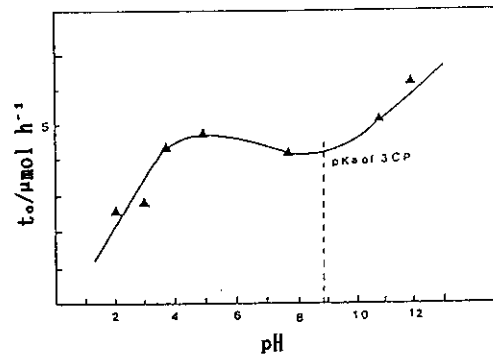


圖 15 pH值與3-氯酚之初反應速率 r_0 的關係

資料來源: D'Oliveira et al., 1990。

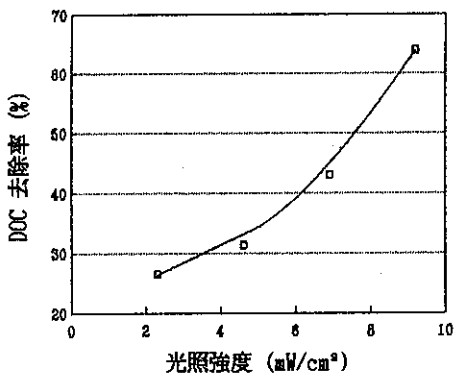


圖 16 間接光解 — 原水之DOC 去除率與光照強度的關係

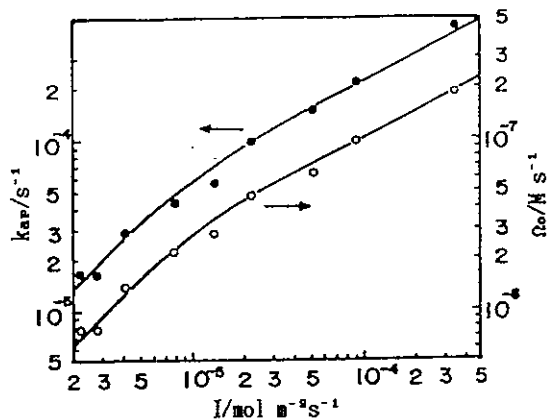


圖 17 光照強度I 與初反應速率 Ω_0 及視一級速率常數 k_{app} 值的關係 ($P_{O_2}=21kPa$, $[Phenol]_0=0.5mM$, $[TiO_2]=2.0mg\ cm^{-2}$)

資料來源: Okamoto et al., 1985。