

具再生系統之 UV/NTFC 光催化觸媒反應器之研究

研究生：謝家馨

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

奈米級零價鐵及二氧化鈦為近年來被廣泛研究與應用於處理環境污染物之材料。本研究室目前已發展出奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料 (nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC), 先前之研究顯示 NTFC 能有效的降解偶氮染料及硝酸鹽等污染物, 其可改善二氧化鈦及零價鐵於應用上之限制。近年來亦有文獻指出, 於二氧化鈦複合光觸媒處理污染物過程中, 其處理環境之操作參數對於光觸媒處理污染物之效能亦具有極大之影響力。

本研究建立一具再生系統之 UV/NTFC 光催化觸媒反應器, 以偶氮染料為目標污染物, 進行效能測試及最佳化條件評估, 效能測試以批次式試驗調整不同初始 pH 與溶液離子強度; 最佳化評估中則以批次最適操作條件為依據進行實驗, 實驗結束則以強力磁鐵進行觸媒顆粒的收集, 進行再生試驗。反應同時進行溶液監測、分析污染物之降解以及顆粒粒徑分析。結果顯示, 反應於酸性條件下能有效脫色及去除有機碳; 而調整溶液離子強度環境中, 結果指出在中高溶液離子強度條件下, 均能有效脫色及去除總有機碳。連續流試驗中, 使用過氧化氫進行奈米顆粒再生之效果較使用酸性再生佳。本研究證實此反應系統能使用 NTFC 顆粒有效於酸性條件下處理高色度廢水, 並能利用過氧化氫有效進行奈米顆粒之回收與再生, 可使顆粒再生後維持系統良好去除效率達 24 小時以上。

關鍵字：奈米零價鐵，二氧化鈦，光催化反應器，奈米顆粒回收再生

A novel UV/NTFC photocatalytic reactor with regeneration system

Student: Chia-Hsin Hsieh

Advisor: Dr. Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Nano-zero-valent iron ($n\text{Fe}^0$) and titanium dioxide (TiO_2) are valid catalysts for the treatment of organic pollutants in wastewater. In previous studies, a novel TiO_2/Fe^0 composite (NTFC) material was prepared to overcome the restriction of utilizing $n\text{Fe}^0$ and TiO_2 . The NTFC can be successfully applied for degrading azo-dye in water. Also, many studies have indicated the significant impact of operating parameters on using the photocatalysts.

The aim of this study was to develop a UV/NTFC pilot system to investigate the reductive ability of NTFC, the feasibility for azo-dye removal, as well as the optimization of operational conditions. In this work, the reactions departed into two parts, batch and continuous flow tests. The batch test adjusted the initial pH and ionic strength as the operating conditions. The continuous flow test proceeded under the optimal condition of batch test. Moreover, the catalysts were collected by the magnet after the reaction. The UV-Vis spectrometer and total organic compound (TOC) were used as parameters to evaluate the feasibility of azo-dye removal. Also, the colloidal particles of NTFC in UV/NTFC pilot system were determined by measuring their zeta potentials and particle size distributions. By monitoring pH, ORP and dissolved oxygen, it suggests the reaction follows a comprehensive mechanism of reduction and oxidation. The decolorization and TOC removal can be reduced by the batch test under acidic condition. Nevertheless, the decolorization and TOC removal rate could effectively decrease at different ionic strengths of solutions. In the continuous flow test, the result shows the catalysts can be regenerated by addition of the H_2O_2 . And the reaction by regenerated NTFC can sustain for 24 hrs. In conclusion, the UV/NTFC pilot system can not only be successfully applied for the treatment of high color wastewater under acidic condition but also effectively regenerate the catalyst particles.

Key words: nano zero-valent iron, titanium dioxide, photocatalytic reactor, regeneration of nanoparticles

誌謝

首先，於這三年研究生生活中，要感謝指導教授 黃志彬教授及袁如馨教授，所給予我課業及研究上的指導，亦給予我待人處事上的教誨。此外，口試期間，感謝口試委員 李篤中教授、劉志成教授以及吳志超教授給予寶貴的建議及指導，使得學生論文有所缺失處能夠逐漸完善，在此致上最深感謝之意。

三年的研究生生活雖充滿艱辛，但因為老師們的指導及協助得以順利完成。亦要感謝實驗室的學長姐們、同學們及學弟妹們的協助及支持，讓我可以順利渡過這三年研究的歲月。感謝文彬學長給予我研究上的教導及協助，讓我學會獨立研究的精神及實驗所應具備的態度；感謝育俊學長，總會跟文彬學長在我們辛苦實驗後煮好吃的東西給我們這些學弟妹們享受。也要謝謝志麟及建宏學長在研究上指導及幫助，還有靖宜學姐以及柏廷學長曾給予我的協助與照顧。再來要感謝 OK 及小雞學姐對我的實驗上的協助、照顧及鼓勵；也要謝謝同實驗室的同学大王、恰恰、信元、阿賢以及真端，因為你們的陪伴一起笑一起哭，讓我渡過了多采多姿的研究所生涯。也要感謝學弟妹們酥酥、文美、建文、阿富、庭璋、偉傑、采芳、欣茹、小胖以及佳卉的在實驗上的協助。也感謝男女排球隊的隊友們，謝謝你們的陪伴，給了我充實的研究生活。

最後，要感謝我的媽媽以及姊姊，再一路求學路程上的支持及鼓勵，沒有你們就沒有今天完成碩士學位的我，再來也要感謝我的男友書豪，在我最艱難的時候，給我的鼓勵及支持，讓我撐過這段時期直到完成論文。再次感謝在研究路途上曾給過我幫助的人，一起分享完成論文的喜悅。

謹誌

一百年秋

于 風城

目錄

摘要.....	I
Abstract	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 基礎理論與文獻回顧.....	3
2.1 染料發色原理及偶氮染料特性.....	3
2.1.1 染料發色原理.....	3
2.1.2 偶氮染料之特性.....	4
2.2 奈米材料之反應機制、應用及限制.....	6
2.2.1 零價鐵之反應機制、應用及限制.....	6
2.2.2 二氧化鈦光觸媒之反應機制、應用及限制.....	9
2.2.3 二氧化鈦結合零價鐵之應用.....	11
2.3 影響二氧化鈦複合光觸媒反應參數之探討.....	15
2.4 光觸媒催化反應器之種類及應用.....	17
2.5 磁性材料之回收及再生利用.....	22
第三章 研究方法及實驗材料.....	24
3.1 實驗材料.....	25
3.1.1 偶氮染料人工廢水.....	25
3.1.2 NTFC 製備.....	25

3.2 UV/NTFC 光催化觸媒反應器及奈米顆粒回收與再生系統	29
3.3 實驗方法	31
3.3.1 批次式試驗操作參數及流程	31
3.3.2 連續流式試驗流程及反應參數	31
3.4 分析方法	33
3.4.1 總有機碳	33
3.4.2 脫色	33
3.4.3 顆粒粒徑及界達電位	34
第四章 結果與討論	35
4.1 不同初始 pH 值對 UV/NTFC 光反應器處理偶氮染料效能探討	35
4.1.1 pH、ORP 及 DO 隨時間之變化	35
4.1.2 脫色及有機碳去除率效能	38
4.1.3 顆粒聚集現象	42
4.2 不同溶液離子強度對 UV/NTFC 反應器處理偶氮染料效能之影響	44
4.2.1 pH、ORP 及 DO 隨時間之變化	44
4.2.2 脫色及有機碳去除率效能	47
4.2.3 顆粒聚集現象	49
4.3 UV/NTFC 反應器處理偶氮染料效能穩定性及觸媒顆粒回收再生評估	51
第五章 結論與建議	56
5.1 結論	56
5.2 建議	57
參考文獻	58

表目錄

表 2.1 染料助色團種類.....	3
表 2.2 染料色原體種類.....	4
表 2-3 光觸媒催化反應器之污染物適用相態及優缺點.....	21
表 3-1 Acid black 24 偶氮染料基本性質.....	25
表 3-2 批次式試驗參數.....	31
表 3-3 連續流試驗參數.....	32
表 4-1 不同初始 pH 值環境下加酸前後界達電位變化.....	43
表 4-2 不同溶液離子強度環境下加酸前後界達電位變化.....	50



圖目錄

圖 2-1 TiO ₂ 於光激發下之電子電洞作用機制	10
圖 2-2 NTFC 示意圖及二氧化鈦與零價鐵之標準電位轉化圖	14
圖 2-3 燈源置於上方之批次式泥漿反應器	19
圖 2-4 燈源平行置於外部之批次式泥漿反應器	19
圖 2-5 燈源外部環繞式之連續式泥漿反應器	20
圖 2-6 燈源夾間隙式之連續式泥漿反應器	20
圖 2-7 磁性控制光觸媒系統	22
圖 3-1 研究架構.....	24
圖 3-2 奈米級零價鐵顆粒之製備流程	26
圖 3-3 奈米中性 TiO ₂ -sol 之製備流程.....	27
圖 3-4 NTFC 之製備流程.....	28
圖 3-5 UV/NTFC 反應器及奈米顆粒回收與再生系統.....	30
圖 4-1 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 pH 隨時間之變化	36
圖 4-2 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 ORP 隨時間之變化	37
圖 4-3 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 DO 隨時間之變化	37
圖 4-4 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下脫色率隨時間之變化	39
圖 4-5 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 TOC 去除率隨時間變化	39
圖 4-6 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下脫色率及總有機碳去除率 隨時間之變化.....	40
圖 4-7 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下顆粒粒徑隨時間之變化	43
圖 4-8 UV/NTFC 反應器在不同溶液離子強度環境下 pH 隨時間之變化	45
圖 4-9 UV/NTFC 反應器在不同溶液離子強度環境下 ORP 隨時間之變化 .	46
圖 4-10 UV/NTFC 反應器在不同溶液離子強度環境下 DO 隨時間之變化 .	46

圖 4-11 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下脫色率隨時間之變化 ..	48
圖 4-12 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值下有機物去除率隨時間之變化	49
圖 4-13 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下平均粒徑隨時間之變化	50
圖 4-14 UV/NTFC 系統連續流試驗 pH、ORP 及 DO 隨反應時間之變化 ..	53
圖 4-15 UV/NTFC 系統連續流試驗下脫色率隨反應時間之變化	55
圖 4-16 UV/NTFC 系統連續流試驗下總有機碳去除率隨反應時間之變化.	55



第一章 前言

1.1 研究緣起

奈米級零價鐵(nanoscale zerovalent iron, nZVI)及二氧化鈦(titanium dioxide, TiO_2)為近年來廣泛研究應用於處理環境污染物之材料。零價鐵具強還原能力可有效處理環境中之還原性污染物，如含氯有機物及金屬離子；但由於零價鐵是藉由釋出之電子進行污染物之降解，因此對於氧化性污染物的處理效果較不顯著，且於反應過程中，零價鐵顆粒表面易形成二價或三價之鐵氧化物及沉澱物，進而降低零價鐵反應活性。另一方面，二氧化鈦同時具氧化及還原之特性，適用於處理環境中之苯環類污染物、含氯污染物以及環境荷爾蒙等有機物，且具不造成環境二次污染及成本低廉等優點。其應用上限制為電子電洞再回覆現象以及材料表面毒化現象。電子電洞再回覆現象為二氧化鈦經紫外光照射過程中，於價帶上之電子因被激發而躍遷至傳導帶，並在價帶上留下一空軌域，形成一不穩定之電子電洞對，傳導帶上之電子可能再度回填於價帶之空軌域，無法有效與水或污染物產生氧化還原反應；而顆粒表面毒化現象為二氧化鈦處理污染物過程中，污染物所產生之中間產物吸附於二氧化鈦顆粒表面，造成二氧化鈦顆粒表面活性下降，降低處理效能。此外，雖然奈米級光觸媒有所使用之設備成本較為低廉且操作簡易之優點，目前卻無法突破存在實場化應用之限制，例如奈米級光觸媒顆粒極小卻容易隨時間延長產生顆粒聚集現象，降低其反應有效面積，且其顆粒不易固定於基材，於反應後亦不易回收再利用；近年來光觸媒之研究，多以實驗室規模(laboratory scale)反應器為主，體積過小不適用於實場規模(field scale)之應用。

本實驗室已成功發展出奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)，先前研究指出^(Huang *et al.*, 2007; Hsieh *et al.*, 2010) NTFC 對

於降解偶氮染料、含氯有機物及硝酸鹽等污染物有相當顯著的成效，能有效改善二氧化鈦及零價鐵於應用上之限制；其原理為複合於 NTFC 上二氧化鈦經紫外光激發所產生之電子，能提供零價鐵表面之三價鐵離子進行還原反應形成二價鐵離子，得以延續零價鐵之使用效能，且能有效分離二氧化鈦之電子及電洞，降低電子電洞對再回覆之現象。

有鑑於此，本研究提出 UV/NTFC 反應器與觸媒顆粒回收再生系統，採用試驗性規模(pilot scale)之反應器進行污染物之處理，並利用 NTFC 所帶有之磁性，將顆粒性光觸媒有效回收並再生重複利用，以建立一回收再生系統，尋求此系統最適化之研究，以突破顆粒性光觸媒於應用上之限制。

1.2 研究目的

本研究目的為探討實驗室自行設計之具再生系統 UV/NTFC 光催化觸媒反應器，其中包含 UV/NTFC 反應器以及觸媒顆粒回收系統，評估以試驗性規模反應器處理高色度染料污染物之效能，且於利用零價鐵所帶有之磁性，收集觸媒顆粒，進行顆粒再生試驗，並尋求系統操作之最適化條件，及評估觸媒回收再生之可行性。

第二章 基礎理論與文獻回顧

本章節主要回顧本研究近年國內外之相關現況及文獻，內容包含偶氮染料之特性、零價鐵與二氧化鈦之作用機制、應用及限制、光觸媒催化反應器之種類及應用以及磁性材料之回收及再生利用。

2.1 染料發色原理及偶氮染料(Azo dyes)特性

2.1.1 染料發色原理

德國化學家懷特(Witt O. N., 1876)將有機化合物之結構做總整理，染料之發色原理主要為在含有芳香類不飽和環狀化合物上，連結數個發色團及助色團，因發色團一般僅成黃色，其程度屬淺色，對纖維無染著性，而若加上助色團，可使顏色變深，始能形成染料。而一般反應性染料之化學結構主要由四個部分，如下式 2.1 所示。

W-D-B-RG

2.1

W：水溶性基(water-solubilising group)，即為染料助色團(auxochrome)，色原體必須結合助色團，始能具備染料之成色性，常見助色團為表 2.1 所列幾種：

表 2.1 染料助色團種類

-OCH ₃	甲氧基	-OH	羥基
-COOH	酸基	-OH	羥基
-SO ₃ H	磺酸基	-NH ₂	氨基

D：染料母體，即為染料色原體(chromogen)，其由發色團與芳香類不飽和環狀化合物結合而成，且發色團必須連接在環形化合物之中心碳上始有對可

見光之選擇性。而發色團居油不飽和之官能基組成，主要幾種如表 2.2 所示：

表 2.2 染料色原體種類

$-N=N-$	偶氮基	$-C=NH$	亞胺基
$>C=O$	羰基	$>C=S$	硫羰基
$>C=C<$	乙烯基	$-C=C-C=O$	氫硫基
$-N=O$	亞硝基		

B：橋基(bridge-link)，將染料母體與反應性基連接者

RG：反應性基(reactive group)，支配染料的反應性、加水分解性、結合安定性等作用，可與纖維素的-OH基或蛋白質纖維的-NH₂，-SH基團，產生親核性反應之共價鍵結合。

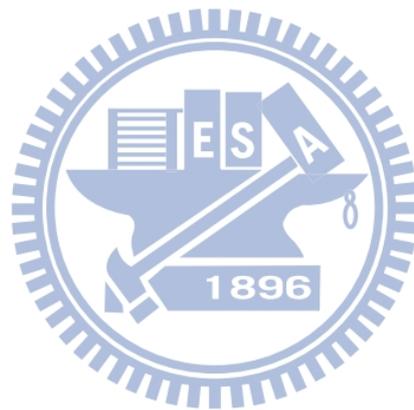
由上述染料之結構可知，若色原體被破壞，則染料發色的性質就會消失，如此即可達到欲脫色之目的。¹⁸⁹⁶

而染料之所以能顯現出處同顏色是由於能選擇性吸收不同段光波長，所顯現之顏色即為吸收可見光之補色，其吸收可見光自短波長向長波長移動時，顏色所顯現顏色自淺色逐漸變為深色，如當染料吸收可見光中之最短光波紫外光時，染色物所呈現顏色為黃綠色^(陳偉倫, 2004)。

2.1.2 偶氮染料(Azo dyes)之特性

偶氮染料(Azo dyes)主要由以 Naphthol AS 為基劑之偶合(coupling)成分，以及以顯色基或其鹽類為顯色劑之重氮成分組合而成，其成分使偶氮染料在纖維上生成不溶性之偶氮色素，因此又稱為不溶性偶氮染料。此外，由於利用萘酚類之緣故，又稱萘酚染料，主要用於纖維素及合成纖維之染色，顏色固定性佳且價格低廉，因此需求量極高。但具高色度偶氮染料使用過

後之排放，若未經處理之偶氮染料外觀不良易使民眾厭惡，且易使水中產生臭味，其色度更可能供為藻類營養使之大量繁殖，而在處理過程中更可能干擾廢水之混凝效果，以上種種缺點，使得高色度染料被視為具污染性之物質，如何有效處理亦成為廣泛研究之目標。



2.2 奈米材料之反應機制、應用及限制

奈米級零價鐵及二氧化鈦已被廣泛研究與應用於處理環境污染物，但於應用上皆仍有其限制，本節整理近年國內外研究之重點，分別探討零價鐵與二氧化鈦之反應機制、應用現況及限制以及二氧化鈦結合零價鐵之應用。

2.2.1 零價鐵(zero valent iron, ZVI)之反應機制、應用及限制

(1) 零價鐵之反應機制

零價鐵(zero valent iron, ZVI)處理污染物為一固液介面之反應，污染物首先傳輸至零價鐵表面並與表面作用而轉換成另一種無毒的分子，達到對污染物的降解及去除^(Cao et al., 2005)。此處理技術主要的優點為零價鐵取得方便、價格低廉、可直接加入廢水中處理污染物，且不易產生二次污染，但零價鐵吸附催化反應之反應速率較慢，同時受限於所使用的零價金屬之種類與微粒吸附表面積^(Wang et al., 2006)。

為解決應用零價鐵上之問題，隨著奈米科技的進步，奈米級材料被逐漸發展並應用於處理環境污染物，奈米級零價鐵(nano zero valent iron; nZVI)之發展與研究亦為其中之一。顆粒經過奈米級化後，可有效增加顆粒的比表面積和表面原子數量，由於位於表面的原子為了形成穩定的狀態，會在原子上形成懸垂鍵(dangling bonds)，懸垂鍵具有高活性，為表面反應發生的地方，因此經奈米化的顆粒能有效提升顆粒表面之反應性^(Li et al., 2006)。

於零價鐵之反應機制部分，Matheson 等學者於 1994 年提出在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統在厭氧狀態下，零價鐵還原鹵化碳水化合物之反應機制，其包含三種主要途徑：第一，於零價鐵表面直接發生電子轉移現象；第二，零價鐵因生鏽（氧化反應）產生二價鐵離子(Fe^{2+})而發生之還原反應；第三，於厭氧反應系統中， H_2O 還原成 H_2 ，再與 Fe^{2+} 進行催化氫解(catalyzed hydrogenolysis)作用。氫氣與污染物之反應須有催化劑存在方能進行反應，氫氣吸附在催

化劑表面產生解離吸附作用(dissociative chemisorption)，進而使氫氣解離成氫原子，藉由氫原子之強還原能力將污染物還原去除，此類催化劑種類大多為過渡金屬，如銻、鈮、鉑及鎳等。

零價鐵氧化還原反應($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$)之還原電位值為-0.44 eV，屬於中等強度之還原劑，其對污染物催化分解反應之機制為還原脫除。反應主要發生於零價鐵表面及厭氧狀況下，零價鐵會提供電子給碳氫化合物並進行還原反應，使零價鐵產生腐蝕現象(Cao *et al.*, 1999; Cheng *et al.*, 1997; Hung *et al.*, 2000)，由於零價鐵經反應後容易形成氧化物而沉積於表面，使得零價鐵失去活性而不易繼續與污染物反應而降低效果(Hung *et al.*, 2000; Ma & Zhang, 2008)，但近年來有研究指出此類沉積物具有半導體特性，會形成內部為零價鐵而外部氧化鐵或氫氧化物之核殼結構(core-shell structure)，此結構能吸附污染物於顆粒表面(Li *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2006)，進而快速接受內部零價鐵所釋出的電子及降解污染物，此過程亦被視為反應機制之一。

(2) 零價鐵應用及限制

許多文獻已證實奈米級零價鐵能有效處理水中含氯化合物、硝酸鹽及偶氮染料等污染物(Wang & Zhang, 1997; Lien & Zhang, 1999; Hunkim & arrayaw, 2000)，美國環境保護局(US EPA)亦以奈米鐵複合金屬進行污染場址整治測試，且已有相當成效，且為US EPA 評估現行奈米技術應用於污染物處理之可行方式之一(Zhang *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2007)。

由於零價鐵之作用機制為其發生氧化反應時，零價鐵所釋放出亞鐵離子和電子使得吸附至零價鐵表面之污染物得以接受電子，發生還原反應。然而，零價鐵於應用上之限制為因零價鐵氧化反應往往相當快速且劇烈，反應過程中易形成氧化物或沉積物沉積於零價鐵表面，如：針鐵礦(Goethite, FeOOH)、赤鐵礦(Hematite, Fe_2O_3)或磁鐵礦(Magnetite, Fe_3O_4)等鈍化物，將形成鐵氧化態非反應區表面，降低零價鐵之反應性。此外，零價鐵於反

應過程中，由於污染物還原作用及鐵的腐蝕現象，將大量消耗水中酸度(式 2.1)，即使在厭氧情況下，無氧氣干擾，但 H₂O 亦可視為氧化劑，使 pH 值上升至鹼性範圍(Choe *et al.*, 2004; Wei *et al.*, 2006)。許多研究皆顯示零價鐵僅適用於還原性污染物，由於零價鐵是利用釋出電子來還原污染物，因此對於氧化性污染物之處理效果不彰。



目前許多研究中使用複合金屬或於零價鐵系統中添加過氧化氫期望減緩氧化態之形成，複合金屬材料大多為過渡金屬，如 Pd/Fe⁰、Ni/Fe⁰、Ag/Fe⁰、Co/Fe⁰、Cu/Fe⁰ (Lien and Zhang, 1999; Wei *et al.*, 2006)，但研究指出使用複合金屬之材料處理污染物之效果有限，且使用之複合金屬，部份為環保署列管之金屬，應用於實際處理會受到限制。而在零價鐵系統中添加過氧化氫(Fe⁰/H₂O₂ 系統)，除可減緩氧化鐵之產生外，亦利用零價鐵反應釋出之二價鐵及三價鐵結合過氧化氫形成 Fenton 反應，加速對污染物之去除效率，此類研究多以對苯酚類及偶氮染料之去除為主要研究目標；此外，其他學者提出以紫外光將三價鐵還原為二價鐵(式 2.2 及 2.3)，因為紫外光能促進 Fenton 反應產生更多氫氧自由基，加速污染物之降解，進而提升 Fe⁰/H₂O₂ 系統之效能。



除複合金屬與添加過氧化氫系統外，近年亦有研究聚焦於零價鐵之核殼結構，研究結果指出此類沉積物具半導體特性，能傳遞內層零價鐵所釋出的電子至表面，且因包覆於外層之 FeOOH 能吸附污染物於材料表面，由於 FeOOH 在水中會持續進行氧化形成 Fe₃O₄，釋出的電子能迅速被污染物

接收進行反應，因此同樣能夠達到降解污染物的功效^(Huang *et al.*, 2003; Huang & Zhang, 2005, 2006; Moura *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2008)。但由於核殼結構中電子的傳遞速度以及二價鐵釋出的速度與濃度均受阻礙，於長時間作用下反應效能仍有其限制。因此亟待新方法之開發來減緩鐵氧化層積現象之發生，以增進應用之效能。

2.2.2 二氧化鈦(titanium dioxide, TiO₂)光觸媒之反應機制、應用及限制

(1) 二氧化鈦之反應機制

二氧化鈦(titanium dioxide, TiO₂)屬於半導體材料，其於低溫狀態下時，電子被鍵結於結構中，不具半導體特性，但當給予一足夠能量時，如經由紫外光照射，結構中之原子產生震動，可使電子由能量較低之價帶(valence band, VB)躍過能隙至能量較高之傳導帶(conduction band, CB)，產生一電子電洞對(electron-hole pair)，如圖 2-1。位於價帶上所產生之電洞扮演氧化劑的角色，水中有機污染物能直接和電洞進行氧化反應(圖 2-1 (a))；此外，還原反應同時能發生在傳導帶上之電子(圖 2-1 (b))，氧分子或金屬離子等物質經電子接受者結合進行還原反應(式 2.4)。但於光觸媒半導體中，自由基的作用被認為是最主要的氧化機制，自由基的生成反應如式 2.4~2.10，式中所產生的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)及 $\cdot\text{HOO}$ 自由基，均屬強氧化性且高反應活性之氧化劑，其可直接將有機物礦化形成無機小分子(式 2.10)，使反應避免在中間步驟，亦減少中間產物之生成。

二氧化鈦受激發後，除會進行上述之氧化及還原反應外，亦會產生材料內部或表面之電子電洞再回覆現象，如圖 2-1(c)與(d)，此途徑亦為電子及電洞在光觸媒上的作用機制，將詳述下節中。

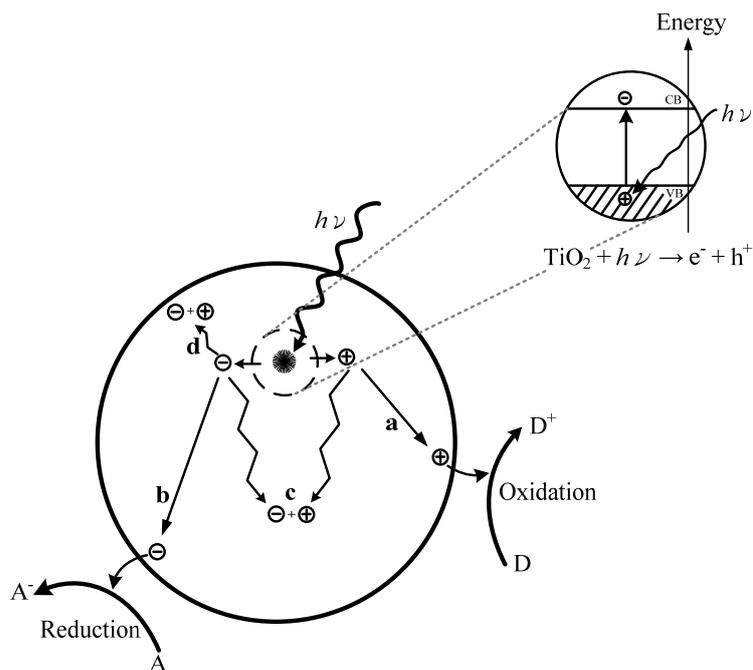


圖 2-1 TiO₂ 於光激發下之電子電洞作用機制：(a)氧化作用，(b)還原作用，(c)二氧化鈦內部電子再回覆現象，(d)二氧化鈦表面電子再回覆現象 (改繪自 Gaya & Abdullah, 2008)



(2) 二氧化鈦應用及限制

二氧化鈦因具有足夠的電位(-0.2~3.0 V)，故具氧化、還原污染物之能力，過去已有許多研究探討 TiO₂ 應用於處理有機、無機或重金屬的研究，

且近年也有多位學者針對 TiO_2 光催化降解反應用於環境污染物去除的研究進行回顧 (Bhatkhande *et al.*, 2001; Chen & Ray, 2001; Kabra *et al.*, 2004; Gaya & Abdullah, 2008)。

由於二氧化鈦於處理污染物過程中，部分污染物易形成中間產物，這些中間產物易吸附於二氧化鈦表面，使二氧化鈦表面反應位置被佔據，造成二氧化鈦活性降低及毒化現象，因而降低二氧化鈦處理污染物之能力。另外，當二氧化鈦受紫外光激發產生電子電洞對後，電子易因再回覆 (recombination) 現象而降低光觸媒活性及效用 (Hoffmann *et al.*, 1995)，若能有效將躍遷至傳導帶的電子導引離開 TiO_2 ，應能防止電子電洞再結合現象之發生，而使得價帶上的電子能持續被激發至傳導帶上，延續其功用。除上述兩項限制外，二氧化鈦因使用時間之限制，且不易固定與使用後收集再生不易，使得二氧化鈦光催化技術處理有機污染物之相關研究成果目前仍在應用上受到限制。

為改善處理有機物時對二氧化鈦所產生之毒化現象，學者提出以吸附劑做為二氧化鈦擔體材料，利用吸附劑之吸附特性創造一高反應濃度，圍繞於二氧化鈦表面，除可提升反應效率，並可利用吸附作用避免中間產物之釋出，因而有效礦化污染物及其中間產物。

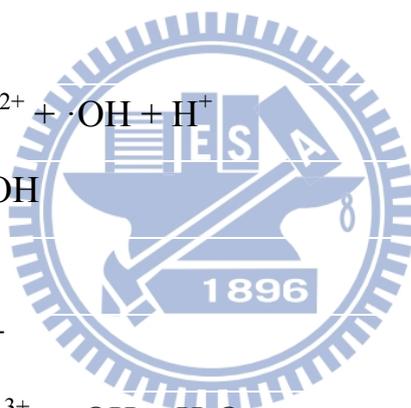
此外，許多研究中常利用二氧化鈦摻雜或複合過渡金屬及貴金屬如：Ag、Fe、Pt、Pd、Ru 及 Rh 等 (Ranjit *et al.*, 1995, 1996, 1997; Liu *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005)，或將二氧化鈦複合其他類型之半導體材料，進行二氧化鈦表面之修飾，這些摻雜或複合之材料能提高電親和力並延長電子處於激發態之時間，進而有效分離電子電洞對，以延緩再回覆現象，藉以改善光觸媒活性及提升污染物之降解效率 (Liu *et al.*, 2005, Xu *et al.*, 2005, Haung *et al.*, 2007, Li *et al.*, 2009)。

2.2.3 二氧化鈦結合零價鐵之應用

二氧化鈦及零價鐵均為有效且廣為研究的材料，但在應用上各有其限制。過去，已有許多研究以二氧化鈦添加、摻雜或複合鐵離子及零價鐵以

達改善電子再回覆現象之發生，另一方面也藉由鐵在水中的氧化還原作用所產生自由基及電子，提供污染物進行反應。

研究指出使用溶解性的過渡金屬離子可增加 TiO₂ 的效率，其中添加二價鐵離子(Fe²⁺)或三價鐵離子(Fe³⁺)為最常使用且最有效之過渡金屬之一；三價鐵能夠同時捕捉光催化 TiO₂ 產生的電子及電洞(式 2.11、2.12)，也可經光氧化還原作用產生氫氧自由基(式 2.13、2.14)，二價鐵也同樣能夠扮演電洞捕捉劑(式 2.15)及生產自由基的角色(式 2.16~2.18) (Zhu *et al.*, 2004; Ambrus *et al.*, 2008)。



二氧化鈦結合鐵離子之複合材料應用範圍甚廣，過去文獻^(Arana, 2001; Tryba, 2006; Xin *et al.*, 2007; Ambrus *et al.*, 2008)中指出其合成方式所使用之鐵離子前驅物均會影響材料之結晶型態，進而影響對污染物去除之效能；此外，合成時所需添加的鐵離子含量也會因為污染物之不同而造成處理效果上之差異。在過去的研究中，摻雜或複合鐵離子於 TiO₂ 中主要是用於減緩電子再回覆現象，以及提供自由基進行氧化反應。

除摻雜或複合鐵離子來改善二氧化鈦之應用外，亦有許多研究使用添

加、摻雜或複合零價鐵之方式進行二氧化鈦光觸媒應用上之限制，Nguyen *et al.* (2008)以二氧化鈦添加零價鐵之複合系統處理水中之砷離子，研究結果顯示添加了零價鐵之複合系統中，處理砷離子之效果優於單純使用二氧化鈦之系統。此外，Zhao *et al.* (2007)以含二氧化鈦之鈦金屬及零價鐵做為雙陽極，以石墨作為陰極之光電觸媒反應器，結果顯示此反應器在不同參數調整下，如通入氧氣、弱酸性環境及不同污染物初始濃度下，皆能有效處理水中 2, 4-二氯酚(2, 4-dichlorophenol, 2, 4-DCP)，且效果皆優於單獨以 TiO_2 或以零價鐵做為陽極之反應器。

此外，Li *et al.* (2009)曾以零價鐵參雜於二氧化鈦奈米棒(titania nanorods, TiNR)，製成新穎複合材料 Fe^0 -doped titania nanorods (Fe^0/TiNR)，以醋酸(acetic acid)以及甲醛(formaldehyde)為測試對象，研究結果發現 Fe^0/TiNR 處理兩污染物之效果皆優於市售之 TiO_2 P-25 以及 TiNR，並可藉零價鐵帶有的磁性控制 Fe^0/TiNR 進行階段性之光催化反應。

由於上述二氧化鈦與零價鐵結合之材料與反應器，能解決二氧化鈦與零價鐵材料於應用上之限制，本研究室近年來亦成功開發新型觸媒奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)，將低溫中性 TiO_2 sol 覆膜於零價鐵上，圖 2-2 為 NTFC 示意圖及二氧化鈦與零價鐵之標準電位與轉化圖(Hsieh *et al.*, 2010)。

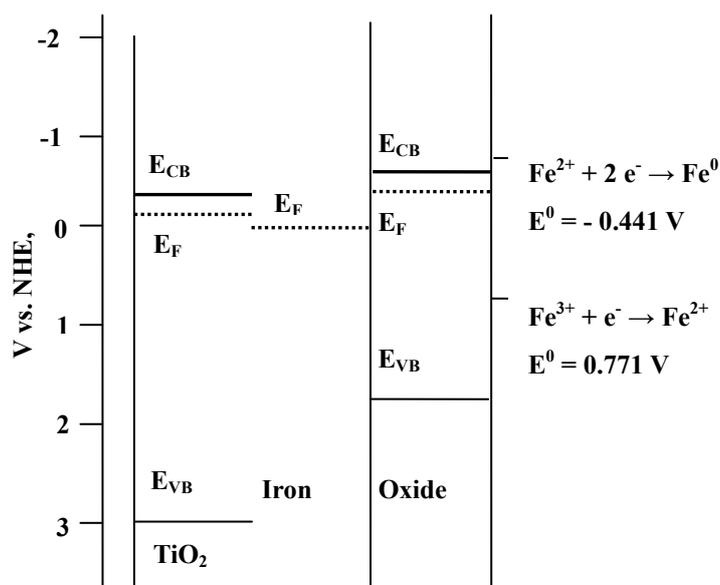


圖 2-2 NTFC 示意圖及二氧化鈦與零價鐵之標準電位轉化圖^(改繪自 Hsieh *et al.*, 2010)

研究結果已證實本研究室自行合成之 TiO_2 原料含 100% anatase 晶相、具有高反應性且高效能、覆膜於零價鐵表面後可延緩產生大量氧化層，經由 TiO_2 產生標準電位(-0.2~3.0 eV)，電子轉移可以延緩零價鐵表面氧化態大量生成，其主要機制為當零價鐵產生氧化反應時，會形成二價鐵(Fe^{2+})再形成三價鐵(Fe^{3+})，而當 TiO_2 經由紫外光激發後電子由價帶躍遷至傳導帶時，二氧化鈦電子產生之勢能可減緩零價鐵表面氧化態之生成($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^0=0.771$; $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$, $E^0=-0.440$)，而 TiO_2 經由紫外光激發後所產生之電子足以使三價鐵還原至二價鐵，藉以延緩零價鐵氧化形成氧化物；同時，零價鐵氧化反應會釋出電子，二氧化鈦受紫外光激發，其所產生之電子與零價鐵形成電子迴路並導引至零價鐵表面，可減緩 TiO_2 之電子回到傳導帶的機率，使得價帶之電洞與傳導帶之電子較穩定，以避免或減緩 TiO_2 電子電洞對再回覆現象。本材料已證實成功處理水中之硝酸鹽、高色度染料及環境荷爾蒙等指標性污染物，且結果皆優於單獨使用 TiO_2 或零價鐵來處理污染物之效果^(Huang *et al.*, 2007; 吳璧如, 2008; 謝文彬, 2009; Hsieh *et al.*, 2010)。

2.3 影響二氧化鈦複合光觸媒反應參數之探討

目前，多數研究聚焦於材料之合成方式，如摻雜或複合過渡金屬及貴重金屬等表面改質方式，期望減緩氧化鐵之生成以及電子電洞再回覆現象，但近年來亦有文獻(Huang *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2007; Aguedach *et al.*, 2008; Nguyen *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2009)指出，於二氧化鈦複合光觸媒處理污染物過程中，其處理環境之操作參數對於光觸媒處理污染物之效能亦具有極大之影響力，這些參數包含反應中酸鹼值、光觸媒與污染物添加之濃度及離子強度等因素。

Zhao *et al.* (2007) 以含二氧化鈦之鈦金屬及零價鐵做為雙陽極，以石墨作為陰極之光電觸媒反應器來處理水中 2, 4-二氯酚，結果顯示，於弱酸環境下，污染物具有最佳去除效果，因為於酸性反應環境下，較易生成過氧化氫，因此推論該條件下可產生較多之氫氧自由基，使得去除效率提升；而本研究室自行開發之奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO₂/Fe⁰ composite, NTFC)，用以處理水中高色度染料，結果同樣顯示於酸性環境下有良好之脫色效率(謝文彬, 2009)。除環境酸鹼性之影響外，反應中所添加之光觸媒或污染物濃度的不同亦對光觸媒系統具有影響，光觸媒添加量越多，污染物去除效率越高，但相反地，污染物濃度越高，污染物所產生的中間產物越多，使得污染物與中間產物在觸媒表面上的競爭性吸附，將導致污染物去除效率降低(Huang *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2007, Nguyen *et al.*, 2008)。

近年來，許多學者探討水溶液中離子種類與價數對光觸媒系統中反應之影響，Aguedach *et al.* (2008)探討不同陽離子，包含鈣離子、鉀離子、鈉離子及鋰離子(Ca²⁺, K⁺, Na⁺及 Li⁺)對於 TiO₂ 和 SiO₂ 為膠著劑(binder)結合不織布為材料處理 Reactive black 5 (RB-5)之影響，研究結果顯示，帶二價之陽離子對於光降解速率之影響大於一價陽離子，其反應速率大小依序為 Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ ~ Li⁺，原因有二，一為因二價陽離子所造成之電雙層壓縮(electric double layer, EDL)現象較一價陽離子來得明顯，因此阻礙靜電排斥

力(electrostatic repulsive force)，使得較多二價陽離子吸附於材料表面，另一原因則是因為二價陽離子中和了材料表面所帶之電性，使得染料吸附於材料上之量減少，而降低降解速率；此外，陽離子所添加之量亦會影響光降解效率，結果發現，陽離子添加量越多時，染料與陽離子產生競爭性吸附將導致降解速率下降。而 Liang *et al.* (2008)研究以二氧化鈦奈米管(TiO₂ nanotubes)處理水中 2,3-二氯酚，並探討添加陰離子，如硝酸根、亞磷酸根、氯離子及硫酸根離子(NO₃⁻, H₂PO₄⁻, Cl⁻, SO₄²⁻)對光降解效率之影響，結果顯示處理效能以添加硫酸根之影響最大，亞磷酸根及氯離子次之，而硝酸根影響則較小，主要亦是因為污染物與陰離子產生競爭性吸附造成效率之降低；本文獻亦探討不同氯離子濃度對降解效率之影響，添加濃度越高，降解效率越差，因氯離子易與 TiO₂ 經激發所產生之電洞產生氯自由基，或經由消耗氫氧自由基來產生氯自由基($\cdot\text{Cl}$)，如式 2-19 與式 2-20，氯自由基雖亦具有氧化力，但其氧化能力弱於氫氧自由基，因此造成降解效果之下降。



2.4 光觸媒催化反應器之種類及應用

王文(2003)依觸媒固定化之型態將光反應器分為五種型式：(1)流體化床反應器(fluidized bed powder reactor)、(2)粉末層固定床反應器或薄膜反應器(powder layer fixed bed reactor or Thin film reactor)、(3)填充床反應器(packed-bed reactor)、(4)光纖反應器(optical fiber reactor)以及(5)泥漿反應器(slurry reactor)；不同構造與不同特性之光觸媒催化反應器對於反應系統具有一定之影響，包含燈源分佈、處理效率以及光利用率等，以下將簡述各光反應器之特性及應用上之限制，並引用王文(2003)整理之各光反應器之優缺點，如表 2-3。

(1) 流體化床反應器

流體化床反應器常應用於流量較大之氣相反應器，光觸媒需先以特定製備方式披覆於顆粒性之載體上；此外，為使顆粒能夠反應氣體之流動，其選用之載體顆粒粒徑需較小，進而使顆粒懸浮而達流體化情形^(Dibble *et al.*, 1992)。此光反應器燈源多置於流體化床之上方，反應氣體可和光觸媒達到充分混合的效果，且觸媒更換容易；但載體顆粒間及與光反應器內表面間之摩擦，往往造成光觸媒的迅速損耗，且由於光觸媒由顆粒小質量輕，易因反應流體的帶動而流出反應器，造成光觸媒的損失，進而使得流體化床光反應器於使用上有所限制。

(2) 填充床反應器

填充床反應器可應用於氣相及液相之反應，而以觸媒填充之形態又可分為兩種，一是經過前處理將觸媒披覆在載體上，再將披覆有觸媒之載體填充於反應器內，此法可使壓降減小，另一則是直接將光觸媒填充於反應器內，此法雖然非常簡單，但壓降大是其主要問題，此類光反應器之燈源一般置於反應器上方，其光照不均為主要缺點。

(3) 粉末層固定床反應器或薄膜反應器

粉末層固定床反應器最常被用於處理氣相污染物，但亦可應用於液相之光催化，其需先將光觸媒披覆於載體上再放置於反應器中，或者直接將光觸媒披覆於反應器中，載體材質一般常見的有 Pyrex 玻璃、石英、鋼板及鋁板等，而載體材質的選用可能影響光觸媒之活性^(Fernandes et al., 1995)、披覆均勻性以及影響觸媒脫落情形。反應器之燈源可置於反應器中央或載體的四周及上方。此類反應器之優點為操作方法容易、光照分佈較均勻，但主要限制在於光照射面有限，若反應流體對紫外光有吸收效果，則光能到達觸媒表面會快速衰減，導致反應效果反應效率下降。

(4) 光纖反應器

近年來，光纖反應器為頗受矚目之反應器型式，可應用於氣相及液相之污染物處理，其是依據光纖的光傳輸特性，提高光的利用率，減少能量損失，並且能在有限的反應器空間內做最有效的光強度分佈；此外，利用光纖折射特性，可使光進行非單一方向性的傳送；然而，此類反應器同樣必須先將觸媒前處理披覆固定於光纖外部，入射光強度及入射角會影響反應器之效率^(Peill & Hoffmann, 1996)，此外，光纖反應器之缺點為製造成本較高且製作困難且構造複雜。

(5) 泥漿反應器

泥漿反應器為最常被使用於研究液固相光觸媒催化反應器，其所使用之光觸媒不需經過披覆於載體上，僅需以直接添加的方式，將顆粒狀的光觸媒置入反應器中，經適度攪拌促使光觸媒懸浮於液相中並與反應物達到充分混和，以達處理之目的。

過去研究中，泥漿反應器之設計多以實驗室規模之批次式或連續式反應器為主，批次式泥漿反應器以一固定反應容器中加入反應溶液及光觸媒

進行反應，其反應容器最大體積為一公升，光源可置於反應器內部、上方(圖 2-3)或平行放置於反應器外部(圖 2-4) (Xu *et al.*, 2005, Zhao *et al.*, 2007, Bayarri *et al.*, 2008)；連續式泥漿反應器則是以一儲存槽將反應溶液進流至反應器中進行反應再出流，如此不斷循環以達處理污染之目的，其光源之設置多以由外部環繞之燈源或內部夾間隙之方式進行反應，如圖 2-4 及圖 2-5，但此種反應器最大有效體積約只有一百多毫升(Haung *et al.*, 2007; Bayarri *et al.*, 2008; Nguyen *et al.*, 2008)。

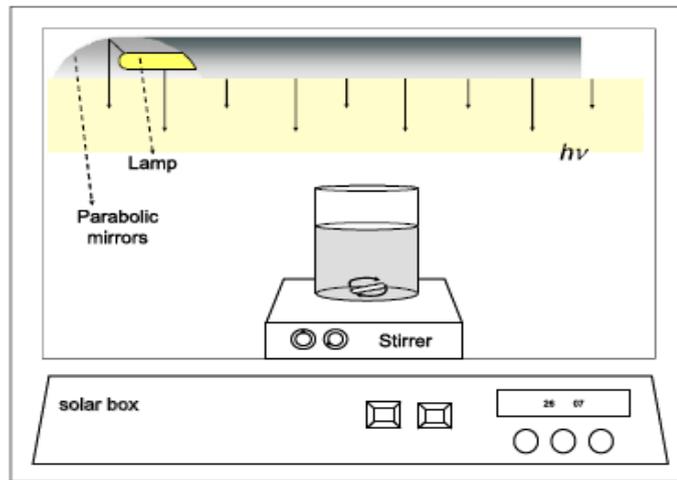


圖 2-3 燈源置於上方之批次式泥漿反應器 (Bayarri *et al.*, 2008)

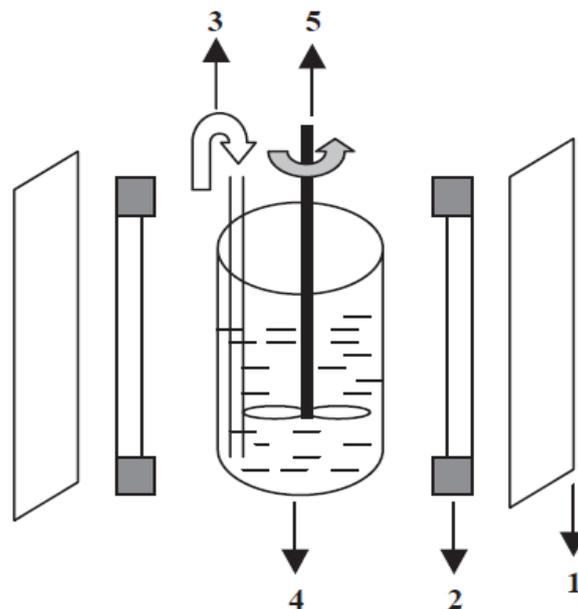


圖 2-4 燈源平行置於外部之批次式泥漿反應器(1. 鋁製反光板、2. 紫外光燈管(40 W)、3. 氣體進氣管、4. 石英反應器、5. 機械攪拌器) (Xu *et al.*, 2005)

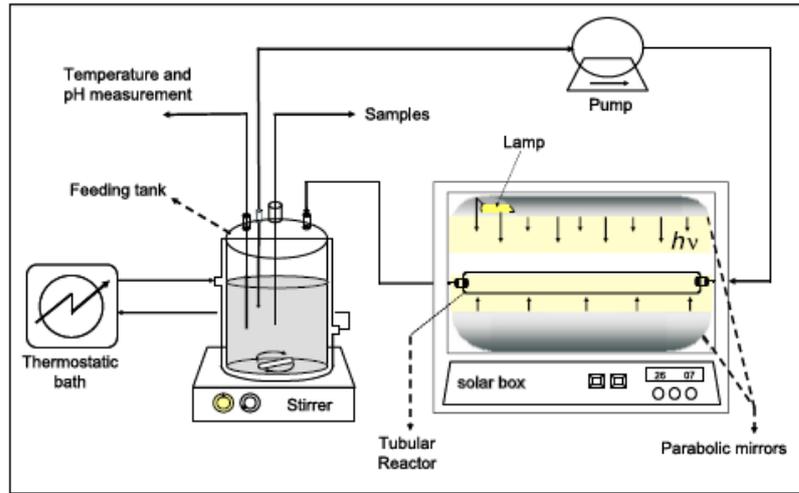


圖 2-5 燈源外部環繞式之連續式泥漿反應器 (Bayarri et al., 2008)

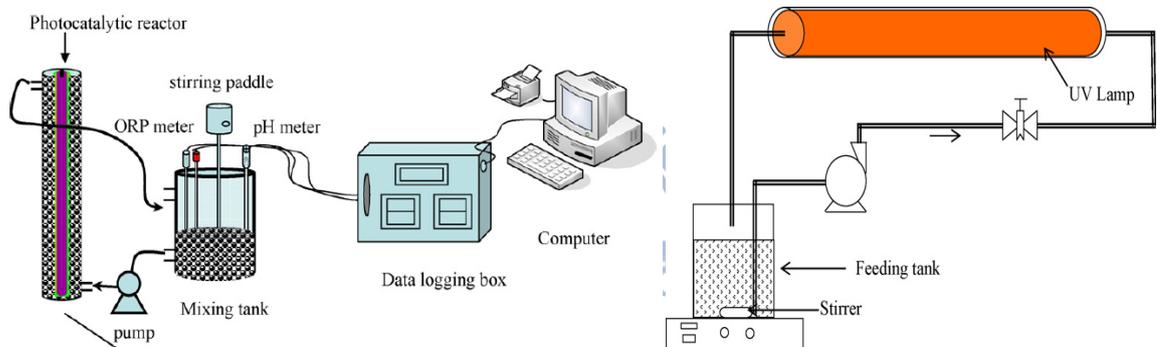


圖 2-6 燈源夾間隙式之連續式泥漿反應器 (Haug et al., 2007; Nguyen et al., 2008)

泥漿反應器最大之限制為光觸媒於反應器中並無固定位置，因此反應器僅適用於液相反應，若光觸媒之顆粒較小，易被反應流體帶出，於反應後須進行過濾處理^(莊英良, 1996)。而 Bayarri *et al.* (2008)指出若觸媒顆粒過大，可能造成顆粒於反應器中沉澱而阻塞，導致去除效果不佳；此外，一般文獻指出之反應器有效體積最大為一公升，此實驗室規模之反應器大小，較無法符合實場所需之條件。

表 2-3 光觸媒催化反應器之污染物適用相態及優缺點^(王文, 2003)

反應器型式	污染物適用相態	優點	缺點
流體化床反應器 (Dibble <i>et al.</i> , 1992)	氣相	<ol style="list-style-type: none"> 1. 適合連續及大規模之氣體操作。 2. 氣體反應物與光觸媒接觸效果佳。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 氣體滯留時間不均。 2. 操作時小顆粒光觸媒易損失流出。
填充床反應器	氣相液相	<ol style="list-style-type: none"> 1. 設備簡單。 2. 操作容易。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 光照不均。 2. 壓降大。 3. 填充密度控制不易。
固定床反應器 (Ollis, 1992)	氣相液相	<ol style="list-style-type: none"> 1. 操作容易。 2. 光吸收較容易。 3. 光照射分佈均勻。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 光觸媒與反應物接觸面積有限。 2. 不適合氣體流速大之反應物。
光纖反應器 (Peill <i>et al.</i> , 1996)	氣相液相	<ol style="list-style-type: none"> 1. 光能可有效利用。 2. 不同光纖直徑皆可適用。 3. 可直接導入太陽光利用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 光纖成本高。 2. 光纖直徑增加則光強度降低。
泥漿反應器	液相	<ol style="list-style-type: none"> 1. 光觸媒可直接置入，不需前處理。 2. 設備成本低且操作簡單。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 僅適用於液固相反應。 2. 反應後需去除懸浮之光觸媒。

2.5 磁性材料之回收及再生利用

奈米級顆粒光觸媒因其顆粒屬奈米級，顆粒粒徑較小，反應後不易回收，且因光觸媒之使用具有時間上的限制，使得光觸媒再生不易，造成大多數光觸媒反應器於處理污染物上僅停留於實驗室規模之研究，無法放大規模並應用於實場，此限制大大影響光觸媒技術方展之可行性。部分研究使用鐵離子或零價鐵等具磁性之材料，使用外加磁力進行光觸媒之回收^(Xu et al., 2005; Huang et al., 2007)；Li et al. (2009)將零價鐵摻雜於二氧化鈦奈米棒(titania nanorods, TiNR)，製成新穎複合材料 Fe⁰-doped titania nanorods (Fe⁰/TiNR)，以醋酸及甲醛為測試對象，並且於研究中設計一磁性控制光觸媒系統 (Magnetoswitchable controlled photocatalytic system)，利用外部磁力控制反應進行或停止，如圖 2-7，其反應器利用水與反應物之比重不同，使水與反應物產生分層之分佈，反應器最下層為水，中間區塊為反應物，當外部磁力將 Fe⁰/TiNR 材料移動置反應中間區域，經由照光激發使得反應開始進行(圖 2-7 (a))，而當外部磁力移動至底層，則反應停止，如圖 2-7 (b)所示。若能有效使用含鐵之光觸媒所附有之磁性進行光觸媒顆粒之回收，期望藉此特性突破光觸媒反應器實場化上之限制，有效回收光觸媒並再次使用，以增加觸媒之使用效能。

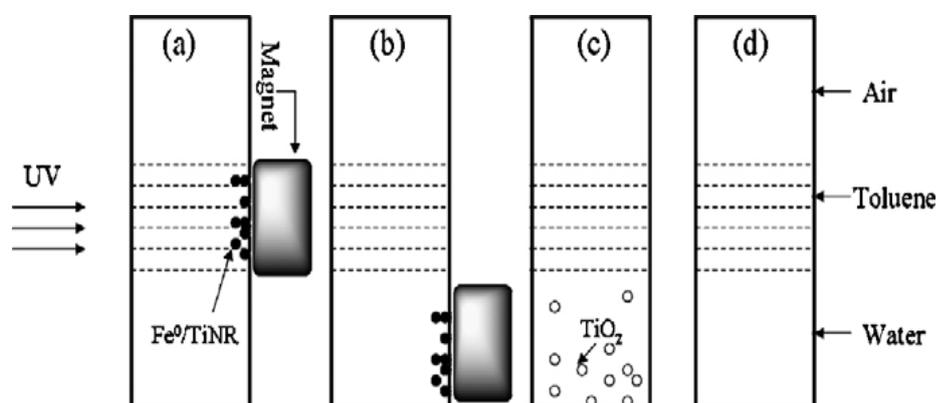


圖 2-7 磁性控制光觸媒系統^(Li et al., 2009)

以上文獻的整理包含了觸媒應用之限制、光反應器之限制及觸媒的回收與再生，雖有些限制已有被廣泛的研究，但目前尚未有實場化規模之光催化觸媒反應器的研究，此亦是目前急欲解決之問題。因此，本研究將利用實驗室設計出之 pilot 式光觸媒催化反應器，以偶氮染料 Acid black 24 (AB-24)為目標污染物，使用本研究室自行研發之光觸媒複合材料進行批次式及連續式實驗，並改變 pH 及溶液離子強度，以得到反應器之最適條件並利用磁鐵進行可回收性評估及加酸再生評估；本研究最主要目的在於利用不同操作參數進行光催化反應時，以了解觸媒在不同操作參數下之活性，得知應進行回收與再生的時間點，利用這些結果發展一套新穎之 UV/NTFC 反應器，期望突破在觸媒使用上遲遲無法實場化之限制。



第三章 研究方法及實驗材料

本研究之研究架構如圖 3-1，研究主要分為兩部分進行，第一部分為光催化反應器效能測試，針對光催化觸媒反應器進行光批次式試驗並研究反應器於不同 pH 及溶液離子強度下處理污染物之情形；第二部分為連續式試驗，同時利用強力磁鐵進行材料回收並再生。

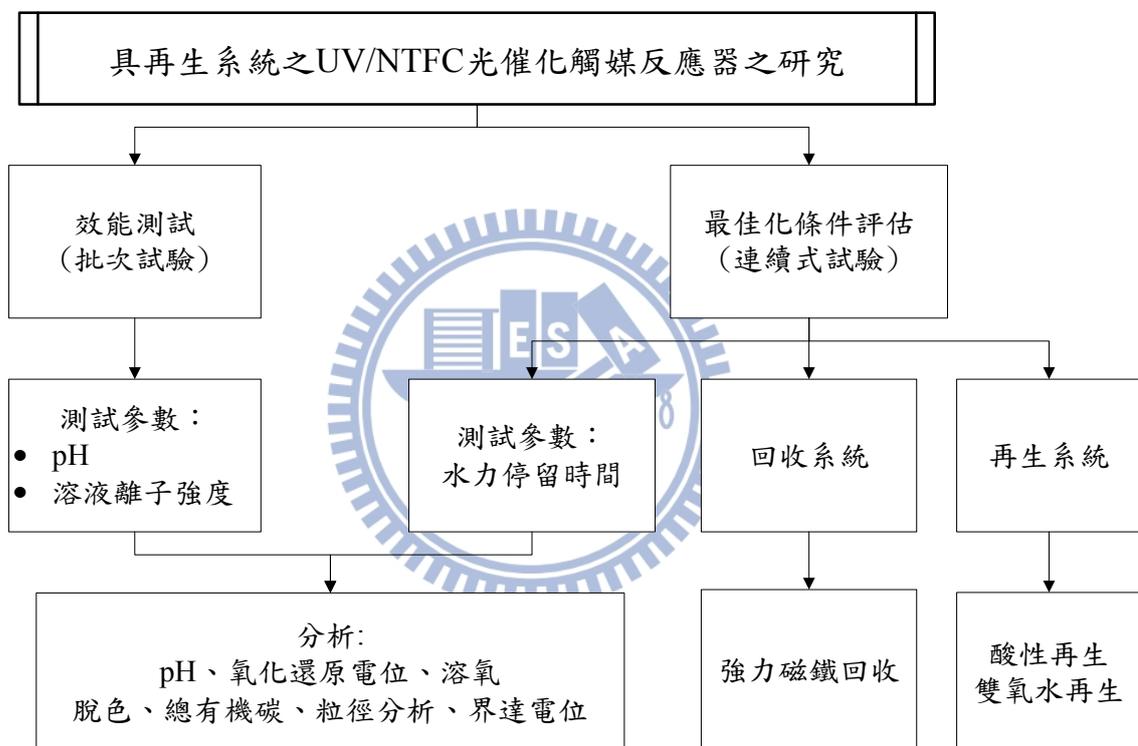


圖 3-1 研究架構

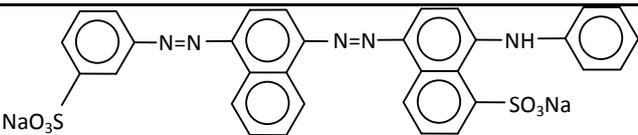
3.1 實驗材料

本節包含偶氮染料人工廢水之配置以及奈米材料製備，其中奈米材料之製備包含奈米零價鐵製備、低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦 sol-gel 製備及 NTFC 之製備。

3.1.1 偶氮染料人工廢水

本研究以實驗室自行配製之弱酸性雙偶氮染料(azo dye) acid black 24 (AB-24)模擬高色度廢水為目標污染物，由 Aldrich Chemical Co.購得，染料基本特性如表 3-1 所示。本研究以 AB-24 雙偶氮染料作為 NTFC 觸媒效能測試對象，AB-24 濃度為 50 mg/L，以分光光度計(UV/VIS spectrophotometer)分析定性與定量(如表 3-1)。

表 3-1 Acid black 24 偶氮染料基本性質

Azo dye	Acid Black 24
Formula	$C_{36}H_{23}N_5Na_2O_6S_2$
λ_{max}	572 nm
MW	731.72
Solubility in water	40 mg/mL
Chemical Structure	

3.1.2 NTFC 製備

實驗所使用奈米材料包含奈米級零價鐵、二氧化鈦中性 sol 以及奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)，製備方法如下。

(1) 奈米級零價鐵顆粒製備(共沉澱還原法)

以 0.045 M 氯化鐵(iron(III) chloride-6-hydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MW = 270.30 g/mol, 97~102%, Alfa Aesar)滴入 0.25 M 硼氫化鈉(sodium borohydride, BH_4Na ; M=37.83 g/mol, 98%, Aldrich)水溶液，以每分鐘 20 mL 速度滴入混合，產生奈米級零價鐵沈澱物如式 3.1，而由於零價鐵相當容易氧化，因此反應過程均於氮氣箱中進行，並以氮氣乾燥形成奈米級零價鐵顆粒，以氮氣填充保存，其製備流程如圖 3-2。本流程與許多文獻^(Wang & Zhang, 1997)之製備程序並不相同，此程序可以獲得純度更高與更均勻之奈米級零價鐵。

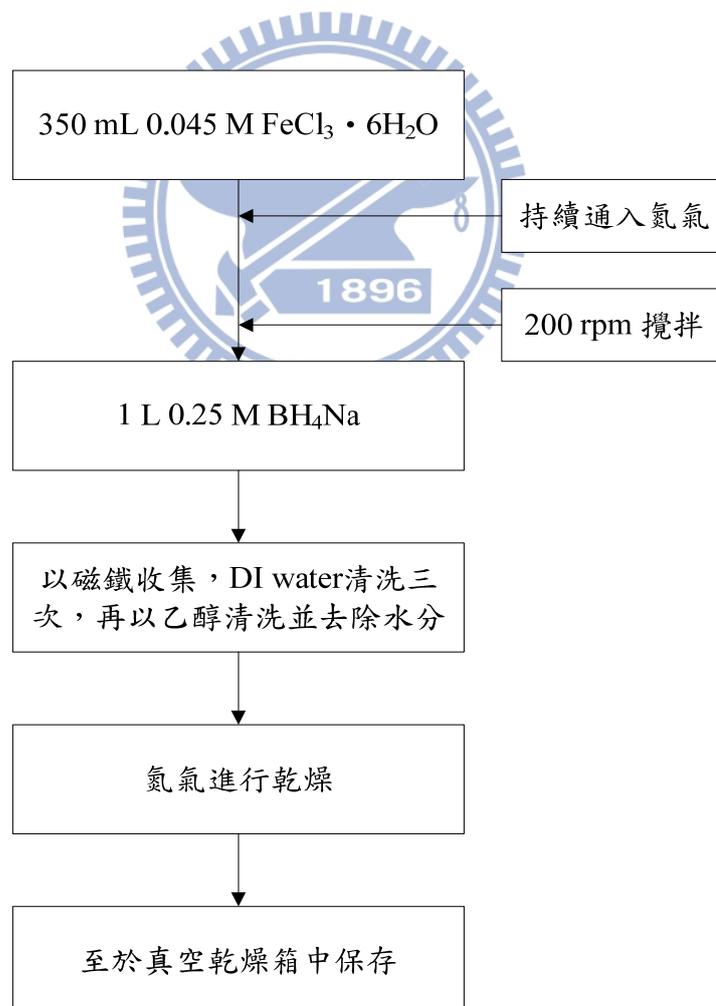
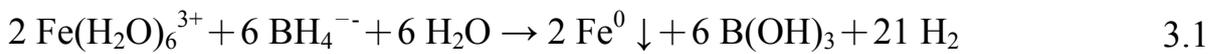


圖 3-2 奈米級零價鐵顆粒之製備流程

(2) 低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦 sol-gel 製備

本研究參照 Huang *et al.* (2007) 以低溫中性共沉澱凝膠法(chemical co-precipitation - peptization)合成二氧化鈦，濃度範圍為 1~5%。首先，以 1 M 濃度之四氯化鈦 (titanium tetrachloride, TiCl_4 ; 98%, Fluka) 加入 4°C 去離子水快速攪拌，將 NH_4OH 加入形成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 加入速度約 10 mL/min，攪拌 1 小時，並以低溫循環水槽維持 4°C 環境，以維持顆粒大小品質與生成量，並加入過氧化氫持續攪拌 2 小時後，以 90-120°C 結膠(reflux)迴流法，反應 12 小時，並調控 pH 值，形成 1% 中性膠體狀 TiO_2 ，製備流程圖如圖 3-3 所示。此合成方式，約以 90-120°C 低溫方式合成，不同於傳統合成二氧化鈦需要低 pH 與高溫鍛燒之條件。



圖 3-3 奈米中性 TiO_2 -sol 之製備流程

(3)NTFC 製備

將奈米級零價鐵含浸於奈米二氧化鈦溶膠中並攪拌(攪拌時間依不同材料而有所改變)，攪拌後過濾，並以 180°C 氮氣烘箱烘乾，再以氮氣箱保存，圖 3-4 為 NTFC 之製備流程，於製備 NTFC 程序中，皆需於氮氣環境下進行。

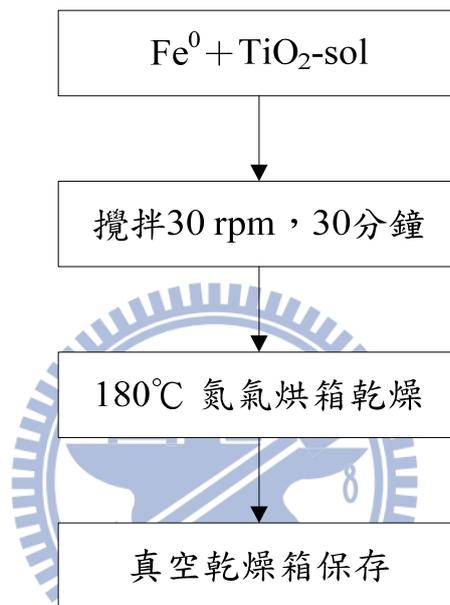


圖 3-4 NTFC 之製備流程

3.2 UV/NTFC 光催化觸媒反應器及奈米顆粒回收與再生系統

UV/NTFC 光催化觸媒反應器為用來測試 NTFC 處理污染物之效能，由於 NTFC 為具有磁性之二氧化鈦與零價鐵結合之複合觸媒，利用此特性設計連續式光催化觸媒反應器與奈米顆粒回收與再生系統，其設計如圖 3-5 所示。具再生系統之 UV/NTFC 光催化觸媒反應器共分三部分，UV/NTFC 光催化觸媒反應器、磁分沉澱槽以及監測儀表。

第一部份為光催化觸媒反應器，反應器反應體積約 10 公升，以波長 368 nm 之冷陰極管(cold cathode fluorescent lamp, CCFL)放置於石英管中並置於反應器周圍以作為光激發能源；第二部份為磁分沉澱槽，磁分沉澱槽之設計為一溢流堰設計，溶液由反應器流出後，以重力方式向下沉降，並於沉澱槽周圍設置強力磁鐵進行 NTFC 顆粒回收，當水位高於溢流堰高度時，廢水流出，其後將 NTFC 顆粒運送回 UV/NTFC 光催化觸媒反應器再次使用；第三部份之監測儀表，於此系統完全自動化具有自動化監測功能並線上監測 ORP、DO 及 pH，並將監測數據記錄於電腦中，達到全自動監測與再生之目的，以建立連續式光催化反應器與奈米顆粒回收系統。



圖 3-5 UV/NTFC 反應器及奈米顆粒回收與再生系統

3.3 實驗方法

3.3.1 批次式試驗操作參數及流程

批次式試驗含兩部分實驗，分別為不同 pH 值及不同溶液離子強度環境對於偶氮染料之處理效能，操作參數表 3-2 所示，pH 及溶液離子強度調整分別如表所示，反應中所配製之染料廢水濃度為 50 mg/L，總反應體積為 10 公升，攪拌速率為 50 rpm，總反應時間為 6 小時，反應期間前 1 小時每 10 分鐘採樣一次，其餘每 1 小時採樣一次，實驗反應同時進行 pH、ORP 及 DO 隨時間變化之監測，採集之水樣則進行脫色、總有機碳、顆粒粒徑及顆粒界達電位之分析。

反應中首先於反應器中置入已配置好之 AB-24 並於溶液中添加過氯酸鈉調整溶液離子強度，接著添加 NTFC 奈米顆粒，再以過氯酸進行酸鹼調整，調整酸鹼 10 分鐘後，不再調整溶液酸鹼，直至反應結束。初始 pH 8 條件之反應不調整溶液酸鹼，

表 3-2 批次式試驗參數

參數	不同初始 pH 反應			不同溶液離子強度反應		
pH	3	5	8	3	3	3
溶液離子強度 (M)	0.011	0.011	0.011	0.001	0.011	0.101
染料濃度 (M)	50					
反應體積 (L)	10					
攪拌速率 (rpm)	50					
採樣時間 (min)	0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360					

3.3.2 連續流式試驗流程及反應參數

以批次式試驗結果中最適條件做為連續流試驗之操作參數，進行連續流試驗，以脫色及有機碳去除率做為指標，當脫色效率小於 50% 或以下時，即進行 NTFC 之回收與再生，並進行再生反應試驗。

反應中所配製之染料廢水濃度為 50 mg/L，攪拌速率為 50 rpm，總反應體積為 10 公升實驗，反應時以水力停留時間為 6 小時進行染料進流，初始及再生前 60 分鐘進行密集採樣，反應 60 至 360 分鐘，每 60 分鐘採樣一次，其後約兩至三小時採樣一次，直至實驗結束，實驗反應同時進行 pH、ORP 及 DO 隨時間變化之監測，採集之水樣則進行脫色及總有機碳分析，實驗操作參數如表 3-3 所述。

本部份連續流試驗總共進行兩次再生，共三批次試驗，首先第一批次依據前兩部份所得之最適 pH 值及溶液離子強度為反應參數進行實驗，首先配置偶氮染料廢水並加入反應器，再以過氯酸鈉配置之溶液離子強度，其後添加 NTFC 奈米顆粒，然後以過氯酸調整酸鹼至最適條件，以水力停留時間為 6 小時進行染料進流，直至脫色及有機物去除率下降至 50% 或以下時進行再生；接著做第一次再生實驗，首先將磁分沉澱槽中收集之 NTFC 顆粒回收至反應器中，並以過氯酸調整系統 pH 值進行酸性再生，同樣直至水樣之脫色及有機碳去除率為 50% 或以下，進行第二次回收再生，並以添加過氧化氫方式再生，所添加量過氧化氫量為 50 毫升，進行再生反應試驗值置實驗結束。

表 3-3 連續流試驗參數

參數	第一次 實驗	第一次 再生實驗	第二次 再生實驗
pH	3	3	-
過氧化氫添加量 (mL)	-	-	50
離子強度 (M)	0.011		
染料濃度 (M)	50		
反應體積 (L)	10		
攪拌速率 (rpm)	50		
水力停留時間 (hrs)	6		

3.4 分析方法

3.4.1 總有機碳 (total organic carbon, TOC)

以美國 SIEVERS 公司製造型號 The Model 800 Total Organic Carbon (TOC) Analyzer 測定水樣總有機碳濃度。此分析儀使用化學氧化劑(過硫酸銨)將有機化合物氧化為二氧化碳，再以 SIEVERS 公司自行發展技術 Membrane Conductometric Detection 偵測二氧化碳含量，其為敏感且具選擇性的薄膜電導偵測系統，測量方式為於氧化前先測定一次無機碳量，再進行有機化合物之氧化，氧化後再測定總碳量，以總碳扣除無機碳量即為總有機碳量。

3.4.2 脫色 (decolorization)

水樣之脫色分析以分光光度計(UV/VIS spectrometer)分析之，為利用可見光及紫外光之燈管 (lamp) 做為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，當單色光通過介質時，其透射光之強度，視入射光之強度、波長、介質中吸光分子或離子之性質與濃度，以及光徑（光線在介質中之行徑距離）而定。依照比耳定律(beer's law)，可得吸收度(a)與濃度(c)的直線關係，如下式 3.2：

$$\text{Abs} = -\log(I/I_0) = \log(I/T) = abc \quad 3.2$$

Abs：Absorbance; 吸收度

I：光進入時強度

I₀：光通過後強度

T： Transmittance; 穿透率

a：吸收比例係數

b：光徑長度(吸收管厚度、輻射穿越溶液之路徑)

c：濃度

染料溶液濃度分析使用分光光度計(NEWLAB, UV-3010)於染料之特徵波長進行吸收度之檢測，再依檢量線計算染料之濃度與去除率。每次測量以全波長掃瞄，其掃瞄範圍為 800 至 190 nm，每 1 nm 掃瞄一次所得數據可以檢視染料於各波長範圍之吸收度變化情形。

3.4.3 顆粒粒徑及界達電位

雷射光奈米顆粒粒徑及界達電位儀(particle size and zeta potential meter)為英國 Malvern 公司生產，本研究用以分析反應後水樣中 NTFC 之顆粒徑大小及界達電位。其粒徑分析之原理為以動力光散射(dynamic light scattering; DLS)方法偵測樣本中顆粒之布朗運動；利用雷射光激發顆粒並分析所產生之散射光波動之強度，儀器可偵測的顆粒粒徑範圍為 0.6~6000 nm。



第四章 結果與討論

4.1 不同初始 pH 值對 UV/NTFC 光反應器處理偶氮染料效能探討

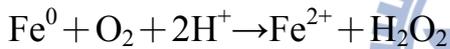
本部份為不同初始 pH 條件下對於偶氮染料去除效能之結果，改變初始 pH 3、5 及 8 分別模擬酸性、弱酸性及中性反應系統，結果中包含監測項目、效能分析以及顆粒粒徑變化之探討。

4.1.1 pH、ORP 及 DO 隨時間之變化

圖 4-1~3 分別為隨反應時間之 pH、ORP 及 DO 變化圖，紅色、橘色及綠色分別代表反應初始 pH 值為 3、5 及 8 之條件。圖 4-1 為初始 pH 值隨時間之變化，pH 值由原始染料 pH 為 6.5 下降至目標 pH 3 及 5 並維持 10 分鐘以使反應穩定，其後 pH 隨反應時間而上升至反應約 20 至 30 分鐘時，初始為 pH 3 及 5 環境中會上升至約 pH 5 及 6.5，至於初始 pH 8 條件下因不調整酸鹼，於反應進行後約 10 分鐘時，pH 值會由 6.5 上升至 8，當反應繼續進行直至 360 分鐘，pH 會隨時間而下降，最終趨向平緩。ORP 在 pH 調整後其電位向下降至負值(如圖 4-2)，初始 pH 3、5 及 8 條件下溶液之 ORP 分別下降至 -350、-250 及 -150 mV，顯示整體反應處於還原狀態，反應進行約 30 分鐘後，ORP 始緩慢上升；反應條件為初始 pH 3 環境中，ORP 最終上升至 150 mV，而 pH 5 及 8 則上升至 100 及 0 mV，顯示整體反應在後半部偏向進行氧化反應。而圖 4-3 中顯示溶氧在反應前 30 分鐘會下降至約 0 mg/L，亦顯示此時之整體反應呈現還原狀態，而過 30 分鐘後，隨反應時間溶氧增加，最終反應溶氧值為 6 至 8 mg/L 間。

於不同初始 pH 條件下，最初 30 分鐘 pH 會上升，而 ORP 及 DO 有下降之趨勢；在反應 30 分鐘過後，pH 值則開始下降，而 ORP 與 DO 呈現上升之趨勢，此現象為反應最初 30 分鐘所加入之 NTFC 中零價鐵會釋放出大量二價鐵離子(如式 4-1)，此反應造成大量氫離子及氧氣之消耗，因而造成

pH 值之上升，ORP 與 DO 之下降，故推斷此階段反應系統呈現還原狀態，由於 NTFC 鐵含量之比例較高，所以此段反應與純零價鐵之反應類似；而反應經過 30 分鐘後，隨反應時間之增加，pH 有下降之趨勢，ORP 則隨反應時間增加由負值上升為正值，DO 亦有增加之趨勢，此段反應顯示溶液反應環境呈現氧化現象，這是由於反應過程中 NTFC 表面開始產生氧化態物質，二價鐵與過氧化氫反應而逐漸產生 OH 自由基，而二價鐵與過氧化氫之消耗，因此三價鐵開始生成。然而，因為二氧化鈦產生之氧化還原電位 (-0.2~3.0 V)，得以延長二價鐵之存在，故能延長 NTFC 反應之效能。上述結果為反應過程中所觀察之結果，於反應初始 30 分鐘間，反應處於還原反應，經過 30 分鐘，隨時間增加，整體反應趨向氧化狀態，但因整體反應過程複雜，其每一間隔之反應機制皆有可能伴隨存在。



4-1

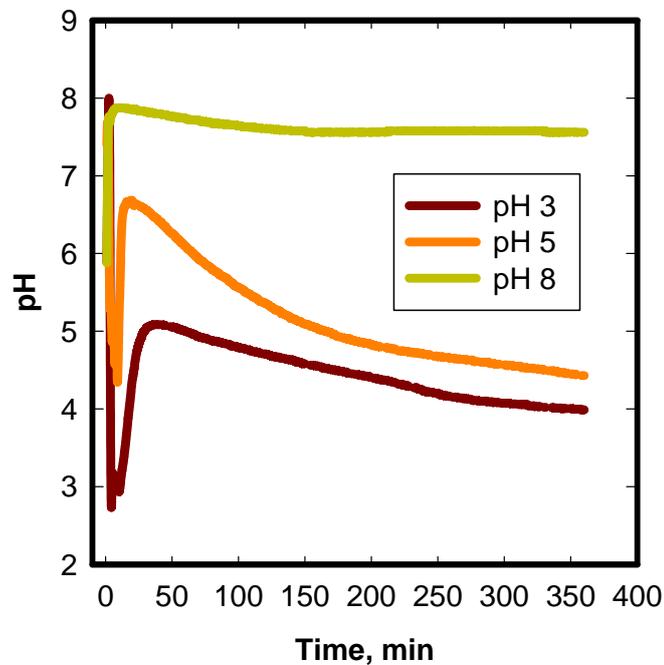


圖 4-1 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 pH 隨時間之變化

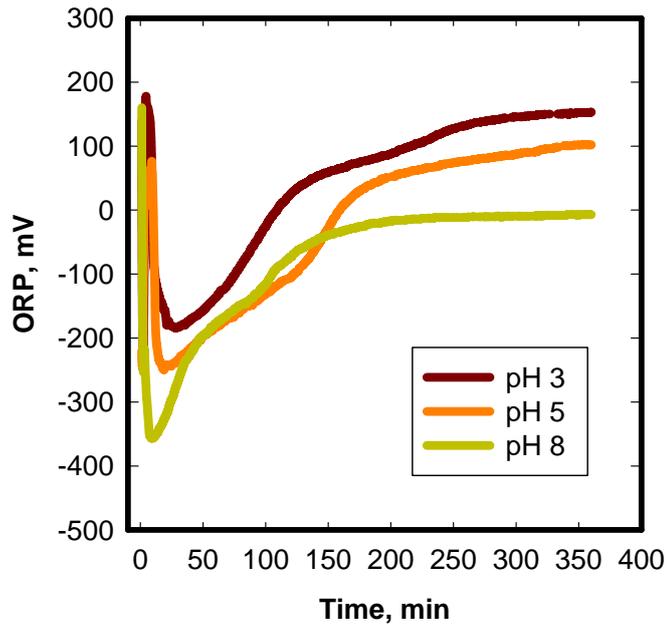


圖 4-2 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 ORP 隨時間之變化

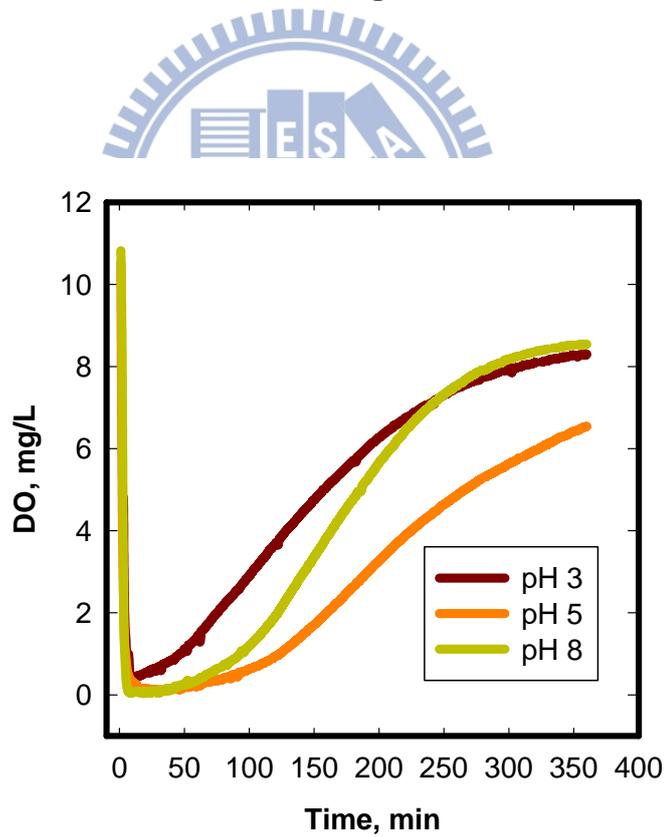


圖 4-3 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 DO 隨時間之變化

4.1.2 脫色及有機碳去除率效能

污染物處理效能分別以脫色及 TOC 之去除作為評估指標，圖 4-4 為反應過程中隨時間採集之樣品脫色率分析，其結果顯示於不同初始 pH 3、5 及 8 環境中，最終脫色分別為 84%、86%及 90%，而圖 4-5 為不同初始 pH 反應中之總有機碳去除率，其中初始 pH 3 條件下，最終總有機碳去除率為 52%，而初始 pH 5 及 8 反應則分別為 41%及 8%。

相較於相同初始 pH 條件下，最終脫色率及總有機碳去除率，初始 pH 3、5 及 8 環境下，最終脫色率較同 pH 環境下最終總有機碳之去除效果佳；此外，反應於初始 10 分鐘後，脫色率皆已達 40%以上，造成此現象原因有二，其一是於反應初始時，由於 NTFC 所帶電性與陰離子偶氮染料相反，使得 NTFC 大量吸附染料；其二為還原脫色反應，因同時間 NTFC 表面於反應初始時產生腐蝕現象，其因腐蝕現象所產生之二價鐵與三價鐵離子，以及藉由紫外光激發二氧化鈦所產生之自由基，這些產生鐵離子及自由基易將 AB-24 中之發色基 NaO_3S 與 SO_3Na 所連接的 $\text{N}=\text{N}$ 鍵斷鍵，使得含氮官能基與發色基之偶氮染料先被破壞。而反應於 10 至 30 分鐘間，由於 NTFC 反應已達飽和，不利吸附，此反應期間以還原脫色反應為主，如上節所述此階段處於還原反應狀態；反應 30 分鐘後，脫色反應逐漸平緩，反應逐漸趨向氧化作用，此階段主要利用複合於 NTFC 表面之二氧化鈦接受紫外光激發使傳導帶成為 electron donor 與水反應形成 H_2O_2 及 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{O}_2^-$ ，並形成氧化反應，使得 H_2O_2 與 $\cdot\text{OH}$ 與零價鐵表面之 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 產生 Fenton 反應，因此脫色效果較為緩慢，而有機碳之去除主要利用溶液中所產生之自由基進行有機物之氧化進而降解，此結果與謝文彬(2009)研究中提及 NTFC 處理偶氮染料之作用機制相似，NTFC 作用機制可分為前後段反應，前段以還原偶氮染料進行吸附為主，後段反應則以氧化反應進行處理，但整體反應過程複雜，其反應機制皆有可能同時並存。

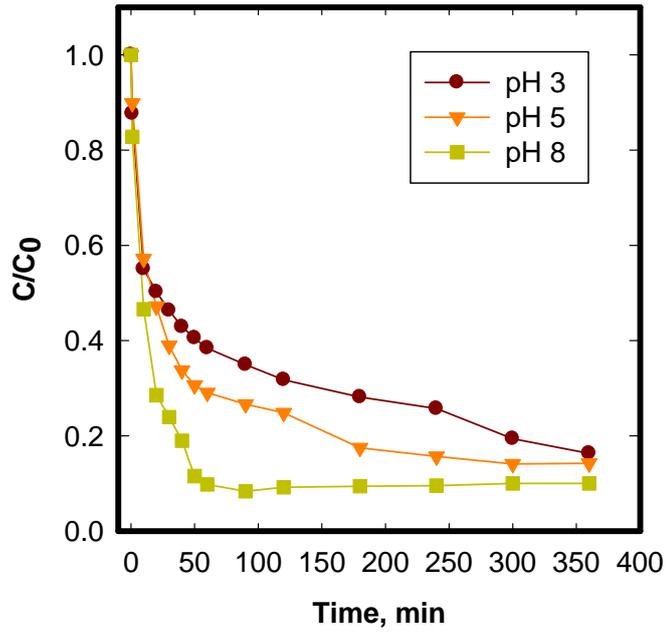


圖 4-4 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下脫色率隨時間之變化

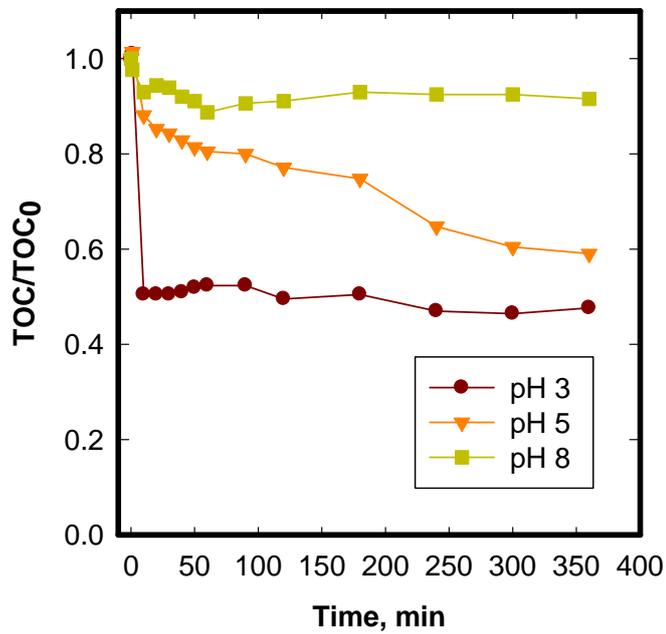


圖 4-5 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下 TOC 去除率隨時間變化

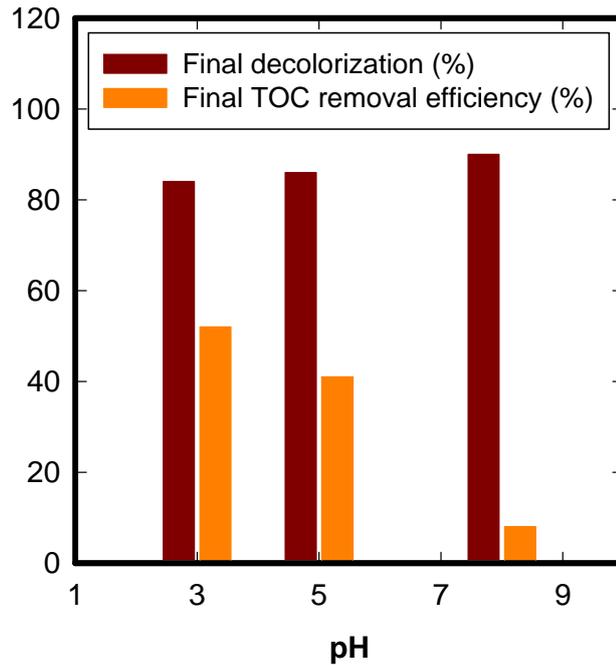


圖 4-6 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下脫色率及總有機碳去除率隨時間之變化

實驗結果圖 4-6 顯示初始 pH 8 環境中脫色率最佳，但同樣反應中總有機碳去除率最差；相反，初始 pH 3 條件下脫色率最差但對於 TOC 之去除率卻為最佳，此結果推測為在反應前段經由加入過氯酸調整 pH 值，於反應過程中，過氯酸因水解作用解離成過氯酸根離子與氫離子，過氯酸根離子於酸性環境條件下會與 $\cdot\text{OH}$ 產生氯酸根自由基(如式 4-2~4)，其所產生之過氯酸根自由基之氧化能力不及氫氧自由基強，故造成脫色能力緩慢，Liang et al. (2008)與 Wang et al. (2000)研究顯示若水溶液中含有陰離子，會與二氧化鈦所產生之氫氧自由基形成陰離子自由基，如：氯離子自由基或硫酸根離子自由基等，其降解效果不如氫氧自由基來得強烈，亦造成對污染物降解效果不彰。而 TOC 在反應初期即快速降解，則是由於初始加入大量過氯酸與零價鐵所釋出之電子與形成大量氫氧自由基及過氯酸根自由基所至，造成有機物被分解，初始 pH 3 條件反應下最為劇烈，因而有脫色效率較低，而 TOC 降解效果佳之結果。



於不同初始 pH 值實驗中，結果顯示無論酸性、弱酸性或中性條件下，對於偶氮染料去色效率皆可達 80% 以上，但是在總有機碳去除效率卻以初始 pH 值為 3 的實驗中有最佳結果，本論文研究目的除期望有效去除高色度廢水外，亦期望能有效處理有機碳；且於先前研究^(吳璧如, 2008; 謝文彬, 2009)中指出在酸性條件下對於材料有較佳處理污染物之效能，因酸性條件下較能有效延緩材料表面氧化態鐵之生成；於此研究中，由於額外添加過氯酸鈉做為模擬天然水離子強度，造成在酸性條件下過氯酸離子會影響 UV/NTFC 系統中對 AB-24 染料之脫色效率，但比較於弱酸性及中性下其脫色效率並無太大差異，且其去除有機碳效率為最佳，因此認為反應在初始 pH 3 條件下最適合本反應器之操作條件。

4.1.3 顆粒聚集現象

本節欲探討於不同初始 pH 值環境下顆粒表面帶電性及顆粒大小隨時間之變化，圖 4-1 為加酸前後界達電位值之變化，圖 4-7 為顆粒平均粒徑隨時間變化。反應添加 NTFC 奈米顆粒後，界達電位為-40~-50 mV，由於添加 NTFC 前染料溶液屬弱酸性，且屬陰離子染料，當 NTFC 顆粒加入溶液中後，顆粒表面帶微正電並吸附染料，其後加入過氯酸調整 pH，由於氫離子效應會吸附於顆粒表面產生電性中和，根據不同初始 pH 狀態，pH 3、5 及 8 環境中界達電位會分別上升至-20、-35 及-40 mV，其中初始 pH 3 及 5 環境中產生明顯電性中和，使界達電位穩定在-20 及-35 mV，而反應為初始 pH 8 條件下則因其較 pH 接近 NTFC 零電位點且未添加過氯酸，約浮動。

圖 4-7 為於不同初始 pH 值反應下顆粒隨反應時間之變化，結果顯示，添加之 NTFC 顆粒粒徑大約在 2 微米左右之大小，在添加過氯酸後，約反應為 10 分鐘時，pH 3 及 5 之反應會因添加之過氯酸產生電性中和，使得顆粒粒徑變小，而隨著反應時間之增加，以初始 pH 8 之環境中顆粒於反應 60 分鐘時產生聚集，且聚集之顆粒粒徑最大，反之 pH 3 及 5 之環境中，顆粒在反應約 2 至 3 小時後開始聚集，因為在酸性條件下，雖然顆粒與過氯酸產生電性中和，但當大量氫離子吸附於顆粒表面上使顆粒表面帶有穩定電荷，使得顆粒間易產生排斥不易聚集，而在 pH 8 之狀態下，因為顆粒之零電位點與溶液中染料 pH 值相近，造成顆粒所帶電性變化差異甚大，導致於反應初始即產生顆粒聚集。

表 4-1 不同初始 pH 值環境下加酸前後界達電位變化

	加酸前界達電位 (mV)	加酸後界達電位 (mV)
pH 3	-40~-50 mV	-20
pH 5		-35
pH 8		-40

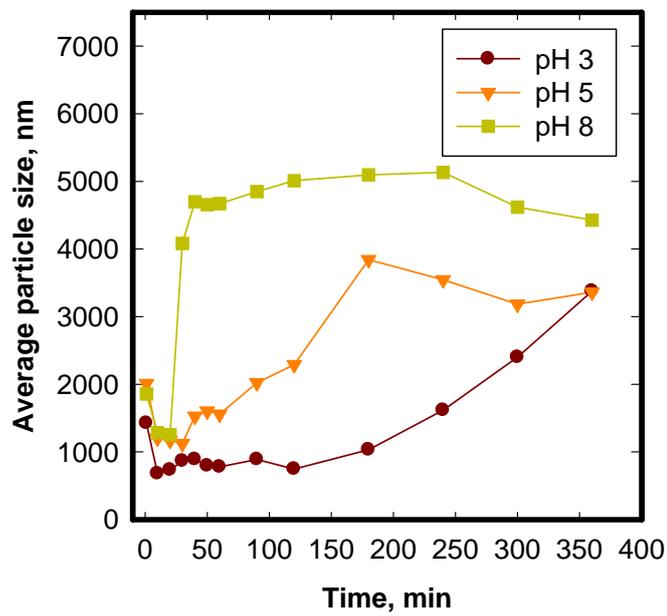


圖 4-7 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下顆粒粒徑隨時間之變化

4.2 不同溶液離子強度對 UV/NTFC 反應器處理偶氮染料效能之影響

本節探討不同溶液離子強度反應下對於偶氮染料之去除效能之影響，溶液離子強度包含 0.001、0.011 及 0.101 M 三種條件參數，以溶液離子強度為 0.001 M 環境模擬純水系統，而 0.011 及 0.101 M 環境則模擬天然水及高色度廢水系統，結果同樣包含監測項目、效能分析以及顆粒粒徑變化之探討。

4.2.1 pH、ORP 及 DO 隨時間之變化

圖 4-8~10 分別為不同溶液離子強度條件下，其 pH、ORP 及 DO 隨時間之變化。圖 4-8 為不同溶液離子強度下其 pH 變化圖，pH 值調整 10 分鐘後，pH 會隨反應時間而上升，反應約 30 分鐘時，反應溶液離子強度為 0.001 及 0.011 M 條件中會上升至約 pH 5.5，而溶液離子強度為 0.101 M 之環境中 pH 則上升至 5，當反應繼續進行直至 360 分鐘，pH 會隨時間而下降；ORP 在 pH 調整後其電位會向下降至約 -200~-400 mV，顯示整體反應處於還原狀態，反應進行約 30 分鐘後 ORP 開始緩慢上升，反應最終上升至約 100~200 mV 間，整體反應在後半部偏向進行氧化反應；而圖 4-10 顯示溶氧在反應前 30 分鐘會下降至約 0 mg/L，亦顯示此時之整體反應呈現還原狀態，而過 30 分鐘後，隨反應時間溶氧增加，最終反應溶氧值為 6~10 mg/L 間，整理反應後段趨向氧化反應。

此階段之反應機制大略與 4.1.1 節中探討不同初始 pH 值反應中相同，結果顯示，反應前 30 分鐘因所加入 NTFC 之腐蝕釋放出大量二價鐵離子，如式 4-1，因而造成 pH 值之上升，ORP 與 DO 之下降，故推斷此時整體溶液之反應呈現還原狀態；反應經過 30 分鐘後，pH 隨時間增加有下降之趨勢，而 ORP 隨反應時間增加由負值上升為正值，DO 亦有增加之趨勢，此段反應顯示溶液反應環境呈現氧化狀態，這是由於反應過程中 NTFC 表面開始產生氧化態物質，二價鐵與雙氧水反應而逐漸產生 OH 自由基，由於

二價鐵與雙氧水逐漸被消耗，因此三價鐵開始生成，而複合於表面之二氧化鈦，得以延緩三價鐵之生成，並延長 NTFC 反應之效能。上述結果為反應過程中所觀察之結果，於反應前 30 分鐘整體反應處於還原反應，而經過 30 分鐘之反應後，隨反應時間增加，總反應傾向氧化作用，但因整體反應過程複雜，反應機制皆有可能同時並存或伴隨存在；其結果顯示，無論溶液離子強度強弱，其趨勢皆相似，並無明顯影響。

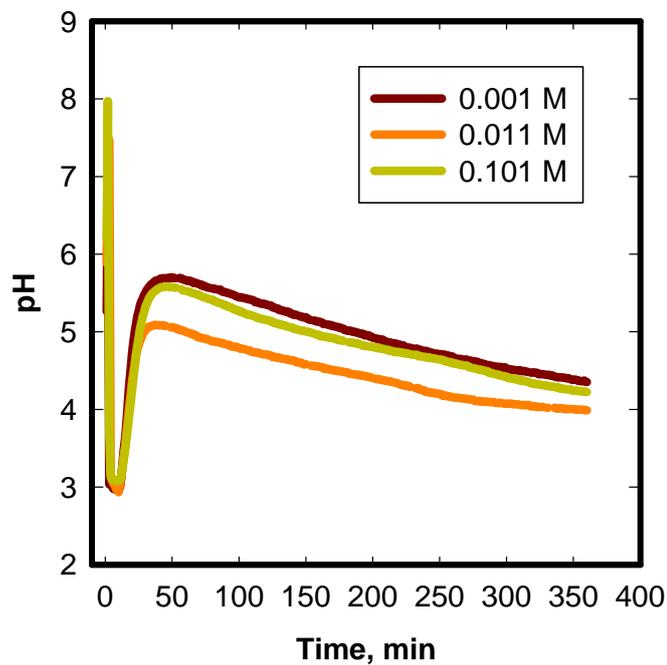


圖 4-8 UV/NTFC 反應器在不同溶液離子強度環境下 pH 隨時間之變化

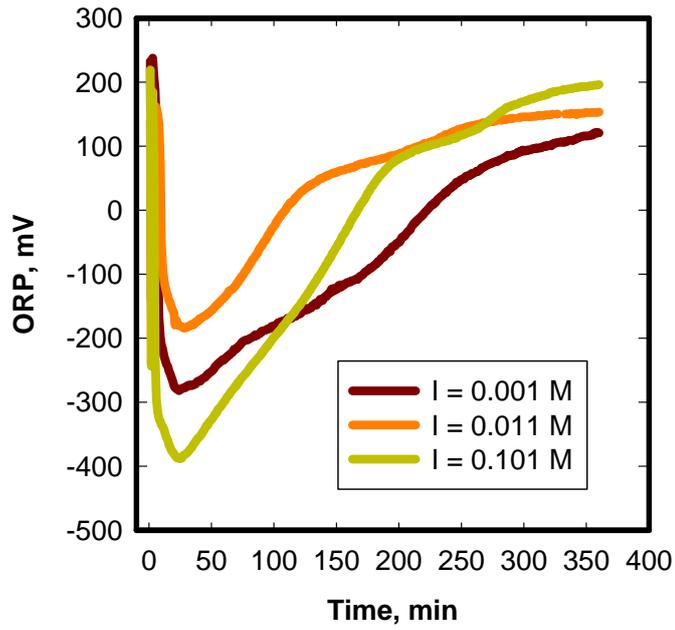


圖 4-9 UV/NTFC 反應器在不同溶液離子強度環境下 ORP 隨時間之變化

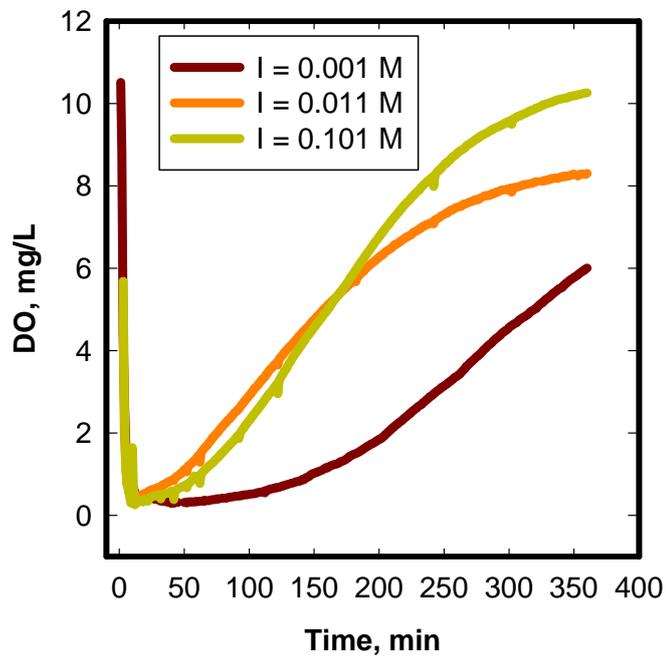


圖 4-10 UV/NTFC 反應器在不同溶液離子強度環境下 DO 隨時間之變化

4.2.2 脫色及有機碳去除率效能

本部份之反應效能亦以脫色及總有機碳去除率作為評估指標，圖 4-11 為反應過程中隨時間採集水樣進行色度分析之結果，其顯示在離子強度為 0.001、0.011 及 0.101 M 環境下，最終脫色率分別為 92%、84%及 79%，而圖 4-12 為反應過程中總有機碳之去除效率則分別為 35%、52%及 52%。

上述結果顯示，於不同溶液離子強度反應下，系統脫色效率較同 pH 下總有機碳去除效率佳，反應於初始 10 分鐘後，脫色率皆已達 40%以上，其原因推論與 4.1.2 節亦大致相同，於反應前段所產生反應主要為吸附及還原反應，因為 NTFC 表面於反應初始時，首先材料會產生腐蝕現象，其因腐蝕現象所產生之二價鐵離與三價鐵以及二氧化鈦因紫外光激發所產生之自由基，這些所產生之物質易將 AB-24 中 N=N 鍵打斷，使得含氮官能基與發色基之偶氮染料先被破壞，產生明顯脫色效果；其後，所產生之 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 可與二氧化鈦所形成之過氧化氫及自由基形成 Fenton 反應，而有機碳之去除主要利用溶液中所產生之自由基進行有機物之氧化進而降解，因此脫色較有機物之去除快速，此結果與謝文彬(2009)研究中提及 NTFC 處理偶氮染料之作用機制相似，NTFC 作用機制可分為前後短反應，前段以吸附與還原偶氮染料以進行污染物處理，後段反應則以氧化反應進行處理，但整體反應過程複雜，其反應機制皆有可能同時並存。

而在結果中顯示，於模擬天然水及高色度廢水之中高離子強度染料溶液，反應中其脫色率較模擬純水系統之反應要來得差，但相同條件下之總有機碳卻有較佳之去除效率，推測除於初始反應中產生大量吸附反應外，在反應前配置加入過氯酸鈉為溶液離子強度，並於實驗中添加大量過氯酸之條件下，過氯酸鈉與過氯酸於反應初始時因水解所分解出之過氯酸根易與 $\cdot\text{OH}$ 產生氯酸根自由基，造成脫色降解效率較差，而 TOC 在反應初始即快速降解則可能由於初始即已配置大量過氯酸鈉與添加過氯酸，使產生

之過氯酸根與零價鐵所釋出之電子形成大量自由基，造成有機物被大量分解(Liang et al., 2008; Wang et al., 2000)，導致其於低離子強度反應中脫色率較高，而 TOC 降解效果較差，反之，在中高離子強度染料溶液反應中，脫色率較差，但也能有約 80%之去除率，而有機碳在此兩系統中亦有較佳之去除效率。

在不同溶液離子強度條件中，結果顯示無論於低或高溶液離子強度，皆能有效脫色及去除部分 TOC，但於中高離子強度溶液中，其能有效脫色及去除有機碳，所以此反應器能有效利用於處理天然水樣及高色度廢水系統中。

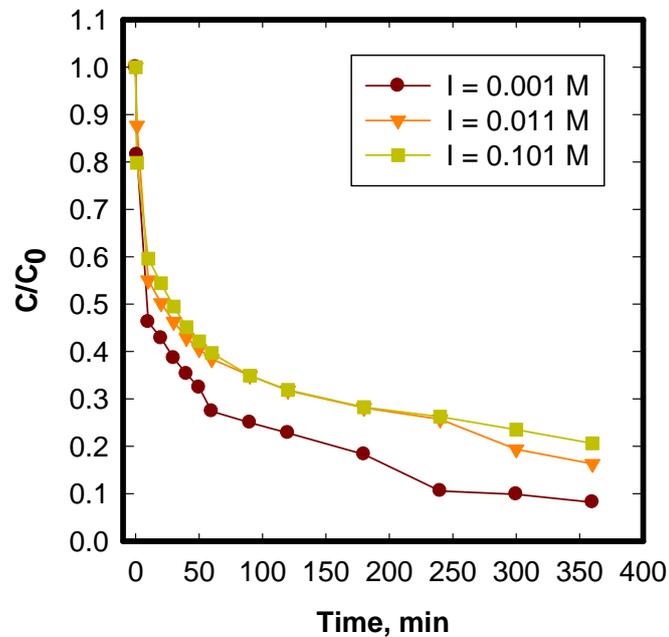


圖 4-11 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下脫色率隨時間之變化

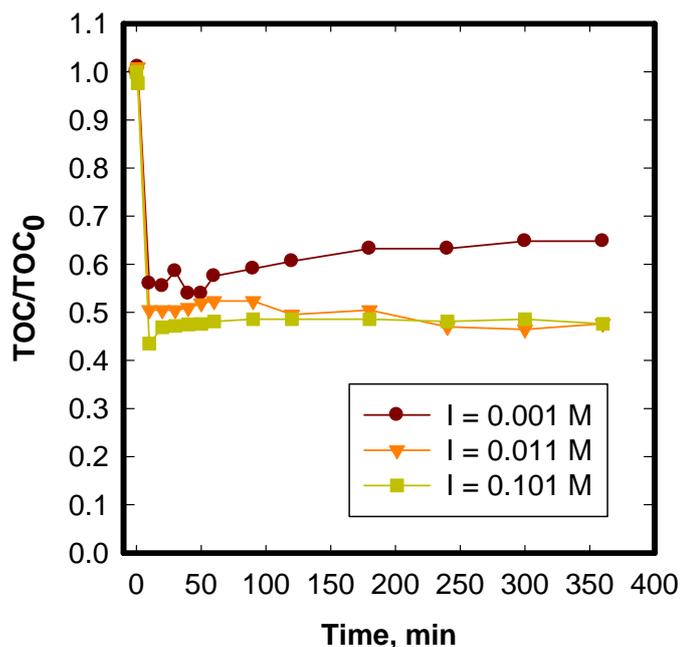


圖 4-12 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值下有機物去除率隨時間之變化

4.2.3 顆粒聚集現象

本節探討於不同溶液離子強度之條件下顆粒表面帶電性及顆粒大小隨時間之變化，表 4-2 為不同溶液離子強度條件下加酸前後界達電位值之變化，圖 4-13 分別為系統中 NTFC 顆粒隨時間變化之界達電位及顆粒平均粒徑變化。反應於添加 NTFC 奈米顆粒後，界達電位約為-40~-50 mV，由於添加 NTFC 前 AB-24 染料溶液屬弱酸性，且該染料屬陰離子性，當 NTFC 顆粒加入溶液中後，顆粒表面帶微正電並吸附染料，其後加入過氯酸調整 pH 至 3，由於氫離子效應會吸附於顆粒表面產生電性中和，反應經一段時間後，添加大量過氯酸條件之反應中，NTFC 顆粒產生明顯電性中和，使界達電位持平並達穩定狀態。

圖 4-13 為不同溶液離子強度條件下顆粒平均粒徑隨反應時間之變化，結果顯示，NTFC 顆粒之粒徑約為 2 微米左右，在添加過氯酸反應 10 分鐘時，中低溶液離子強度反應條件下因添加過氯酸產生電性中和，使得顆粒粒徑變小，於高溶液離子強度反應中由於添加高濃度過氯酸鈉，溶液中

NTFC 顆粒產生電雙層壓縮效應，使顆粒產生明顯聚集；而於溶液離子強度為 0.011M 條件下，反應約於 200 分鐘後始產生顆粒聚集，低溶液離子強度反應中顆粒之粒徑無明顯變化。此結果顯示，當離子強度越高時，所產生聚集效應就越為強烈。

表 4-2 不同溶液離子強度環境下加酸前後界達電位變化

	加酸前界達電位 (mV)	加酸後界達電位 (mV)
0.001 M	-40~-50	-10
0.011 M		-20
0.101 M		-20

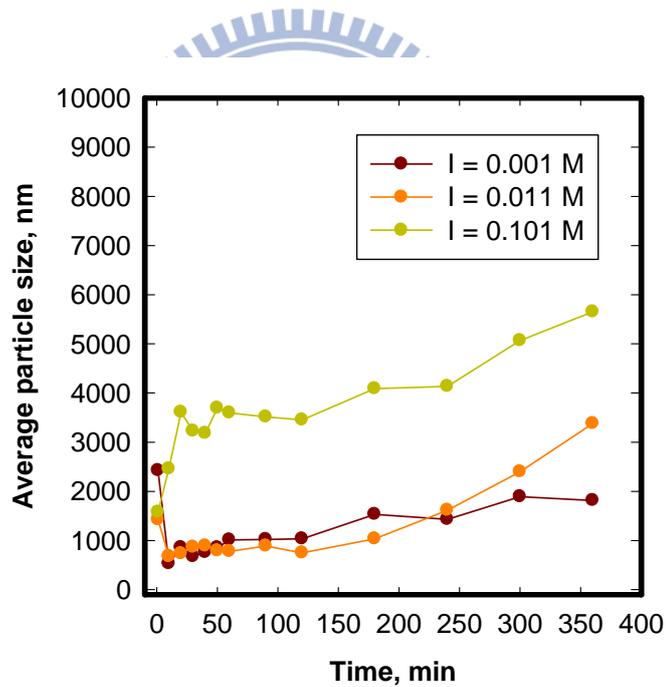


圖 4-13 UV/NTFC 反應器在不同初始 pH 值環境下平均粒徑隨時間之變化

4.3 UV/NTFC 反應器處理偶氮染料效能穩定性及觸媒顆粒回收再生評估

以 4.1 及 4.2 節中批次試驗之結果作為連續流試驗參數條件之依據進行連續流試驗，本部分試驗總共進行兩次再生，首先第一批次實驗依據前兩部分所得之最適 pH 值及離子強度，分別配置溶液離子強度為 0.011 M 及調整 pH 至 3 進行實驗，首先配置偶氮染料溶液，其後調整溶液離子濃度，以反應器水力停留時間為 6 小時開始進流，接著添加 NTFC 奈米顆粒，以過氯酸進行酸度調整至 pH 3。

於第一次再生試驗中，於實驗進行至 1380 分鐘時，染料脫色率與總有機碳去除率已低於 70%(如圖 4-15 及 16 所示)，始進行磁分沉澱槽中顆粒收集，並以過氯酸調整反應至 pH 3 進行酸性再生，直到反應至 2700 分鐘，並進行第二次再生試驗，由於第一次再生試驗中使用酸性再生效果不佳，故於第二次回收再生試驗中，以添加過氧化氫再生，添加量為 50 毫升，實驗進行於第 5340 分鐘終止。

圖 4-14 為連續流試驗中溶液 pH、ORP 及 DO 隨反應時間之變化，於反應前 1380 分鐘為第一次批次試驗，此部分之結果與 4.1.1 節中結果相同，反應 30 分鐘時，pH 隨時間上升至 5.3，其後開始緩慢下降，當反應繼續進行至 1380 分鐘，反應期間 pH 逐漸上升趨向平緩；ORP 值在 pH 調整後其電位會下降至負值，顯示整體反應處於還原狀態，反應進行約 30 分鐘後，電位開始上升，反應至 1380 分鐘後上升至 200 mV，整體反應在後半部傾向氧化反應為主。

於第一批次反應中，整體反應機制與 4.1.1 節中所敘述相同，於反應前 30 分鐘 pH 會上升，而 ORP 有下降之趨勢，而在反應 30 分鐘過後至此批次實驗結束，pH 值則開始下降，而 ORP 呈現上升之趨勢；前段反應因大量二價鐵釋出，反應呈現還原狀態；而反應經過 30 分鐘後，隨反應時間增加反應環境呈現氧化現象，這是由於反應過程中 NTFC 表面開始產生氧化

態物質，二價鐵與過氧化氫反應而逐漸產生 OH 自由基，由於二價鐵與過氧化氫逐漸被消耗，因此三價鐵開始生成；同時，二氧化鈦產生之氧化還原電位(-0.2~3.0 V)，其因紫外光激發所產生之電子電洞對，得以使三價鐵還原成二價鐵，並延長 NTFC 反應之效能。上述結果為反應過程中所觀察之結果，但因整體反應過程複雜，其每階段之反應機制皆有可能同時並存。

反應於第 1380 分鐘因脫色率及總有機碳去除率不佳(如圖 4-15 及 16)，進行第一次回收再生試驗，將磁分沉澱槽中強力磁鐵收集之 NTFC 顆粒收集至反應器中，以添加過氯酸進行酸性再生，添加 10 分鐘之過氯酸使反應溶液維持在 pH3，由結果顯示，添加過氯酸後，pH 值於 1380 至 1390 分鐘內維持在 pH 3，之後反應由 1390 分鐘開始至此批次試驗結束，pH 逐漸上升至約 4.5；而 ORP 則由初始階段添加酸後即上升至 300 mV，其後隨反應時間增加逐漸下降至 200 mV，顯示此反應皆氧化作用為主。

第一次批次試驗之長時間反應使得 NTFC 表面上產生許多氧化態鐵，於第二次再生試驗加入過氯酸後，經由酸洗溶出 NTFC 顆粒表面之氧化態物質，成為二價或三價鐵離子溶於水中，這些鐵離子繼續與二氧化鈦所產生之過氧化氫與氫氧自由基作用，並持續與偶氮染料反應，但由於整體反應呈現氧化作用，使得整體反應之脫色及總有機碳去除率皆不佳。

於反應第 2700 分鐘時，因脫色及總有機碳去除率不佳，進行第二次回收再生試驗，將磁分沉澱槽中強力磁鐵吸附之 NTFC 回收至反應器中，由於第一次再生試驗對於材料再生後處理偶氮染料效果不佳，故此次以添加過氧化氫進行再生，利用過氧化氫與鐵離子形成 Fenton 反應，以增加 NTFC 再生效果。由圖 4-14 中結果顯示，添加過氧化氫後，pH 值由 2700 至 3000 分鐘內由 4 些微下降至約 3.5，反應 3000 分鐘後再度上升至此批次試驗結束，其最終 pH 值為 5.5；而 ORP 則由一開始加過氧化氫上升至 400 mV，之後隨反應時間一開始呈現持平而後隨間增加逐漸下降至 300 mV，顯示此

時反應應處於氧化狀態。

第一次再生試驗因反應效率較差，雖使用過氯酸酸洗 NTFC 顆粒，但對於偶氮染料之脫色及有機碳去除效率不彰，因此於第二次再生試驗中，使用過氧化氫再生 NTFC 顆粒，NTFC 顆粒表面所產生之氧化態鐵可與過氧化氫及二氧化鈦所形成之氫氧自由基產生 Fenton 反應，進而延長 NTFC 處理偶氮染料之能力。

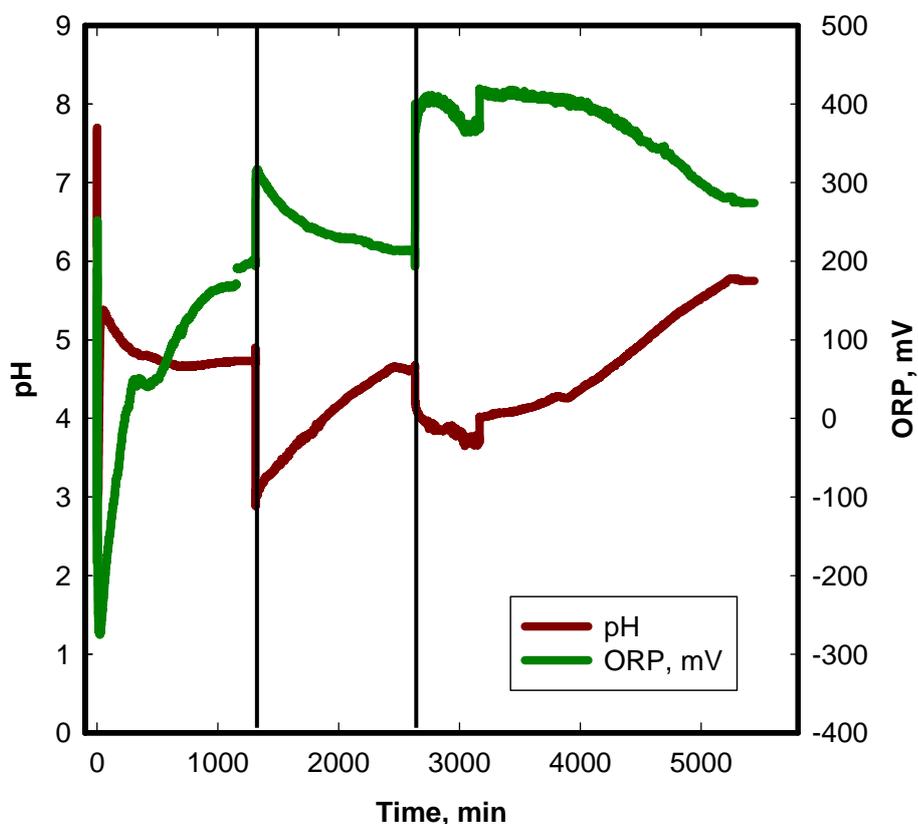


圖 4-14 UV/NTFC 系統連續流試驗 pH、ORP 及 DO 隨反應時間之變化

此連續流試驗反應效能亦以脫色及有機碳去除率作為評估指標，圖 4-15 及 4-16 分別為染料溶液脫色率及總有機碳去除率隨時間之變化，當採集之水樣脫色率及總有機碳去除率皆低於 50%時，始進行 NTFC 顆粒之收集及再生，因此分別在反應於 1380 分鐘及 2700 分鐘時，以過氯酸及過氧化氫進行第一次及第二次再生試驗。

於第一批次試驗中，反應於前 600 分鐘，其系統處理脫色效率大於 77%，總有機碳亦有 44%之去除率，反應至 1380 分鐘時，脫色率僅剩 29%，且有機碳去除率為 17%，於此時進行第一次再生試驗，此批次試驗於反應時間 1380 至 1440 分鐘間其脫色率及總有機碳去除率分別為 50%及 28%，顯示於本次顆粒回收並以過氯酸再生之成效不彰，且在此批次反應經過 2700 分鐘後，色度去除效率已低於 12%，有機碳去除率亦低於 6%，並於此時進行第二次再生；第二次再生試驗，由於第一次再生試驗系統處理偶氮染料效率不彰，所以於第二次再生實驗以添加過氧化氫進行顆粒再生，經添加過氧化氫後，脫色率率迅速提升至 95%以上，TOC 去除率亦有 63%，直至反應進行至 3360 分鐘，亦分別有 85%及 42%之脫色率及有機碳去除率，其後脫色及有機碳去除效率逐漸下降，直至反應最終 NTFC 對偶氮染料已無處理能力。

因此，連續流實驗中，此系統較不適用酸性再生，適合以第二次在生試驗中以添加過氧化氫再生 NTFC 顆粒效果為佳，其能有效再生 NTFC 顆粒，使其延長處理偶氮染料之效能。

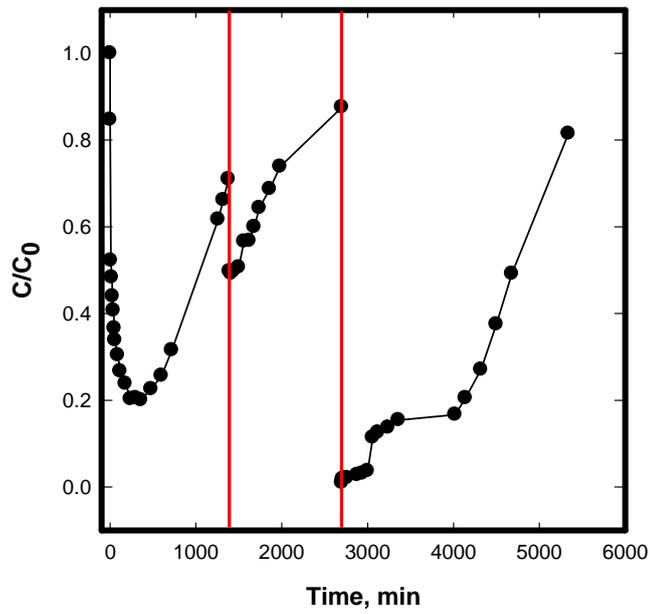


圖 4-15 UV/NTFC 系統連續流試驗下脫色率隨反應時間之變化

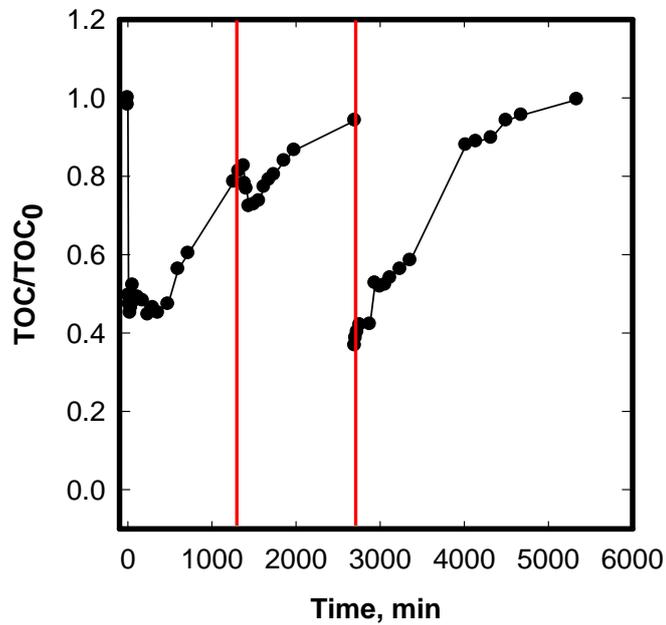


圖 4-16 UV/NTFC 系統連續流試驗下總有機碳去除率隨反應時間之變化

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 處理高色度偶氮染料反應中，於不同初始 pH 反應中，pH 8 條件下具有最佳之脫色率，但針對有機碳之去除率較不明顯；而 pH 3 條件下脫色能力雖較 pH 8 來得差，卻具有較佳之有機碳去除率。
2. 於酸性條件下，顆粒所產生之聚集情形較為輕微；中性條件下，由於顆粒本身之零電位點與染料廢水初始 pH 值相當，使顆粒於反應前段即聚集且聚集情形較明顯。
3. 無論水溶液離子強度之高低，皆能有效使偶氮染料脫色及去除有機碳。
4. UV/NTFC 新型反應器於處理偶氮染料連續流試驗中，以過氧化氫再生 NTFC 顆粒之效能為佳，再生反應於 600 分鐘內，能維持 80% 之脫色率及 42% 之有機碳去除率。



5.2 建議

本研究針對於不同 pH 及溶液離子強度下進行實驗，結果證實在此兩操作條件下皆能有效處理偶氮染料，尤以酸性條件下最為顯著，以此操作條件進行連續流試驗並探討再生效果，結果顯示添加過氧化氫再生可有效延續材料處理染料之效能。雖然如此，但於再生過程中，過氧化氫之添加可能造成材料之腐蝕嚴重，更可能導致材料腐蝕成為離子態，造成材料對於污染物處理效能不彰；此外形成離子態之物質亦會隨溶液流出增加回收之困難度，若在回收再生同時，酌以適量添加 NTFC 顆粒，此外並探討過氧化氫添加量多寡對 NTFC 材料是否有破壞性，不僅能更有效於此系統中處理偶氮染料，並能有效回收再生磁性顆粒材料，亦能減低對材料之破壞。



參考文獻

- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., Lhadi E. K., (2008) "Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder" *Journal of Hazardous Materials*, 150, 250–256.
- Ambrus, Z., Balázs, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A., Mogyorósi, K. (2008) "Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃" *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, 27-37.
- Araña, J., Díaz, O. G., Saracho, M. M., Rodríguez, J. M. D., Melián J. A. H., Peña, J. P. (2001) "Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts : the role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism" *Applied Catalysis B: Environmental*, 32,49-61.
- Bayarri B., Carbonell E., Gimenez J., Esplugas S, Garcia H. (2008) "Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light" *Chemosphere*, 72, 67–74.
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., and Beenackers, A. A. (2002) "Photocatalytic degradation for environmental applications a review" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 102-116.
- Cao J., Clasen, P. Zhang, W. X., (2005) "Nanoporous zero-valent iron" *Journal of Material Research*, 20, 3238-3243.
- Cao J. L., Wei, Q. Huang, L. Wang, and S. Han, (1999) "Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution" *Chemosphere*. 38(3), 565~571.
- Choe, S, Liljestrand, H. M., Khim, J. (2004) "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes" *Applied Geochemistry*, 19, 335-342.
- Chen, D. and Ray, A. K. (2001) "Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis" *Chemical Engineering Science*, 56, 1561-1570.
- Cheng I. F., R. Muftikian, Q. Fernando, and N. Korte. (1997) "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron" *Chemosphere*. 35(11), 2689~2695.
- Dibble, L. A., and Raupp, G. B. (1992) "Fluidized-Bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams" *Environmental Science & Technology*, 26, 492-500.
- Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenze, V. M., Justo, A., Gonzalze-Elipe, A. R., Hermann, J. M., Tahiri, H., Ait-Ichou Y., (1995) "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel) comparative studies of photocatalytic activity in water purification" *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, 49-63.

Gaya, U. I., and Abdullah, A. H. (2008) "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 9, 1-12.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W. (1995) "Environmental application of semiconductor photocatalysis" *Chemical Reviews*, 95, 69-96.

Hsieh, W. P., Pan, J. R., Huang, C. P., Su, Y. C., and Juang, Y. J., (2010) "Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contaminants in water by incorporating TiO₂ with zero-valent iron" *Science of the Total Environment*, 408, 672-679.

Hu, C., Tang, Y., Yu, J.C., and Wong, P.K., (2003) "Photocatalytic degradation of cationic blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst" *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 131-140.

Huang, C. P., Hsieh, W. P., Pan, J. R., Chang, S. M. (2007) "Characteristic of an innovative TiO₂/Fe⁰ composite for treatment of azo dye" *Separation and Purification Technology*, 58, 152-158.

Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2005) "Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺" *Water Research*, 39, 1751-1760.

Huang, Y. H., and Zhang, T. C. (2006) "Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems" *Water Research*, 40, 3075-3082.

Huang, Y. H., Zhang, T. C., Shea, P. J., and Comfort, S. D. (2003) "Effect of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal" *Journal of Environment Quality*, 32, 1306-1315.

Hung, H.M., Ling, F. H., and Hoffmann, M. R. (2000). "Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound" *Environmental Science and Technology*, 34(9), 1758-1763.

Hunkim Y., and Arway. E. R. C. (2000) "Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent Irons" *Environmental Science and Technology*, 34, 2014-2017.

Kabra, K., Chaudhary, R., and Sawhney, R. L. (2004) "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696.

Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., and Herrmann, J. M., (2002) "Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania" *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90.

Liang, H. C., Li, X. Z., Yang, Y. H., and Sze, K. H., (2008) "Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films," *Chemosphere*, 73, 805-812.

Li, R., H., Chen, W. X., and Wang, W. (2009) "Magnetoswitchable controlled photocatalytic system using ferromagnetic Fe⁰-doped titania nanorods photocatalysts with enhanced photoactivity" *Separation and Purification Technology*, 66(1), 171-176.

Li, X. Q., Elliott, D. W., and Zhang, W. X. (2006) "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 111-122.

Li, X. Q. and Zhang, W. X. (2007) "Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – a study with high resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)" *Journal of Physical Chemistry C*, 111, (19), 6939-6946.

Lien, H. L., and Zhang, W. X. (1999) "Dechlorination of chlorinated methanes in aqueous solutions using nanoscale bimetallic particles" *Journal of Environmental Engineering*, 125, 1042-1047.

Liu, C. C., Tseng, D. H., and Wang, C. Y. (2006) "Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron" *Journal of Hazardous Materials*, 136, 706-713.

Liu, Z., Guo, B., Hong, L., and Jiang, H., (2005) "Physicochemical and photocatalytic characterizations of TiO₂/Pt nanocomposites" *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, 172, 81-88.

Ma, L. M. and Zhang, W. X. (2008) "Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron" *Environmental Science and Technology*, 42(15), 5384-5389.

Martin, J. E., Herzing, A. A., Yan, W. L., Li, X. Q., Koel, B. E., Kiely, C. J., Zhang, W. X. (2008) "Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles" *Langmuir*, 24, 4329-4334.

Matheson L. J. and Tratnyek, P. G. (1994) "Reduction dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal" *Environmental Science and Technology*, 28, 2045-2053.

Moura, F. C. C., Araujo, M. H., Costa, R. C. C., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Macedo, W. A. A., and Lago R. M., "Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites" (2005) *Chemosphere*, 60, 1118-1123.

Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Kandasamy, J., Choi, H. C. (2008) "Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system" *Separation and Purification Technology*, 61, 44-45.

Peill, N. J., and Hoffmann, M. R. (1996) "Chemical and physical characterization of a TiO₂-coated fiber optic cable reactor" *Environmental Science & Technology*, 30, 2806-2812.

Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., and Viswanathan, B. (1995) "Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on Ru/TiO₂ catalysts" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89, 67-68.

- Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., and Viswanathan, B. (1996) "Photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia over noble-metal-loaded TiO₂" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96, 181-185.
- Ranjit, K. T. and Viswanathan, B. (1997) "Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO₂ catalysts" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 73-78.
- Sun, Y. P., Li, X. Q., Cao, J., Zhang, W. X., and Wang, H. P. (2006) "Characterization of zero-valent iron nanoparticles" *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47-56.
- Tryba, B., Morawski, A. W., Inagaki, M., and Toyoda, M. (2006) "The kinetic of H₂O₂ on TiO₂, Fe-C-TiO₂, photocatalysts" *Applied catalysis B: Environmental*, 63, 215-221.
- Wang C. B., and W. X. Zhang. (1997) "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs" *Environmental Science and Technology*, 31, 2154-2156.
- Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Wu, C. H., and Chang, C. Y., (2000) "The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension" *Chemosphere*, 40, 389-394.
- Wang, X. H., Li, J. G., Kamiyama, H., Moriyoshi, Y., Ishigaki, T. (2006) "Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron(III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation" *Journal of Physical Chemistry B*, 100, 6804-6809.
- Wei, J., Xu, X., Liu, Y., and Wang, D., (2006) "Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: reaction pathway and some experimental parameters" *Water Research*, 40, 348-354.
- Witt O.N. (1876) "Zur kenntness des baues und der bilding farbender kohlenstoffverbindungen" *Ber Dtsch Chen Ges*, 9, 522-527.
- Xin, B., Ren, Z., Wang, P., Liu, J., Jing, L., Fu, H. (2007) "Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts" *Applied Surface Science*, 253, 4390-4395.
- Xu, M. W., Bao, S. J., and Zhang, X. G., (2005) "Enhanced photocatalytic activity TiO₂ photocatalyst by silver deposition" *Materials Letters*, 59, 2194-2198.
- Zhang, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., and Guan, N. (2005) "High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters" *Journal of Catalysis*, 232, 424-431.
- Zhang, W. X., (2003) "Nanoscale iron particles for environmental remediation : an overview" *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3-4), 323-332.

Zhao, B. X., Li, X. Z., and Wang, P., (2007) “Degradation of 2,4-dichlorophenol with a novel TiO₂/Ti-Fe-graphite felt photoelectrocatalytic oxidation process” *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1020-1024.

Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M. (2004) “Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water” *Journal of Molecular A: Chemical*, 216, 35-43.

劉全得 “偶氮染料之二氧化鈦光催化脫色反應特性研究”，國立高雄第一科技大學碩士論文，民國 94 年。

謝文彬 “新型二氧化鈦/零價鐵複合材料作為水處理藥劑之研發：製備、特性及反應機制探討”，國立交通大學博士論文，民國 98 年。

陳偉倫 “透明性染色奈米高分子複合材料之製備—Dye-Colloid Silica/HEMA 混成系統”，國立清華大學碩士論文，民國 93 年。

吳璧如 “奈米及二氧化鈦-零價鐵複合材料去除水中硝酸鹽之研究”，國立交通大學碩士論文，民國 97 年。

王文 “以光纖反應器進行紫外線光觸媒程序分解氣相中苯之研究”，國立臺灣科技大學博士論文，民國 94 年。

