

廢(污)水處理類

## 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於 光催化降解染料 AR27 之研究

林晏寧\*、王維甫\*\*、謝永旭\*\*\*

### 摘 要

本研究嘗試以混凝劑四氯化鈦進行腐植酸之去除，藉由調控不同實驗參數，以獲取最佳去除效率；混凝膠凝產生之污泥，則以回收再利用方式，製備二氧化鈦觸媒，並藉由光催化實驗降解染料 AR27，探討光催化效能。

由實驗結果顯示，混凝劑劑量為 0.14g/L 及 pH= 3 可得最佳濁度及 DOC 去除率，另外透過表面特性分析結果得知，以 600°C 鍛燒生成之觸媒其顆粒較小且均勻性高，最大吸收波長則位於紫外光波段。

光催化實驗經由控制 4 種不同操作參數進行，結果顯示，以 600°C 鍛燒生成之 TiO<sub>2</sub> 有較佳色度及 TOC 降解效果，最佳反應酸鹼值則為 pH=3；觸媒添加量以 1g/L 為最佳觸媒劑量，染料降解效率隨著初始濃度提升而下降。最後比較不同光源照射對於 AR27 降解之情形，得知於光催化系統中，紫外光源之效用大於可見光源。

【關鍵字】 混凝膠凝、四氯化鈦、二氧化鈦、AR27

\*國立中興大學環工系碩士，現任職於群創光電股份有限公司

\*\*國立中興大學環工系博士，現任職於台南市環保局

\*\*\*國立中興大學環工系 教授

## 一、前言

水是人類生活上不可缺乏之物質，也是維持生命的重要元素。此外，水亦是國家經濟發展的必要條件。由於台灣經濟發展迅速、人口增加、工業發展及都市擴張，導致人們過度開發有限的水資源。

一般水體中普遍存在的天然有機物(Natural Organic Matters, NOMs)係由許多成分組成，可分為疏水性及親水性 2 大類。疏水性部分為腐植質(Humic substances)或稱多羥基芳香族，親水性部分則為蛋白質、多醣類、脂質及氨基醣聚合物等。腐植質又可根據其酸、鹼溶解度特性分成 3 種物質，包括腐植素(Humin，不溶於酸、鹼)、腐植酸(Humic acid，溶於鹼，不溶於酸)和黃酸(Fulvic acid，溶於酸，不溶於鹼)。

近年來地下水污染問題嚴重，過量天然有機物及人為有機物污染水源，造成水質顏色改變，臭氣及配水系統阻塞腐蝕等問題。淨水程序中一般採用加氯消毒法，然而原水中過量天然有機物(例如：腐植酸)則會與消毒劑產生反應，並已被證實會產生對動物與人體健康造成危害性且具致癌性的消毒副產物(Disinfection By-Products, DBPs)、三鹵甲烷(Trihalomethanes, THMs)、鹵化乙酸(Haloaceticacids, HAAs)。因此必須找出降解天然有機物質之方法，進一步將有機物移除，降低消毒時消毒劑使用之劑量，減少消毒副產物。

目前天然有機物質之處理技術，以凝膠凝作用最為常見，而傳統凝劑主要為無機鹽類，例如鐵鹽、硫酸鋁及聚氯化鋁等，上述傳統凝劑之缺點在於會造成大量污泥產生，後續污泥處理，對於環境及處理成本更是一大衝擊。處理污泥方法包括焚燒、海洋傾倒及掩埋，但可能會導致後續污染問題及需要二次處理，至目前為止，污泥問題並未獲得有效解決。近年研究則發現，四氯化鈦可做為凝劑鐵鹽及鋁鹽的替代物，因四氯化鈦對於有機污染物質移除效果較鐵鹽和鋁鹽佳，花費成

本較為低廉，最重要的是，產生之污泥可透過回收生成具有價值之二氧化鈦，二氧化鈦則能結合光源進行有機污染物質之光催化降解。

許多學者指出，利用混凝劑四氯化鈦作用所產生之污泥，經高溫鍛燒形成光觸媒二氧化鈦，其表面特性與市售  $\text{TiO}_2$  相互比較，不論是顆粒表面結構或是晶相變化，並未有相當大之差距，而於降解污染物實驗，其作用時間未有耗時過久問題，降解效率可達到九成去除率，甚至比一般市售二氧化鈦效果更佳。

因此，本研究嘗試以混凝劑四氯化鈦進行腐植酸之混凝膠凝處理，藉由調控不同實驗參數，以獲取最佳去除效率；混凝膠凝產生之污泥，則以回收再利用方式，高溫鍛燒污泥，製備二氧化鈦觸媒，並探討光觸媒之表面特性；最後透過光催化降解染料 AR27 之情形，以瞭解所製備之  $\text{TiO}_2$  其光催化活性以及評估污泥回收再利用之可行性。

## 二、方法與材料

### 2.1 實驗內容與方法

本研究內容主要可分為 3 部分，分別為：混凝膠凝降解實驗、膠羽回收製備光觸媒二氧化鈦與其表面特性分析以及光催化活性實驗。

首先進行混凝膠凝實驗，一方面移除污染物腐植酸，另一方面則是回收取得沉澱後之膠羽。經由不同溫度鍛燒後製備為光觸媒粉體，藉由表面特性分析儀器的測定，用以得知不同鍛燒溫度之觸媒，其表面結構、觸媒型態、晶相變化、元素間之鍵結以及紫外/可見光之吸收光譜特性，也利於了解觸媒表面特性對於後續光催化實驗之影響。

於光催化實驗前，首先進行不同鍛燒溫度之二氧化鈦吸附及光催化實驗，藉以選取最佳溫度之光觸媒，以利後續光催化參數之研究，而後探討光催化之背景實驗，釐清目標污染物 AR27 是否在操作時間內藉由直接光照進而分解或是透過觸媒

## 42 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

吸附而去除，以瞭解環境對於降解系統產生之干擾。最後為光催化實驗，藉由不同參數控制，分別進行不同鍛燒溫度之光觸媒、光觸媒粉體添加量、初始 pH 值以及污染物初始濃度，以探討對於光催化活性以及礦化能力之影響因子，並期望尋求較佳的操作參數，以利日後之實務運用。

上述提及吸附及光催化實驗，其反應時間皆為 1 小時，而後部分參數之探討，則會接續 1 小時之脫附實驗，此階段實驗另將溶液 pH 調整至 9，以瞭解於暗吸附系統中，主要以物理或是化學吸附存在，於光催化反應中，則能得知吸附作用以及氧化作用各占比例為何。

### 1. 混凝膠凝降解實驗

本研究進行混凝膠凝實驗之反應體積為 1 L，實驗反應時間為快混 1 分鐘轉速為 200rpm，慢混 30 分鐘轉速 40rpm，生成膠羽後則靜置 30 分鐘以利沉澱作用進行，總反應時間為 61 分鐘，待沉澱完成，取樣分析廢水上澄液，其實驗參數設定如表 1 所示。

表 1 混凝膠凝實驗參數設定表

實驗項目	參數項目	參數內容
混凝膠凝實驗	體積	1 L
	反應時間	快混：1min、慢混：30min、 沉澱：30min
	pH	3±0.05、4±0.05、5±0.05、6±0.05、 7±0.05、8±0.05、9±0.05
	混凝劑劑量(g/L)	0.12、0.13、0.14、0.15、0.16

### 2. 膠羽回收製備二氧化鈦光觸媒

本研究回收膠羽並製備光觸媒之方法係參考 Shon 學者之製備方式<sup>[1]</sup>。首先，添加混凝劑四氯化鈦進行混凝膠凝實驗，而後取得沉澱之膠羽，進行後續膠羽分離、乾燥、粗磨、鍛燒及細磨等步驟，最後則可獲得二氧化鈦光觸媒粉粒。

### 3.光催化實驗

本實驗進行係以光催化系統降解目標污染物 AR27 為主，反應體積為 500mL，總反應時間為 1 小時，採樣時間依序為 0、0.5、1、3、5、7、10、15、30、60 分鐘，每次採樣體積為 6mL，並隨採樣時間進行 pH 值、吸光值及有機碳濃度變化之監測。

## 三、結果與討論

### 1.混凝膠凝試驗

#### (1)不同添加劑量之效應

本實驗透過添加不同混凝劑  $\text{TiCl}_4$  劑量進行污染物腐植酸之去除探討。由圖 1 濁度及 DOC 移除率變化可得知，以劑量 0.14g/L 去除效果較佳，且腐植酸之濁度並未隨著混凝劑劑量提升而隨之下降(原始濁度 18.2NTU)，反而呈現上升趨勢；溶解性有機碳(原始 DOC 濃度 70.14 mg/L)去除率，不同添加劑量對於污染物 HA 之去除未有明顯差異，其去除率皆可達 95%以上，由上述 2 種結果推測，若劑量大於 0.14g/L，則電性可能逆轉，產生再穩定現象，膠體間凝聚成團塊之機率減少，使得些許顆粒仍懸浮於上澄液中，造成濁度些微增加，DOC 移除率則因上澄液經 0.45 $\mu\text{m}$  濾紙過濾，溶液皆為澄清狀態，HA 之 DOC 去除率在不同混凝劑劑量作用下，僅為些微差距，故本實驗以四氯化鈦劑量 0.14g/L 為最佳劑量，後續則以此劑量做進一步探討。

#### 44 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

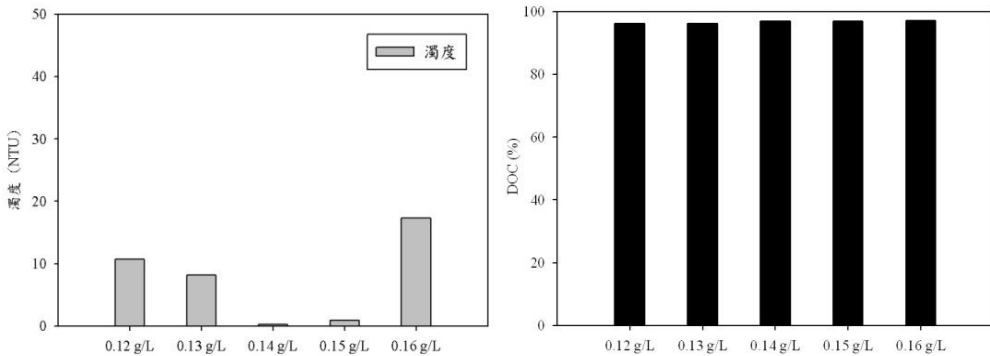


圖 1 不同劑量  $\text{TiCl}_4$  混凝膠凝去除腐植酸之濁度、DOC 去除率變化

#### (2) 不同 pH 之效應

腐植酸為溶解性存在時，其溶液 pH 值位於 11~12，推測以負電荷形式為主。經由上述實驗所得到最佳四氯化鈦劑量進行不同 pH 值試驗，探討對於腐植酸溶液之濁度、DOC 去除率之影響，圖 2 為腐植酸溶液於不同 pH 值經四氯化鈦作用後之濁度(原始濁度 18.2NTU)及 DOC(原始 DOC 濃度 62 mg/L)變化。混凝劑  $\text{TiCl}_4$  與水溶液反應後會釋出氫離子，同時也會產生  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$  等陽離子以及不帶電物質，此時 pH 值約為 3~4 之間(pH 值未調控)，陽離子則會與膠體顆粒之負電荷形成電性中和反應，藉由靜電吸引作用去除污染物，因此腐植酸溶液在 pH=3 時，有較高之濁度及 DOC 去除效果。隨著 pH 值調整至 6~9 之間，混凝劑水解後產生之物質亦會隨之轉變，主要形成帶負電荷之離子，例如  $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ 、 $\text{Ti}(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2^{2-}$  等，此型態則與污染物腐植酸溶液帶有相同電性，無法進行電性中和或是共沉澱等作用，污染物之上層懸浮顆粒亦恢復穩定狀態，不易凝聚大團塊狀，故除濁度去除不佳，推測膠體粒徑小於  $0.45\mu\text{m}$  濾紙居多，經過濾程序無法將其過濾，DOC 去除率亦隨 pH 值上升而降低。

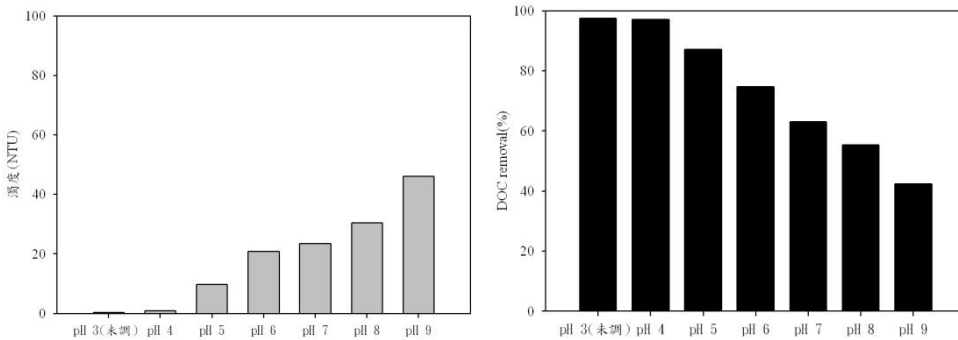


圖 2 不同 pH 值下以四氯化鈦凝膠凝去除腐植酸之濁度、DOC 去除率變化

## 2. 觸媒表面特性分析

### (1) 場發射掃描式電子顯微鏡分析

透過場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察不同溫度(400°C、600°C、800°C)鍛燒所製備之二氧化鈦粉末，其表面粒徑大小與表面顆粒結構。圖 3(a~c)為不同溫度鍛燒之  $\text{TiO}_2$  觸媒 100,000 倍 SEM 圖，由結果可發現，400°C 其顆粒主要以大團塊狀存在，無完整顆粒產生，且排列不規則，推測為燃燒不完全，導致觸媒涵蓋有機碳成分較高，團塊狀為有機碳之形狀。600°C 鍛燒之  $\text{TiO}_2$  觸媒從圖中得知，團塊狀之有機碳僅殘留些許，二氧化鈦較易觀察出完整之顆粒形狀，主要以圓形球狀存在，且排列方式均勻整齊，經圖中比例尺可推估其粒徑大小約介於 17~20nm 間，相較於 400°C 鍛燒之觸媒，不僅顆粒結構較為明顯，且顆粒粒徑較小，表面積較高，排列較緊密，與污染物接觸機率相對提高，對於後續光催化降解染料之實驗進行應較有利。最後則是 800°C 鍛燒之  $\text{TiO}_2$  觸媒 100,000 倍 SEM 圖，隨著鍛燒溫度提升，有機碳成分幾乎已完全去除，主要以較大圓形顆粒結構存在，排列方式則為顆粒與顆粒間聚集，無特定排列規則且緊密度較低，藉由附圖比例尺可推估其粒徑約為 28~29nm。綜合上述不同溫度鍛燒之觸媒 SEM 圖，當溫度大於 400°C，不僅能發現明顯結構形狀，亦能推算其粒徑大小，且有機碳含量也隨之降低。

#### 46 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

一般市售二氧化鈦粒徑約為 100nm<sup>[2]</sup>，屬於大粒徑圓形顆粒，而本實驗經回收再製備之 TiO<sub>2</sub> 觸媒，其粒徑則小於市售之二氧化鈦，且形狀亦為圓球狀，粒徑小推估表面積隨之提升，不論是初步藉由顆粒表面吸附或是後續結合光源降解污染物，應保有一定之優勢，故之後將實驗重點投入至不同溫度鍛燒之二氧化鈦觸媒，探討其光催化效能及應用性。

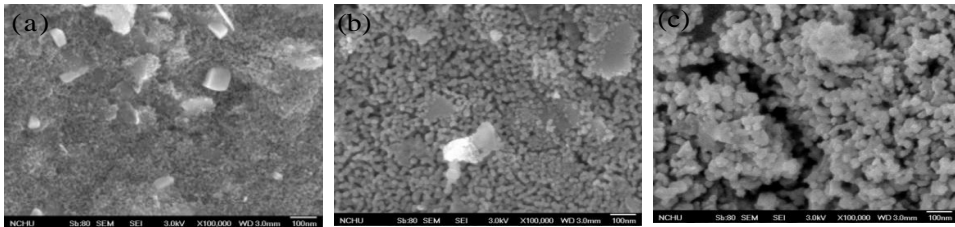


圖 3 100,000 倍 SEM 圖(a)400°C、(b)600°C、(c)800°C

#### (2)高解析 X 光繞射分析

利用高解析 X 光繞射儀(HR-XRD)偵測不同溫度鍛燒產生之二氧化鈦晶相結構變化，亦藉此瞭解與市售 TiO<sub>2</sub> 晶型之差異。經 X 光照射欲測定之光觸媒粉體，產生繞射反應後，得知其繞射角度與繞射強度，相互對應予以做圖，而後透過 JCPDS 標準圖譜資料庫對照觸媒晶相結構。

圖 4 為二氧化鈦晶相結構圖，明顯可見其晶相以銳鈦礦(A: Anatase)為主，後續 3 種不同溫度鍛燒所製備之 TiO<sub>2</sub> 將與此結果進行比較，探討污泥回收再製備之光觸媒晶相有無任何改變。圖 5(a~c)分別為 400°C、600°C 以及 800°C 鍛燒製備之 TiO<sub>2</sub> 晶相結構分析結果，經圖譜對照發現，400 °C 主要晶相為銳鈦礦，與市售二氧化鈦無晶相差異，接續為 600°C 鍛燒產生之二氧化鈦 XRD 圖，由結果得知，主要晶相仍以銳鈦礦為主，隨著溫度提升，晶相繞射強度亦隨之增加；至於 800°C 鍛燒下之光觸媒，其晶相組成除銳鈦礦晶相同時出現少量金紅石晶相，根據郭等學者<sup>[3]</sup>提出，當鍛燒溫度較高時，二氧化鈦晶相由銳鈦礦轉換成金紅石，但是本研究結果僅發現少量金紅石結構存在，主要



仍以 Anatase 為主。綜合上述 4 種晶相結構之結果，本實驗所使用之二氧化鈦觸媒雖為回收再利用所製得，但晶相成分與市售  $\text{TiO}_2$  並無明顯差距。

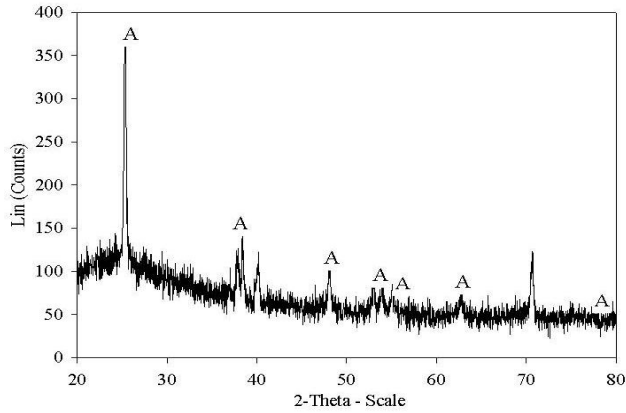


圖 4 市售  $\text{TiO}_2$  粉末 XRD 圖

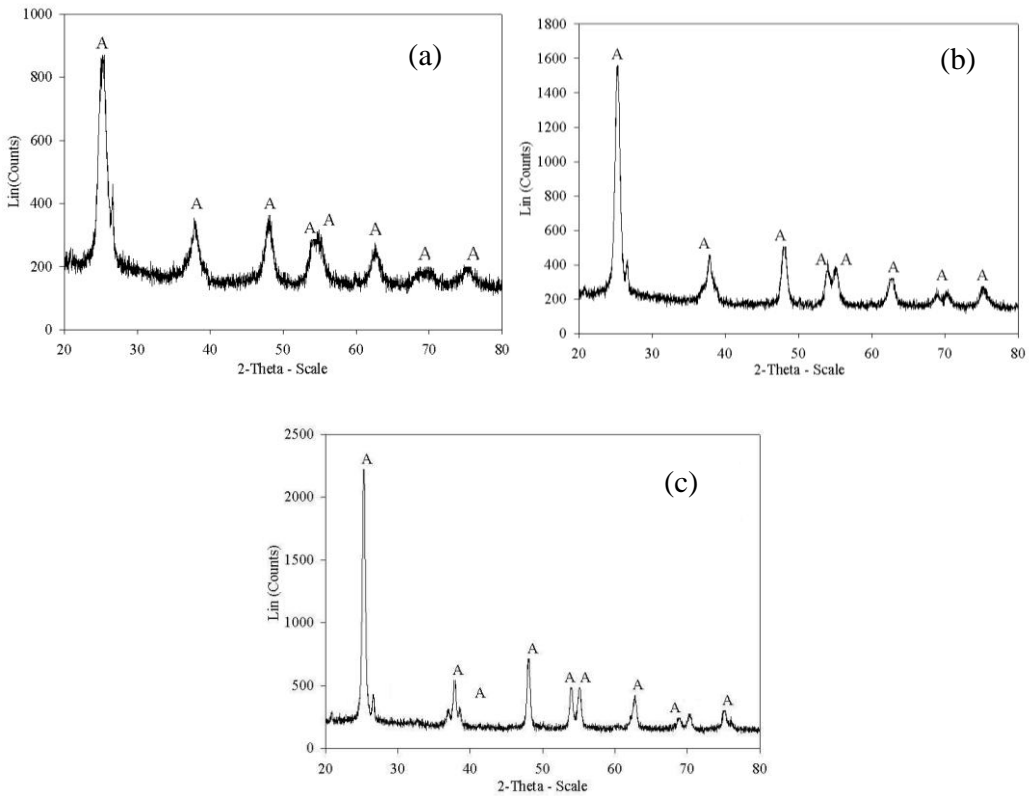


圖 5 不同溫度鍛燒之二氧化鈦 XRD 圖(a)400°C、(b)600°C、(c)800°C

## 48 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

### (3) 紫外光/可見光吸收光譜分析

本研究所製備之觸媒，透過紫外光/可見光吸收光譜儀偵測，以瞭解觸媒於何種波長範圍較易被激發產生作用。圖 6 為鍛燒溫度製備之觸媒於 UV/Vis 吸收光譜儀分析後之結果，由圖可知，三種溫度於紫外光波段(200~400nm)皆有一最大吸收波長，推測觸媒於此波長範圍光活性較大，於光催化實驗中，應較易被紫外光光源激發進而產生反應。

另外，由圖中亦可發現，3 種溫度之光觸媒於可見光亦具部分吸光值，而鍛燒溫度越低，於可見光吸收值則越大，Huang 等學者<sup>[4]</sup>提出觸媒摻雜碳元素則會使 TiO<sub>2</sub> 晶格中之氧原子被取代，於可見光下有一定之吸收效應，隨著溫度增高，於可見光波段之吸光值則有減少之情形，故推測本實驗製備之光觸媒，因於 400°C 燃燒較不完全，含碳量較高，於可見光波段中具有明顯之吸光值。另外兩種鍛燒溫度，其含碳量隨著溫度上升而下降，故於可見光範圍，吸光值則低於 400°C 觸媒。因此，後續光催化實驗參數探討，則將不同光源納入，以便瞭解自製觸媒於何種光源作用較易受激發，亦可得知自製二氧化鈦之紅移現象對於染料降解有無助益。

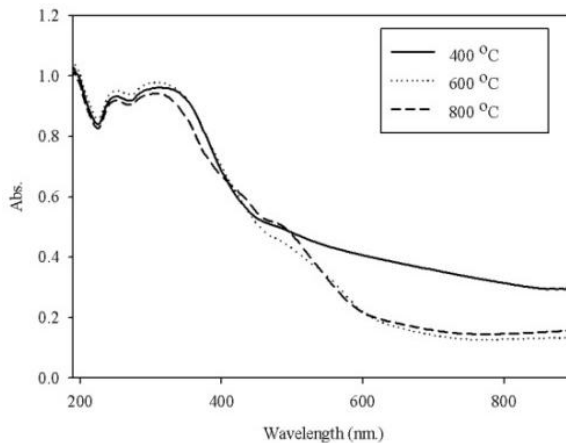


圖 6 不同鍛燒溫度之二氧化鈦 UV/Vis 吸收光譜圖

### 3.不同鍛燒溫度觸媒光活性探討

#### (1)光催化(不同鍛燒溫度觸媒)–不同 pH 值效應

當溶液 pH=3 時，由結果發現圖 7(a)於不同溫度鍛燒之光觸媒，經由氧化程序明顯發現，經 400°C 之二氧化鈦觸媒作用下，染料脫附量僅為一半，推論此溫度觸媒燃燒不完全，含碳量較高，吸附作用仍存在，雖然部分為光催化作用，但依舊有吸附效果存在，所以脫附一半量推測為吸附結果導致。至於 600°C 觸媒降解染料，幾乎無任何脫附量產生，故推測於光催化實驗中，染料分子經吸附附著於觸媒表面，觸媒受光源激發產生自由基進而氧化降解染料 AR27；而 800°C 圖 7(c)觸媒之結果僅於脫附作用較大，推測為氧化效果與吸附效用所造成之現象，一方能夠真正降解污染物，另一方僅為染料吸附於觸媒上。

圖 7(b)為不同類型二氧化鈦於 pH=6 之色度殘留率，由結果得知，400°C 之觸媒降解效果較佳，染料脫附量僅有一半，而 600°C、800°C 於光催化實驗中，僅有 2~3 成去除率，故經由此階段實驗亦可證實，光催化實驗於 pH=3 與 6 下，可發揮較佳之氧化能力並可藉此降解染料 AR27。

接著進行 pH 值調整至 9 時之色度試驗，由圖 7(c)得知，不論何種溫度之觸媒進行光催化作用，對於染料 AR27 之降解僅有些微變化，無法獲得良好之去除效能，同樣於酸性條件下，能夠達到較佳之礦化率，將污染物分解形成二氧化碳及水分子，達到最終產物之效能，隨著 pH 值上升，其 TOC 去除率隨之降低(圖 8(a~c))所示，故可推測其降解機制應和色度去除相似，因觸媒帶電性之轉化，帶電性和污染物相同，無法進一步接觸，後續欲氧化分解更是一大挑戰。

50 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

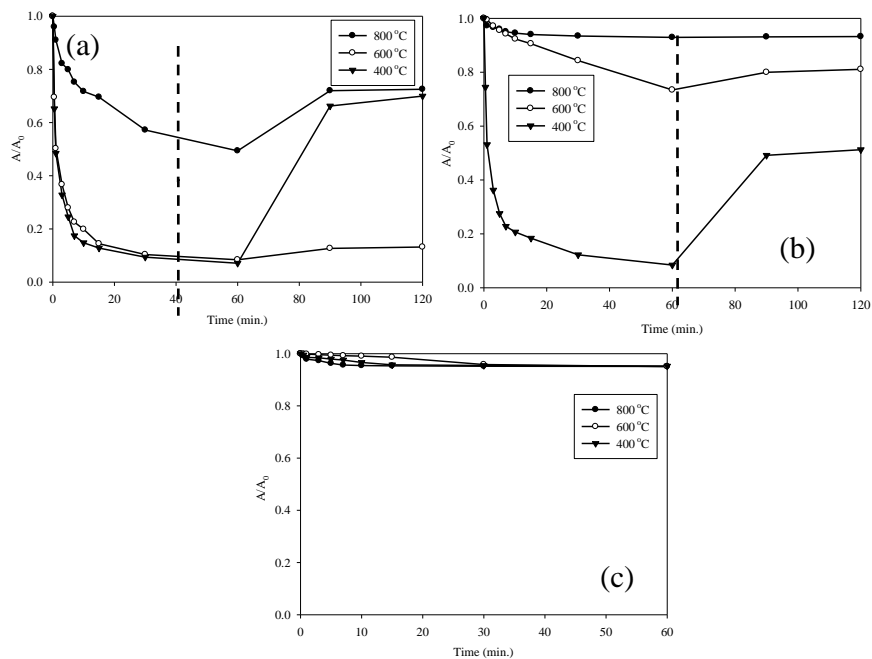


圖 7 不同溫度鍛燒之二氧化鈦之色度殘留率(a)pH=3、(b)pH=6、(c)pH=9

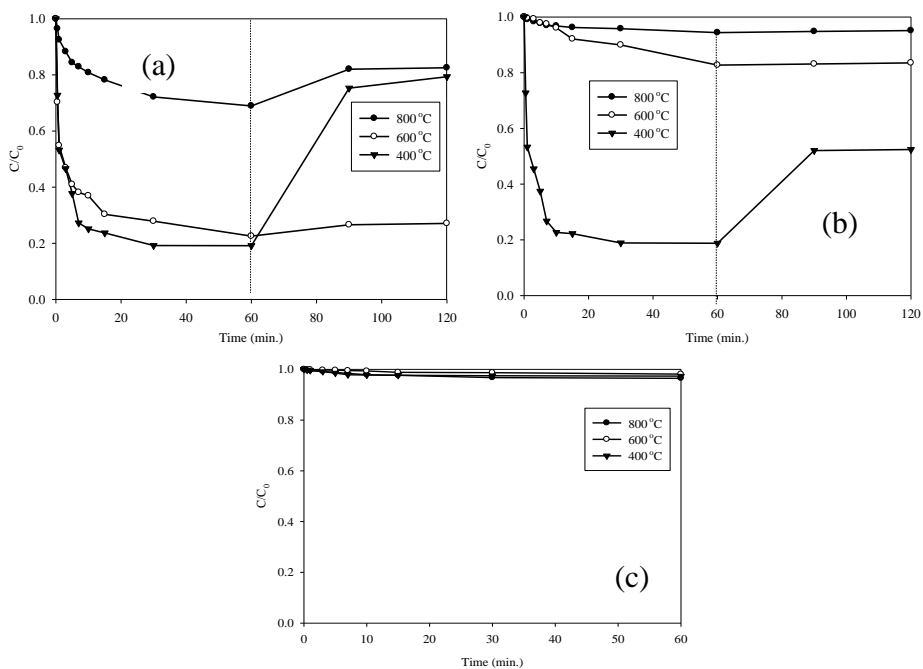


圖 8 不同溫度鍛燒之二氧化鈦之 TOC 殘留率(a)pH=3、(b)pH=6、(c)pH=9

#### 4.光催化之背景實驗

##### (1)直接光解實驗

直接光解反應系統如圖 9 所示，染料 AR27 經過 1 小時不同光源直接照射過程，不論是色度殘留率或是 TOC 之殘留率幾乎無任何去除效果產生，推測染料分子於環境中應十分穩定，不易自行分解，更無法經由直接光照而產生降解效用，故本實驗光催化實驗系統中，可排除直接光解造成之影響。

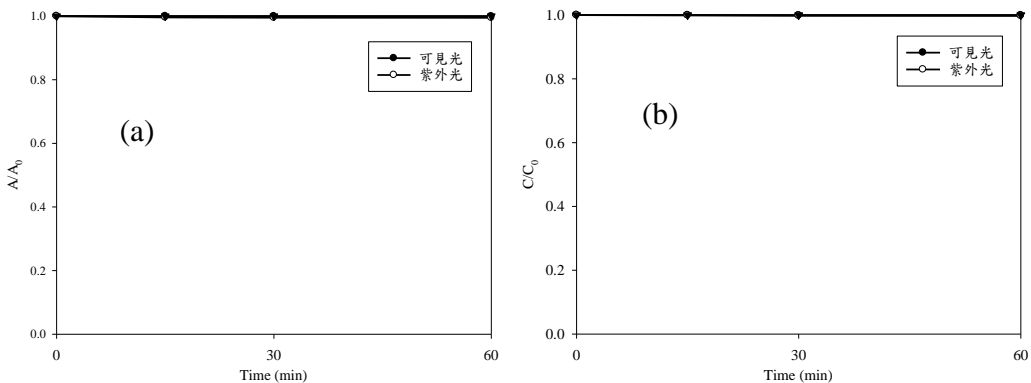


圖 9 不同光源直接光解染料 AR27(a)色度、(b)TOC 殘留率

##### (2)吸附實驗—不同 pH 值影響

光催化系統中，光觸媒表面之孔洞可能會先與染料分子進行吸附作用，而吸附能力則會影響後續氧化降解污染物之效能，為瞭解反應系統中係以光催化降解占多數或以吸附作用為主，則先行進行背景吸附，從中得知自製觸媒對於染料本身是否具有吸附行為。惟因觸媒帶電性與反應溶液 pH 值亦有極大關係，可能會導致吸附量相差甚大，因此本研究藉由於染料濃度 10mg/L，調控初始 pH 值，接著添加 1g/L 之 600°C 光觸媒，放至暗處進行 1 個小時暗吸附實驗，最終透過色度及 TOC(原始濃度 4.1 mg/L)殘留率評估其吸附能力。

由圖 10(a)色度殘餘率可以發現，於酸性條件下有較佳之色度去除率，推估由於所製備光觸媒之  $pH_{zpc}$  大約於 4 之間<sup>[5]</sup>，若小於其零電位點，則觸媒帶

## 52 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

有正電荷；反之，若 pH 大於其零電位點，則自製二氧化鈦則會轉變為負電型態，加上染料分子帶有磺酸基，於溶液中解離後帶負電荷，因此，當 pH 調整至 3 時，觸媒帶正電與帶負電荷之染料產生靜電相吸作用，故色度去除效果遠大於另 2 種 pH 值，當溶液 pH 值調整至 6、9 時，染料色度幾乎未呈現任何去除反應，由此結果亦可證實，吸附能力與溶液 pH 值產生帶電性有密不可分之關係，上述提及若大於觸媒本身之零電位點，則使二氧化鈦電性轉變為負電荷，故當 pH 值上升，兩方電荷皆為負電，形成相斥現象，無法順利與染料進行吸附作用；另於 pH=3 時，亦進行 1 小時之脫附實驗，雖於酸性情況下色度去除效果較佳，但經由脫附試驗，染料幾乎完全脫附，故可證實吸附作用主要是因為電性相吸相斥影響。

圖 10(b)則為觸媒於不同 pH 值之 TOC 殘留率，結果顯示於酸性情況下有較高之 TOC 去除效果，推測其反應機制與色度去除相同，均受帶電性之影響，而產生靜電相吸或是相斥現象，故當 pH 值調整至中性及鹼性時，其 TOC 殘留率數值無明顯差距，幾乎未有去除作用，後續僅於 pH=3 進行脫附實驗，而脫附結果與色度之脫附情形相似，反應時間 1 小時，染料則近乎脫附。

由上述背景實驗結果得知，雖然於酸性條件下具有靜電吸引力，但後續經由脫附試驗可證明，若僅以吸附作用進行染料去除，則無法達到真正降解之目的，往後光催化實驗中亦可透過脫附試驗，藉以排除吸附所導致污染物色度及 TOC 去除之效率，以精確推算光催化降解之比例。

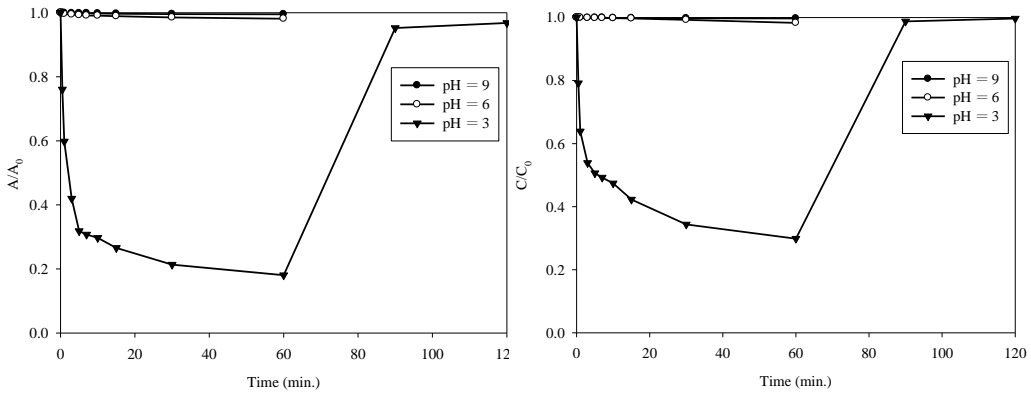


圖 10 光觸媒於不同 pH 值下之暗吸附(a)色度、(b)TOC 殘留率

### (3) 吸附實驗—不同二氧化鈦添加量影響

為瞭解二氧化鈦光觸媒添加量對於吸附染料作用是否具有影響，本實驗藉由調控觸媒劑量探討吸附效能。染料初始濃度設定為 10 mg/L，此階段之溶液 pH 值不額外調控，約於中性範圍內，放置於暗處進行 1 小時之暗吸附實驗。

由圖 11(a~b)結果可知，隨著光觸媒添加劑量增加，對於染料色度以及 TOC 並無任何去除效用，故可推測於中性條件下，因觸媒帶電性與染料電性皆為負電荷，為相斥現象，故光觸媒劑量上升，其電性依舊為負電荷，與污染物較難以接觸反應。經過上述不同二氧化鈦觸媒劑量之暗吸附結果探討，可以發現對於染料色度及 TOC 皆不具去除效用，故於後續之光催化實驗可排除不同觸媒添加量之暗吸附干擾。

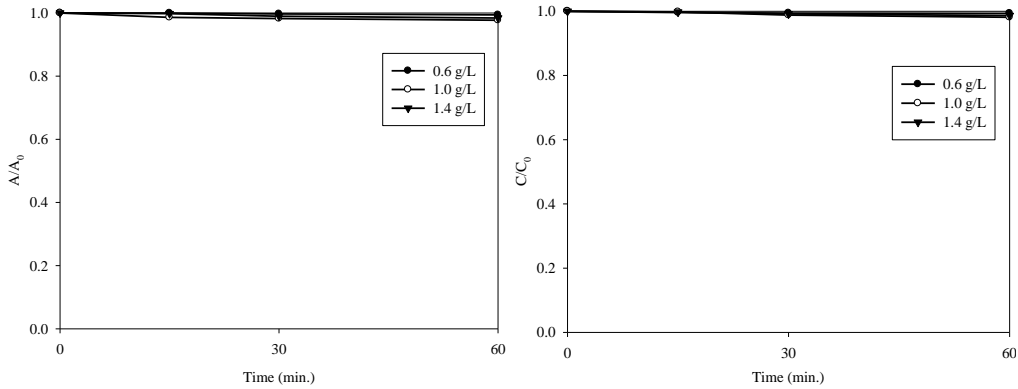


圖 11 不同光觸媒添加量於 pH=6 下之暗吸附(a)色度、(b)TOC 殘留率

## 5. 光催化之實驗

### (1) 光催化—不同 pH 值影響

光催化系統中，溶液 pH 值對於光觸媒作用有極大之影響，因此本實驗藉由改變染料初始 pH 值，接續二氧化鈦光降解下，探討於何種酸鹼值下具有較高之色度及礦化去除效果。

由圖 12(a~b)結果可得知，對於染料光催化降解之效果，以酸性條件下具有 93 % 之色度去除率，次之則是於中性條件下，其色度及礦化效果皆優於鹼性，推測原因為自製之二氧化鈦觸媒其零電荷點約於 pH=4，若將染料初始酸鹼值調整至 pH=3，則觸媒帶電性為正電，而染料分子解離後為負電型態，因此觸媒與染料分子表面接觸亦會提升，且二氧化鈦經由光源照射後，受到激發進行氧化還原反應，產生氫氧自由基進而破壞染料分子，達到最終脫色及礦化效果，染料分子已先透過吸附存在於觸媒表面上，後續經由自由基氧化破壞，故可達到較佳之去除效果；當 pH=6 時，雖然污染物與光觸媒表面接觸範圍無法如 pH=3 者多，推估仍有少量吸附情形，同樣透過觸媒產生之自由基進行降解作用，但由圖表可知，其色度及 TOC 去除效果不盡理想；倘若調整至鹼性下，則會造成電性相斥情形，染料分子無法與光觸媒反應，大大降低自由基降解污染物之機會。



經過 1 小時光催化作用，接續為 1 小時脫附實驗，為釐清污染物之去除是透過吸附作用或是以氧化方式降解。由圖中可知，不論處於何種酸鹼值情形，對於染料之脫附量幾無過多影響，僅有微量脫附，故可忽略之，由此可推測，此階段之光催化實驗，主要以自由基氧化降解染料 AR27。

經由上述之色度及礦化效果，可得知在酸性條件下有較佳之去除效用，故後續實驗染料溶液調控至 pH=3，以進行其它參數之探討。

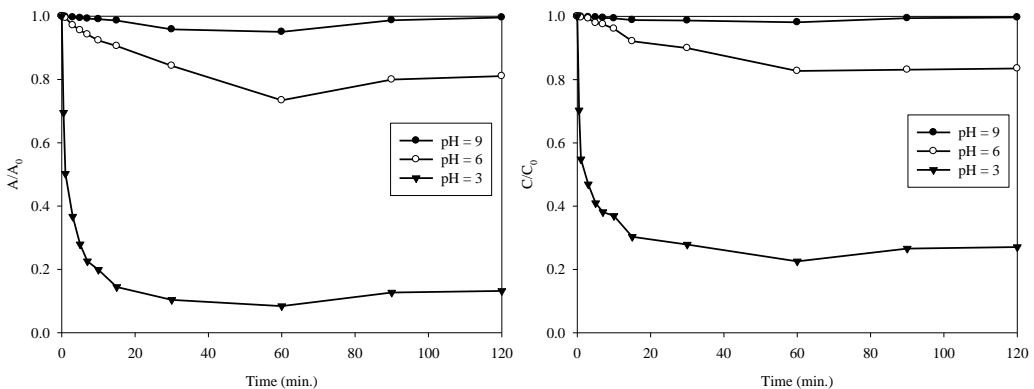


圖 12 不同初始 pH 值下光催化 AR27(a)色度殘留率、(b)礦化情形

## (2)光催化—不同光觸媒添加量影響

由圖 13(a~b)可知，隨著光觸媒添加量提升，對於色度去除率及礦化率呈現增加趨勢，當添加量為 0.6 g/L 時，其色度去除率為 85 %，隨著添加劑量增為 1.0 g/L 時，色度去除率則可達 93 %。至於 1.4 g/L 觸媒與污染物反應後，其色度去除率為 91 %，推測原因為過量光觸媒添加至溶液中，導致光遮蔽效應發生，使高劑量光觸媒無法達到完全降解污染物之成效。礦化率之圖表亦顯示，若觸媒添加劑量大於 1.0 g/L，對於染料之礦化效率並未有實質提升。

最終亦進行 1 小時脫附試驗，染料之脫附情形幾乎無明顯提升，僅有些微變化，由此可證明，觸媒添加量對於色度及礦化效果雖具去除效能之影響，惟其反應機制仍是以氧化降解污染物為主，故染料 AR27 僅存在微量脫附現象。

## 56 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

因此，後續光催化實驗參數之研究以初始調控至  $\text{pH}=3$ ，選用  $1.0 \text{ g/L}$  之二氧化鈦光觸媒進行，不僅可以降低藥劑使用成本亦能得到較佳之降解效率。

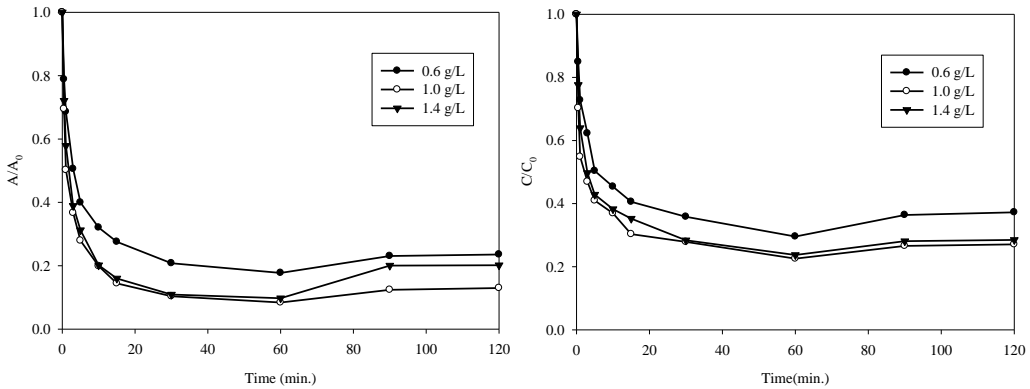


圖 13 不同光觸媒添加量於光催化 AR27(a)色度殘留率、(b)礦化情形

### (3)光催化—不同污染物初始濃度

經由 1 小時光催化實驗，由圖 14(a~b)結果得知，當污染物初始濃度增加，不論是色度去除率或者礦化率皆會降低，推測原因為過高濃度之染料，降解過程可能產生較大量中間產物，進一步經氫氧自由基反應而被分解，但因選用觸媒為定值，產生自由基亦有限，故無法完全去除過量污染物以及其中間產物，降解效率亦隨之下降；另一推測為濃度過高之染料分子可能會遮蔽光源或佔據觸媒表面活性位置，使二氧化鈦無法有效與紫外光源進行反應，導致觸媒不易受激發，影響後續光降解效能。

另外由脫附試驗得知，隨著染料初始濃度上升，逐漸發生脫附現象，推測原因如上所述。當染料濃度提高，可能會佔據光觸媒之活性位置，抑或將外光源遮蔽，無法充分與二氧化鈦產生反應，故僅有部分污染物能透過氫氧自由基降解，其餘部分則是因靜電相吸所發生之吸附情形，導致染料未能達到良好色度去除及礦化效果，僅於濃度為  $10 \text{ mg/L}$  時，無明顯脫附情況，且其色度及礦化效果皆優於高濃度染料，因此，此階段之最佳染料初始濃度為  $10 \text{ mg/L}$ 。

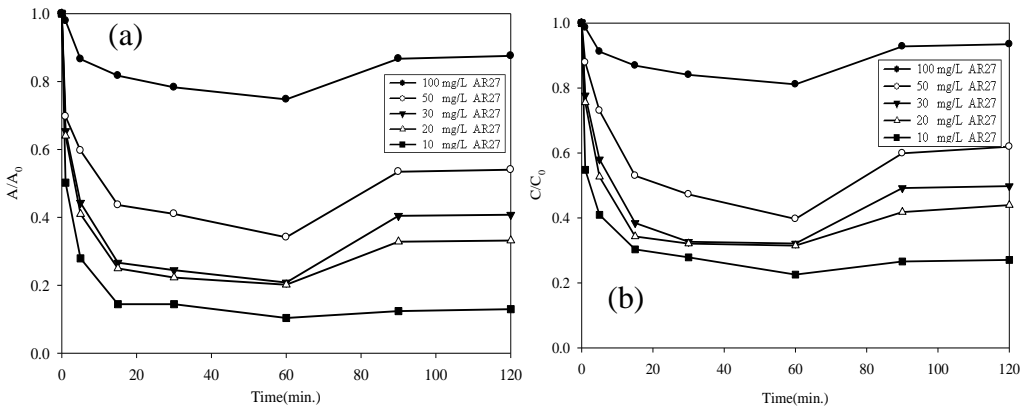


圖 14 不同初始染料濃度於光催化 AR27(a)色度殘留率、(b)礦化情形

#### (4)光催化—不同光源之比較

由於自製觸媒於可見光波段具有部分吸光值，而最大吸收光範圍又為紫外光波段，因此本階段之研究先行調控至上述獲取之最佳條件，接續以不同光源進行光催化實驗，以利瞭解何種光源照射下對於污染物之色度及 TOC 降解可達最佳效能。

由圖 15(a~b)結果可知，經由紫外光照射下，對於染料 AR27 之色度去除以及礦化效果皆優於可見光部分，因其最大吸收波長位於 400 nm 下，因此推測對於紫外光有較大之吸收能力，因此二氧化鈦觸媒較容易受到紫外光源激發，進行氧化還原反應，最終產生氫氧自由基降解染料 AR27。由脫附試驗可觀察，二氧化鈦觸媒於可見光源照射下，污染物具有大量脫附情形，故推測主要作用是透過電性間之物理吸附，無法經氧化達到良好礦化效果；經紫外光/ $\text{TiO}_2$  作用後，污染物則能有效脫色以及礦化，因此脫附試驗幾乎無染料釋出之情形。

結合以上之最佳條件進行光源比較，以紫外光源結合二氧化鈦光觸媒有較佳之去除效率，另一方面亦可證明，本研究利用污泥回收再製備生成之  $\text{TiO}_2$  具有再利用之可行性。

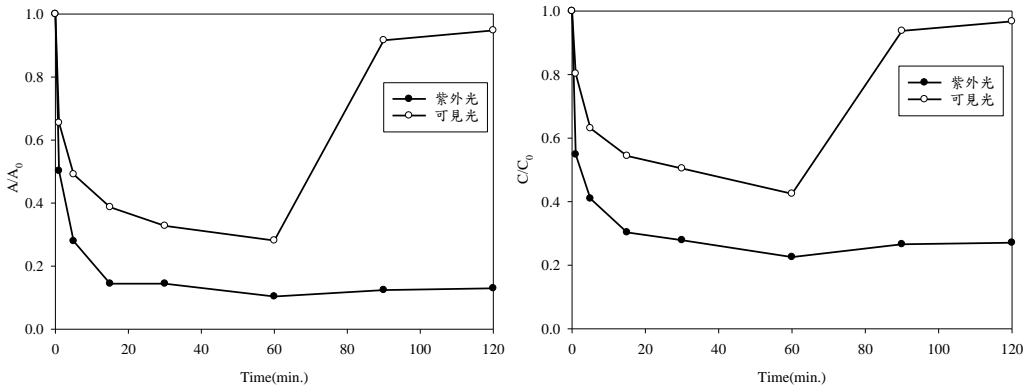


圖 15 不同光源於光催化 AR27 (a)色度殘留率(b)礦化情形

## 四、結論

綜合本研究之混凝膠凝試驗、光觸媒表面特性分析以及光催化實驗等實驗結果，可歸納出下列結論：

### 1. 混凝膠凝試驗

- (1) 經由添加不同混凝劑劑量後證實，以 0.14 g/L 去除污染物具有較佳之濁度及總有機碳去除率，倘若大於上述最佳劑量，則會導致污染物去除效果下降。
- (2) 在不同初始 pH 結果可發現，pH=3 時，對於腐植酸之去除效果較佳；隨著 pH 值上升則導致污染物濁度與 DOC 去除率下降，推測原因為鹼性條件下，混凝劑與腐植酸帶電性相同，產生再穩定化現象。

### 2. 表面特性

- (1) 透過 SEM 觀察結果可得知，600 °C 鍛燒之觸媒具有較完整顆粒形狀，主要以圓形球狀存在，且排列方式均勻整齊。
- (2) 據 HR-XRD 晶相分析，不同高溫鍛燒產生之二氧化鈦觸媒係以銳鈦礦晶相為主，當溫度提高至 800 °C，則會產生部分金紅石晶相。

- (3) 由 UV/Vis 偵測觸媒粉末得知，不同高溫鍛燒之光觸媒主要吸收波長皆位於紫外光波段，而 3 者之起始吸收波長則在可見光波段，故後續將進行不同光源之探討，尋求較有利之光照條件。

### 3.光催化實驗結果

- (1) 首先調控不同初始溶液 pH 值，而後三種觸媒進行光催化實驗以及後續之脫附試驗，結果發現 600°C 鍛燒之觸媒對於染料 AR27 具有較佳之色度及 TOC 去除率，因此後續光催化試驗選用 600°C 鍛燒之二氧化鈦進行研究。
- (2) 透過背景實驗得知，染料 AR27 之去除效果並不會隨著光觸媒劑量上升而增加，劑量多寡幾乎未產生任何影響；在酸性條件下則會產生吸附現象，但經由脫附試驗證實，染料無法達到氧化破壞目的，近乎完全脫附，接著以紫外光和可見光直接照射下，並未觀察到任何光解情形產生。
- (3) 經由光催化—不同 pH 值結果得知，當 pH 值調整至 3 時，光觸媒與染料帶電性相反，推測會增加兩者表面接觸之機會，當光源照射於觸媒時，產生氫氧自由基進而氧化降解染料分子；後續脫附試驗亦可證實，染料以氧化破壞為主，並非為吸附作用所造成。
- (4) 污染物 AR27 之降解並未隨著光觸媒劑量增加而上升，以 1.0g/L 有較佳之色度及礦化效果，若大於 1.0g/L 則可能因劑量過多而產生光遮蔽效應。
- (5) 隨著污染物濃度提升其降解效果隨之降低，若染料濃度大於 10mg/L 則會產生明顯脫附情況，無法達到氧化降解效果，推測因濃度增加，可能會佔據光觸媒活性位置，使二氧化鈦無法發揮良好效用，或是發生光遮蔽效應，因此導致光催化效果整體下降。
- (6) 結合上述幾點最佳參數，進行紫外光與可見光源照射之比較，由結果可知，以紫外光源照射下具有良好之色度去除及礦化效果，同時亦可證實，光觸媒最大吸收波長位於紫外光波段，因此二氧化鈦較容易受到紫外光激發，進行氧化還原反應而達成氧化降解之目的。

## 60 污泥回收製備二氧化鈦及其應用於光催化降解染料 AR27 之研究

綜合先前實驗結果，可證明污泥回收製備二氧化鈦以及後續光催化降解染料具有可行性，可達到再利用之目的。

### 五、參考文獻

- 1.蔡明穎，以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光催化處理實場染整廢水之可行性研究，碩士論文，國立中興大學環境工程學系，2012。
- 2.郭柏成，應用真空濺鍍法製備複合型奈米 TiO<sub>2</sub>/ITO 薄膜光觸媒之丙酮分解研究，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所，2010。
- 3.Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Zareie, M. H., Kim, J. B., Cho, D. L., and Kim, J. H. (2009). "Preparation and Characterization of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) from Sludge produced by TiCl<sub>4</sub> Flocculation with FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> Coagulant Aids in Wastewater." *Separation Science and Technology*, 44(7), 1525-1543.
- 4.Huang, Y., Ho, W., Lee, S., Zhang, L., Li, G., and Yu, J. C. (2008). "Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO<sub>x</sub>." *Langmuir*, 24(7), 3510-3516.
- 5.Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Qi, Q. B., Wang, Y., Phuntsho, S., Kim, J. H., Yue, Q. Y., Li, Q., and Shon, H. K. (2013). "Cationic polyacrylamide as coagulant aid with titanium tetrachloride for low molecule organic matter removal." *Journal of Hazardous Materials*, 258–259(0), 84-92.