

國立交通大學
環境工程研究所

博士論文

光觸媒氧化及不織布薄膜過濾複合系統：
分解特性及過濾行為之探討

Hybrid system of photocatalytic oxidation
and non-woven membrane filtration:
photodegradation characteristics and
filtration behavior

研究生：洪仁陽

指導教授：黃志彬 教授

中華民國九十八年八月

光觸媒氧化及不織布薄膜過濾複合系統：
分解特性及過濾行為之探討

**Hybrid system of photocatalytic oxidation
and non-woven membrane filtration:
photodegradation characteristics and
filtration behavior**

研究生：洪仁陽

Student : Ren-Yang Horng

指導教授：黃志彬

Advisor : Prof. Chih-Pin Huang

國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Environmental Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Doctor of Philosophy
in
Environmental Engineering

August 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年八月

光觸媒氧化及不織布薄膜過濾複合系統 :分解特性及過濾行為之探討

學生：洪仁陽

指導教授：黃志彬 教授

國立交通大學 環境工程研究所

摘 要

懸浮式光觸媒氧化系統具有提供大量有效表面積、簡化光源配置及無需固定光觸媒等優點，但如何有效且經濟地分離並回用光觸媒，仍是環保界亟待解決的重要課題。本研究從材料選擇、系統建立及驗證等方面著手，希望發展一種新穎性的光觸媒及薄膜複合系統。

本研究以不織布薄膜（或稱巨孔薄膜）取代一般使用微孔薄膜的光觸媒薄膜複合系統(photocatalytic membrane reactor, PMR)，由其材質特性分析進而探討不織布薄膜之過濾行為。並就不同目標污染物如亞甲基藍、4-氯酚及二級放流水等進行污染物光分解特性研究及應用可行性驗證，以探討光觸媒及不織布薄膜複合系統建立之可能與效能。

首先，藉由不織布材質結構特性分析，並進行最佳不織布薄膜篩選的研究。採用 0.2、2.0 及 20.0 μm 等三種不同孔洞之不織布薄膜，並以比通量及濾液殘留濁度為指標。實驗發現，選用 2.0 μm 不織布薄膜，使其孔洞大小略等於或小於凝聚後光觸媒顆粒(或稱二級顆粒)（約 2-8 μm ）時，能有效地分離光觸媒，並同時可以符合上述兩項指標需求。

其次，由於不織布薄膜的過濾阻抗(filtration resistance)會受操作條件如光觸媒濃度、pH 值、空氣強度及操作通量等影響，尤其操作通量達 3 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 或更高時，過濾阻抗更為明顯。由於不織布薄膜孔洞較大，且薄

膜本身過濾阻抗極低，故其過濾阻抗以多孔性濾餅(cake formation)為主，約佔 80%，而可逆及不可逆之孔洞阻塞(pore blocking)或孔洞縮小(pore narrowing)之過濾阻抗相對較低，分別各佔 10%左右。本研究結果顯示，上述過濾阻抗經由適當操作條件控制，可維持多孔性濾餅之厚度，進而獲得較低的過膜壓力及穩定操作通量。

接著，使用亞甲基藍為目標污染物進行批次及連續實驗以探討光觸媒及不織布薄膜複合系統的建立。在批次實驗中，由於光分解目標污染物濃度低，可適用 Langmuir -Hinshelwood 反應動力之擬一階反應動力之描述。連續實驗中，槽中 SS 濃度隨操作流量(或通量)增加而降低，且濾液 SS 濃度低於偵測極限值，被攔截的光觸媒顆粒將在不織布薄膜表面形成多孔性濾餅。當過濾層形成後，配合適當操作條件，可獲得相當低過膜壓力(約 3.5 kPa)及維持穩定操作通量。

最後，以 4-氯酚及二級放流水為對象進行複合系統之應用研究，主要訴求為光觸媒鈍化及積垢物質之去除。在 4-氯酚光分解過程中，發現氯離子生成並不會造成光觸媒鈍化或毒化現象，此與懸浮式光觸媒系統可以提供大量表面積及適當操作條件如 pH 值及溶氧有關。另外，複合系統可以有效去除二級放流水之積垢物質如生物高分子及腐植酸等，進而大幅改善 UF 薄膜過濾性，有助於提升本複合系統之應用潛力。

綜合上述討論，本研究提出之光觸媒氧化及不織布薄膜分離複合系統可有效分離懸浮光觸媒顆粒及分解污染物，配合最佳孔洞不織布薄膜選用及其表面形成多孔性濾餅之過濾方式，可以獲得低過膜壓力與穩定操作通量，進而避免積垢現象發生。

關鍵詞

光觸媒;光觸媒薄膜複合系統;不織布薄膜;過膜壓力;通量;比通量

Hybrid system of photocatalytic oxidation and non-woven membrane filtration: photodegradation characteristics and filtration behavior

Student : Ren-Yang Horng

Advisor : Prof. Chih-Pin Huang

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

A suspended photocatalytic oxidation system offers lots of active sites for photocatalytic oxidation, simplifies UV light arrangement, and obviates the complexities of fixing a photocatalyst onto a substrate. However, effective and economic separation of photocatalyst from the slurry system is still a problem to be addressed. In this study, a novel photocatalytic membrane reactor (PMR) has been developed based on material selection, system development, and application study.

The non-woven membrane (or called macroporous membrane) instead of microporous membranes, e.g. MF or UF, was proposed in a PMR to separate photocatalysts from slurry and to photodegrade model compounds such as methylene blue, 4-chlorophenol, and secondary effluent. Three major parts including material characteristics of non-woven membrane and their filtration behavior, the development of the hybrid system from batch and continuous tests and the application studies of the hybrid system are emphasized in this study.

Three different pore sizes of non-woven membrane, 0.2, 2.0, and 20.0 μm , were applied to determine the most optimum filtration performance in terms of specific flux and residual turbidity in permeate.

The results showed that when the pore size of the non-woven membrane was equal to or smaller than that of secondary particles of photocatalyst, a high specific flux and low turbidity in permeate were obtained simultaneously. Therefore, a 2.0 μm pore size of the non-woven membrane was selected for further study.

The filtration resistance in non-woven membrane was determined by the operating conditions, e.g. concentration of photocatalyst, pH value, air intensity and applied flux. The filtration resistance was more and more significant when applied flux was 3.0 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ or more. Because the pore size of the non-woven membrane was large (i.e. 2.0 μm) and the filtration resistance from membrane itself was minor, the filtration resistance was dominated by porous cake formation, about 80%, and the rest of 20% was shared equally by reversible and irreversible pore blocking or pore narrowing. Under the circumstances, the thickness of porous cake formation was controlled by optimum operating conditions to obtain stable applied flux and low TMP.

The photodegradation characteristics of methylene blue and filtration behavior using a 2.0 μm pore size of non-woven membrane were demonstrated in batch and continuous modes. The photodegradation of methylene blue followed by pseudo-first-order reaction kinetics was proposed, because a low concentration of model compound was used. In continuous mode, the concentration of SS in hybrid system was decreased with increasing flow rate (or applied flux) resulting in the formation of porous cake layer on the surface of non-woven membrane. Then, TMP was maintained around 3.5 kPa under optimum air intensity to induce a crossflow velocity after cake layer was formed.

The inactivation of photocatalyst and the photodegradation performance of organic fouling materials were focused on the

application study of this hybrid system, when 4-chlorophenol and secondary effluent were used, respectively. The inactivation or toxicity of photocatalyst was no obvious when the chloride ion was formed after photodegradation of 4-chlorophenol, because the tremendous active sites onto the surface of the suspended photocatalyst could offer and suitable operating conditions, e.g. pH value and dissolved oxygen, were performed. Moreover, organic fouling materials, e.g. biopolymer and humic acids, in the secondary effluent were photodegraded using this hybrid system to improve the filtration ability of UF membrane by a batch stirred cell test.

Therefore, the proposed hybrid system in which a non-woven membrane could replace microporous membrane in a PMR system was used to separate completely suspended photocatalysts and to photodegrade effectively model compounds. At the same time, low TMP and stable applied flux in this hybrid system was expected to reduce dramatically membrane fouling potential after the optimum pore size of non-woven membrane was selected and the porous cake layer was formed on the surface of non-woven membrane.

Keywords

Photocatalysis, Photocatalytic Membrane Reactor, Non-woven membrane; TMP; Flux; Specific Flux

誌 謝

以近不惑之年，進入博士班就讀，是需要勇氣，更需要由衷感謝許多老師、長官、同事、同學及家人等熱心協助及參與才能順利完成。

首先，感謝我的指導教授-黃志彬教授多年來不斷循循善誘指導，才能順利完成學業。黃教授在物化處理及薄膜技術方面研發能量是環工界之翹楚，能夠加入黃教授之研究團隊是個人畢生榮幸，讓研究領域縱深得以延伸，相信對於未來之工作必定受益良多。亦要感謝袁如馨教授在論文寫作指導與協助，使論文順利完成。另外，要感謝就學期間赴德國柏林科技大學交流，承蒙 Prof. M. Jekel, Dr. M. Ernst, Miss. R.mehrez 及 Mr. X. Zheng 等在積垢物質分析方面之協助，尤其是 Biopolymer 分析，使論文內涵得以充實。

由於本身是在職進修，感謝工業技術研究院于樹偉主任、周珊珊組長、張敏超、邵信及蕭碧蓮等同事在行政事務、研究方向及實驗操作與分析各方面協助，使工作及進修兼顧之下，得以完成學業。而不織布薄膜供應商-康那香企業股份有限公司及該公司胡衍榮博士無私地提供不同薄膜材料及技術指導，使研究內容更加完整。

而在校期間，志麟、育俊、文彬、惠玲、OK 等同學們協助，讓“老學生”能夠重新感受校園內同學之間散發年輕與活力。當然，無論課堂或實驗上，許多資訊分享及實驗協助，對於研究之路幫忙，更不在話下。

最後，更要感謝我的內人-靜芝無悔付出及紹瑜、貫瑜及得瑜的體諒，並無法經常陪伴成長。但就學期間，我們亦享受共同研讀及考試之喜悅與經驗，亦算是另一種收穫。

目錄

摘要	I
ABSTRACT	III
誌謝	VI
目錄	VII
表目錄	X
圖目錄	XI
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究範疇	3
第二章 文獻回顧	6
2.1 光觸媒及薄膜複合系統	6
2.2 微孔及不織布薄膜結構及過濾機制之比較	12
2.3 二氧化鈦懸浮液對光催化活性影響	16
第三章 方法與材料	19
3.1 實驗材料	19
3.1.1 藥品配製	19
3.1.2 不織布薄膜材料特性	19
3.1.3 光觸媒材料	21
3.2 實驗方法	24
3.2.1 目標污染物分析	24
3.2.2 不織布薄膜表面電性分析	26
3.2.3 不織布薄膜孔洞大小篩選及操作條件建立	27
3.2.4 懸浮式光觸媒氧化批次實驗	31

3.2.5 光觸媒及不織布薄膜複合系統之連續試驗評估.....	31
3.2.6 過濾阻抗及比通量之決定	34
3.2.7 UF 薄膜過濾性評估.....	35
第四章 不織布薄膜結構特徵及其過濾行為.....	37
4.1 光觸媒顆粒表面界達電位與顆粒大小及 pH 值變化.....	37
4.2 不織布薄膜之材料結構	40
4.3 不織布薄膜孔洞篩選及操作條件決定	42
4.3.1 薄膜孔洞及顆粒粒徑之關係.....	42
4.3.2 影響不織布薄膜過濾阻抗之因素.....	43
4.4 不織布薄膜積垢特性分析.....	49
4.5 結語.....	50
第五章 光觸媒與不織布薄膜複合系統之建立.....	52
5.1 批次光分解效能及反應機制	52
5.2 連續式光觸媒及不織布薄膜複合系統之各項參數變化.....	57
5.2.1 光源強度	57
5.2.2 進流速率	57
5.2.3 進流濃度	58
5.2.4 光觸媒濃度.....	62
5.2.5 操作通量及 TMP	62
5.3 結語.....	63
第六章 光觸媒氧化及不織布過濾複合系統應用研究	66
6.1 光觸媒氧化及不織布過濾複合系統分解 4-氯酚各項參數變化	66
6.1.1 4-氯酚.....	66
6.1.2 TOC.....	67
6.1.3 氯離子.....	67

6.1.4 滷液之殘留濁度.....	71
6.1.5 過膜壓力	71
6.2 光觸媒氧化及不織布薄膜分離系統處理二級放流水之應用研究 ...	74
6.2.1 光分解有機積垢物之影響因素	74
6.2.2 連續式光觸媒及不織布薄膜複合系統處理二級放流水之影響因素.....	97
6.3 結語.....	102
第七章 結論與建議	103
7.1 結論.....	103
7.2 建議.....	104
參考文獻.....	105
VITA	112



表目錄

表 1 污水處理廠二級放流水水質特性	19
表 2 三種薄膜孔洞大小之不織布薄膜特性	20
表 3 Degussa P 25 TiO ₂ 特性	23
表 4 複合系統分解 4-氯酚連續實驗之規劃	33
表 5 Batch stirred cell test 使用 UF 薄膜性質	35
表 6 三種不同孔洞不織布薄膜比通量及濾液殘留濁度之比較	43
表 7 不同試程條件下 4-氯酚及 TOC 去除率之比較	67
表 8 不同 pH 值生物高分子濃度變化及其去除率比較	90
表 9 光觸媒及不織布複合系統不同操作通量對過濾行為之影響	101



圖目錄

圖 1 研究範疇.....	5
圖 2 四種光觸媒及薄膜複合系統型式之示意圖	9
圖 3 旁流式光觸媒及薄膜複合系統示意圖	9
圖 4 浸入式光觸媒及薄膜複合系統示意圖	10
圖 5 分離不同顆粒大小之過濾方法	12
圖 6 微孔薄膜過濾機制.....	13
圖 7 不織布薄膜之網狀結構.....	13
圖 8 不織布薄膜過濾機制	14
圖 9 不織布薄膜之外觀.....	21
圖 10 不織布薄膜之 SEM 圖.....	21
圖 11 兩種主要 TiO_2 晶型 rutile 和 anatase 的單位晶胞之構造	22
圖 12 Degussa P 25 之 SEM 圖	24
圖 13 典型 LC-OCD 圖譜.....	26
圖 14 不織布薄膜過濾系統示意圖	29
圖 15 三組平行實驗不織布薄膜過濾系統之實驗設備	29
圖 16 不織布薄膜積垢機制實驗流程圖	30
圖 17 懸浮式光觸媒反應器批次實驗設備.....	31
圖 18 浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統示意圖.....	33
圖 19 浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統之實驗設備.....	34
圖 20 Batch stirred cell test 流程示意圖	36
圖 21 Batch stirred cell test 實驗設備	36
圖 22 光觸媒顆粒粒徑與界達電位與 pH 值之關係	38
圖 23 不織布薄膜表面界達電位與 pH 值之關係	39
圖 24 不織布薄膜表面構造 SEM 圖	41

圖 25 濾液殘留濁度與過膜壓力與過濾時間之關係.....	41
圖 26 薄膜過濾阻抗與不同 pH 值之關係.....	45
圖 27 薄膜過濾阻抗與不同光觸媒濃度之關係.....	46
圖 28 薄膜過濾阻抗與不同空氣強度之關係	48
圖 29 三種不同孔洞不織布薄膜過濾阻抗分佈.....	51
圖 30 批次光觸媒實驗懸浮液經紫外光照射不同時間之濾液吸收光譜變化	53
圖 31 批次光觸媒實驗懸浮液經紫外光照射之濾液吸光度隨時間變化 ...	53
圖 32 批次光觸媒實驗懸浮液的導電度和 pH 隨反應時間之變化	54
圖 33 批次光觸媒實驗反應溶液和濾液外觀隨時間之變化	54
圖 34 批次光觸媒實驗亞甲基藍殘留率隨反應時間之變化	56
圖 35 不同光照強度 UV 吸光值隨時間變化.....	59
圖 36 不同流量對 UV 吸光值隨時間變化	60
圖 37 進流水不同亞甲基藍濃度隨時間變化	61
圖 38 不同進流速率下之光觸媒反應區的 SS 濃度變化	64
圖 39 浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統不同通量之 TMP 變化	65
圖 40 複合系統不同操作條件試程對 4-氯酚濃度降解之變化	68
圖 41 複合系統不同操作條件試程對 TOC 濃度分解之變化	69
圖 42 複合系統不同操作條件試程對氯離子濃度生成之變化	70
圖 43 複合系統不同操作條件試程對濾液殘留濁度之變化	72
圖 44 複合系統各試程過膜壓力隨時間之變化.....	73
圖 45 二級放流水有機積垢物吸附效果與吸附時間之變化	76
圖 46 二級放流水有機積垢物吸附效果與不同 pH 值之變化	77
圖 47 二級放流水多醣體及蛋白質去除效果與不同 pH 值之變化	79
圖 48 二級放流水 DOC 及 UV ₂₅₄ 去除效果與不同 pH 值之變化.....	82

圖 49 二級放流水有機積垢物去除效果與不同光觸媒劑量之變化	83
圖 50 二級放流水有機積垢物去除效果與不同能量輸入之變化	84
圖 51 二級放流水有機積垢物吸附及氧化效果與不同時間系列之變化	85
圖 52 複合系統處理二級放流水不同 pH 值 LC-OCD 圖譜變化.....	88
圖 53 複合系統處理二級放流水不同反應時間 LC-OCD 圖譜變化	88
圖 54 複合系統處理二級放流水之不同反應時間生物高分子濃度變化	89
圖 55 不同 pH 值之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化.....	93
圖 56 不同光觸媒劑量之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化.....	94
圖 57 不同能量輸入之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化	95
圖 58 不同反應時間之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化	96
圖 59 複合系統不同操作通量與有機積垢物量之變化	98
圖 60 複合系統不同操作通量對生物高分子濃度與去除率之變化	99
圖 61 複合系統不同操作通量之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化	100

第一章 前言

1.1 研究緣起

光觸媒是一種可以藉由光子的能量引發特定化學反應的物質，目前最常使用的無機金屬氧化物為二氧化鈦(TiO_2)。二氧化鈦是一種具半導體特性之金屬氧化物，具有高折射率 (refractive index 3.87)，很早期便添加於白色漆料。至 1929 年，已經瞭解二氧化鈦的一些特性是造成漆料褪色的原因。因此，有關二氧化鈦之光化學性質遂引起許多深入研究。1972 年日本的 Fujishima 及 Honda 首先發表以二氧化鈦為陽極，鉑(Platinum, Pt)為陰極之光電化學電池，在光的照射下，將水電解成氧氣與氫氣^[1]。當時由於石油危機的關係，利用太陽能從水製造氫氣，是一項全球重視之研究方向。在這股風潮下，70 年代以至 80 年代人們對半導體光化學的瞭解有了長足進步，同時也促成了半導體光催化的發展。在 1977 年 Frank 及 Bard 以二氧化鈦為光觸媒，可以分解水中氰化物 (cyanide) 的研究，更把二氧化鈦光觸媒之應用朝環保方面推展^[2]。

近年來，日本及歐美等國家傾全力發展此一技術，國內亦開始投入相關領域研究，但離實際應用階段尚有一段距離，尤其在水/廢水處理方面的應用。目前光觸媒在水/廢水處理方面應用研究大致分為固定及懸浮等兩種方式。固定型式光觸媒系統將光觸媒直接固定在無機^[3]或有機^[4]基材 (substrate)，無固液分離問題，但仍受限於有效表面積少及固定化加工不易等缺點。而懸浮式光觸媒系統可以提供大量光觸媒表面積以增加反應速率，但也面臨固液分離不易之問題^[5]。本研究主要是解決懸浮式光觸媒系統連續操作之固液分離問題，使懸浮光觸媒系統可以發揮其優點，以加速此技術之應用領域。

1.2 研究目的

本研究擬達成下列目的：(1)以光觸媒氧化及不織布薄膜過濾之複合系統取代光觸媒與微孔薄膜之複合系統、(2)除有效分離光觸媒顆粒外，能夠改善低通量及高過膜壓力所引發之薄膜積垢問題、及(3)以目標污染物如亞甲基藍、4-氯酚及二級放流水為對象，進行複合系統建立及應用研究。基於上述目的，本研究主要探討項目如下：

- (1)光觸媒材料特性及效能評估：建立光觸媒基本特性如初級與二級顆粒粒徑及表面電性等與 pH 值變化關係，並以特定污染物為對象，進行光分解性能評估。
- (2)不織布薄膜篩選及過濾行為探討：針對不同孔洞大小之不織布薄膜以比通量(specific flux，其定義為通量除以過膜壓力)及濾液(permeate)之殘留濁度(residual turbidity)為指標，以篩選適合本複合系統使用之不織布薄膜。並就光觸媒之濃度效應、pH 值效應及空氣強度 (air intensity) 效應等因素對不織布薄膜過濾阻抗之影響進行探討。
- (3)不織布薄膜過濾機制及積垢問題之探討：不織布薄膜孔洞較一般微孔過濾薄膜為大，本研究提出利用光觸媒顆粒在不織布薄膜表面形成多孔性過濾層(pore cake layer)為主過濾機制，可達到分離光觸媒顆粒及獲得穩定通量與低過膜壓力之效果。另外，分析不織布薄膜過濾特性時，以濾餅、可逆性孔洞窄化(pore narrowing)或孔洞阻塞(pore blocking)及不可逆孔洞窄化或孔洞阻塞為指標，剖析積垢成因。
- (4)光觸媒及不織布薄膜複合系統光分解及過濾行為之探討：結合光觸媒及不織布薄膜之複合系統，並以亞甲基藍為對象，進行批次及連續實驗評估，以建立複合系統。
- (5)光觸媒及不織布薄膜複合系統之應用研究：以4-氯酚及二級放流水為研究標的，進行不同試程對光分解特性及過濾行為之探討，以瞭解不同操

作條件下，光觸媒鈍化(inactivation)發生情形及不織布薄膜操作通量與過膜壓力之間變化。

1.3 研究範疇

圖 1 中所示為本研究範疇，主要包括不織布薄膜、懸浮式光觸媒及目標污染物等三部分。並藉由光觸媒溶液行為與污染物分解特性及不織布薄膜過濾行為之研究，以建立光觸媒與不織布薄膜複合系統。其中光觸媒溶液行為與污染物光分解特性探討部分，針對光觸媒本身特性（表面電性與 pH 值關係）、顆粒粒徑（二級顆粒）、濃度及光源強度對於特定污染物如亞甲基藍光分解特性探討。其次，在不織布薄膜過濾行為包括光觸媒及不織布薄膜之間關係，而不織布薄膜本身性質如薄膜孔洞大小、表面電荷及薄膜結構等分析、不同孔洞之不織布薄膜之篩選、不織布薄膜過濾特性受操作條件如 pH 值、光觸媒濃度及空氣強度等影響及不織布薄膜積垢現象之建立。最後，在光觸媒及不織布薄膜複合系統之建立及應用研究，先以亞甲基藍為對象，進行批次及連續實驗，以建立本複合系統光觸媒分解特性及薄膜過濾行為。接著，再以 4-氯酚及二級放流水為對象，進行光觸媒及不織布薄膜複合系統之實際應用之研究，以加速技術建立及應用層面。為了涵蓋整個研究範疇，共分為七個章節加以闡述。

第一章前言，包含光觸媒技術發展沿革、研究目的及研究範疇等三部分加以說明。

第二章，以相關文獻收集回顧為主。將收集文獻分為三部分，包括光觸媒及薄膜複合系統、不織布薄膜及微孔薄膜結構及過濾機制之比較及 TiO₂ 懸浮液對光催化活性影響。

第三章，主要說明研究材料與方法。研究材料包括藥品配製、不織布薄膜材料及光觸媒材料，而實驗方法則涵蓋目標污染物分析、不織布薄膜

表面電性分析、不織布薄膜孔洞大小篩選及操作條件建立、懸浮式光觸媒氧化批次實驗、光觸媒及不織布薄膜複合系統之連續試驗評估、過濾阻抗及比通量之決定及 Batch stirred cell test 之 UF 薄膜過濾性評估。

從第四章至第六章為實驗結果與討論部分。而第四章強調不織布薄膜結構特徵及其過濾行為。首先分析光觸媒顆粒及不織布薄膜表面性質如電荷變化。其次以比通量及濾液殘留濁度為指標，進行最適不織布薄膜孔洞大小之篩選。接著，進行操作條件如pH值、光觸媒劑量及空氣強度對不織布薄膜過濾阻抗影響之探討。最後，以不同孔洞大小不織布薄膜為對象，進行積垢特性分析。

第五章以說明光觸媒與不織布薄膜複合系統之建立為主，分為批次及連續實驗兩部分。批次實驗除針對目標污染物分解特性建立外，並發現可以使用 Langmuir -Hinshelwood 反應動力之擬一階反應動力加以描述。而在複合系統連續實驗中，探討光源強度、進流流速、進流濃度、光觸媒濃度及濾液通量及 TMP 之變化對複合系統之影響。

第六章以 4-氯酚及二級放流水為對象進行光觸媒及不織布薄膜複合系統之應用研究。由於光觸媒鈍化或毒化是應用之限制之一，觀察 4-氯酚光分解過程產生氯離子對於光觸媒性能之影響。本節並以不同試程對 4-氯酚濃度變化、TOC 濃度、氯離子濃度、濾液殘留濁度及過膜壓力變化進行探討。接著進行光觸媒氧化及不織布薄膜分離系統處理二級放流水之研究，強調此複合系統之應用潛力。應用 batch-stirred cell test 以比較光觸媒處理二級放流水處理前後對 UF 薄膜過濾特性改善程度，以說明複合系統在水回收再利用方面之應用潛力。

最後，第七章為結論與建議。

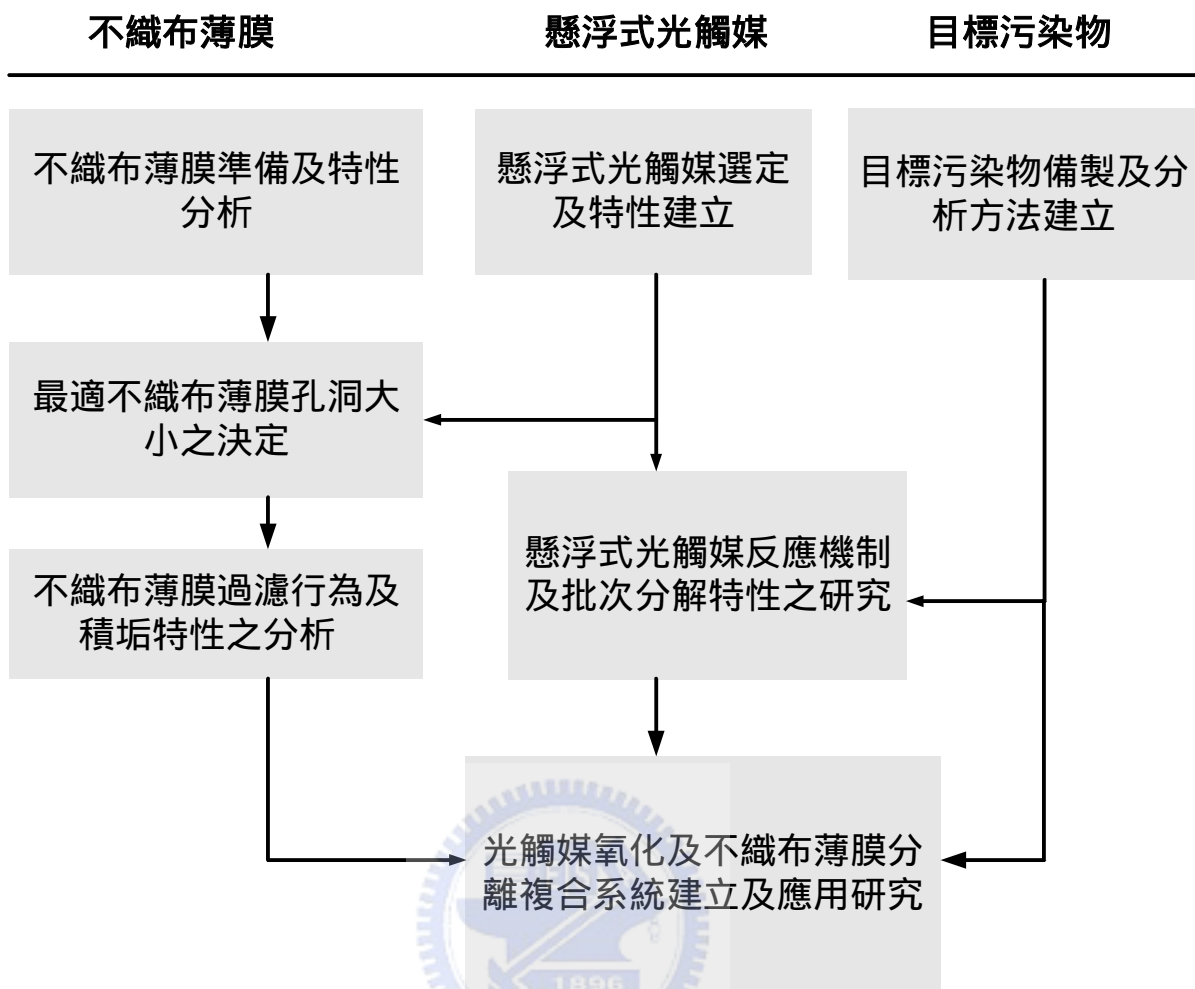


圖 1 研究範疇

第二章 文獻回顧

2.1 光觸媒及薄膜複合系統

光觸媒應用於水處理技術時，以粉體形式懸浮分散於水中或固定於擔體材料 (carrier material) 上。前者一般稱為懸浮式光觸媒反應器 (slurry photocatalytic reactor, SPC) 處理技術，SPC 技術應用於水淨化時，常會遇到光觸媒粒從水處理系統回用的固液分離問題。為解決此問題，採用各種不同方式如傳統的電性中和^[6]、化學混凝^[7]、磁分離^[8]及薄膜過濾 (membrane filtration) ^[9-11]等。其中如電性中和或化學混凝等方式，雖具有操作簡單的優點，但會增加處理水之離子強度或鹽類，且分離效果良窳常受 pH 值變化或混凝劑種類及劑量所影響。薄膜過濾法則可以有效地分離光觸媒顆粒且不會造成水質變化，較具實際應用可行性，惟薄膜成本及積垢問題仍待克服。

光觸媒反應器複合薄膜分離技術系統中，薄膜可當作具有過濾效果的光觸媒阻隔體 (barrier)，同時此一薄膜組合光觸媒反應器 (membrane coupled photocatalytic reactor, MCPR) 系統也可連續操作。MCPR 技術重點包括：(1) 薄膜的選擇，必須可有效截留光觸媒顆粒、(2) 使用不影響光觸媒活性的添加物或處理條件來增大光觸媒懸浮顆粒粒徑，增加沈降速率，降低光觸媒粒沈積於薄膜上而提高薄膜過濾通量及(3) 選擇適當處理起始濃度及具活性光觸媒，使污染物可以完全礦化。目前常使用的薄膜均屬於微孔性薄膜 (microporous membrane) 如 microfiltration (MF)、ultrafiltration (UF)、membrane distillation (MD) 等及緻密薄膜 (dense membrane) 如 NF (nanofiltration) 為主。而 MCPR 技術的研發在全世界相關光觸媒的研發單位受到相當重視，例如，義大利 Palermo 大學 Molinari 教授^[12]領導研究團隊，數年來積極研究懸浮式光觸媒反應器複合薄膜過濾單元用於水淨化技術，其所使用之薄

膜材料為 UF 及 NF 等微孔及緻密高分子薄膜材料^[13]。Molinari 教授認為此整合技術是一種未來具應用潛力之無污泥產生且節省化學藥品的水淨化技術。另外，2003 年 10 月於日本東京舉辦 2003 國際光觸媒技術展時，日本 DAIO 工程公司研發出一種稱為 Photo-Cat 之模型廠光觸媒水處理技術，特別是在地下水之淨化之應用。其處理流程之裝置包括多管式 slurry 光觸媒反應器(photo-cat 裝置)、沈降槽及陶瓷薄膜過濾單元等三個主要部分，亦受到相當重視^[14]。

事實上，用於水處理的光觸媒複合薄膜技術系統有不同的組合方式^[15]，如圖 2 所示，依薄膜使用目的不同大致可分為下列四種：

- (1) 只過濾回收光觸媒粒的系統(filtration for suspended photocatalyst recycle)：薄膜只負責過濾顆粒大小在微米(μm)範圍的光觸媒顆粒，光化學反應發生在光反應器中，因此小分子的污染物及其生成物的過濾效果可能不佳^[16]。
- (2) 光觸媒粒及反應物皆過濾回收系統(filtration for reactant and suspended photocatalyst recycle)：薄膜的主要功用為光觸媒及反應物的回收，光觸媒光分解污染物可減緩薄膜積垢(membrane fouling)現象發生^[17]，但薄膜孔徑相當小，操作通量低為其缺點。
- (3) 固定床光觸媒結合薄膜系統(fixed bed photocatalyst and reactant recycle)：由於光觸媒已經固定於基材上，故薄膜只用來回收有機物，應用時仍必須考慮光源布置，以避免遮光問題，造成光分解效率降低^[18]。
- (4) 光觸媒固定化於掃流式薄膜系統(photocatalyst immobilized on crossflow membrane)：光觸媒粒沈積固定於薄膜表面，以光分解污染物或破壞微生物膜的生長而降低或消除薄膜積垢現象^[19]。

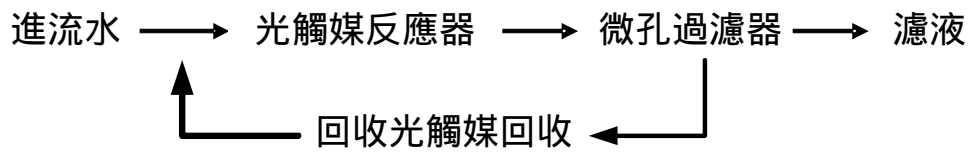
如上所述，雖然 MCPR 有四種不同型式，但從技術發展及應用性而言，

薄膜能夠有效攔截光觸媒顆粒，並可以維持薄膜系統穩定操作及避免積垢現象發生，將是未來發展趨勢。至於，使用薄膜是否能夠留置反應物，則必須與光觸媒性能及薄膜通量等因素一併考慮，才不會造成一個低通量之 MCPR 系統，而降低其應用性。

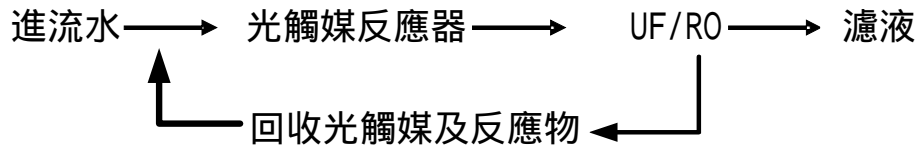
MCPR 系統薄膜模組依放置位置分為兩種方式。其一，薄膜模組置於光觸媒反應器外的旁流式 MCPR 系統，如圖 3 所示。此種方式的好處是光觸媒系統和薄膜系統的最佳操作條件可分別處理，由於薄膜不會直接接觸到紫外線光源，因此薄膜材料選擇的空間比較大，但必須考慮光觸媒回流至 MCPR 系統之問題，故此種佈置方式較為複雜。其二，薄膜模組置於光反應器內的浸入式 MCPR 系統，如圖 4 所示，此種佈置方式較為單純，但需考慮薄膜材料的光分解安定性^[20]。



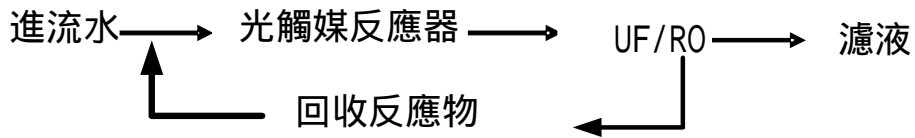
A. 過濾回收懸浮式光觸媒粒的系統



B. 過濾回收懸浮式光觸媒粒及反應物的系統



C. 固定床光觸媒結合薄膜系統



D. 光觸媒固定化於掃流式薄膜系統

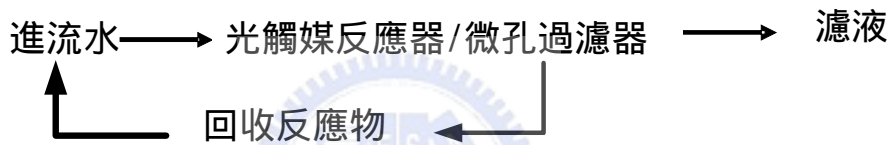


圖 2 四種光觸媒及薄膜複合系統型式之示意圖

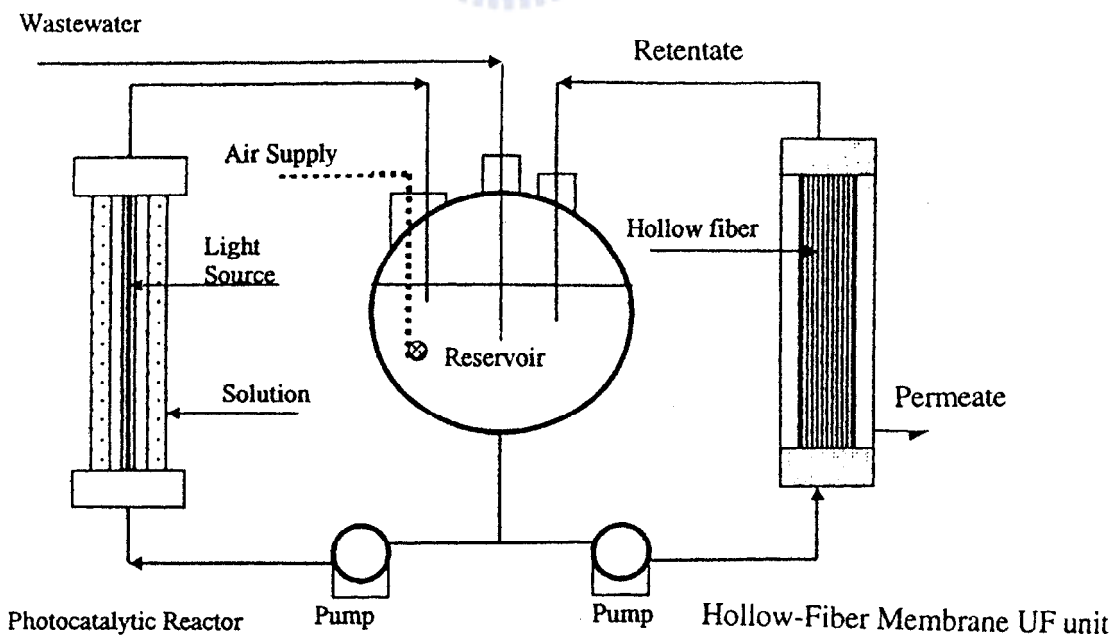


圖 3 旁流式光觸媒及薄膜複合系統示意圖

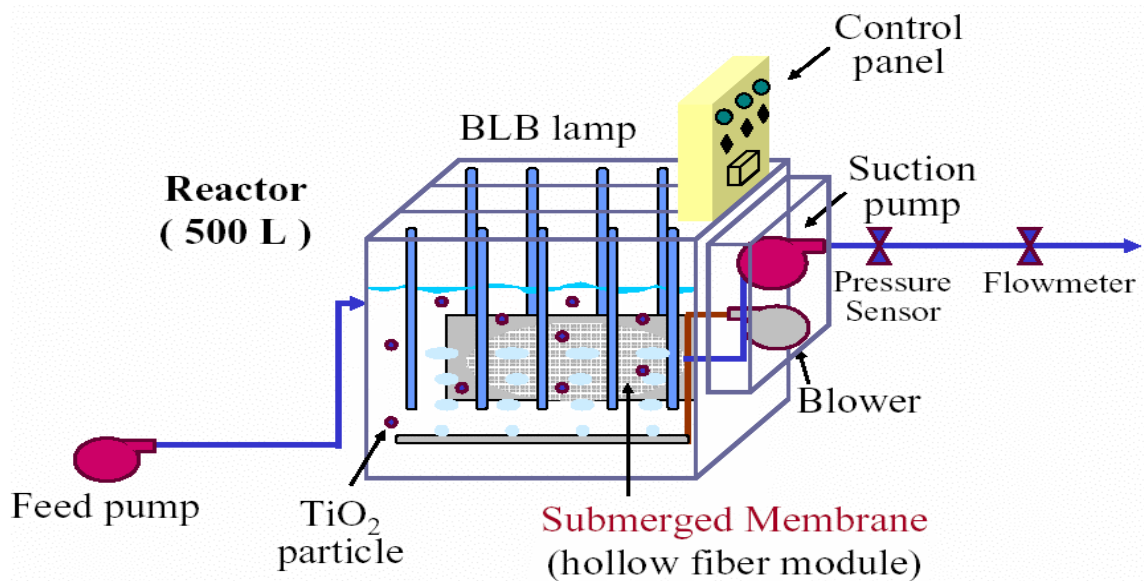


圖 4 浸入式光觸媒及薄膜複合系統示意圖

Mozia 等人^[20]曾經探討直接接觸薄膜蒸餾技術 (direct contact membrane distillation, DCMD) 結合光觸媒的可行性，其研究結果指出 TiO₂ 光觸媒的濃度不會影響蒸餾液通量 (distillate flux)。Doll 等人^[21]以模廠規模探討 cross-flow microfiltration (CMF) 技術結合光觸媒處理含醫藥品廢水的研究，實驗結果指出光觸媒於反應器內置留時間 (retention time) 增加時，濾液通量會降低，此現象可能與光觸媒鈍化 (inactivation) 有關，造成處理性能降低，而使薄膜積垢潛勢增加。

Xi 等人^[19]利用 CMF 技術來分離水中 TiO₂ 光觸媒研究，主要探討某些操作變數如掃流速度 (cross-flow velocity)、過膜壓力 (transmembrane pressure, TMP)、pH 值、電解質濃度對濾液通量 (permeate flux) 的影響。結果指出提高掃流速度會增加剪力效應，有助於提高濾液通量。而增加過膜壓力也會提高濾液通量，但會有一個上限值，以避免產生不可逆薄膜積垢。

迄今，懸浮式光觸媒反應器處理技術尚未發現一種可以從處理系統中經濟有效回收 TiO_2 光觸媒的方法。雖然薄膜組合光觸媒反應器被認為具有商業化的可行性，然而使用微孔性薄膜 (microporous membrane) 如 UF、MF 等及緻密薄膜如 NF，由於操作通量低及薄膜成本高，限制其廣泛應用的可能性。

以目前應用最廣之光觸媒 Degussa P 25 為例，其初級顆粒 (primary particle) 粒徑大小約 20-30 nm。在水溶液中，初級顆粒會形成微米範圍 (micron range) 的凝集顆粒，稱為二級顆粒 (secondary particle)。由圖 5 可以看出水中不同大小顆粒，其分離所需對應之過濾方法。由於顆粒凝集的程度與初級顆粒間的界面效應 (interfacial effect) 有關，界面效應亦受顆粒表面電荷影響。當顆粒的表面電荷為零時，即所謂等電點 (iso-electric point, IEP) 時，顆粒間的界面效應顯示顆粒間有最大的吸引力，造成凝集顆粒粒徑最大^[22]。從圖 5 可以發現，分離微米級光觸媒顆粒僅能使用一般微孔薄膜，或可以使用薄膜孔洞大之巨孔薄膜 (macroporous membrane) 如不織布薄膜加以替代，是相當有趣及值得探討之議題。

不織布薄膜以往常用於顆粒大小在微米範圍的過濾^[23]及低成本水處理材料^[24]，加上近年來低成本不織布的製造及加工技術有長足進步^[25&26]，有關不織布濾材的過濾應用研究如水與廢水處理^[27&28]或污泥減量^[29]亦相當多。其優點包括：(1)可低壓操作並節省動力、(2)可有效攔截固體顆粒、(3)材料成本低及(4)可空氣逆洗使積垢現象之控制更加容易^[30]。因此，不織布薄膜取代 MCPR 系統之微孔薄膜，以分離微米級光觸媒顆粒，具有研究價值及應用可行性。

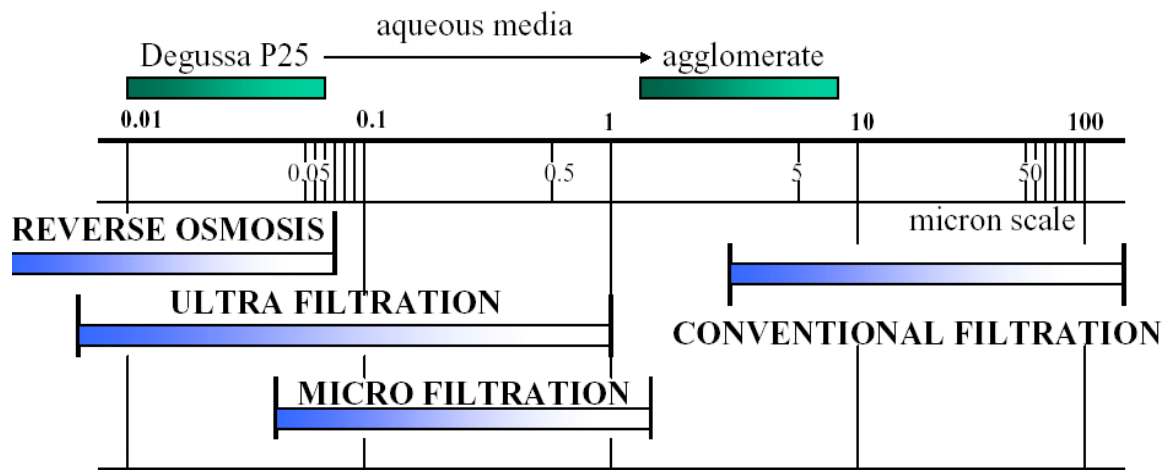


圖 5 分離不同顆粒大小之過濾方法

2.2 微孔及不織布薄膜結構及過濾機制之比較

當微孔薄膜之膜孔小於顆粒粒徑時，以篩除過濾機制(sieve filtration mechanism)為主^[31]，係將欲去除之顆粒留置於膜材表面上，如圖 6 所示。一般而言，粒徑大於膜孔之顆粒會被去除，粒徑小於膜孔者則可能嵌入膜孔內造成阻塞而影響過濾效果。

不織布薄膜(或稱濾材)是一種具有多個相互連接且開放性孔洞之多層纖維互相重疊而成之網狀結構物，如圖 7 所示。當水或廢水通過濾材時，水或廢水中的顆粒可被攔截，被攔截的顆粒可吸附在不織布表面上或孔隙內加以去除，其過濾機制如圖 8 所示，是屬於纖維過濾機制(fiber filtration mechanism)^[32]。當不織布濾材過濾時，過濾初期顆粒會先吸附在纖維表面上，經過一段時間後，許多顆粒集結成團粒於纖維表面上。最後，大多數顆粒則於集結織物網孔間形成多孔性濾餅。在此階段以後，顆粒會堆積在不織布薄膜表面形成具多孔性過濾層，此時不織布薄膜已成為支持層。

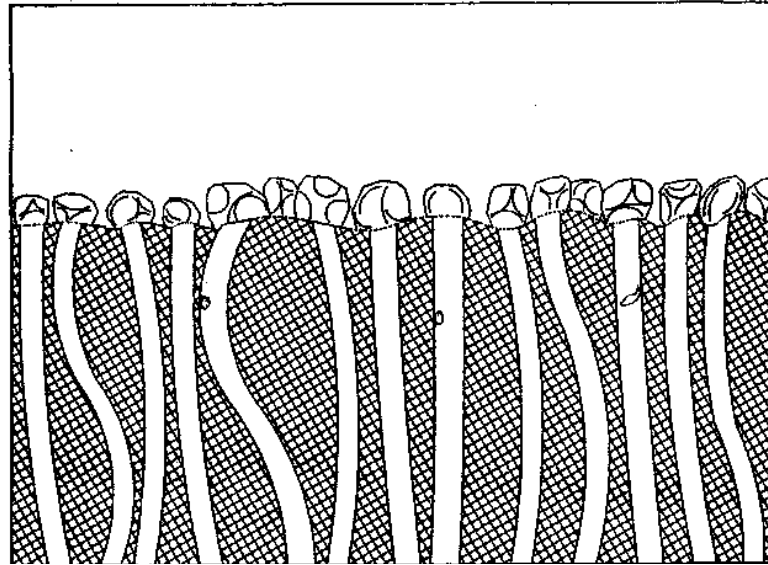


圖 6 微孔薄膜過濾機制

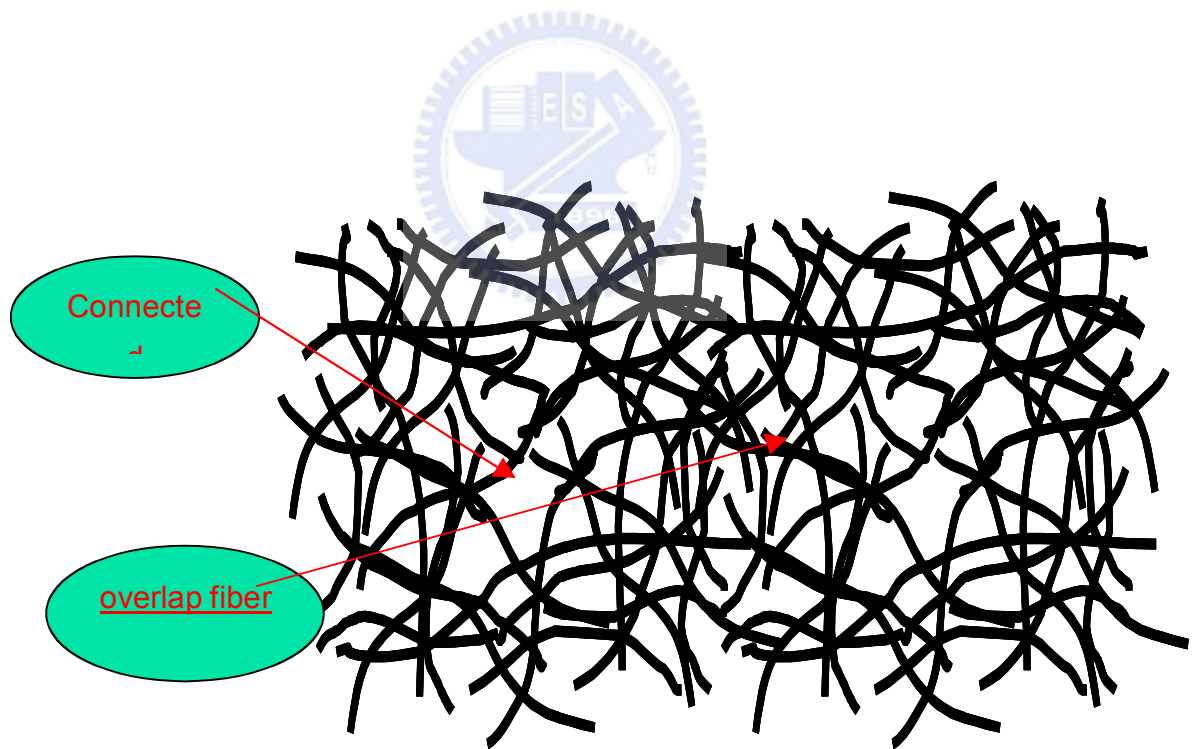


圖 7 不織布薄膜之網狀結構

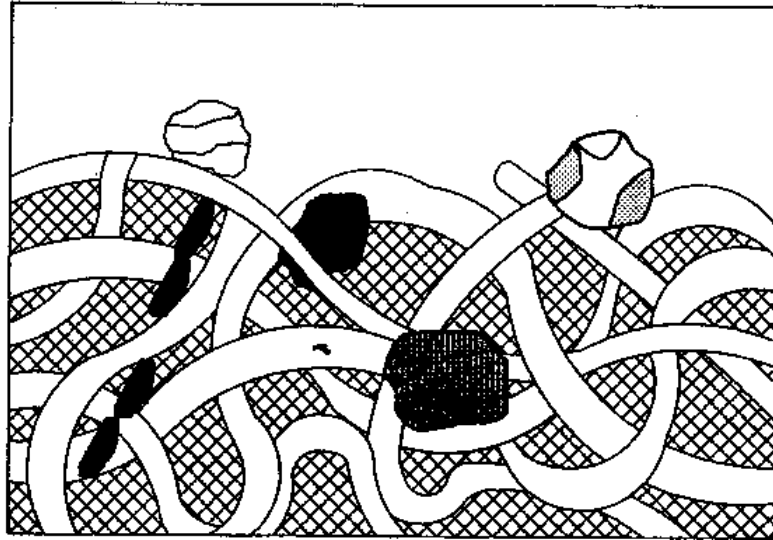


圖 8 不織布薄膜過濾機制

當顆粒嵌入微孔薄膜膜孔內時，會形成不可逆積垢 (irreversible fouling)，而影響濾液通過。但是使用不織布薄膜過濾時，由於織物間孔隙遠大於顆粒大小，所以初期過濾時，織物間之纖維表面雖然有顆粒沈積，但不太會影響到濾液通量。換言之，不織布薄膜之早期不可逆積垢不會影響到濾液通量。此表示不織布薄膜於過濾操作初期，即使纖維網孔嵌入顆粒，孔洞內塞阻 (entrapped blocking resistance) 趨勢不大，壓降 (pressure drop) 仍低，且變化不大。當網孔空間慢慢被顆粒填滿時，孔洞內塞阻會急速增加，壓降變大。當不織布表面開始沈積顆粒時，濾餅阻抗 (cake resistance) 逐漸出現。最後，通量大幅衰減後，則此不織布薄膜必須廢棄，此為一般不織布薄膜以定壓方式操作之現象。不織布薄膜採用掃流方式以控制濾餅厚度之研究，目前並不常見，其過濾行為探討亦少。相反地，雖然微孔薄膜之研究較多，但由於微孔薄膜本身膜孔小，除了極小顆粒 (如膠體大小之顆粒) 會被嵌入膜孔內以外，大部份的顆粒會沈積在膜材表面，仍以濾餅阻抗為主^[33]。且由於薄膜孔洞小，薄膜本身阻抗亦大，對於操作通

量降低及過膜壓力累積（增加）之影響甚鉅，同時造成應用上限制。

由以上分析可知，無論是微孔薄膜或不織布薄膜，膜孔大小及孔隙度對於濾液通量有相當影響力，兩種薄膜之影響有所不同。對微孔薄膜而言，膜孔洞(d_m)小於或遠小於粒徑(d_p)，薄膜表面類似於一面牆，對過濾阻力影響大。而不織布薄膜孔洞大於或遠大於粒徑，在濾餅形成之前，孔洞內會有顆粒進入或嵌入現象，對於濾液通量之影響程度，端視操作方式不同及膜孔大小選擇而定。

不織布薄膜過濾使用纖維為過濾介質，屬於纖維過濾機制，以去除水或空氣中固體顆粒。而纖維過濾機制是由多種捕集顆粒方式聯合作用完成^[32]，其過濾原理如下：

(1)慣性碰撞(inertia collision)

含固體顆粒之氣流或水流在朝纖維接近過程中，由於運動的慣性，顆粒將不隨流體流線繞過纖維，而是保持原有運動方向碰向纖維，進而被纖維所捕集，這種集塵作用被稱為慣性碰撞。慣性碰撞效應是過濾集塵中最重要及最普通的原理之一，特別對於粒徑大於 1 微米的情況。

(2)擴散效應(diffusion)

當固體顆粒很微小時，將作不規則的布朗運動。擴散的趨勢是由含固體顆粒濃度較高的氣流或水流向含固體顆粒濃度較低的纖維周圍擴散，固體顆粒到達纖維表面時被捕獲，達到過濾效果。

(3)截留效應(interception)

當一個直徑很大而質量很小的顆粒向纖維接近，由於顆粒質量很小、無慣性，會隨著所處氣流的流線運動。但流線與纖維最小距離等於塵粒半徑時，顆粒將與纖維接觸，並且附著於纖維上被捕獲。

(4)重力沈降(sedimentation)

固體顆粒由於重力作用而向下運動，脫離所處的流線向纖維沈降而被

捕獲。

(5)靜電吸引(electrostatic attachment)

含固體顆粒氣流穿過濾介質，由於摩擦會產生靜電現象，同時有許多固體顆粒在輸送過程中，也由於摩擦或其他機制帶有電荷，因此濾材或固體顆粒之間可能成一電位差。當固體顆粒隨著氣流或水流流向濾材時，由於庫倫力的作用，使纖維對固體顆粒產生吸附作用。

在定壓過濾(dead-end)操作模式下，微孔薄膜過濾機制與砂濾或粗濾(coarse filtration)類似，過濾顆粒會在過濾器或薄膜之表面形成濾餅，隨著操作時間增加濾餅越來越厚，其濾液通量則越來越少。當過濾溶液之顆粒濃度高時，會使用掃流(crossflow)方式，以控制過濾器或薄膜表面形成濾餅之厚度，以避免濾液通量大幅衰減^[34]。在非常低或低濃度之溶液過濾時，濾餅形成不易，將使過濾機制由濾餅轉成深床過濾(deep filtration)或孔洞阻塞(pore blocking)，過濾初期即有過濾阻力發生。隨著過濾水量增加，其過濾阻抗將快速增加^[35]，此為一般微孔薄膜過濾時之現象。但對較大孔洞之不織布薄膜而言，水溶液中顆粒濃度對過濾行為影響程度亦必須加以釐清。

2.3 二氧化鈦懸浮液對光催化活性影響

許多研究指出光觸媒初級顆粒大小與光催化活性的關係密切^[36&37]，由於初級顆粒大小是決定電子及電洞再結合(recombination)程度之關鍵因子^[38]。但是，最佳初級顆粒大小仍有爭議，Zhang^[38]及 Mrira^[39]等人認為小於10 nm較好，但是 Ito^[40]及 Porter^[41]等人則認為初級顆粒大小介於15-25 nm之間，可以得到較佳之光觸媒活性。而 Langlet^[42]等人則認為最適初級顆粒大小必須能夠讓表面及體積再結合減到最低之結果，而不是單獨以初級顆粒大小決定。在液相 TiO₂ 懸浮液系統中，由初級顆粒(primary particle)聚集而成二級顆粒之影響也需列入考慮。由於顆粒對光的吸收程度是 $d/$

的函數 (d :粒徑; λ :波長), 而所使用 UV 光的波長約在 350 nm 左右, 遠大於初級顆粒粒徑 (10 nm), 顯然地, 顆粒對光能的吸收與二級顆粒粒徑有較大關聯性。Egerton 等人^[43]研究 TiO₂ 懸浮液分散性變化對光催化活性的影響並探討 Degussa P 25 的光觸媒顆粒研磨時間與光觸媒催化活性的關係, 發現研磨時間愈長, 光催化分解活性愈低。此意謂著研磨時間長, 造成二級顆粒粒徑變小以及光吸收能力降低的結果。

TiO₂ 懸浮液凝聚為較大二級顆粒時, 除對光觸媒本身活性造成影響外, 對於後續分離亦具有影響性。Pavlova-Verevkin 等人^[44]加入少許鹽酸 (HCl)於安定性佳的奈米 TiO₂ 溶膠, 會產生部份凝聚現象, 使較大的奈米顆粒先行沈降。另外, Kagaya 等人^[7]使用鹼性氯化鋁於 pH 8-9 可加速 TiO₂ 粒的沈降速度。沈降後的 TiO₂ 粒再以 HCl 溶液進行酸洗及溶解氯化鋁, 分離後的 TiO₂ 粒可回收再使用。除了加速 TiO₂ 粒沈降速率外, 鋁離子對於光觸媒活性的影響亦受到相當重視, 研究結果卻大異其趣。Choi 等人^[45]摻雜 (doping)鋁離子於量子尺寸(quantum size)的 TiO₂ 膠體則會降低光觸媒活性。

而 Brezova 等人^[46]利用膠體溶膠 (sol-gel) 法將三價鋁摻雜在 TiO₂ 薄膜中, 亦發現對酚降解效果降低。而 Franch 等人^[47]研究使用鋁離子 (三價)於酸性環境(pH 3.0)中, 發現鋁離子會吸附在懸浮光觸媒 (Degussa P25) 表面, 可以促進氧吸附能力及減少電子與電洞再結合機會, 可促進光觸媒活性; 但 pH 為中性時, 則無促進效果。除鋁離子外, 鐵離子亦常用於水處理, 對於光觸媒活性影響亦引起注意。Zhang^[38]及 Tmokiewicz^[48]等人研究結果指出在 TiO₂ 晶格(lattice)中, 三價鐵離子對於淺層電子捕捉扮演重要角色。事實上, 在 TiO₂ 摻配三價鐵離子之作用仍有爭議, 有些研究結果認為三價鐵離子位於電子與電洞再結合之中心處, 無法避免或減緩電子與電洞再結合發生^[38&49]。而其他研究結果卻發現摻配鐵離子有助於電子及電洞之

分離，促進光觸媒活性^[50&51]。造成不同光觸媒活性之差異，應與鐵之摻配量有關。Ranjit^[51]等人研究指出鐵摻配量等於或大於 1.8% (wt)時，有促進效果。至於，TiO₂ 水溶液中，鐵鹽或鐵離子對光觸媒活性影響之探討，則付之闕如。

另外，無結晶性或結晶性二氧化矽具有良好透光性，可以作為 TiO₂ 載體，增加對污染物吸附能力及光分解效率^[52]或作為高分子材料與光觸媒之間結合劑(binder)^[53]。直接在懸浮光觸媒溶液中添加奈米級或微米級二氧化矽，對於光觸媒活性影響或形成較大二級顆粒有利於 TiO₂ 分離效果，相關研究不多。

光觸媒在氧化污染物的過程中產生的部份中間產物會吸附在二氧化鈦表面，隨著時間逐漸累積而造成二氧化鈦活性基減少，處理污染物的能力降低，產生二氧化鈦的活性鈍化與毒化現象^[54]。因此，光觸媒能否再生而重覆利用，將直接影響技術發展的可行性。如光分解4-氯酚會產生氯離子，此離子在低pH值(小於5)時，由於兩者表面電荷不同相互吸附，造成光觸媒活性降低^[55]。同時，來自環境因素變化如pH^[56&57]值、離子強度變化^[58&59]或鹽類^[60&61]對二氧化鈦活性影響甚鉅，尤其連續操作時，光觸媒及不織布薄膜複合系統受這些因素影響程度，均是值得加以探討。

第三章 方法與材料

3.1 實驗材料

3.1.1 藥品配製

本研究使用亞甲基藍、4-氯酚及二級放流水為對象進行研究。其配製濃度及特性說明如下：

- (1) 亞甲基藍染料為化學品等級，係由 Aldrich Chemical Co. 購得。依實驗目的之需求，配製濃度為 1 至 10 mg/L 之間。
- (2) 4-氯酚標準品亦由 Aldrich Chemical Co. 購得。其分子式為 C_6H_5ClO ，分子量為 128.56，實驗期間配置濃度介於 10 至 30 mg/L 之間。
- (3) 二級放流水來自德國柏林 Ruhleben 污水處理廠。污水處理流程包括 A/O 處理程序，同時達到有機碳及氨氮去除之效果。二級放流水先經過 100 μm 過濾器去除固形物後，作為光觸媒批次及連續實驗之水樣來源。本研究使用二級放流水水質特性歸納如表 1 中所示^[62]。

表 1 污水處理廠二級放流水水質特性

項目	pH	殘留 濁度	DO	DOC	UV ₂₅₄	SUVA	蛋白質	多醣體
單位		NTU	mg/L	mg/L	cm ⁻¹	Lm ⁻¹ mg ⁻¹	mg/L	mg/L
濃度	7.2	1.7	4.9	11.7	0.3	2.3	10.9	4.6

3.1.2 不織布薄膜材料特性

本研究採用三種不同孔洞大小之不織布薄膜，分別為 0.2、2.0 及 20.0

μm ，孔洞大小分析採用 air bubble (Automated perm porometer, Porous Materials, U.S.A.) 進行分析。本研究使用不織布薄膜由康那香企業有限公司(KNH Co. Ltd., Taiwan)提供，由於該公司為不織布薄膜專業製造商，可以提供不同孔洞大小之不織布薄膜，以滿足實驗需求。如表 2 所示，包括薄膜材質及強度等，依薄膜孔洞大小不同而有差異。其中 $2.0 \mu\text{m}$ 不織布薄膜之外觀如圖 9 中所示。批次實驗使用不織布薄膜之面積為 0.02 m^2 ($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 2$ 面)，在兩片不織布薄膜間放入間隔物(spacer)作為水流通道。不織布薄膜結構如圖 10 所示，分為兩層，內層為支撐層，其孔洞較大(約 $300 \mu\text{m}$ 或更大)，外層為過濾層，其厚度在 1 mm 以內。

表 2 三種薄膜孔洞大小之不織布薄膜特性

特性	種類	membrane A	membrane B	membrane C
	材質	PET	PET	PP
孔洞大小 (μm)		0.2	1.7	17-22
拉力強度(Tensile strength) ($\text{kg}/25 \text{ mm}$)		--	> 20	> 8
延伸度(Elongation rate) (%)		--	30-35	130-140
頂破強度(Tear strength) (kg/cm^2)		--	>15	>15



圖 9 不織布薄膜之外觀 (2 μm pore size)

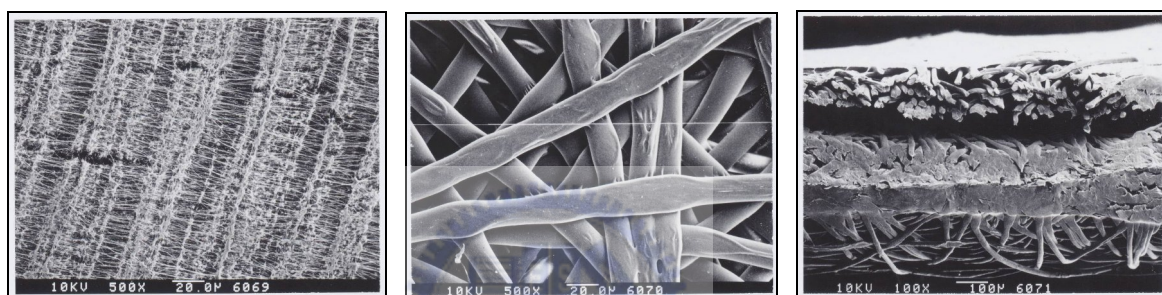


圖 10 不織布薄膜之 SEM 圖 (2 μm pore size)

3.1.3 光觸媒材料

TiO_2 有兩種主要晶體結構，即銳鈦礦 (anatase) 和金紅石 (rutile)。在光觸媒的應用上，anatase 有較佳的光催化活性(photocatalytic activity) [63]。

圖 11 顯示兩種主要 TiO_2 晶型 rutile 和 anatase 的單位晶胞 (unit cell) 構造，均屬正方晶(tetragonal)結構，每一 Ti^{4+} 離子皆為六個 O^{2-} 離子形成的八面體所包圍。然而，rutile 的八面體並不規則，造成些許斜方晶變形 (orthorhombic distortion)，anatase 的八面體變形更明顯，因此其對稱性比斜方晶體還低。以八面體為結構單元來觀察，rutile 結構中，每一個八面體接鄰 10 個八面體，其中兩個共用八面體的邊，八個共用八面體頂點的氧原

子。anatase 的結構中，每一個八面體接鄰了八個八面體，其中四個共用邊而另外四個則共用頂點，這些幾何結構的差異導致這兩種晶型有不同的密度、電子結構和光催化性質^[64]。一般為了提高 TiO₂ 的光催化效果，設計及合成具有催化活性或高比例的 anatase 相 TiO₂ 為一重要目標。

考慮產品商業化、可靠性和穩定性，本研究選擇最具知名度且公認光催化活性較穩定的光觸媒 Degussa P 25 為對象。Degussa P 25 光觸媒是德國 Degussa 公司的商業化光觸媒產品，其物化特性如表 3 所示，係利用 AEROSIL[®] process 所生產，由 80 % 的 anatase 和 20 % 的 rutile 組成，具高度親水性和分散性的奈米級(nano-scale) TiO₂ 微粒。Degussa P 25 光觸媒 SEM 觀察 (如圖 12)，微粒均呈現凝聚(aggregate)且多孔性特徵，平均初級粒徑大小(average primary particle size)約為 21 nm。

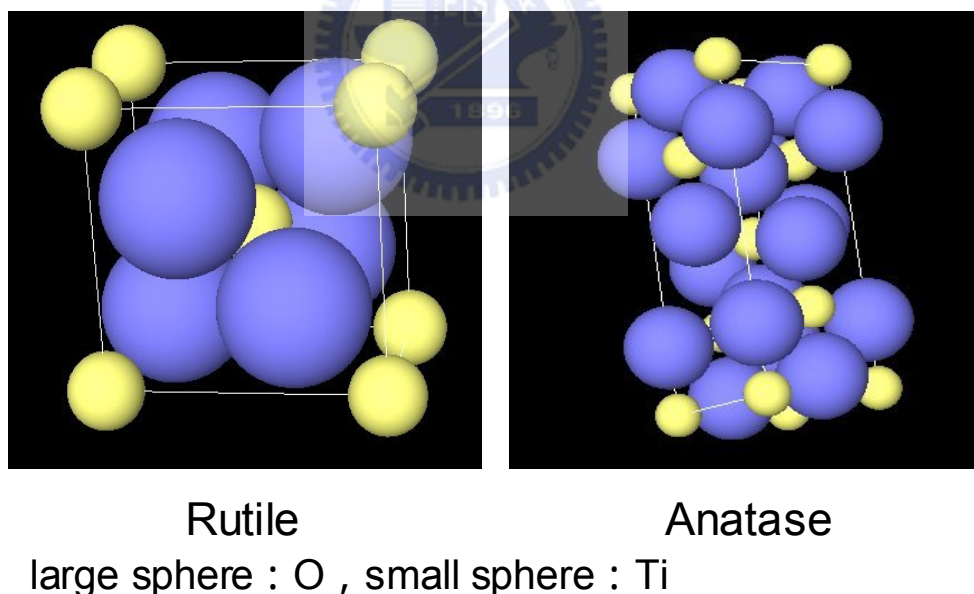


圖 11 兩種主要 TiO₂ 晶型 rutile 和 anatase 的單位晶胞 (unit cell) 之構造

表 3 Degussa P 25 TiO₂ 特性

特性	範圍
比表面積 (BET)	50 ± 15 m ² /g
平均初級顆粒粒徑	21 nm
密度* (approx. value) acc. to DIN EN ISO 787/11, August 1983	approx. 130 g/L
含水率 *2 hours at 105°C	≤ 1.5 wt. %
燃燒損失, 2 hours at 1000°C, based on material dried for 2 hours at 105°C	≤ 2.0 wt. %
pH 值, in 4% dispersion	3.5 - 4.5
二氧化鈦含量, based on ignited material	≥ 99.50 wt. %
Al ₂ O ₃ 含量, based on ignited material	≤ 0.300 wt. %
SiO ₂ 含量, based on ignited material	≤ 0.200 wt. %
Fe ₂ O ₃ 含量, based on ignited material	≤ 0.010 wt. %
HCl 含量, based on ignited material	≤ 0.300 wt. %
篩網篩除物(by Mocker, 45 μm), acc. to DIN EN ISO 787/18, April 1984	≤ 0.050 wt. %

* The data represents typical values and not production parameters.

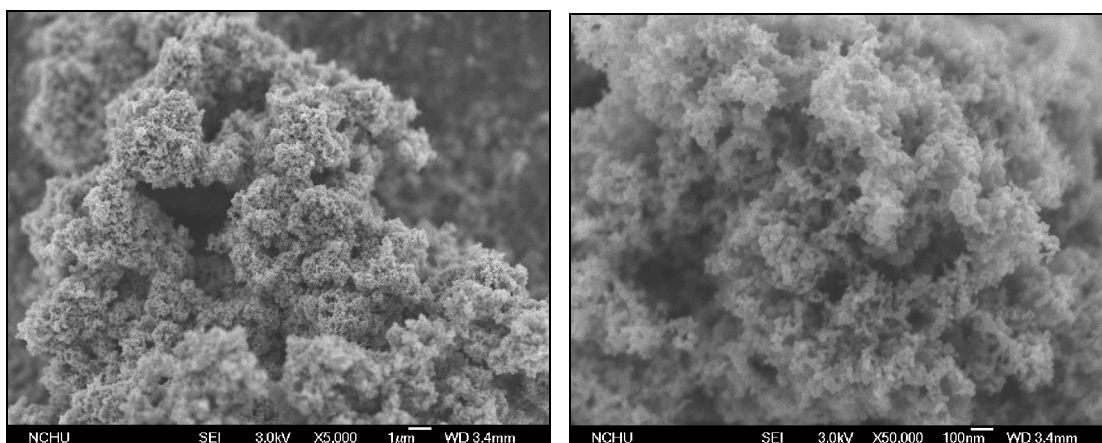


圖 12 Degussa P 25 之 SEM 圖
(5,000X (左), 50,000X (右))

3.2 實驗方法

本研究實驗方法包括亞甲基藍染料與 4-氯酚水樣配製與分析方法建立、不織布薄膜表面性質分析、不織布薄膜過濾系統之篩選及操作條件建立、光觸媒批次反應器反應機制研究與光觸媒及不織布薄膜複合系統之評估，其操作參數包含光觸媒之 pH 值效應、劑量效應與空氣強度效應等。以 4-氯酚與二級放流水為對象進行複合系統連續操作，主要針對污染物去除效率及不織布薄膜過濾之探討。

3.2.1 目標污染物分析

本研究使用亞甲基藍、4-氯酚、二級放流水為光分解效能、複合系統建立及應用研究之目標污染物。其主要分析方法，說明如下：

- (1) 亞甲基藍濃度分別為 1~10 mg/L，以分光光度計 (UV-VIS Spectrophotometer) 進行波長 200-800 nm 範圍之定性與定量分析。另以 TOC (Liqui TOC, Elementar) 進行有機碳定量分析。
- (2) 4-氯酚濃度為 10~30 mg/L，配製溶液主要特徵吸收波長為 230 nm。以

高效能液體層析儀(High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 配合 Incelligent 500 與 UV-2075 Incelligent UV/Vis Detector、 mobil phase (CH₃OH/H₂O=50 : 50 , added 1% CH₃COOH)及 Column: YMC-Pack Pro C₁₈ R.S. (150 mm × 4.6 mm I.D. S-5 μm)進行目標污染物反應前後濃度定量分析。另外，離子層析儀 (Ionic Chromatography, IC) 作為氯離子定量分析(ICS-90 Chromatography system, DIONEX)。

(3)本研究使用來自 Ruhleben 污水處理廠(Berlin, Germany) 之二級放流水，其中多醣體及蛋白質等有機積垢物之分析採用分光光度計方法。多醣體濃度分析方法是 Rosenberger 等人^[65]依據 Dubois 方法^[66]而來，依據樣品顏色變化進行顏色標定(color labelling)，將分析樣品放在 4 cm 石英管以 490 nm 進行定量分析。而蛋白質分析方法亦是 Rosenberger 依據 Lowry 方法^[67]修正而得，分析樣品依據顏色變化進行顏色標定(color labelling)，樣品放在可拋棄式 4 cm 塑膠管以 750 nm 進行定量分析。樣品分光信號由 Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 12 (Perkin-Elmer GmbH, Berlin, Germany)進行訊號接收及資料處理。

DOC 濃度以 High TOC meter (Elementar Analysensysteme)進行分析，所有水樣先以 0.45 μm 濾紙(Sartorius, Göttingen, Germany)過濾。

為了區分二級放流水 DOC 成分，採用大小排阻層析法 (size exclusion chromatography) 配合連續性 UV₂₅₄ 及有機碳偵測器(LC-OCD system by DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe/Germany; SEC column: Toyopearl[®] HW-55S by Tosoh Bioscience, Tokyo/Japan)進行分子量大小分析^[68]。分子量大小校正是依據 Everett^[69]及 Hongve^[70]等人提出以 polystyrene sulfonates (PSSs)為標準品進行分子量大小之校正^[71]。典型 LC-OCD 圖譜 (如圖 13) 包含生物高分子(含多醣體及蛋白質之 EPS) (t_{elution} = 35-55 min)、腐植酸(t_{elution} = 55-64 min)、低分子量酸及低分子

量中性物質($t_{\text{elution}} > 64 \text{ min}$)等四個部分組成。除以 LC-OCD 圖譜進行定性外，亦針對圖譜涵蓋面積，以積分方式進行主要成分定量分析。在本研究中，主要以生物高分子及腐植酸等兩個波峰變化進行探討。

樣品進行 LC-OCD 分析之前，先以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙(Sartorius, Göttingen, Germany)過濾。分析時，二級放流水需進行五倍稀釋，經光觸媒處理後之樣品則無需稀釋。

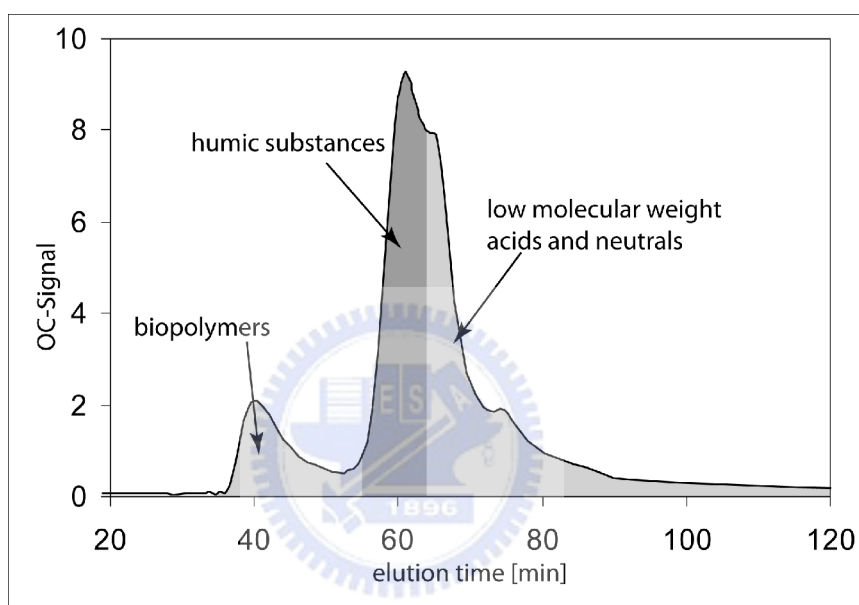


圖 13 典型 LC-OCD 圖譜

3.2.2 不織布薄膜表面電性分析

不織布表面電性分析採用 streaming potential^[72]方式進行量測。在特定離子強度(1 mM KCl)及不同 pH 值(2-12)條件，分析不織布薄膜表面電荷變化，並以界達電位(zeta potential)表示。另外，添加 1,000 mg/L 之 TiO_2 於不織布薄膜於液相條件下，量測不織布薄膜表面受 TiO_2 顆粒影響而造成界達電位變化。

3.2.3 不織布薄膜孔洞大小篩選及操作條件建立

本實驗採用三組反應槽進行平行實驗，分別放入孔洞大小為 0.2、2.0 及 20.0 μm 之不織布薄膜，其流程示意圖及實驗設備裝置圖，分別如圖 14 及圖 15 所示。反應槽為壓克力材質之方型槽，其尺寸為 15 cm \times 15 cm \times 50 cm，體積為 12 L，有效體積為 8 L。每組反應槽安裝一組不織布薄膜，其薄膜面積尺寸為 10 cm \times 10 cm \times 2 面，反應槽底部裝有一組曝氣設備，以提供懸浮光觸媒顆粒及薄膜掃流所需空氣，其氣體流量藉由氣體流量計加以調控。薄膜濾液經由一組負壓幫浦抽送及計量，並在幫浦之前安裝一組壓力計，以記錄過膜壓力的變化。濾液經收集後，記錄其產水量，轉換為濾液通量，並以濁度計(HACH2100P TURBIDIMETER)分析濾液之殘留濁度變化。本實驗期間使用光觸媒(Degussa P25) 劑量為 1000 mg/L。

在選定適當不織布薄膜(即 2.0 μm)後，改變不同 pH 值分別為 4.5、6.5 及 8.5，以瞭解 pH 值變化對不織布薄膜過濾性之影響。其次，改變不同空氣強度(固定光觸媒劑量)分別為 0.02、0.07、0.14 及 0.21 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ ，以探討對過濾特性影響。最後，添加不同劑量光觸媒如 250、500、1,000、2,000 及 3,000 mg/L 等，以探討不同光觸媒劑量對過濾特性影響。每組實驗進行 3 小時，期間取樣分析及記錄 TMP 與產水量變化。每組實驗完成後以 5.0 NL/min 空氣量(空氣強度為 0.5 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$)進行反沖洗，時間為 10 分鐘，即開始進行下一組實驗。進行試程更換之反沖洗，空氣量仍為 5.0 NL/min，但時間增至 20 分鐘。

另外，使用三組相同反應槽分別放入不同薄膜孔洞之不織布薄膜(0.2、2.0 及 20.0 μm) 以探討不織布薄膜積垢機制，其實驗程序如圖 16 所示。藉由本實驗可以區分形成濾餅阻塞、可逆部分之孔洞阻塞或縮小及不可逆部分之孔洞阻塞或縮小之比率，且由 TMP 及實際濾液通量的觀察與記錄，經公式計算可以建立過濾阻力(filtration resistance)與不織布薄膜孔洞間變

化關係。

不織布薄膜總阻抗(total resistance, R_t)是由不織布薄膜本身阻抗(membrane resistance, R_m)、濾餅阻抗(cake resistance, R_c)、可逆之膜孔阻塞或膜孔縮小阻抗(reversible pore narrowing or pore narrowing resistance, R_b)及不可逆之膜孔阻塞或膜孔縮小阻抗(irreversible pore narrowing or pore narrowing resistance, R_n)組成。首先, R_m 之決定, 使用純水(無光觸媒顆粒), 並以操作通量為 $3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 及空氣量為 $1.5 \text{ NL}/\text{min}$ 條件, 進行 8 小時連續過濾並記錄 TMP 及濾液通量, 而得到 R_m 。其次, 在純水中加入 $1000 \text{ mg}/\text{L}$ 劑量 TiO_2 顆粒, 再以操作通量為 $3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 及空氣量為 $1.5 \text{ NL}/\text{min}$ 條件, 進行 8 小時連續過濾, 以形成完整多孔性過濾層, 並記錄 TMP 及濾液通量, 而得到 R_t 。當多孔性濾餅形成後, 空氣量從 $1.5 \text{ NL}/\text{min}$ 增加至 $5 \text{ NL}/\text{min}$, 進行 2 小時操作, 以去除不織布薄膜表面之多孔性濾餅; 再次, 將此不織布薄膜放入純水之中, 以操作通量為 $3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 及空氣量為 $1.5 \text{ NL}/\text{min}$ 之條件, 連續進行 8 小時過濾並記錄 TMP 及濾液通量, 可以得到 R_c 。接著, 使用 $5 \text{ NL}/\text{min}$ 空氣量由不織布內部進行 2 小時空氣反沖洗(backwashing), 再將此不織布薄膜放入純水之中, 並以操作通量為 $3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 及空氣量為 $1.5 \text{ NL}/\text{min}$ 條件, 連續進行 8 小時過濾並記錄 TMP 及濾液通量, 可以得到 R_b 。最後, R_n 可由 R_t 減去 R_m 、 R_c 及 R_b 之總和而得。

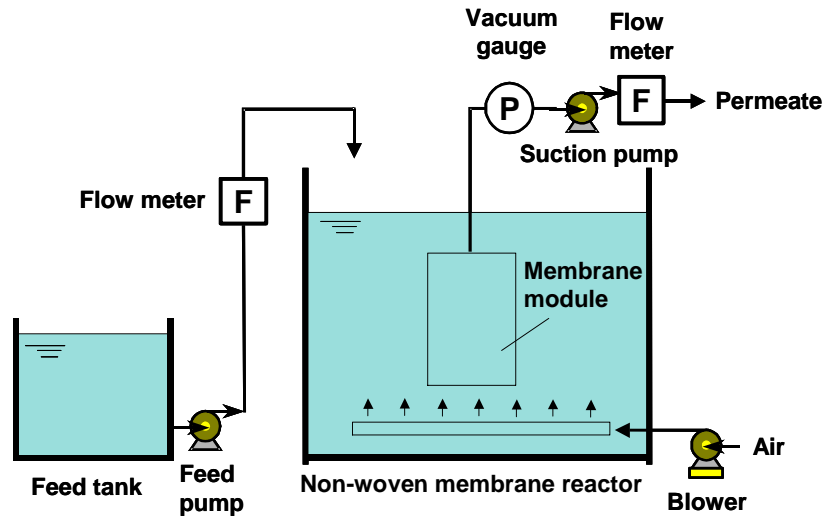


圖 14 不織布薄膜過濾系統示意圖

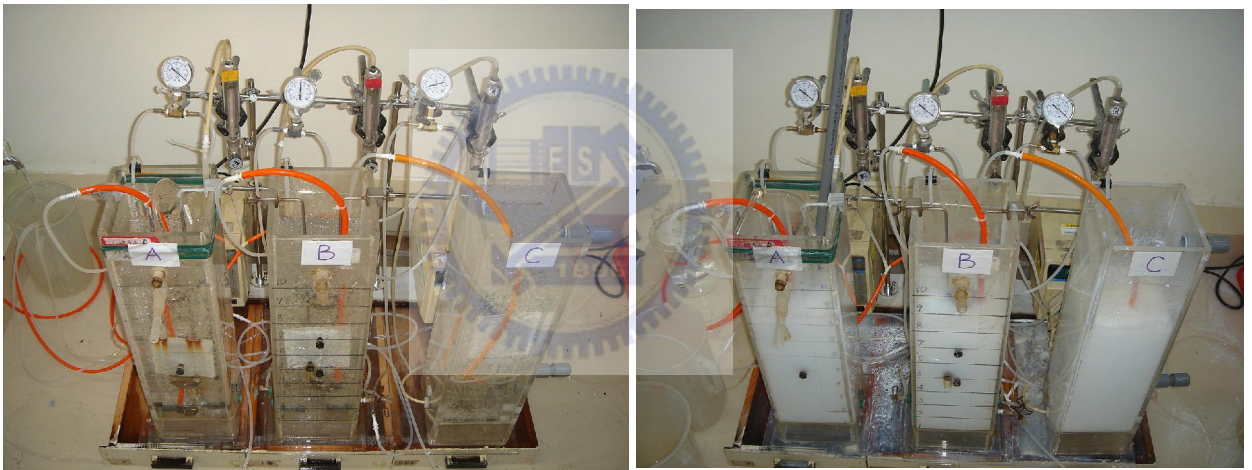


圖 15 三組平行實驗不織布薄膜過濾系統之實驗設備 (添加光觸媒前後)

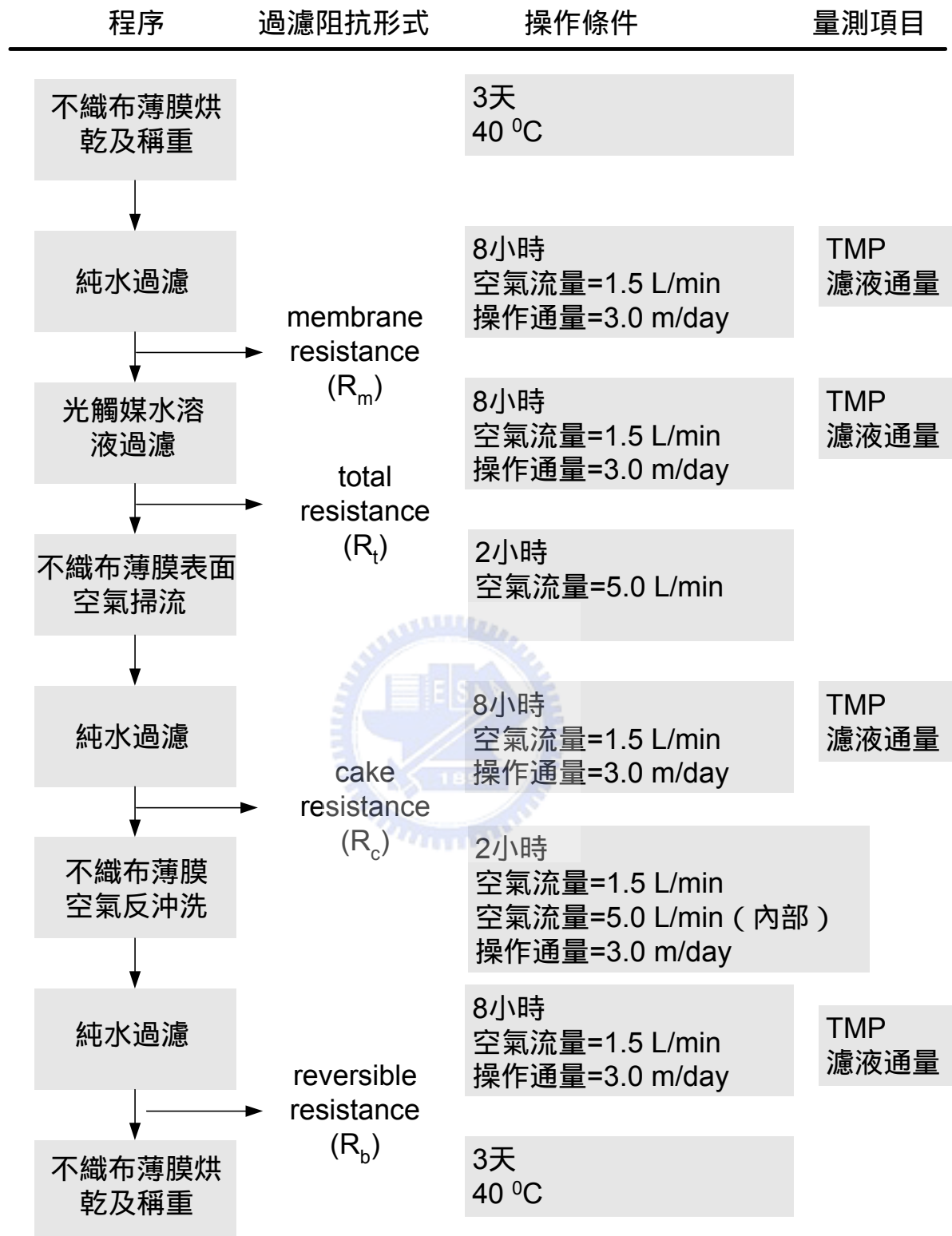


圖 16 不織布薄膜積垢機制實驗流程圖

3.2.4 懸浮式光觸媒氧化批次實驗

以 TiO_2 光觸媒(Degussa P 25)和目標污染物如亞甲基藍為對象進行懸浮式光觸媒反應器批次實驗，其設備如圖 17 所示。光觸媒反應器為 Pyrex 玻璃製圓柱形，直徑為 23 cm，水深 23 cm，有效體積約 8 L。於反應槽四個等距中心點配置 4 支 Pyrex 材質製內管，直徑為 6 cm，長度為 40 cm。每支管內放置 1 支功率 4~8 W、波長為 365 nm 及光照強度約 5 mW/cm^2 UVA 燈管。在槽中心底部裝有一組攪拌器，轉速為 200 rpm 以維持 TiO_2 能夠均勻分散。並將空氣導入槽底散氣頭(diffuser)以提供反應所需氧氣。其他附屬設備，包括 pH 計、DO 計及導電度計等。本實驗期間取樣先經 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙(GE osmonics, DDR04T3000, Cameo syringe Filter, Nylon 30 mm)過濾後，再進行相關分析。

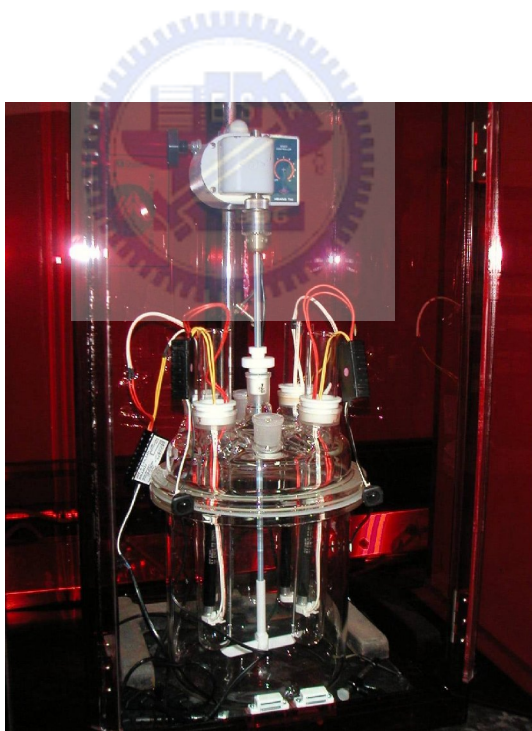


圖 17 懸浮式光觸媒反應器批次實驗設備

3.2.5 光觸媒及不織布薄膜複合系統之連續試驗評估

本實驗使用浸入式(submerged type)光觸媒及不織布薄膜複

合系統進行連續實驗。實驗裝置為結合光觸媒反應區及不織布薄膜分離區，如圖 18 所示。槽體係由 Pyrex 玻璃製作而成，尺寸為 28 cm (L) × 20 cm (W) × 45 cm(H)，有效水深 40 cm，有效體積約 22.4 L。槽內用一深棕色玻璃分隔成光觸媒反應區和不織布薄膜區。其中，光觸媒反應區尺寸為 20 cm (H) × 20 cm (W) × 45 cm (H)，有效體積為 16 L；不織布薄膜區尺寸為 8 cm (L) × 20 cm (W) × 45 cm (H)，有效體積為 6.4 L。

其中，光觸媒反應區添加固定劑量 TiO_2 光觸媒 (Degussa P 25)，在槽中心底部裝有一組攪拌器，控制轉速在 200 rpm 以維持 TiO_2 能夠均勻懸浮，並將空氣導入槽底的散氣頭(diffuser)提供反應所需氧氣。另外，於 4 個等距中心點配置 4 支 Pyrex 材質製之內管，直徑為 6 cm，長度為 40 cm。每支管內中放置 1 支功率 4-8 W、波長為 365 nm 及光照強度約 5 mW/cm^2 之 UVA 燈管。不織布薄膜分離區中央位置固定一套平板式不織布薄膜模組，為 PET 複合材質製的網狀結構物，尺寸為 22 cm × 19 cm × 兩面，薄膜有效表面積為 756 cm^2 ，平均孔洞大小(pore size)約 $2 \mu\text{m}$ 。其他附屬設備，如曝氣裝置、輸送幫浦、pH 控制器及真空壓力計等，組裝設備如圖 19，實驗均在室溫條件下操作。

目標污染物依實驗規劃配製不同濃度，並配合實驗操作條件如 pH 值、光觸媒劑量、空氣強度、能量輸入及操作通量等進行連續實驗評估。如表 4 所示為複合系統處理 4-氯酚連續實驗之規劃，藉由不同試程實驗規劃可以建立操作參數間變化對於複合系統影響程度。

表 4 複合系統分解 4-氯酚連續實驗之規劃

試程別	操作條件
1	原液 (raw wastewater)
2	flux = 1.0 m/day, pH = 8.5, light = 4 W × 4 lamps
3	flux = 1.0 m/day, pH = 6.5, light = 4 W × 4 lamps
4	flux = 1.0 m/day, pH = 4.5, light = 4 W × 4 lamps
5	flux = 1.0 m/day, pH = 6.5, light = 8 W × 4 lamps
6	flux = 0.25 m/day, pH = 6.5, light = 8 W × 4 lamps
7	flux = 0.5 m/day, pH = 6.5, light = 8 W × 4 lamps
8	flux = 2.0 m/day, pH = 6.5, light = 8 W × 4 lamps

(每試程相同條件: TiO₂ 劑量 = 2,000 mg/L, 空氣強度 = 0.14 m³/m²/min)

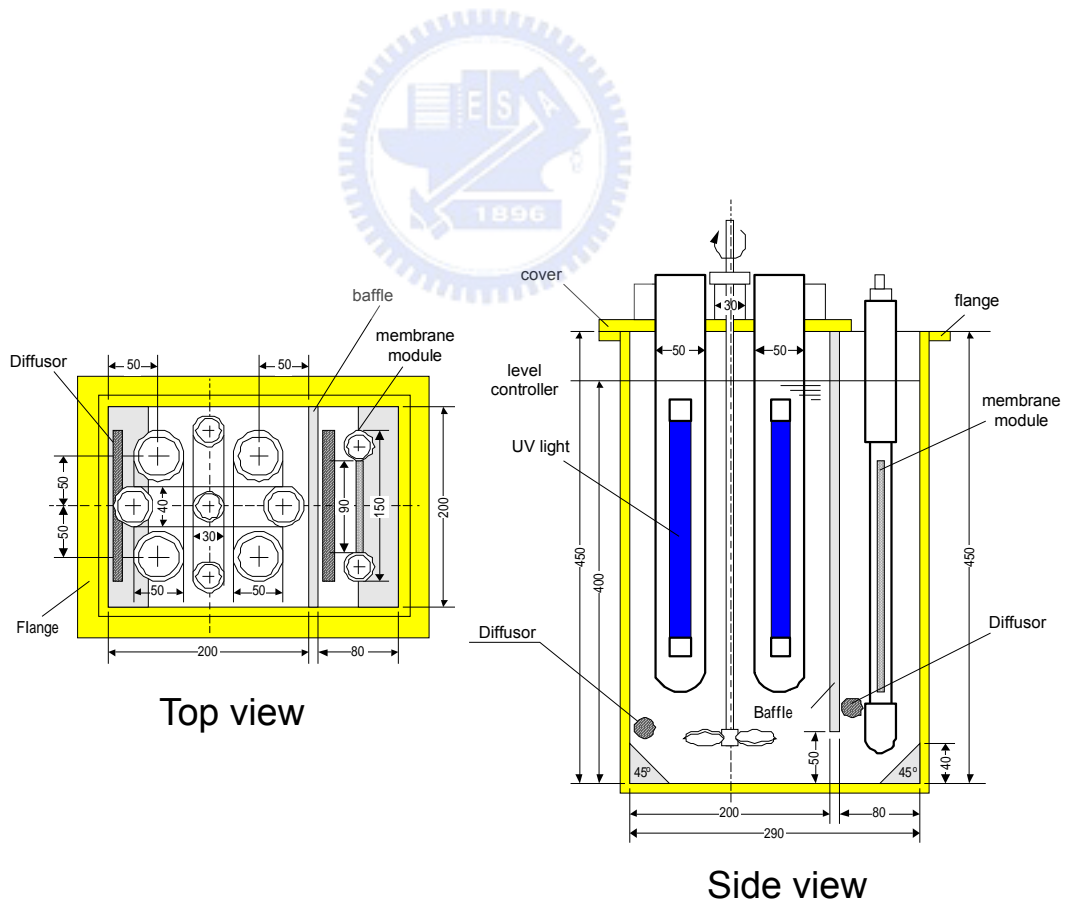


圖 18 浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統示意圖

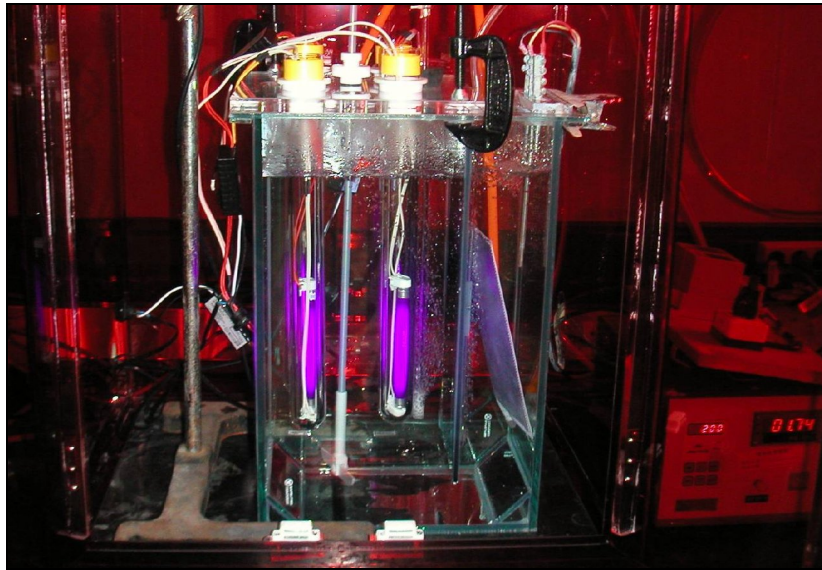


圖 19 浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統之實驗設備

3.2.6 過濾阻抗及比通量之決定

不織布薄膜過濾阻抗及比通量分別由下列方程式(1)及(2)求得：

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_c + R_n + R_b + R_m)} \quad (1)$$

其中， ΔP 為過膜壓力(Pa), μ 為濾液之黏度(Pa.s), J 為濾液通量($m^3/m^2/s$) 及 R_c 、 R_n 、 R_b 與 R_m 分別為濾餅阻抗(cake resistance)、孔洞阻塞或孔洞縮小之不可逆阻抗 (irreversible resistance)、孔洞阻塞或孔洞縮小之可逆阻抗 (reversible resistance) 及不織布薄膜本身阻抗 (membrane resistance) (m^{-1})，及

$$S = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

其中， S 為比通量 (specific flux) ($m^3/m^2/day/kPa$)，其定義為濾液通量除

以過膜壓力或稱為薄膜滲透力(membrane permeability) , J 為濾液通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$)及 ΔP 為過膜壓力(kPa).

3.2.7 UF 薄膜過濾性評估

二級放流水經過光觸媒及不織布薄膜複合系統之批次及連續試驗前後水樣以 batch stirred cell test (Amicon 8200 dead-end stirred cells, Millipore, USA)進行 UF 薄膜過濾性評估。本實驗流程示意及設備分別如圖 20 及圖 21 所示。水樣先以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙(Sartorius, Göttingen, Germany)過濾後備用。而用以比較過濾性薄膜係由 NADIR 公司(Germany)提供 UF 薄膜(UP150) , 其性質如表 5 所示。裁剪 UF 薄膜後, 以超純水浸泡 24 小時, 再進行超純水濾液通量之篩選, 薄膜間超純水初始通量差異低於 5% 以下, 才能作為同一試程不同水樣過濾性之比較。篩選後 UF 薄膜再保存於超純水中, 置於 5°C 冰箱, 篩選後 UF 薄膜需在三天內完成過濾試驗。實驗操作壓力為一大氣壓及室溫進行。

表 5 Batch stirred cell test 使用 UF 薄膜性質

來源	NADIR@ UP150,Germany
材質	polyester
薄膜孔洞大小	150 kDa (MWCO)
使用面積	28.7 cm^2
薄膜形式	平板
表面性質	親水化加工

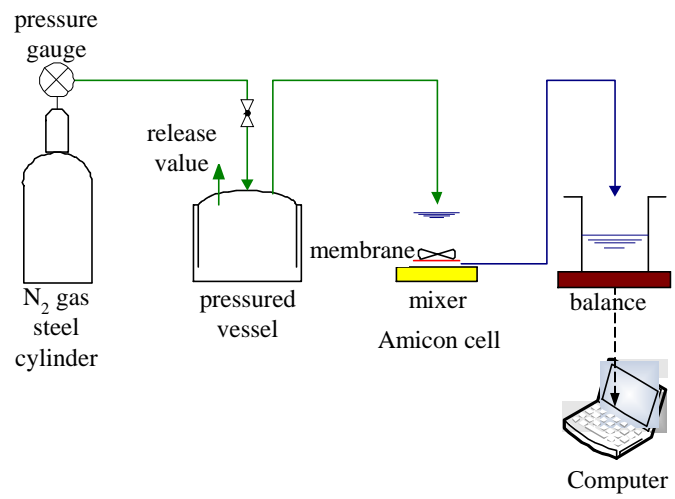


圖 20 Batch stirred cell test 流程示意圖



圖 21 Batch stirred cell test 實驗設備

第四章 不織布薄膜結構特徵及其過濾行為

雖然不織布濾材或薄膜已普遍用於水及廢水處理，但以定壓操作方式為主，用於光觸媒顆粒分離並以掃流方式維持不織布薄膜穩定通量及低過膜壓力操作方式並不多見。因此，本章就不織布薄膜本身結構特徵（含薄膜孔洞大小）及操作條件對於過濾行為影響進行探討。

4.1 光觸媒顆粒表面界達電位與顆粒大小及 pH 值變化

由於二氧化鈦光觸媒為異相觸媒之一種，顆粒表面之電位變化將影響吸附效果，進而影響光觸媒光分解活性及處理效果。圖 22 中所示為懸浮於水溶液之光觸媒顆粒表面電位與 pH 值關係變化。從圖中發現，光觸媒 IEP 之 pH 值為 6.3，此與 Shim 等人之研究結果類似^[73]。光觸媒顆粒低於此 pH 值帶正電荷，反之亦然。從圖 22 亦可以發現懸浮於水溶液之光觸媒顆粒在接近 IEP 之 pH 值附近，顆粒最大，達 5.8 μm ，在較低或較高 pH 值時，光觸媒顆粒粒徑變小，分別為 4.2 及 3.7 μm 。這是因為接近 IEP 附近時，顆粒之間界電層被壓縮，有利於較大顆粒之形成。

不織布薄膜表面電荷是決定薄膜積垢程度及薄膜表面洗淨程度之關鍵要素之一^[74]。圖 23 中所示為 2.0 μm 不織布薄膜在 1 mM KCl 離子強度薄膜表面電荷及 pH 值的變化圖。從圖中可以發現，不織布薄膜等電點之 pH 值為 3.2。當 1000 mg/L TiO_2 加入時，發現 IEP 之 pH 值由 3.2 升至 5.5（如圖 23）。此 IEP 之 pH 變化，應該與光觸媒本身 IEP 之 pH 值較高有關。

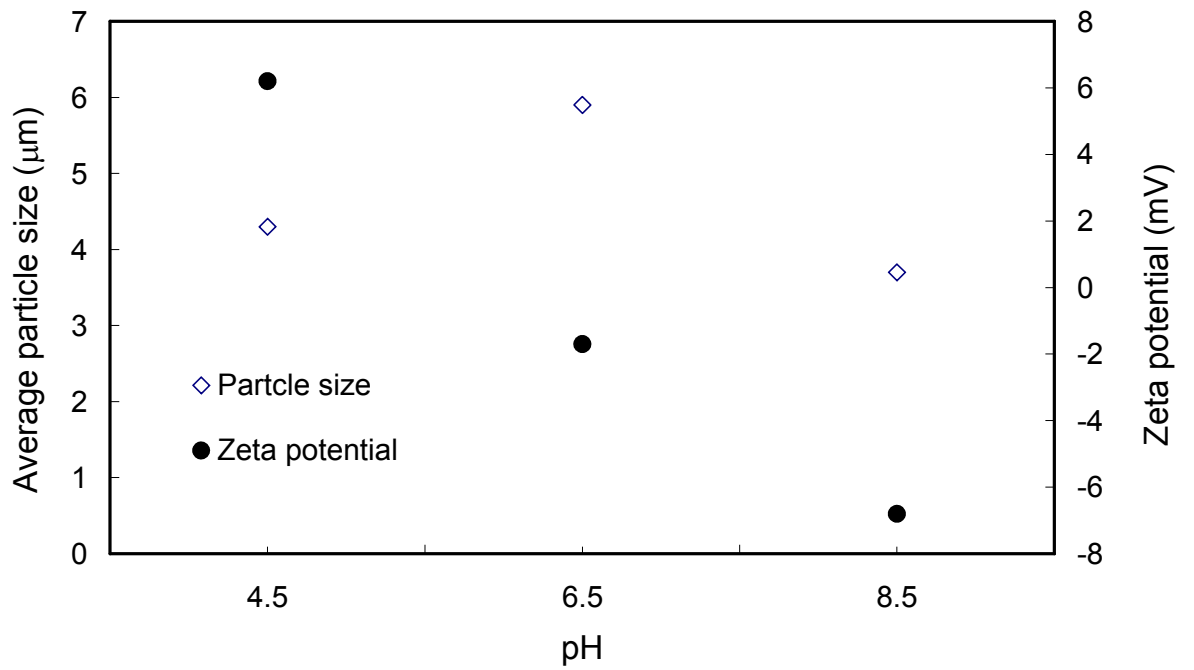


圖 22 光觸媒顆粒粒徑與界達電位與 pH 值之關係

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, 空氣強度 = 8.4 m³/m²/hr



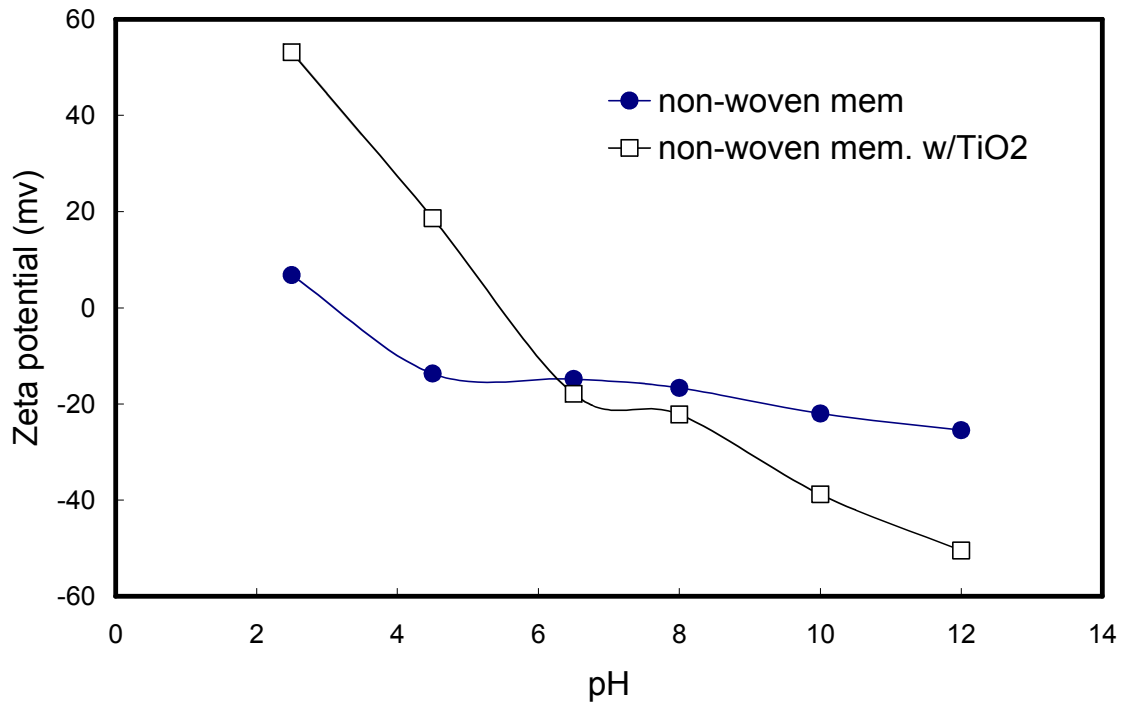
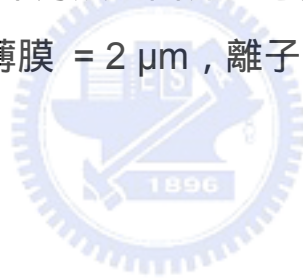


圖 23 不織布薄膜表面界達電位與 pH 值之關係

不織布薄膜 = 2 μm , 離子強度 = 1 mM KCl



4.2 不織布薄膜之材料結構

不織布薄膜材料之加工以熱熔法(melt brown method)方式直接將纖維加熱後噴出及堆疊而成，由於噴出時纖維方向不一，故形成不規則結構，如圖 24 (A)所示。不織布薄膜之孔洞由纖維直徑及纖維堆疊層數或厚度等因素決定^[75]。藉由網狀結構及孔洞，不織布薄膜可以將聚集後之二氧化鈦顆粒攔截於不織布薄膜之表面，被攔截的二氧化鈦顆粒可以在不織布薄膜表面形成多孔性過濾層(porous cake layer)，達到固液分離效果。圖 24 (B)所示為經過濾後在不織布薄膜表面形成多孔性濾餅。當濾餅形成後，可視為新的過濾層而將其他二氧化鈦顆粒攔截下來，使濾液中二氧化鈦濃度大幅降低，獲得低殘留濁度之濾液。圖 25 中所示為不織布薄膜濾液殘留濁度與過膜壓力隨操作時間之變化圖。由圖示可以發現，在 $6.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 操作通量下，濾液之殘留濁度隨過濾時間增加而大幅降低，尤其在最初 20 分鐘內，殘留濁度快速由 13 NTU 降至 1 NTU 以下，顯示二氧化鈦顆粒可以被不織布薄膜攔截下來，而使濾液殘留濁度降低。此時，過膜壓力亦隨著過濾時間增加而有趨緩向上累積之趨勢，表示薄膜過濾之阻抗增加，只是增加量不大。由圖 25 之插圖可以發現，殘留濁度之降低更快，在兩分鐘內濾液殘留濁度由 100 NTU 降至 3 NTU 以下。同時間過膜壓力從 0 提高至 3.5 kPa，可見不織布薄膜表面之濾餅在極短時間內就可形成。當濾餅形成後，濾液之殘留濁度即可維持相當低之情況。此種具有維持穩定操作通量及低過膜壓力之操作特徵與 Al-Malack 等之研究結果不同^[76]。MF 或 UF 等微孔薄膜過濾系統會在薄膜表面形成過濾層，同時造成通量衰減及過膜壓力之累積。由於微孔薄膜過濾系統之薄膜孔洞較小，即使薄膜表面的過濾層已形成，但過濾之阻抗仍以薄膜本身為主且大。對不織布薄膜而言，形成多孔性濾餅即為過濾層，且不織布薄膜本身已將角色轉為支持層，在適

當掃流條件下，應可以維持濾餅厚度，進而獲得穩定操作通量及較低過膜壓力之效果。

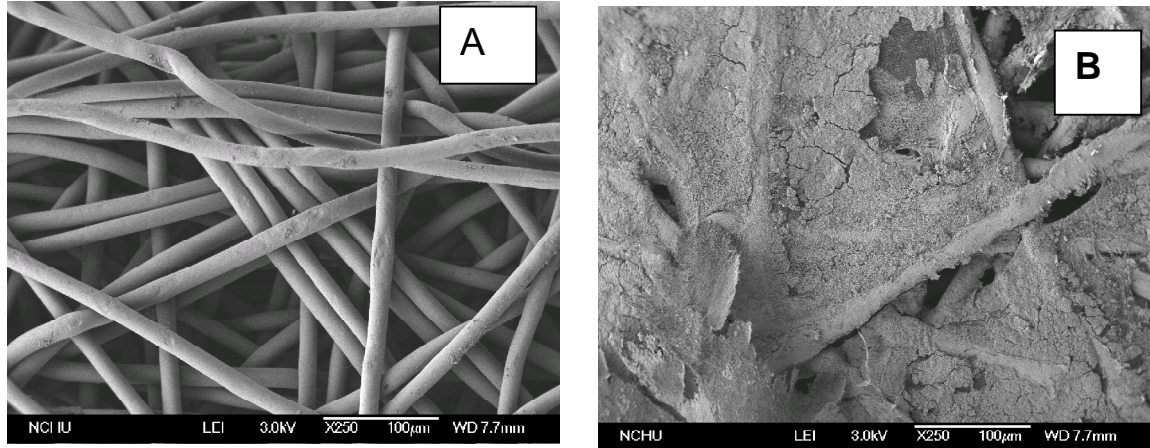


圖 24 不織布薄膜表面構造 SEM 圖（過濾前 (A)及過濾後(B)）

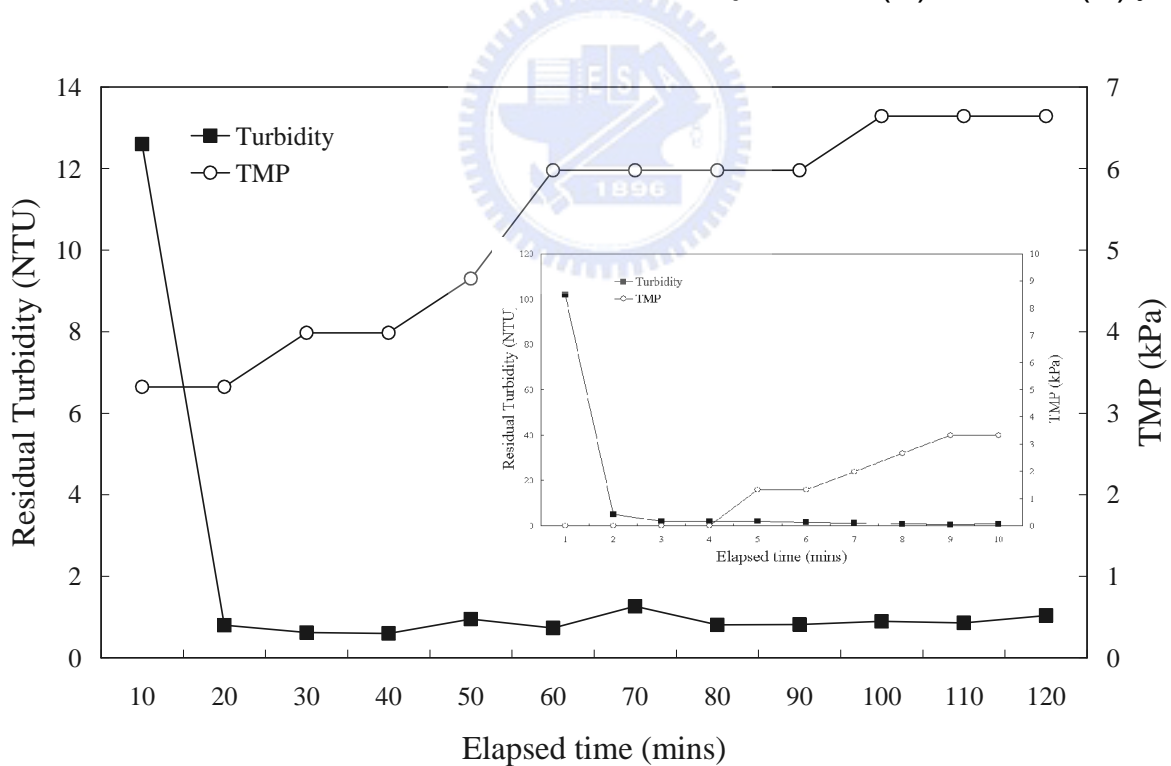


圖 25 濾液殘留濁度與過膜壓力與過濾時間之關係

TiO₂ 劑量= 500 mg/L, 操作通量 = 6.0 m³/m²/day,
 空氣強度= 8.4 m³/m²/hr, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm,
 pH = 8.5

4.3 不織布薄膜孔洞篩選及操作條件決定

4.3.1 薄膜孔洞及顆粒粒徑之關係

為了選擇適當薄膜孔洞以有效分離光觸媒二級顆粒及控制不織布薄膜積垢(fouling)問題，必須同時考慮操作通量及過膜壓力之關係。而比通量(specific flux)即操作通量除以過膜壓力，可同時考慮操作通量及過膜壓力，故以此為指標，加以比較。本研究採用三種薄膜孔洞分別為 0.2、2.0 及 20.0 μm 進行平行實驗，實驗操作條件如下：1000 mgTiO_2/L 、pH 8.5、空氣強度 8.4 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 及初始操作通量 3.0 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 。如表 6 所示，三種不織布薄膜孔洞從小至大，其比通量依序為 0.17、0.89 及 0.94 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}/\text{kPa}$ 。在 0.2 μm 孔洞薄膜形成濾餅之前，孔洞容易被光觸媒溶液中較小顆粒阻塞，造成過膜壓力增加，而得到最低比通量。當薄膜孔洞增大，但小於二級光觸媒顆粒時，可以讓較小顆粒通過薄膜，較不會造成薄膜阻塞，因此過膜壓力較低，獲得較大的比通量。當薄膜孔洞增大至 20.0 μm 時，可以獲得最大比通量，但與 2.0 μm 薄膜差異不大，因為兩者間過膜壓力之差異不顯著所致。

實際應用時亦需同時考量不織布薄膜攔截光觸媒顆粒的效果，除可避免光觸媒顆粒流失影響光觸媒的分解活性外，亦可避免濾液殘留濁度增加，造成水質惡化。如表 6 所示，當薄膜孔洞小於光觸媒二級顆粒粒徑時，顆粒可以被薄膜攔截下來，故濾液之殘留濁度極低。當薄膜孔洞 (20.0 μm) 大於光觸媒二級顆粒粒徑時，由於薄膜表面過濾層不易形成及薄膜孔洞較大，光觸媒顆粒可以很容易貫穿薄膜，造成濾液殘留濁度增加。因此，在考慮比通量及殘留濁度的同時發現，薄膜孔洞略小於光觸媒二級顆粒粒徑，即 2.0 μm ，可以同時兼顧此兩項參數。經篩選後，均以 2.0 μm 孔洞薄膜進行後續相關研究及實驗。

表 6 三種不同孔洞不織布薄膜比通量及濾液殘留濁度之比較

項目	單位	不織布薄膜孔洞 (μm)		
		0.2 membrane A	2.0 membrane B	20.0 membrane C
比通量	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}/\text{kPa}$ (LMH/kPa)	0.17 (7.1)	0.89 (37.1)	0.94 (39.2)
殘留 濁度	NTU	0.3	0.4	52.0

TiO_2 劑量 = 1,000 mg/L, 空氣強度 = $8.4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$, pH = 8.5

4.3.2 影響不織布薄膜過濾阻抗之因素

用於分離或攔截光觸媒二級顆粒之適當薄膜孔洞大小決定後，在水溶液中受到周遭環境條件如 pH 值、光觸媒濃度及空氣強度等因素對不織布薄膜過濾行為影響程度進行探討，以避免或減緩薄膜積垢現象之發生。

1. pH 值效應

針對不織布薄膜及光觸媒顆粒之表面界達電位會隨水溶液中 pH 值變化而不同的特性對薄膜過濾行為影響程度進行探討，以瞭解 pH 值變化對過濾阻抗(filtration resistance)影響程度。圖 26 所示為不同操作通量條件下，不同 pH 值對過濾阻抗之影響。由此圖可以發現，在低操作通量時，pH 值本身變化對過濾阻抗影響較大。當 pH 值為 6.5 時，過濾阻抗較低，而 pH 值太低或太高時，其過濾阻抗較大。由於光觸媒顆粒在水溶液之等電點為 6.3 左右，先前研究發現光觸媒顆粒在等電點附近會有較大顆粒粒徑，進而堆疊成較大孔隙，在過濾過程中可以獲得較低之過濾阻抗。當 pH 值為 4.5 或 8.5 時，由於兩者之顆粒粒徑均較 pH 值為 6.5 時小(圖 22)，顆粒間孔隙亦

較小。過濾時的阻抗會增加。但是，當操作通量持續增加至 $6.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 時，不同 pH 值對過濾阻抗之影響程度已不顯著，反而在高操作通量時，過膜牽引力(drag force)增大，會讓不織布薄膜表面形成較為緊密的多孔性過濾層，進而觀察到過濾阻抗較大且不同 pH 值間差異性不大之結果。

2. 光觸媒濃度效應

在懸浮式光觸媒系統中，除非光觸媒濃度太高造成遮光影響效果^[77]，光觸媒濃度越高，分解污染物效果越好。在光觸媒及不織布薄膜複合系統中，除希望增加光觸媒濃度以提高處理效率外，不同光觸媒濃度對過濾行為之影響程度，必須加以釐清，以避免過濾阻抗增加，引發薄膜積垢現象。圖 27 所示為不同光觸媒濃度對過濾阻抗之影響程度。在操作通量為 $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 時，不同光觸媒濃度(250-3000 mg/L)對不織布薄膜過濾阻抗影響程度不大。Mozia 等人^[20]發現光觸媒濃度介於 100 至 500 mg/L 之間，對於光觸媒及微孔薄膜複合系統過濾阻抗影響不明顯。而 Sopajaree 等人以光觸媒結合 UF 薄膜之複合系統之研究，使用光觸媒濃度範圍介於 500-3000 mg/L 時，發現光觸媒濃度越高時，薄膜操作通量衰減程度越嚴重^[77]。此現象發生於使用操作通量均遠低於 $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 時，與本研究使用光觸媒與不織布薄膜之複合系統之結果不同。最大差異點為本研究使用之薄膜孔洞較大且相互之間連通，薄膜表面並會形成多孔性過濾層^[78]。故在適當操作通量下如 $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ，即使水溶液光觸媒濃度不同，只要提供適當空氣強度避免過濾層之厚度增加，將可以獲得光觸媒濃度效應對過濾阻抗影響不明顯之結果。由實驗數據發現，當空氣強度維持一定 ($0.14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$) 時，隨著操作通量增加，過濾阻抗亦隨之增加，尤其在高濃度光觸媒效應下，過濾層厚度越厚，過濾阻抗將隨著增加。

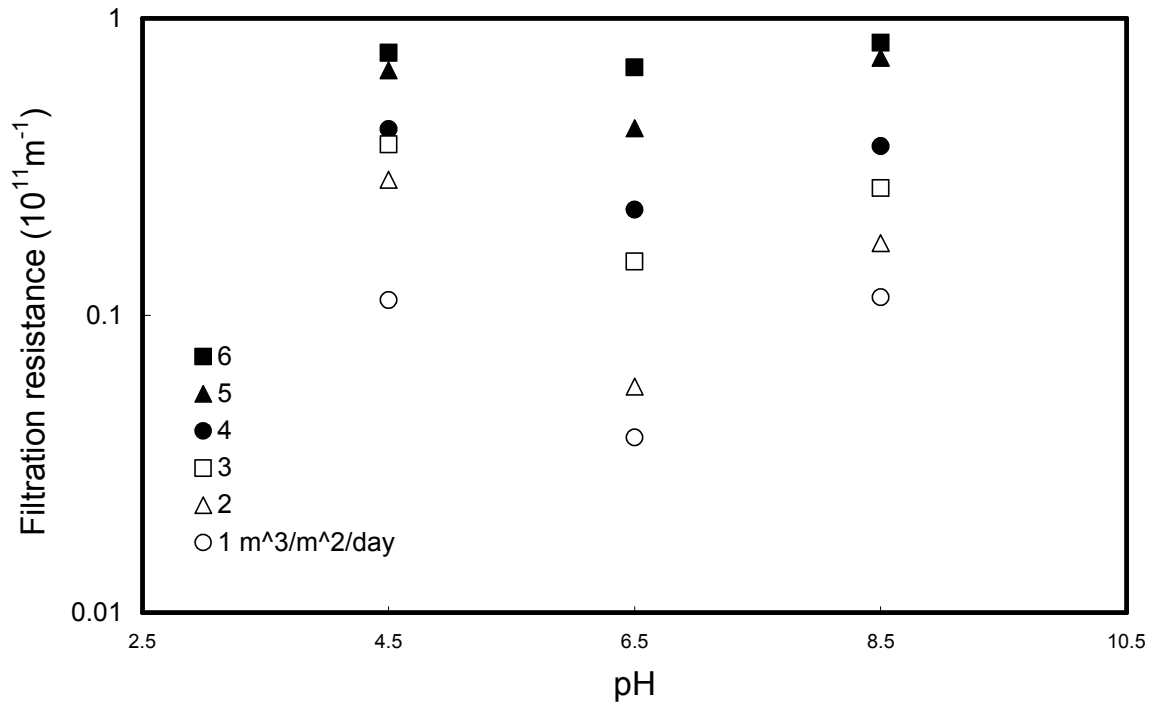


圖 26 薄膜過濾阻抗與不同 pH 值之關係

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm,
 空氣強度 = 8.4 m³/m²/hr, 過濾時間 = 2 hrs

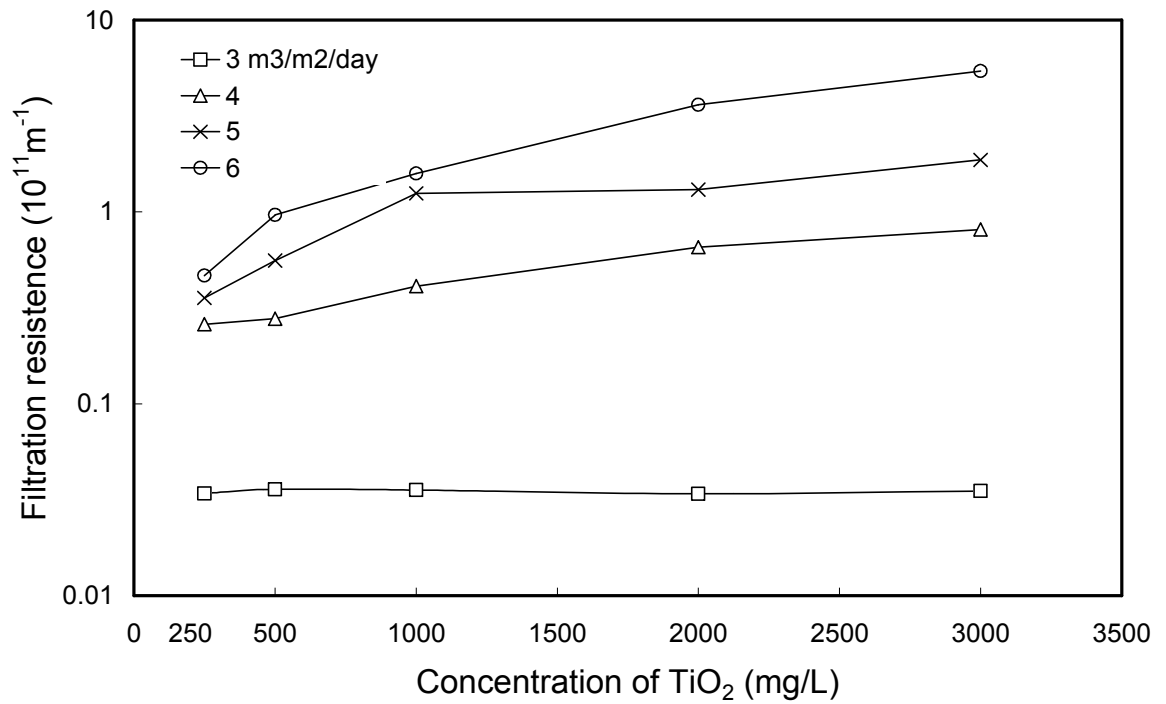


圖 27 薄膜過濾阻抗與不同光觸媒濃度之關係

空氣強度 = $0.14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$, 薄膜孔洞大小 = 2.0

μm , 過濾時間 = 2 hours, pH = 8.5

3. 空氣強度效應

由於不織布薄膜孔洞較大及相互連通，故來自薄膜本身之過濾阻抗相當低。不織布薄膜之過濾阻抗主要來自濾餅層(cake formation)、薄膜孔洞縮小(pore narrowing)及薄膜孔洞阻塞(pore blocking)。在壓力為驅動力之薄膜過濾模式，濾餅層之過濾阻抗與濾餅層厚度呈正向關係^[79]，當厚度越厚，過濾阻抗越大。濾餅層厚度則取決於薄膜表面空氣強度提供之掃流流速及操作通量兩者間相互作用力。當掃流流速作用力大於操作通量作用力時，濾餅層厚度可以維持或減少，避免過濾阻抗增加，反之亦然。圖 28 顯示空氣強度與薄膜過濾阻抗之變化。由圖中可以發現，當操作通量為 $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 或更低時，不同空氣強度對薄膜過濾阻抗之影響程度不明顯，表示在此操作通量之作用力與空氣強度提供掃流速度作用力之間可以達到平衡及維持濾餅之厚度而不會造成過濾阻抗增加^[80]。當操作通量增加至 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 或更高時，在低空氣強度條件下，薄膜過濾阻抗有增加趨勢，表示此時濾餅層厚度開始增加，且操作通量越大，濾餅層厚度越厚，過濾阻抗也越大。另外，空氣強度太大且在高操作通量之條件下，過濾阻抗亦有增加之現象，此與聚集後光觸媒二級顆粒，在較大空氣強度作用下，由奈米顆粒聚集之二級顆粒容易被打破成較小顆粒，這些較小顆粒在較大操作通量之下，容易進入薄膜孔洞之間形成所謂薄膜孔洞阻塞或薄膜孔洞縮小現象，或於薄膜表面形成較緻密過濾層，造成過濾阻抗上升現象。此結果與 Wisniewaki 等人觀察到曝氣強度太大，使生物膠羽解體進而造成過膜操作壓力增加之現象類似^[81]。

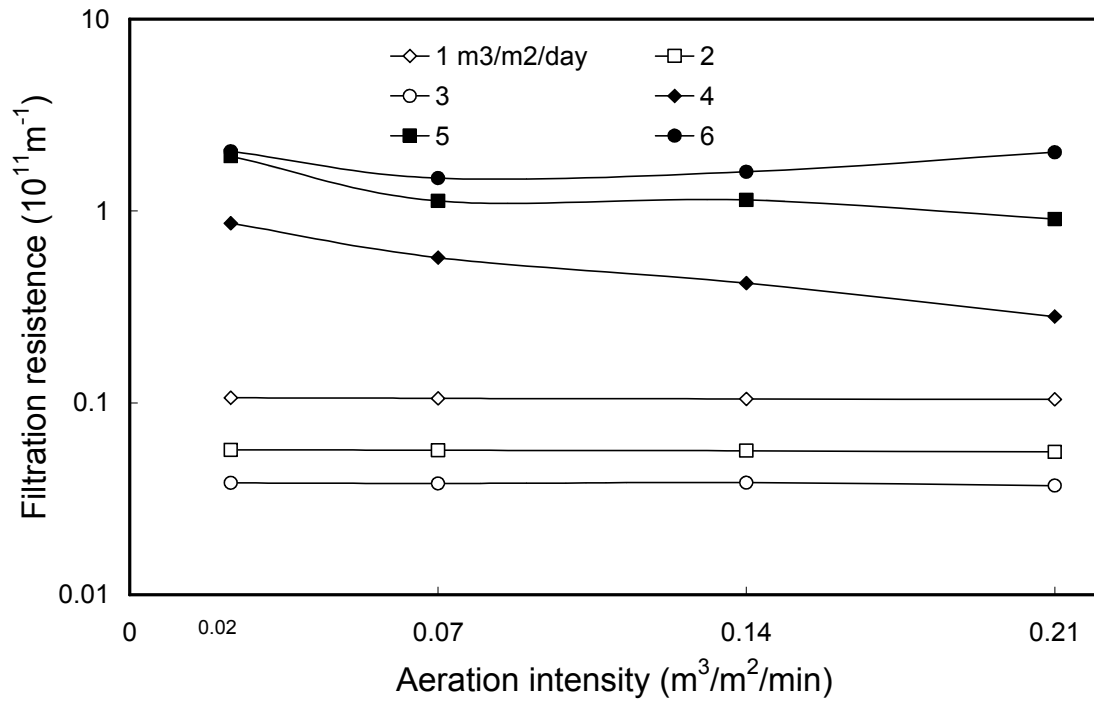


圖 28 薄膜過濾阻抗與不同空氣強度之關係

TiO_2 劑量 = 1000 mg/L, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm ,
過濾時間 = 2 hours, pH 8.5

4.4 不織布薄膜積垢特性分析

薄膜積垢現象是一般薄膜操作面臨重大問題之一，藉由薄膜積垢現象解析，將有助於減緩或避免薄膜積垢現象，延長薄膜使用壽命及減少反沖洗或化學清洗之頻率。薄膜經過一段時間操作，由積垢形成阻抗可分為濾餅層阻抗、薄膜孔洞縮小或阻塞可逆阻抗及薄膜孔洞縮小或阻塞不可逆阻抗等三種。圖 29所示為三種不同孔洞(0.2、2.0及20.0 μm)不織布薄膜過濾阻抗之分佈百分率變化圖。由圖中可以發現此三種不同孔洞之不織布薄膜過濾阻抗，均以濾餅為主，而薄膜孔洞縮小或阻塞可逆阻抗及薄膜孔洞縮小或阻塞不可逆阻抗佔的比例則相當低。因此，不織布薄膜可以有效將聚集後光觸媒顆粒分離並在其表面形成具多孔性濾餅之過濾機制，在此分析中得到印證。且由於濾餅具有多孔性，故可以獲得較穩定操作通量及較低過膜壓力。另外，雖然三種薄膜之孔洞阻塞或縮小之可逆與不可逆阻抗比率不高，但不同薄膜孔洞之間仍有差異性，由實驗結果發現，在薄膜孔洞為2.0 μm 或以下，可逆阻抗分佈比率較高，而在大孔洞薄膜(20.0 μm)則可以觀察到不可逆阻抗分佈比率較高。在一定空氣量(5 NL/min)反沖洗操作條件下，較容易將累積在小孔洞薄膜內顆粒藉由反沖洗操作而離開，形成所謂可逆之薄膜阻抗。但此固定空氣量下，大孔洞薄膜的反沖洗效果較差，可以發現薄膜內不可逆阻抗分佈比率較其他兩種較小孔洞薄膜為高。此與Ititani等人以MF薄膜過濾非常低濃度顆粒時，孔洞阻塞(pore blocking)為主要積垢機制^[82]與Seminaro 等人之研究發現在較高顆粒濃度時，顆粒捕捉(particle capture)及濾餅為MF薄膜過濾之主要積垢來源^[83]有所不同。雖然微孔薄膜與不織布薄膜均以薄膜表面形成濾餅為主要積垢來源，前者除濾餅阻抗外，薄膜孔洞較小為造成低通量及高過膜壓力之主要因素；後者在濾餅形成後，不織布薄膜本身轉換成支持層(support layer)，分離或攔截光觸媒顆粒主要靠新形成之多孔性過濾層，可以維持較穩定操作通量及較低過

膜壓力。若有部分顆粒在濾餅形成之前進入薄膜內阻塞部分孔洞，也由於不織布薄膜之網狀結構(net-like structure)使孔洞間相互連通，而維持濾液流通，不會造成通量衰減及過膜壓力增加^[23]。

4.5 結語

不織布薄膜以纖維過濾為主，藉由薄膜表面形成多孔性過濾層，可以有效分離光觸媒顆粒，使濾液殘留濁度低於1 NTU以下。以比通量及濾液殘留濁度為指標，選用2.0 μm不織布薄膜可以同時符合兩項指標之需求。另外，由不織布薄膜表面形成濾餅為主要過濾阻抗來源，約佔80%左右，藉由適量操作條件控制有效維持多孔性過濾層濾餅厚度，以獲得穩定操作通量及低過膜壓力，進而避免或減緩薄膜積垢現象發生。



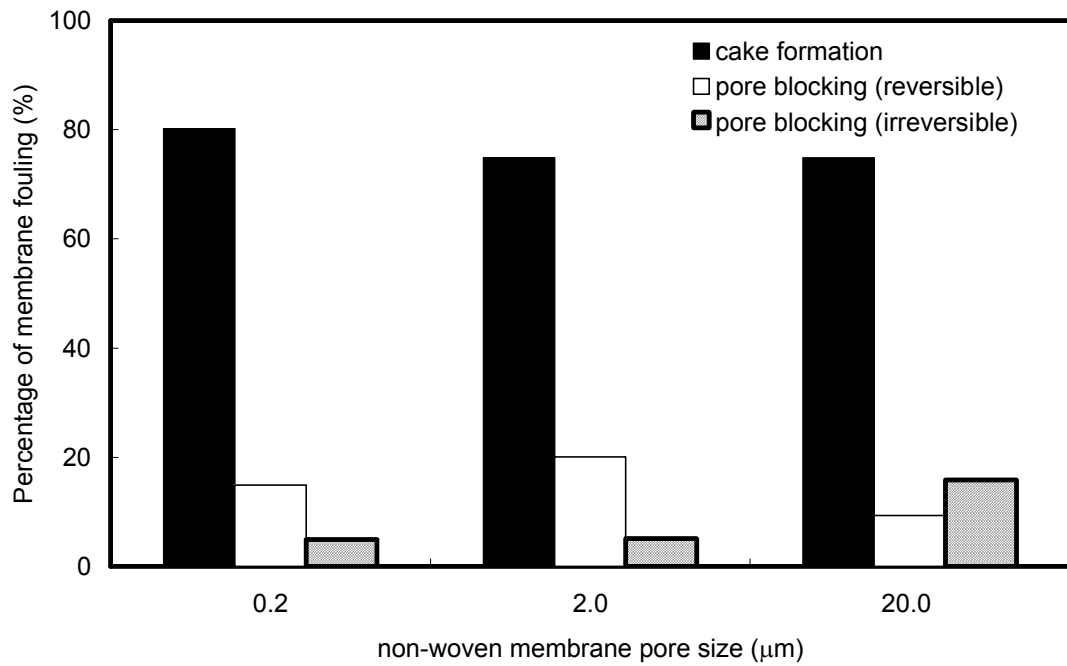


圖 29 三種不同孔洞不織布薄膜過濾阻抗分佈

TiO_2 劑量 = 1,000 mg/L, 空氣強度 = 0.14 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$, pH = 8.5, 啟始操作通量 = 3.0 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$

第五章 光觸媒與不織布薄膜複合系統之建立

光觸媒與不織布薄膜複合系統之建立包括污染物、光觸媒及不織布薄膜等三部分。藉由污染物及光觸媒間批次實驗建立反應機制，並利用連續操作方式將污染物、光觸媒及不織布薄膜結合，針對光觸媒氧化特性及過濾行為加以探討，以建立新穎性光觸媒及不織布薄膜複合系統。

5.1 批次光分解效能及反應機制

批次光觸媒實驗中，選用 TiO_2 光觸媒(Deggusa P 25)劑量 500 mg/L 和亞甲基藍濃度 10 mg/L 組成的水懸浮液系統，進行光觸媒反應測試，並於不同時間取樣經 0.45 μm 薄膜過濾，濾液用 UV/VIS 分光儀進行波長 200-800 nm 範圍之吸收光譜分析，結果如圖 30。亞甲基藍的主要吸收波峰在 290 和 665 nm，隨著光觸媒反應時間延長逐漸降低，8.5 小時後幾乎完全消失，顯示亞甲基藍能被光觸媒有效分解。

圖 31 所示為批次光觸媒實驗，於不同時間取樣，以 UV/VIS 分光儀測定波長 665 nm 吸光度之變化，結果顯示亞甲基藍的主要吸光尖峰強度經過 3 小時反應時間後已明顯地降低。

圖 32 所示為批次光觸媒實驗懸浮液的導電度和 pH 值隨反應時間之變化。造成 pH 值下降的原因，推測應與亞甲基藍的分解產生 CO_2 有關，因溶於水中 CO_2 濃度增加而造成。此外，由於亞甲基藍的分解，游離出一些離子，使水中的導電度逐漸增加。圖 33 顯示批次光觸媒實驗反應器和濾液外觀隨時間變化，可以看出反應歷經 6 小時後濾液外觀接近完全無色，但反應器外觀仍有少許藍色，表示吸附在 Deggusa P 25 光觸媒表面的亞甲基藍尚未完全分解，直至 8 小時後才接近無色。

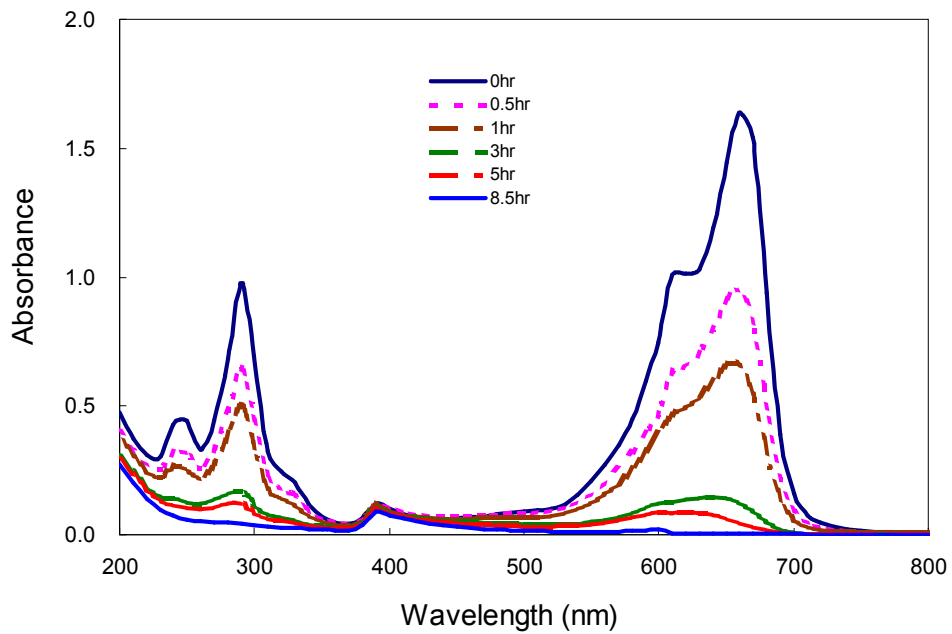


圖 30 批次光觸媒實驗懸浮液經紫外光照射不同時間之濾液吸收光譜變化

TiO₂ 劑量 = 500 mg/L，亞甲基藍濃度 = 10 mg/L，室溫

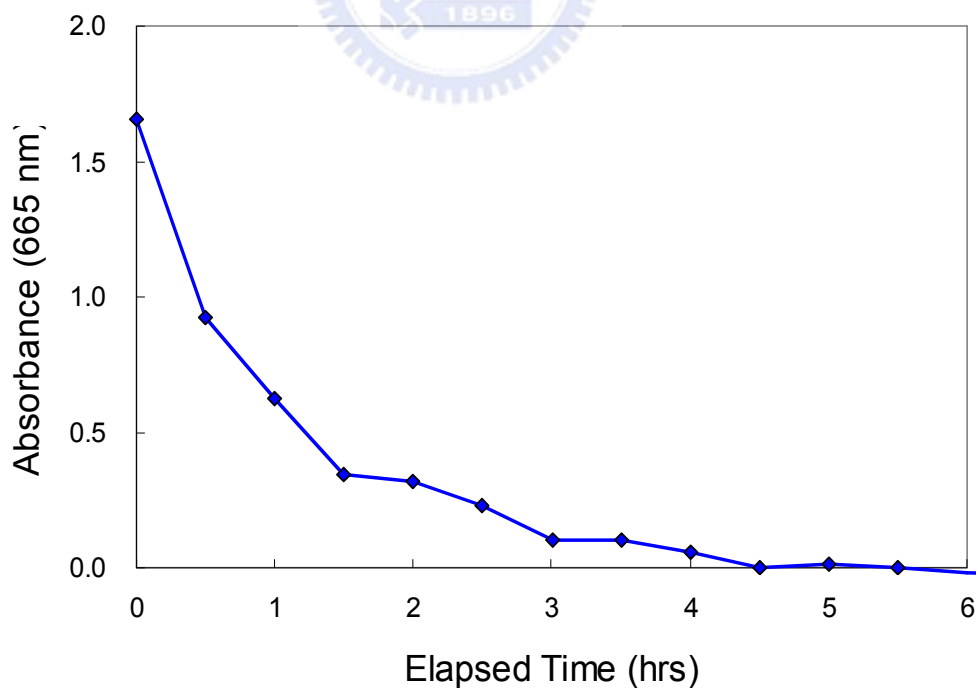


圖 31 批次光觸媒實驗懸浮液經紫外光照射之濾液吸光度隨時間變化

TiO₂ 劑量 = 500 mg/L，亞甲基藍濃度 = 10 mg/L，室溫

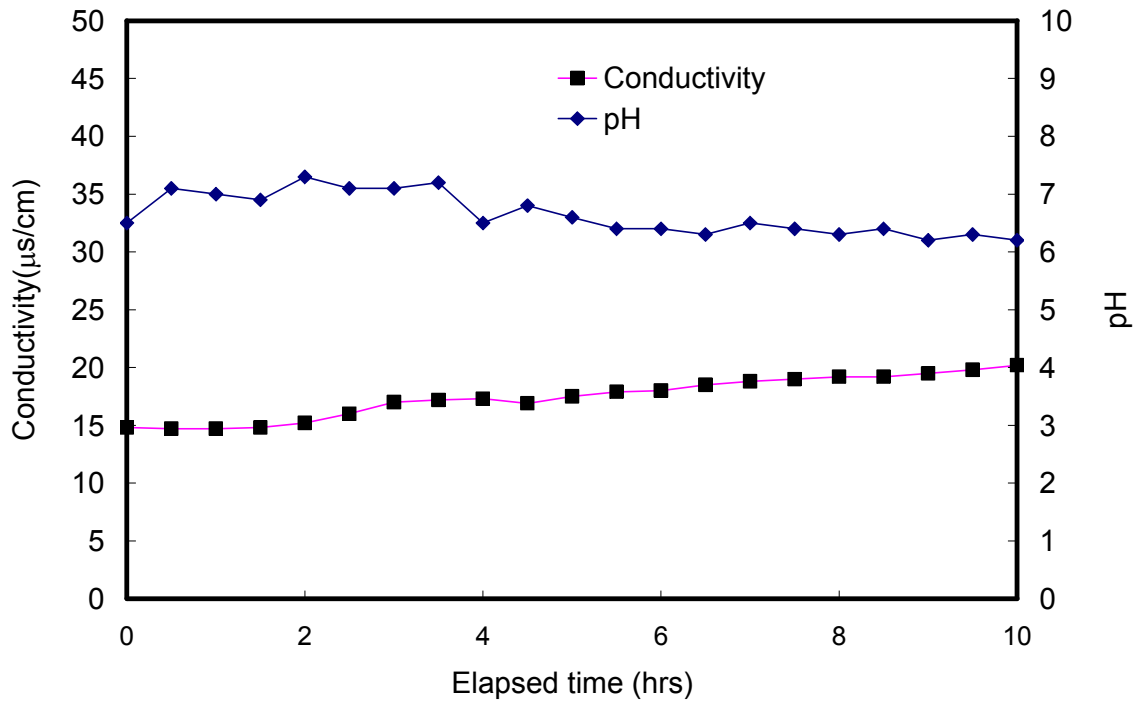


圖 32 批次光觸媒實驗懸浮液的導電度和 pH 隨反應時間之變化

TiO₂ 劑量 = 500 mg/L，亞甲基藍濃度 = 10 mg/L，室溫

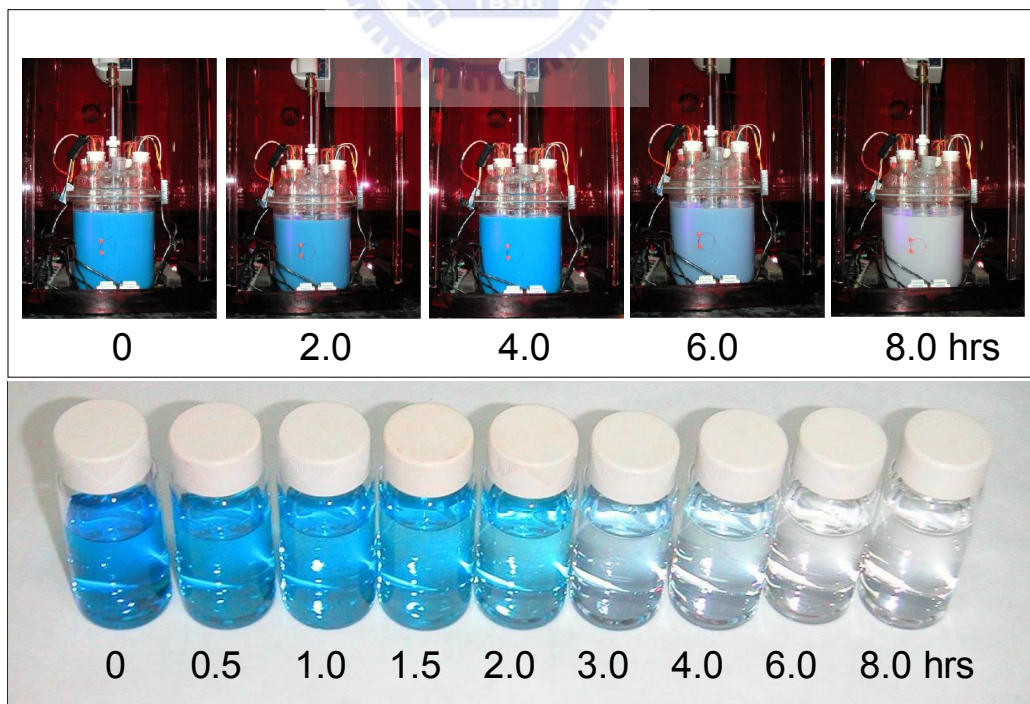


圖 33 批次光觸媒實驗反應溶液和濾液外觀隨時間之變化

TiO₂ 劑量 = 500 mg/L，亞甲基藍濃度 = 10 mg/L，室溫

將批次光觸媒實驗亞甲基藍殘留率隨反應時間之變化，套用一階反應速率公式(first-order rate law) $\ln(C/C_0) = -kt$ ，如圖 34 所示，反應速率常數 k 值為 -0.8256 hr^{-1} 。一般認為異相光催化反應的發生，反應物需先吸附於光觸媒表面，再照光進行光催化分解反應。顯示 UV/TiO₂ 光催化程序的反應動力，可以 Langmuir-Hinshelwood 反應動力式來描述^[84]，此反應動力式假設光催化反應系統中，只有反應物能吸附於光觸媒表面，當反應物一旦降解成為產物即脫離觸媒表面，不與反應物競爭吸附位置，因此光催化降解反應速率會正比於表面覆蓋率。

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_r \theta = \frac{k_r K_a [A]}{1 + K_a [A]} \quad (3)$$

式中， $[A]$ ：反應物濃度， k_r ：反應速率常數， θ ：表面覆蓋率， K_a ：反應物之吸附平衡常數。當反應物濃度極低時， $K_a[A] \ll 1$ ，式(3)可簡化為一階反應動力式：

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_r \theta = k_r K_a [A]$$

若反應物濃度極高， $K_a[A] \gg 1$ ，式(3)可簡化為零階反應動力式：

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_r$$

由上述二項反應動力式可知，Langmuir-Hinshelwood 反應動力式為一介於零階及一階間的反應動力式。由於 UV/TiO₂ 程序相關研究所處理之對象多為難分解或毒性物質，在水中濃度較低，故適用 Langmuir-Hinshelwood 反應動力中之擬一階反應動力(pseudo-first-order)加以描述^[85]。

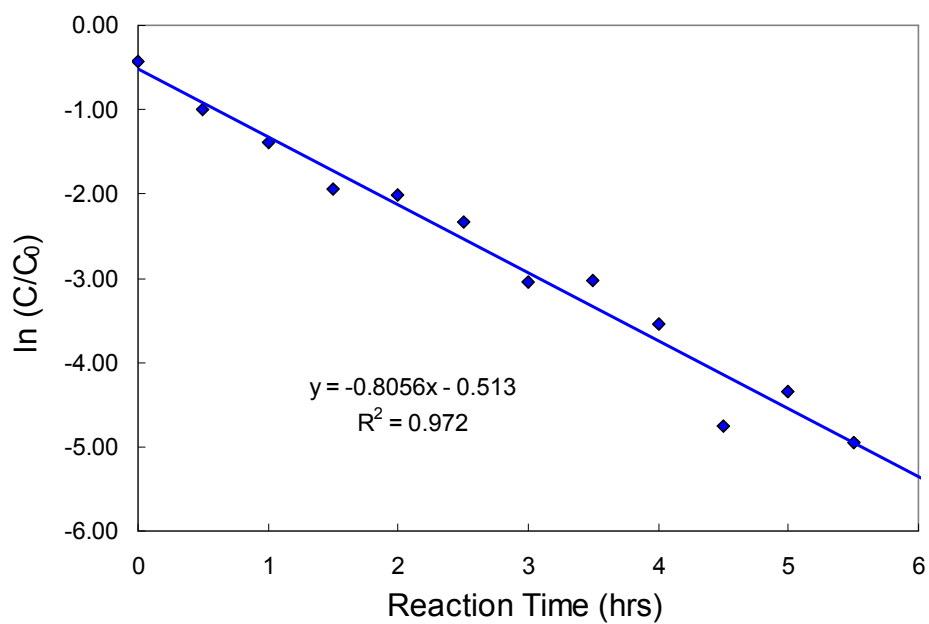


圖 34 批次光觸媒實驗亞甲基藍殘留率隨反應時間之變化



5.2 連續式光觸媒及不織布薄膜複合系統之各項參數變化

批次實驗之後，將不織布薄膜浸入光觸媒氧化系統即構成光觸媒及不織布薄膜複合系統，可以達到連續實驗操作之效果。經薄膜分離而沈降之光觸媒顆粒，直接回到光觸媒氧化區，無須額外回送設備，可以簡化系統設計及操作，並針對連續操作之條件進行探討。

5.2.1 光源強度

經由固定亞甲基藍濃度(5 mg/L)及固定進流水流速 (5 mL/min)之條件，圖 35 所示為不同光源強度下，出流水吸光值隨時間變化。從圖中可看出在反應的時間範圍內，於較高光源強度(6W×4)時，濾液的吸光值較低，此項結果顯示光源強度愈大，光觸媒對亞甲基藍的光分解效率愈高。當光源強度從 6W×4 減至 4W×4 時，濾液的吸光值亦逐漸增加之中，顯示在此光源強度下，無法將進流水中亞甲基藍完全分解，造成濃度累積及吸光值增加。

5.2.2 進流速率

進流速率涉及光觸媒反應器系統的負荷和處理效率，探討不同進流速率下的影響，圖 36 是在兩種不同進料速率下，經過不織布濾膜後濾液的吸光值隨時間之變化。由圖中可看出於低進流速率(5 mL/min)時，濾液吸光值不會隨著反應時間增加產生變化，可以維持穩定的處理水質。但在高進流速率(50 mL/min)時，濾液光吸收度隨著反應時間的增加而增加。此結果顯示在一定的光源強度及光觸媒濃度下，光分解效率固定，進流速率增加時，光反應器內的亞甲基藍濃度來不及完全降解，所以複合系統出流水的吸光值會隨著反應時間的增加而提高。

5.2.3 進流濃度

在固定進流速率下，進流水亞甲基藍濃度不同時，濾液亞甲基藍濃度隨時間之變化示於圖 37。從圖中可以看出於低濃度時，濾液濃度的變化較不顯著；而於高濃度時，濾液濃度的變化較大。濾液中的濃度高低與濾液中未被光分解的亞甲基藍含量有關，如圖 37 中所示。當進流水亞甲基藍濃度為 1 mg/L 時，於實驗條件下，濾液的濃度幾乎可以維持不變。當亞甲基藍濃度為 5 mg/L 時，經過一段時間後，濾液的濃度會慢慢提高。當亞甲基藍濃度再增至 10 mg/L 時，於反應初始濾液中的濃度已明顯地增加。



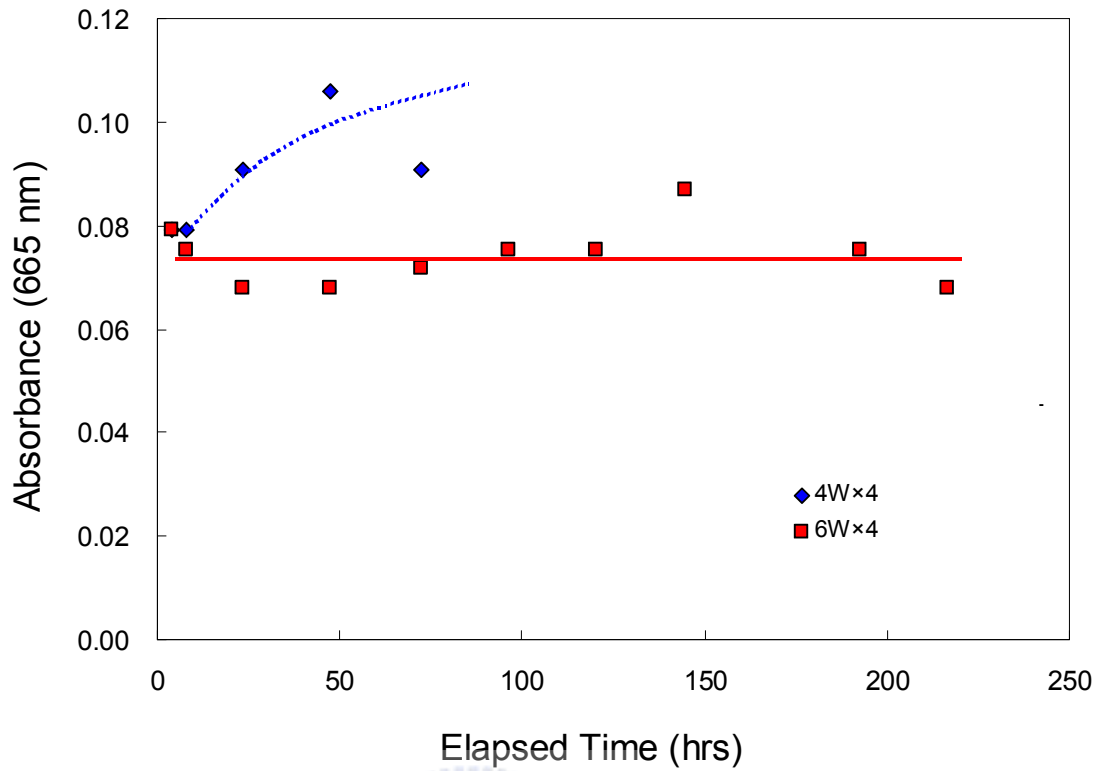


圖 35 不同光照強度 UV 吸光值隨時間變化

亞甲基藍濃度 = 5 mg/L, 進料流速 = 5 mL/min,

TiO₂ 劑量 = 350 mg/L, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm

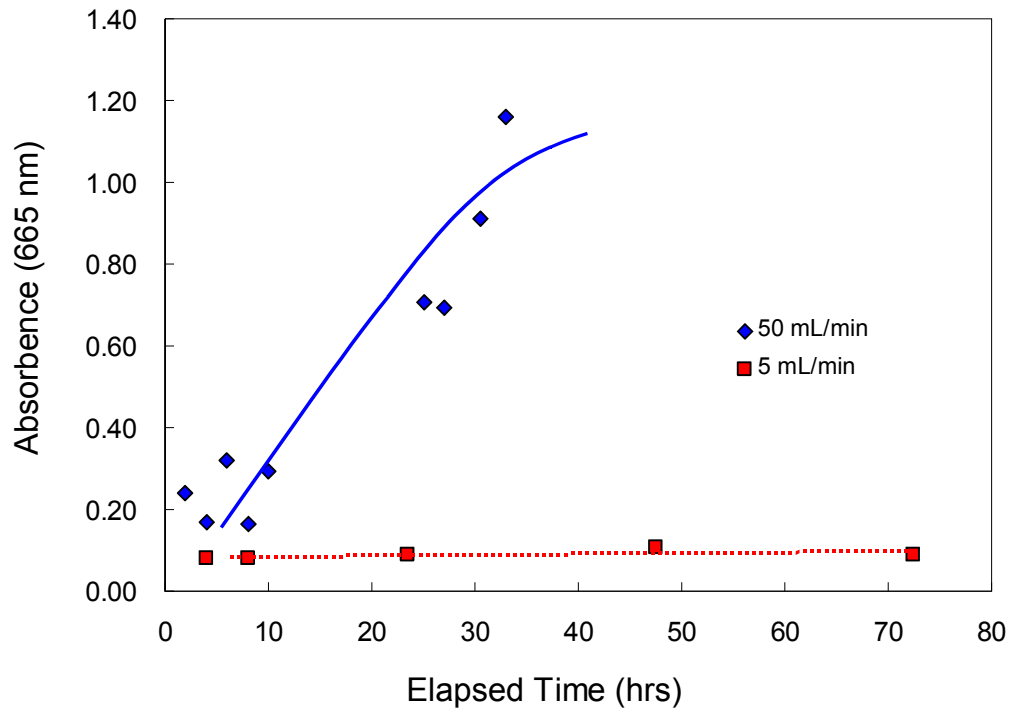


圖 36 不同流量對 UV 吸光值隨時間變化

亞甲基藍濃度 = 5 mg/L, TiO_2 劑量 = 350 mg/L,

UVA 燈管 = 4 W \times 4, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm

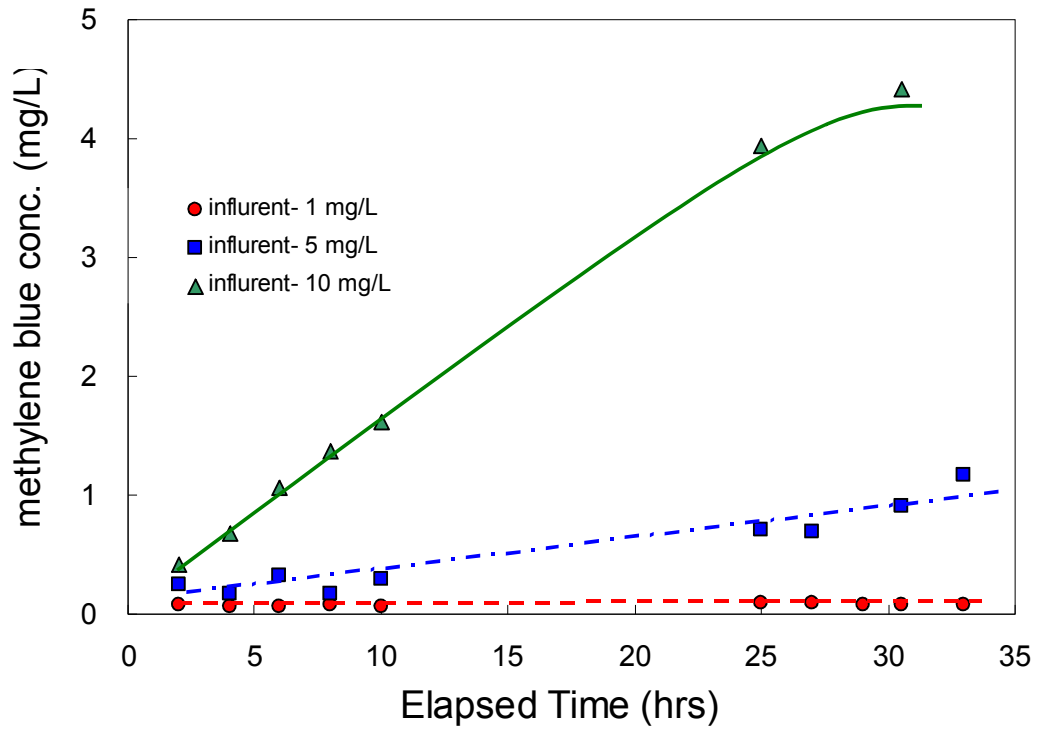


圖 37 進流水不同亞甲基藍濃度隨時間變化

進料流速 = 50 mL/min, TiO_2 劑量 = 350 mg/L,

UVA 燈管 = 4 W \times 4, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm

5.2.4 光觸媒濃度

在光觸媒及不織布薄膜複合系統中，光觸媒濃度變化將直接影響複合系統之性能。圖 38 所示為進流速率分別控制在 5、10 和 20 mL/min 時，複合系統內 SS 濃度隨時間之變化。在低進流速率（5 mL/min）時，反應槽 SS 濃度可以穩定維持在 320 mg/L 左右。但從圖中可以發現隨著進流速率增加，槽中 SS 濃度有下降趨勢。尤其在最大流速(20 mL/min)時，槽中 SS 濃度快速下降至 200 mg/L 左右後才穩定下來。由於濾液中幾乎測不到 SS 濃度（殘留濁度亦低於 1 NTU 以下），故槽中 SS 濃度減少與不織布薄膜表面形成多孔性濾餅有關，且進流速率越快（或操作通量越大），濾餅之厚度越厚，槽中偵測 SS 濃度越低。在薄膜表面自行形成多孔性濾餅過濾行為特徵最早由 Oak Ridge Laboratories 研究人員研究孔洞薄膜過濾含氧化物之膠體顆粒後提出，同時觀察到當濾餅自行形成後，薄膜甚至可以過濾比薄膜孔洞小之顆粒^[86]。Altman 等人^[87]使用價格相當低廉平板不織布預覆 (precoating) 一層水合氧化鋯 (hydrous zirconium oxide) 膠體顆粒作為過濾層，以去除水中積垢物質。結果發現此過濾層對於有機物去除有少許幫助及能夠維持穩定出流水水質，而不會造成薄膜快速阻塞。Cai 等人^[88]使用多孔性聚乙烯 (polyethylene) 濾管形成過濾層對二氧化錳 (MnO₂) 過濾性能之研究，指出使用 5-20 μm 多孔性聚乙烯濾管之過濾性能與 MF 或 UF 之性能類似。而濾餅形成是大孔洞薄膜過濾時之特徵，同時會降低槽中光觸媒濃度。

5.2.5 操作通量及 TMP

浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統操作通量及濾液通量之變化不大，通量衰減現象並不明顯。圖 39 所示為三種操作通量下，TMP 隨操作時間之變化。顯示操作通量控制在 0.095、0.19 和 0.38 m³/m².day 等條件下，過膜壓力均能長時間維持在 3.5 kPa 之下。從圖中發現，最小的通量

($0.095 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)起動初期過膜壓力較低，歷經時間 24 小時後逐漸加大至 3.3 kPa 左右即可維持穩定不變，如此低壓操作特性，與不織布薄膜本身特性有關，與一般光觸媒及微孔薄膜複合系統之過濾行為差異極大。例如，Sopajaree 等人^[77]以 UF 薄膜分離光觸媒顆粒時，發現濾液通量會快速下降，其後隨操作時間增加可以維持低但穩定的操作通量。Lee 等人^[11]以 UF 薄膜結合光觸媒處理含腐植酸原水時，即造成薄膜濾液通量大幅衰減，此為一般光觸媒及微孔薄膜複合系統連續操作時，容易造成過膜壓力增加及濾液通量衰減之現象。但從本實驗結果顯示光觸媒及不織布薄膜複合系統並無此現象。

5.3 結語

在批次實驗中，由於水中污染物濃度較低，故適用 Langmuir-Hinshelwood 反應動力中之擬一階反應動力加以描述。在複合系統之連續操作中，發現光源強度、污染物濃度及進流水流量均會造成光分解性能降低，故操作條件之決定必須相當謹慎，以維持系統處理效果。同時，不同操作通量，其過膜壓力均低於 3 kPa，並能有效維持穩定操作通量，此為光觸媒及不織布薄膜複合系統分離光觸媒之特徵。

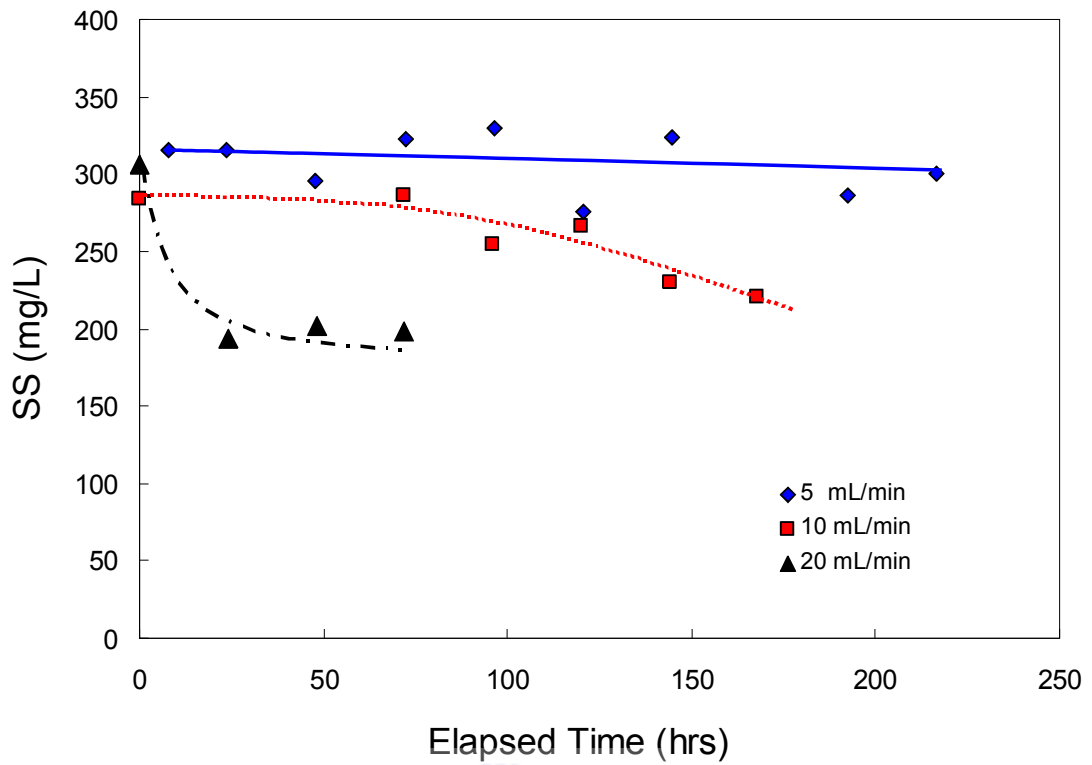


圖 38 不同進流速率下之光觸媒反應區的 SS 濃度變化
 TiO₂ 劑量 = 350 mg/L, 亞甲基藍濃度 = 5 mg/L,
 UVA 燈管 = 6 W × 4, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm

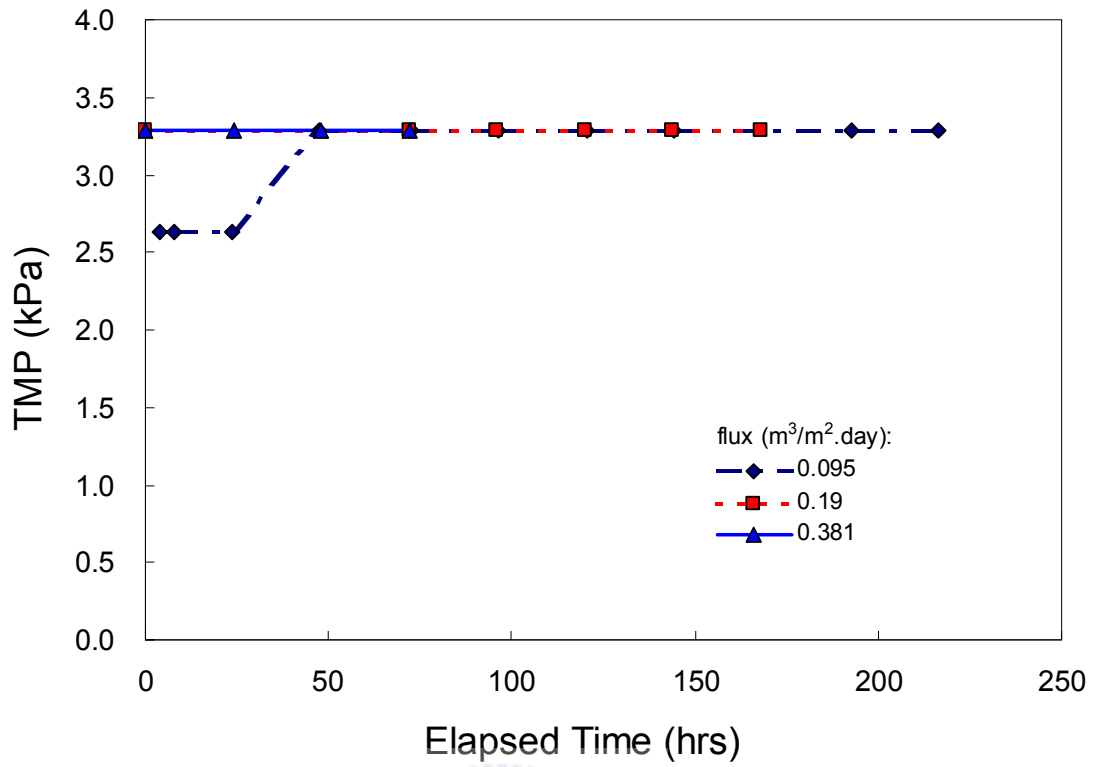


圖 39 浸入式光觸媒及不織布薄膜複合系統不同通量之 TMP 變化
 TiO₂ 劑量 = 350 mg/L, 亞甲基藍濃度= 5 mg/L,
 UVA 燈管 = 6 W × 4, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm

第六章 光觸媒氧化及不織布過濾複合系統應用研究

光觸媒鈍化或毒化及薄膜積垢現象造成通量衰減是光觸媒及薄膜複合系統應用主要限制之一，本研究期望藉由 4-氯酚及二級放流水為對象，進行複合系統之應用研究，以瞭解技術限制及應用潛力。

6.1 光觸媒氧化及不織布過濾複合系統分解 4-氯酚各項參數變化

光觸媒及不織布薄膜複合系統以 4-氯酚為目標污染物進行連續實驗。由於 4-氯酚在光觸媒氧化過程會產生氯離子，藉由連續試驗觀察，以確定氯離子是否會造成光觸媒處理性能降低或鈍化現象。同時，並探討不同啟始操作通量(initial applied flux)對 TMP 變化及污染物礦化之程度。

6.1.1 4-氯酚

以 4-氯酚(4-CP)為污染物之連續實驗規劃試程，如表 4 所示。不同試程對 4-氯酚濃度降解變化，如圖 40 所示。由圖可以發現，不同操作條件下，4-氯酚的去除效果差異大。在試程 3 及 5 中發現，增加光照強度可增加 4-氯酚去除效果。另外，在試程 5、6、7 及 8 中，啟始操作通量分別為 0.25、0.5、1.0 及 2.0 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ，對 4-氯酚之去除效果隨啟始通量增加而降低，主要是停留時間縮短。從圖中可以發現，在試程 6 去除效果可達 92% 以上，此去除率與其他研究報告類似^[89]，只是該研究進流水濃度較低，為 4.9 mg/L 左右。本實驗採用懸浮性光觸媒複合系統，可提供大量表面積有助於反應進行，進流水 4-氯酚濃度增至 28.8 mg/L，可以達到類似之處理效果。另外，右上角插圖為試程 6 整個試程 4-氯酚濃度的變化。經過近 60 小時連續實驗中，可以維持處理水 4-氯酚濃度相當穩定，結果說明在長時間操作下並無光觸媒鈍化現象發生。

6.1.2 TOC

圖 41 所示為各試程 TOC 濃度變化圖。從圖中可以發現，各試程去除 TOC 變化趨勢與降解 4-氯酚變化趨勢吻合(圖 40)。但從去除率加以比較，4-氯酚及 TOC 兩者之間去除率有差異性，歸納如表 7 中所示。TOC 去除率較 4-氯酚去除率低 10 至 20% 左右，其原因主要是 4-氯酚在光分解過程中會產生許多形式中間產物如對苯二酚(hydroquinone, $C_6H_6O_2$)及偏苯三酚(hydroxyhydroquinone, $C_6H_6O_3$)等^[90]，而非完全礦化之結果。

表 7 不同試程條件下 4-氯酚及 TOC 去除率之比較

試程別	2	3	4	5	6	7	8
4-CP (%)	48	52	61	69	92	85	33
TOC (%)	27	31	52	51	81	65	20

6.1.3 氯離子

光觸媒氧化過程以氧氣作為電子接受者，光觸媒分解 4-氯酚，除產生中間產物如對苯二酚或偏苯三酚等及最終產物如二氧化碳外，亦會有氯離子生成^[91]。在不同試程，形成氯離子濃度變化，如圖 42 所示。氯離子之形成可以作為 4-氯酚被光觸媒分解之有力佐證，由圖中可以發現氯離子形成濃度與 4-氯酚去除效果趨勢一致。在試程 6 中，觀察到生成氯離子濃度最高，達 13 mg/L，此時 4-氯酚降解效果亦最大。有文獻指出光觸媒系統中含有氯離子會與分子氧形成競爭^[92]，抑制氫氧自由基形成，進而影響光觸媒處理效果^[93]。本複合系統經過長時間連續操作，並無抑制現象發生，主要可能與系統供給充足自由氧及光觸媒懸浮系統提供較多活性基表面有關。

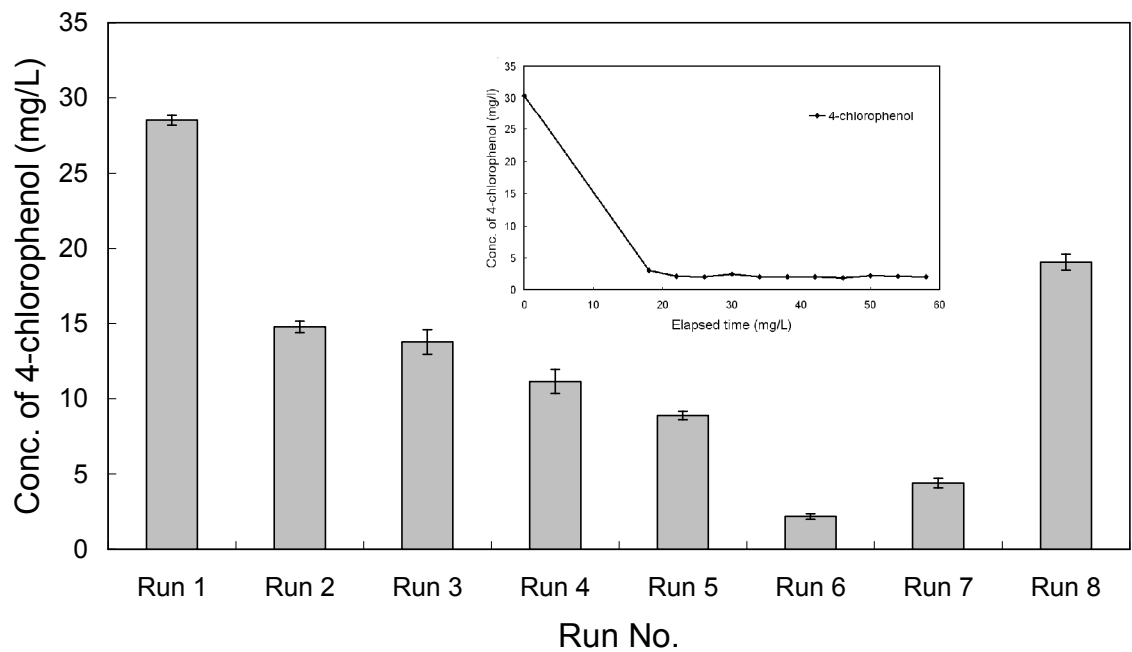


圖 40 複合系統不同操作條件試程對 4-氯酚濃度降解之變化

4-氯酚濃度 = 28.8 mg/L, TiO_2 劑量 = 2000 mg/L,

空氣強度 = $0.14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$, 薄膜孔洞大小 = $2.0 \text{ }\mu\text{m}$, 室溫

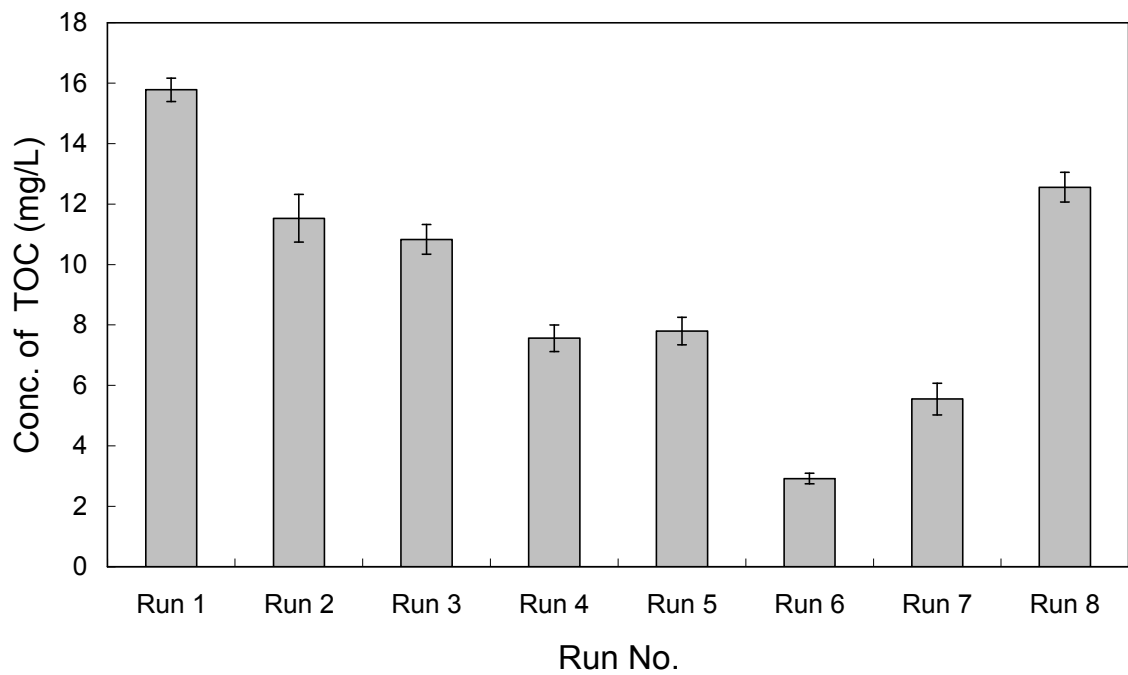


圖 41 複合系統不同操作條件試程對 TOC 濃度分解之變化

4-氯酚濃度 = 28.8 mg/L, TiO_2 劑量 = 2000 mg/L,

空氣強度 = $0.14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$, 薄膜孔洞大小 = $2.0 \text{ }\mu\text{m}$, 室溫

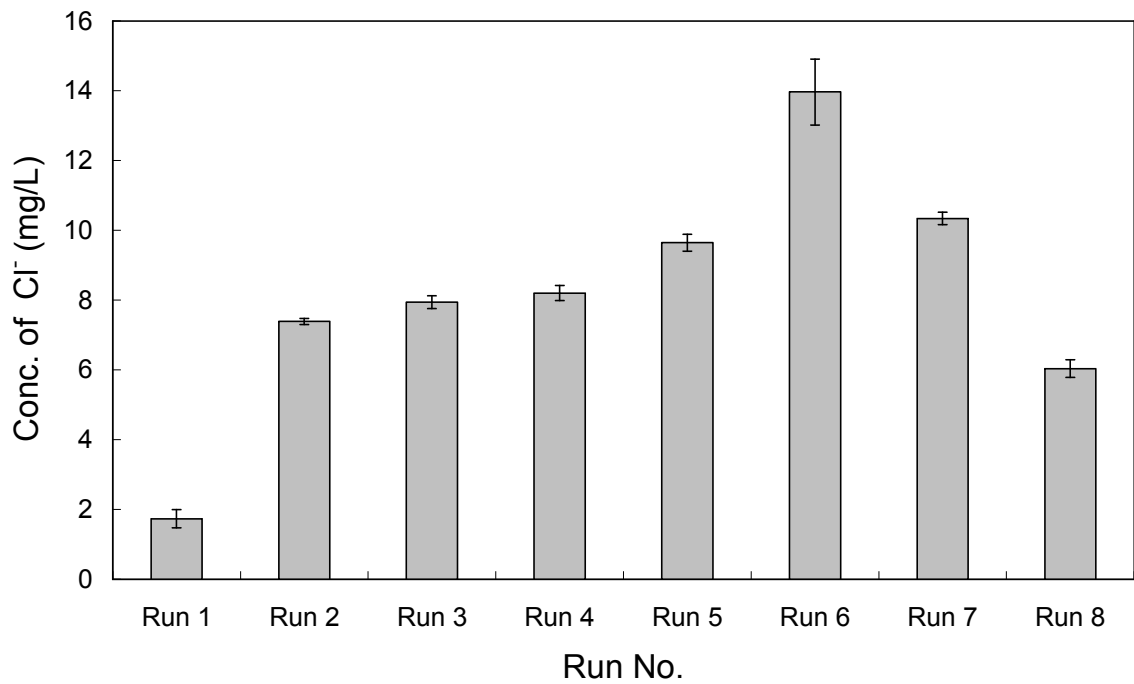


圖 42 複合系統不同操作條件試程對氯離子濃度生成之變化

4-氯酚濃度 = 28.8 mg/L, TiO₂ 劑量 = 2000 mg/L,

空氣強度 = 0.14 m³/m²/min, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm, 室溫

6.1.4 濾液之殘留濁度

本複合系統使用不織布薄膜為 2.0 μm ，較一般 PMR 系統採用薄膜孔洞為大。實驗初期，多孔性過濾層尚未形成前，會有微細顆粒穿透薄膜，使濾液殘留濁度增加。如果貫穿光觸媒顆粒太多，不但會使反應槽中光觸媒濃度降低影響活性外，同時會造成濾液水質惡化。各試程濾液之殘留濁度變化，如圖 43 所示。當多孔性過濾層形成後，濾液中 SS 濃度幾乎低於偵測極限值，此時濾液殘留濁度範圍介於 0.5 至 1.5 NTU 之間。此結果與一般光觸媒結合 MF^[94]或 UF^[20]薄膜系統之處理結果類似，與不織布薄膜表面形成之多孔性過濾層有密切關係^[95]。

6.1.5 過膜壓力

以不織布薄膜取代 MF 或 UF 薄膜分離懸浮光觸媒顆粒最大特點為過膜壓力低^[78]。在各試程中，共採用 0.25、0.5、1.0 及 2.0 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 四種不同操作通量，其過膜壓力變化如圖 44 所示。由圖中可以發現，即使操作通量變化大，藉由適當空氣強度之控制，無需進行任何反沖洗操作，各試程均可以維持各試程之過膜壓力低於 10 kPa。由於過膜壓力增加可以作為薄膜積垢之先期指標^[93]，如何避免薄膜積垢之形成是維持系統長期操作非常重要之工作。由於 MF 或 UF 薄膜孔洞較小，容易造成光觸媒顆粒阻塞，使過膜壓力增加，進而使通量降低。為了克服這些問題，必須定期增加反沖洗頻率^[21]或形成 $\text{TiO}_2/\text{silica}$ 膠體^[96]，以避免通量衰減，但會增加操作複雜性及操作成本，限制 PMR 系統之應用性。相反地，光觸媒及不織布薄膜複合系統使用薄膜孔洞較大且可在薄膜表面形成多孔性過濾層。在長期操作條件下，可以維持相當低之過膜壓力，減緩薄膜積垢發生及通量衰減問題。

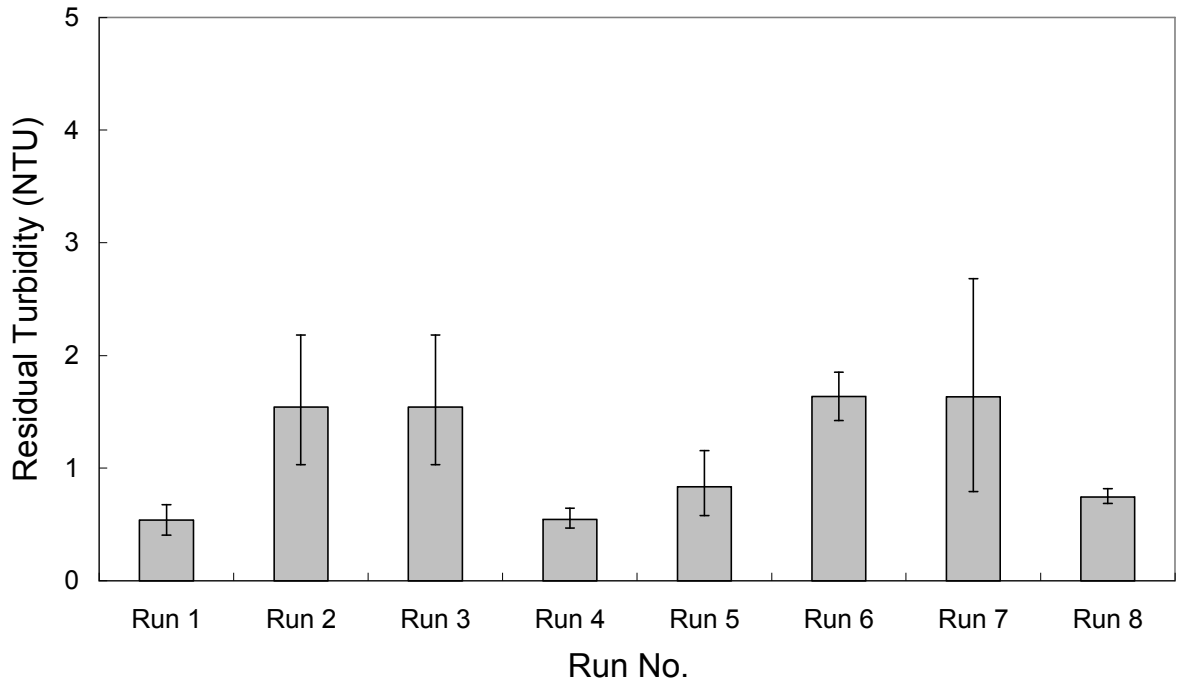


圖 43 複合系統不同操作條件試程對濾液殘留濁度之變化

4-氯酚濃度 = 28.8 mg/L, TiO_2 劑量 = 2000 mg/L,

空氣強度 = $0.14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$, 薄膜孔洞大小 = $2.0 \text{ }\mu\text{m}$, 室溫

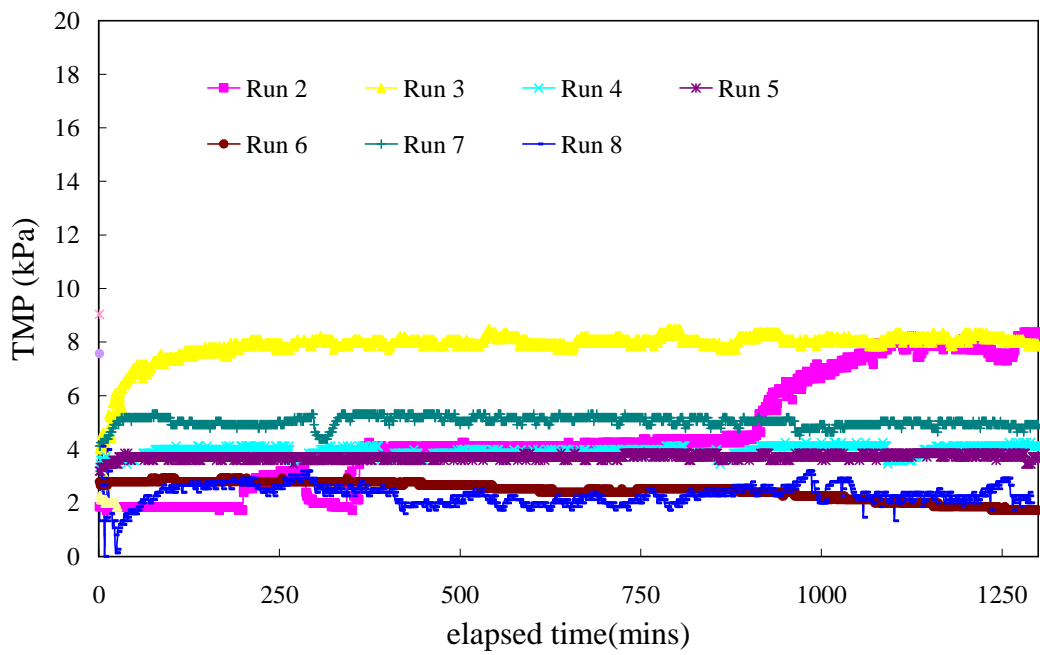


圖 44 複合系統各試程過膜壓力隨時間之變化

4-氯酚濃度 = 28.8 mg/L, TiO_2 劑量 = 2000 mg/L,
 空氣強度 = $0.14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$, 薄膜孔洞大小 = $2.0 \mu\text{m}$,
 室溫

6.2 光觸媒氧化及不織布薄膜分離系統處理二級放流水之應用研究

二級放流水再經薄膜技術處理可以達到水回收再利用之目的，但二級放流水含有許多薄膜積垢物質，易造成薄膜系統通量衰減及操作壓力累積，甚至於系統失敗。針對二級放流水之積垢物質以光觸媒及不織布薄膜複合系統批次及連續實驗之應用研究，以掌握光分解特性及過濾行為，並以 batch stirred cell test 驗證光觸媒處理前後對 UF 薄膜過濾性質改善程度。

6.2.1 光分解有機積垢物之影響因素

1. 吸附時間對有機積垢物吸附效果之影響

使用異相催化光觸媒技術時，瞭解污染物在光觸媒表面吸附效果是相當重要課題，尤其應用於處理水或廢水時，含有成分多且複雜，亦可能相互競爭現象，藉由吸附試驗加以釐清。本研究使用水平震盪器（130 Hz）將二級放流水加入一定劑量之光觸媒（1000 mg/L），在室溫下進行震盪吸附實驗。圖 45 所示為二級放流水有機積垢物隨吸附時間之變化。從圖中可以發現，二級放流水有機積垢物如蛋白質 (protein)、多醣體 (polysaccharide)、生物高分子 (biopolymer)、DOC、SUVA 及 UV_{254} 等吸附效果隨吸附時間增加而提高。當吸附時間達 30 分鐘或以上時，除生物高分子外，其他有機積垢物均已達到飽和狀態，不再隨吸附時間增加而改變。由於生物高分子濃度 (ppb 級)較其他有機積垢物濃度(ppm 級)相對低，吸附效果隨吸附時間增加而提高，表示在本實驗吸附時間(180 分鐘)內，仍尚未達到飽和狀態。

2. pH 值對有機積垢物吸附效果之影響

除了解吸附時間對吸附效果之影響外，探討不同 pH 值對吸附效果之影響，如圖 46 所示。對有機積垢物而言，pH 值為 6.5 時，吸附效果最低。由於光觸媒等電點之 pH 值為 6.5 左右^[22]，表示此 pH 值條件下，光觸媒表面正電荷及負電荷達到平衡，與有機積垢物之間吸附力降低，得到最低吸附效果。從圖中亦可以發現，當 pH 值低於 6.5 時，pH 值越低對有機積垢物之吸附效果越好。由於有機積垢物本身帶負電為主，光觸媒帶正電（低於等電點），可以達到電性相吸作用，增加吸附效果。當 pH 值高於 6.5 時，由於光觸媒與有機積垢物之間電荷相同而發生相斥現象，故無法獲得較佳吸附效果。但從圖中可以發現，生物高分子除低 pH 值有良好吸附效果外，在高 pH 值仍有不錯吸附效果。此可能與生物高分子具有膠凝性質有關^[97]，可與光觸媒顆粒產生交結效果，而增加去除效果。



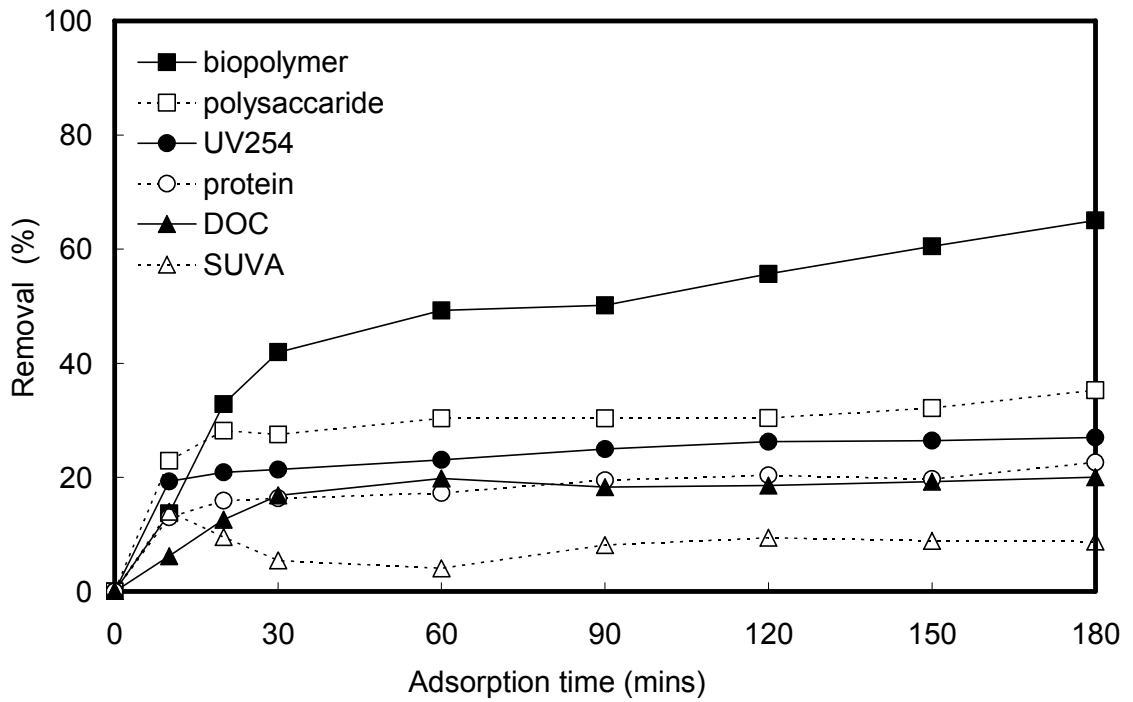


圖 45 二級放流水有機積垢物吸附效果與吸附時間之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, pH = 7.2, 震盪速率 = 130 Hz,
室溫

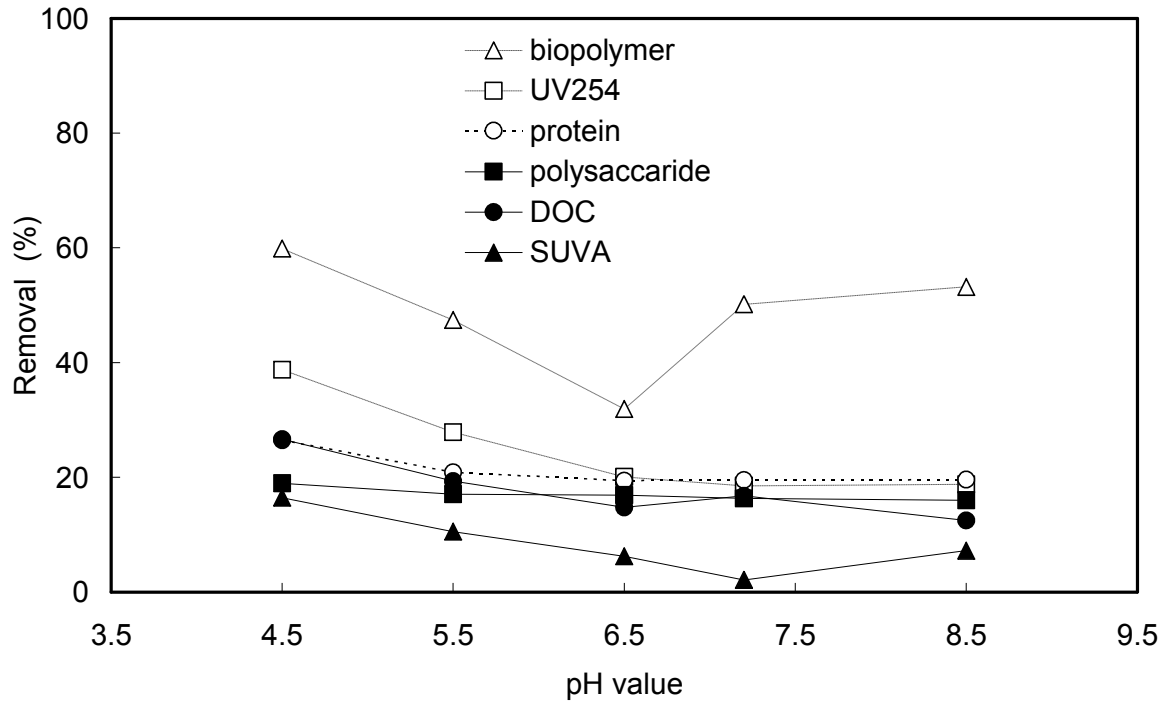


圖 46 二級放流水有機積垢物吸附效果與不同 pH 值之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, 吸附時間 = 30 min, 震盪速率 = 130 Hz, 室溫

3. pH 值對光觸媒氧化有機積垢物之影響

廢水或污水經過生物系統處理後，其出流水仍含有胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 或溶解性生物產物 (soluble microbial products, SMP) 如蛋白質及多醣體，被視為造成薄膜積垢主要原因之一^[98]。光觸媒氧化水中污染物時，水溶液條件如 pH 值對光觸媒吸附效果及光分解效果均造成影響。圖 47 所示為懸浮式光觸媒在劑量為 1000 mg/L，不同 pH 值對於二級放流水中蛋白質及多醣體之去除效果。從圖中可以發現，在低 pH 值時，多醣體有較佳去除效果。此結果與先前光觸媒吸附效果趨勢類似。從圖中可以觀察，當 pH 值為 5.5 時，多醣體之去除率達 40%。在高 pH 值，多醣體去除率降至 18% 左右。很顯然地，對多醣體而言，在酸性水溶液環境之下，則較有利於多醣體分解。高 pH 值條件下，可能與水中含有較高比例之碳酸氫鹽會捕捉光觸媒產生氫氧自由基有關，造成去除率降低。另外，在不同 pH 值，光觸媒分解蛋白質效果亦如圖 47 中所示。從圖中可以發現，蛋白質去除率較多醣體為高，且在高 pH 值時，蛋白質去除率可達 58%，此可能與使用的光觸媒經過高溫燒結後，光觸媒表面帶有更多酸基^[99]，可與在高 pH 值帶負電之蛋白質產生電性相吸作用，進而增加去除效果。

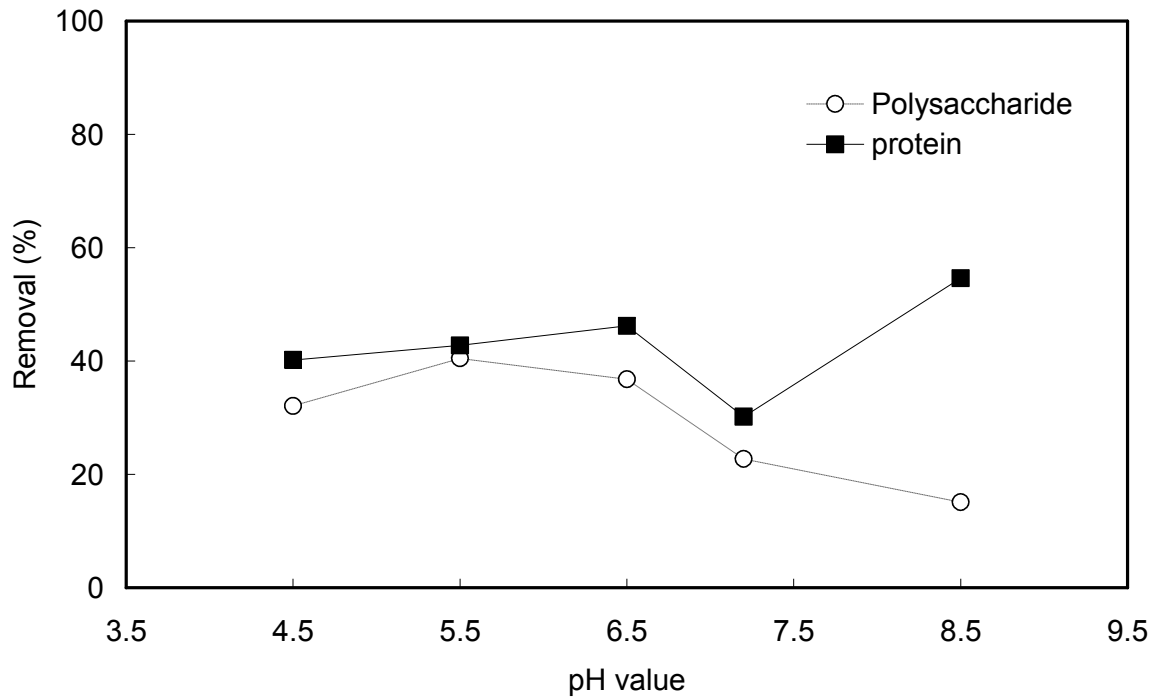


圖 47 二級放流水多醣體及蛋白質去除效果與不同 pH 值之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4, 攪拌速率 = 150 rpm, 能量輸入 = 96 watt-hr, 光照時間 = 6 hrs

二級放流水以薄膜技術進行過濾時，除了關切多醣體及蛋白質造成薄膜積垢外，由腐植酸(humic acids)構成之溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)亦是薄膜阻塞成因之一^[100]。圖 48 所示為不同 pH 條件下，DOC 去除率變化圖。從圖中可以發現，pH 值越低對 DOC 去除效果越好。而 DOC 中可以被 UV₂₅₄ 吸收部分（代表腐植酸部分，並以 SUVA 表示），亦如圖 48 中所示，去除趨勢與 DOC 趨勢一致且有更高去除效果。表示腐植酸可以被光觸媒分解成一些中間產物，但尚未達到完全礦化之結果。本實驗發現在低 pH 值時，腐植酸有較佳去除效果，此與 Palmer^[101]及 Bekbolet 等人^[102]之研究結果不同。他們研究結果發現 pH 為中性附近，對人工廢水腐植酸有較高去除效果。此原因除光觸媒對 DOC 於低 pH 有較高吸附效果外，在 pH 值中性附近，二級放流水含有碳酸，以碳酸氫鹽(bicarbonate)型態存在，此物質已被證實會捕捉光觸媒產生氫氧自由基，造成光觸媒處理效果之降低^[103]。

4. 光觸媒劑量及能量輸入(energy input)對光觸媒氧化有機積垢物影響

除探討不同 pH 值效應外，光觸媒劑量及能量輸入對於光觸媒分解二級放流水有機積垢物之影響程度，亦值得探討。本實驗使用三種不同光觸媒劑量，分別為 500、1000 及 2000 mg/L，其實驗結果如圖 49 所示。由多醣體、蛋白質、DOC 及 UV₂₅₄ 等二級放流水水質項目可以發現，在固定能量輸入(96 watt-hr)，光觸媒劑量增加可以提升有機積垢物去除率。一般而言，光觸媒劑量越高其光分解效果越好^[20]，本實驗亦獲得類似結果。只是光觸媒劑量從 1000 大幅增加至 2000 mg/L 時，由本實驗結果可以發現，去除率已有趨緩現象，表示固定能源輸入條件下，即使光觸媒劑量不斷增加，對去除率之提升有限。因為，此時限制因子為能量輸入量，而非光觸媒劑量。

圖 50 所示為不同能量輸入對有機積垢物去除率之變化。從圖亦可以發現，能量輸入越多其去除率會有提升趨勢，只是以 96 watt-hr (4 W×4×6 小

時)取代 48 watt-hr (4 W×2×6 小時) 時，去除率有減緩趨勢，此結果在 Palmer 等人研究中亦有發現，當光觸媒系統之能量輸入持續增加，由於電子與電洞再結合機會亦增加，造成量子產率越來越低，故無法持續增加光觸媒光分解效率^[101]。

5.時間序列對光觸媒氧化有機積垢物之影響

固定光分解時間(6小時)條件下，已針對不同 pH 值、光觸媒劑量及能量輸入等因素進行討論，接著針對整個反應時間系列包含二級放流水、pH 調整(pH 5.5)後(0 小時)、吸附 0.5 小時(暗反應)、光分解反應 2、4 及 6 小時等時間變化對有機積垢物降解程度進行探討，如圖 51 所示。雖然先前研究發現，pH 值越低處理效果越好，但採用 pH 5.5 取代 4.5，考量此時二級放流水碳酸氫鹽均以碳酸型態存在，捕捉光觸媒產生氫氧自由基能力降低，故不需將 pH 值降至 4.5，以節省藥劑成本。從圖可以發現，以硫酸將 pH 值從 7.2 降至 5.5 後，直接取樣進行分析，結果發現 pH 調整後對於圖中所示水質項目如 DOC、蛋白質、多醣體及腐植酸(UV₂₅₄)等與二級放流水(pH 7.2)之差異不大，表示二級放流直接進行 pH 調整並不會改變水質特性。隨後加入 1000 mg/L 劑量光觸媒及維持 pH 5.5 條件下，進行 30 分鐘吸附。從圖中可以發現，二級放流水成分可以被光觸媒吸附而降低其濃度，此結果再次印證先前吸附實驗之結果。隨後將 UV 光源啟開進行光分解反應，光分解有機物效果隨時間增加而提升，如圖 51 所示。

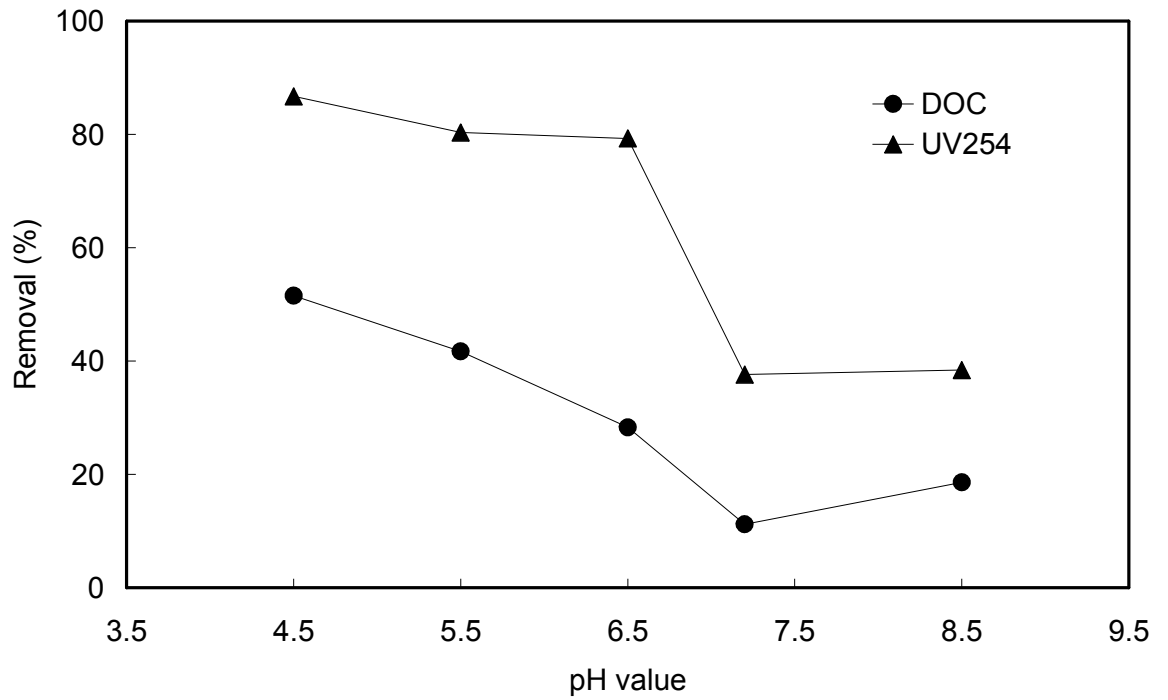


圖 48 二級放流水 DOC 及 UV₂₅₄ 去除效果與不同 pH 值之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4, 攪拌速率 = 150 rpm, 能量輸入 = 96 watt-hr, 光照時間 = 6 hrs

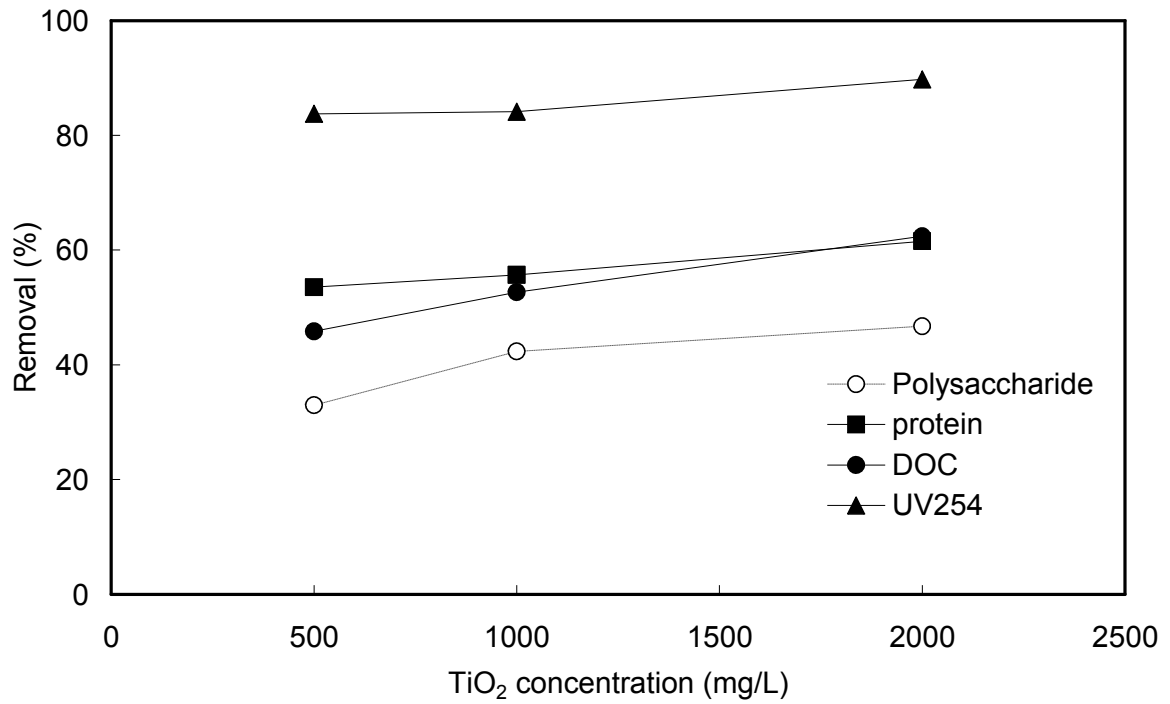


圖 49 二級放流水有機積垢物去除效果與不同光觸媒劑量之變化

UVA 燈管 = 4 W x 4, 攪拌速率 = 150 rpm, 能量輸入 = 96
watt-hr, 光照時間 = 6 hrs, pH = 5.5

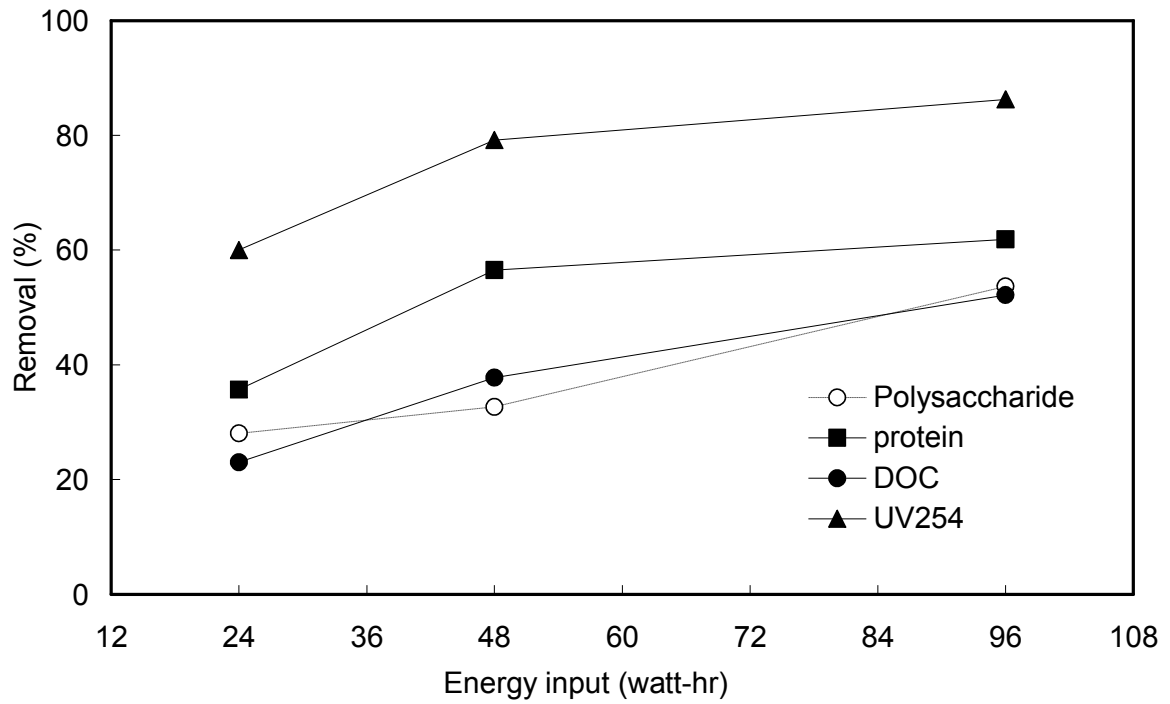


圖 50 二級放流水有機積垢物去除效果與不同能量輸入之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4, 攪拌速率 = 150 rpm, pH = 5.5

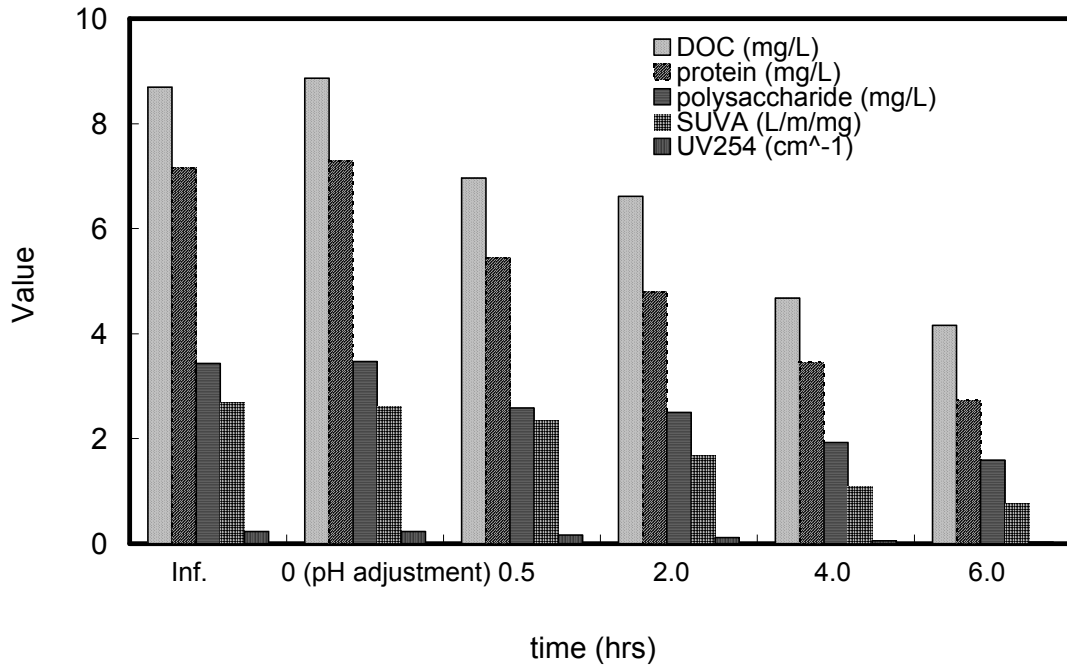


圖 51 二級放流水有機積垢物吸附及氧化效果與不同時間系列之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4, 攪拌速率 = 150 rpm, pH = 5.5

6. 不同 pH 值之 LC-OCD 圖譜變化

二級放流水 DOC 成分可以利用大小排阻層析法 (size exclusion chromatography) 配合連續性 UV₂₅₄ 及有機碳偵測器進行分子量大小分析。典型 LC-OCD 圖譜包含生物高分子(含 EPS)、腐植酸、低分子量酸及低分子量中性物質等四個部分組成。此圖譜隨流洗時間(elution time)增加, 分子量越來越小^[68]。Haberkamp^[68]及 Zheng 等人^[62]研究結果指出, 生物高分子及腐植酸部分可以作為薄膜積垢之主要指標。因此, 分析二級放流水 LC-OCD 圖譜變化, 以瞭解光分解對造成薄膜積垢物質尤其生物高分子及腐植酸之處理效果。圖 52 所示為在不同 pH 值時, 光觸媒處理二級放流水 LC-OCD 圖譜之變化。未經光觸媒處理水樣, 在流洗時間為 40 分鐘左右有一個生物高分子波峰。圖中另外三條 LC-OCD 圖譜線代表不同 pH 值(6.5、5.5 及 4.5)經光觸媒處理之結果。從圖中可以發現, 此三條線在 40 分鐘之生物高分子波峰已貼近基準線, 表示生物高分子經過光觸媒處理後可以加以去除。經過 LC-OCD 圖譜定量分析, 生物高分子濃度變化, 如表 8 所示。二級放流水生物高分子濃度為 306 $\mu\text{g C/L}$, 在 6.5、5.5 及 4.5 等三種 pH 值條件下, 生物高分子濃度依序為 72、61 及 54 $\mu\text{g C/L}$, 顯示 pH 值越低對生物高分子去除率越高, 最高可達 82.3%。另外, 流洗時間為 60 分鐘左右為腐植酸圖譜變化, 亦如圖 52 所示。比較經過光觸媒處理前後, 可以發現圖譜有明顯變化, 且 pH 值越低, 圖譜範圍越小, 表示 pH 值越低光觸媒對腐植酸處理效果越好。

7. 不同反應時間之 LC-OCD 圖譜變化

除不同 pH 值效應外, 不同反應時間對 LC-OCD 圖譜之變化, 如圖 53 所示。在 40 分鐘, 第一波峰共有六條線分別代表二級放流水、pH 調整(pH 5.5)後 0 小時、吸附 0.5 小時(暗反應)、光分解反應 2、4 及 6 小時之生物高分子變化。從圖中可發現經過光觸媒處理後, LC-OCD 曲線變化與基

準線相當接近，表示光觸媒光可以有效分解生物高分子，其濃度變化如圖 54 所示。生物高分子濃度從 438 降至 32 $\mu\text{g C/L}$ （6 小時反應時間），去除率達 92.7%，縱使經過 2 小時之處理，去除率亦可以達到 87.7%，足以說明光觸媒可以分解生物高分子。而 LC-OCD 圖譜之第二波峰（即腐植酸部分）的變化，如圖 53 所示。由圖中可以發現，經過 pH 調整前後之波峰變化不大，再經過 30 分鐘吸附後，其波峰範圍縮小，表示腐植酸部分可以被光觸媒顆粒吸附。其後，隨反應時間增加，波峰範圍有越來越小之趨勢。在比較 30 分鐘吸附及 2 小時光觸媒之圖譜時，可以發現其波峰是先往右移再往下降現象，表示光分解腐植酸過程中，先將腐植酸分子量變小（波峰往右），再加以分解之方式進行。



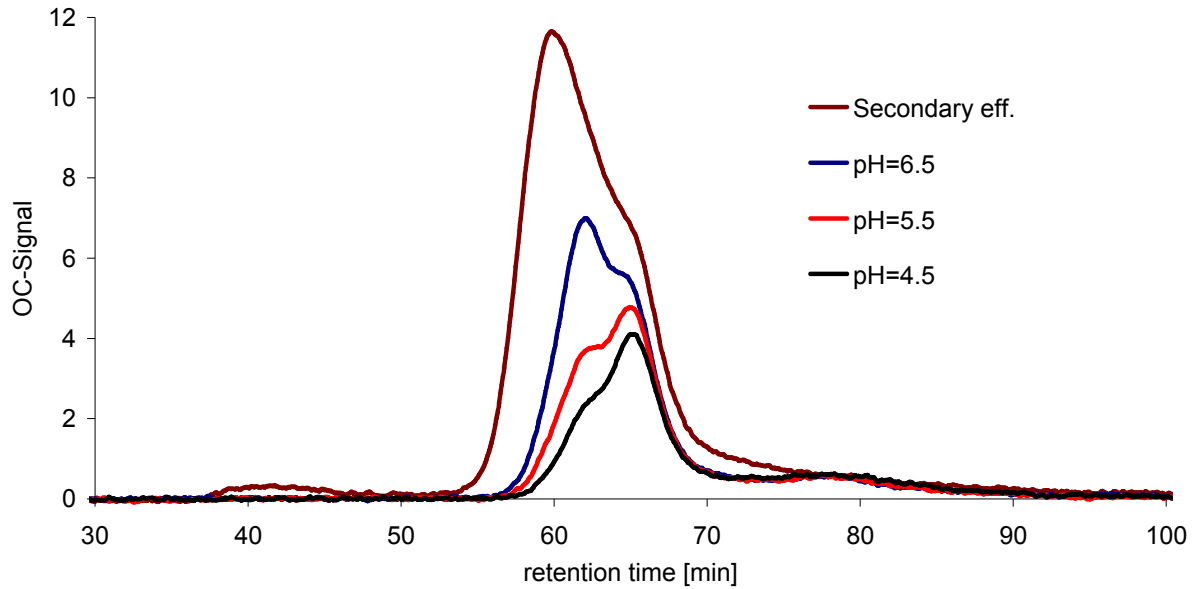


圖 52 複合系統處理二級放流水不同 pH 值 LC-OCD 圖譜變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4, 攪拌速率 = 150 rpm, 光照時間 = 6 小時

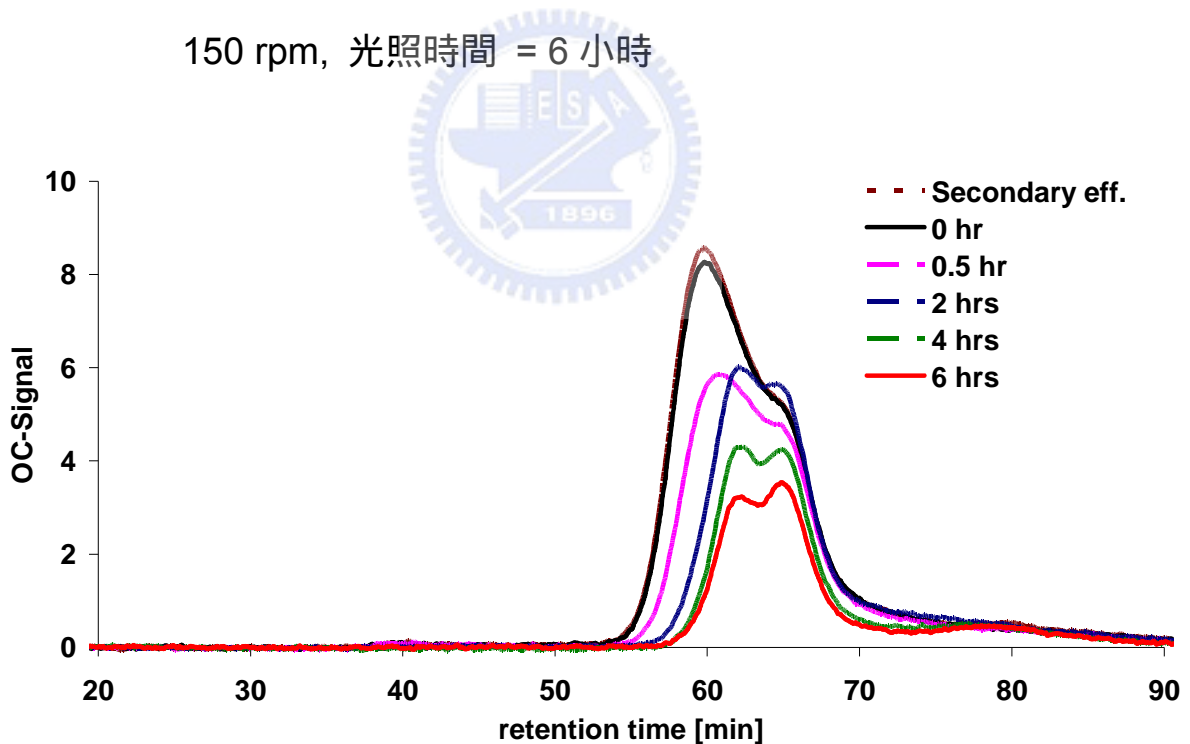


圖 53 複合系統處理二級放流水不同反應時間 LC-OCD 圖譜變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4,
攪拌速率 = 150 rpm, pH = 5.5

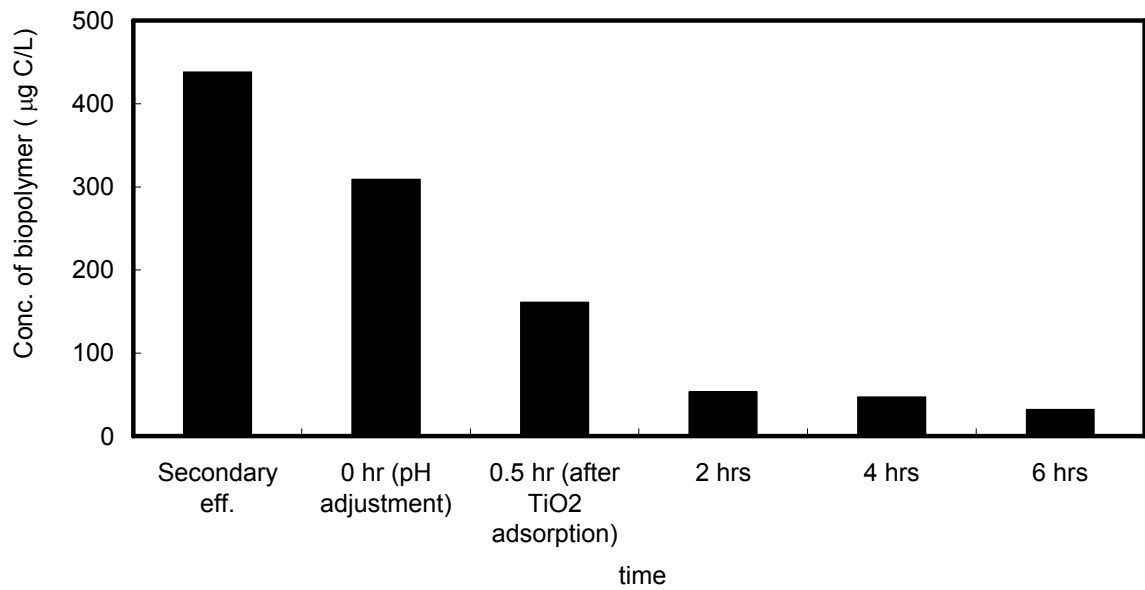


圖 54 複合系統處理二級放流水之不同反應時間生物高分子濃度變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, UVA 燈管 = 4 W x 4,

攪拌速率 = 150 rpm, pH = 5.5

表 8 不同 pH 值生物高分子濃度變化及其去除率比較

項目	二級放流水	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
生物高分子 ($\mu\text{g C/L}$)	306	54	61	72
去除率 (%)	--	82.3	80.1	76.5

8. 光觸媒操作條件對 UF 薄膜過濾性能影響

在光觸媒批次實驗中，探討不同實驗條件如 pH 值、光觸媒劑量及能量輸入等對有機積垢物之處理性能。由於二級放流水含有膠體(colloids)、次膠體(infra-colloids)^[104]或 EPS^[68]被視為造成微孔薄膜如 MF 或 UF 薄膜積垢之主要成因之一^[105]。以 RO 系統進行二級放流水水回收再利用時，使用微孔薄膜作為前處理單元，但由於二級放流水成分相當複雜，容易造成微孔薄膜阻塞，甚至於影響 RO 系統運作。Abdessemd 等人為瞭解二級放流水積垢物質成分對薄膜積垢之影響，將水中 COD 成分以分子量大小方式分離後，指出溶質(solutes)為造成薄膜阻塞主要成因^[104]。Wang 等人以 UF 薄膜處理二級放流水建立似分子量分佈(apparent molecular weight distribution, AMWD)與薄膜阻抗之相關性^[106]。本實驗以二級放流水為對象應用 LC-OCD 分析水中生物高分子及腐植酸經過光觸媒處理前後之變化，其結果有顯著差異。此差異性對 UF 薄膜之過濾性改善程度，為本研究探討重點。

將經過光觸媒處理前後水樣以 0.45 μm 濾紙過濾後，為實驗水樣來源。實驗使用 UF 薄膜 MWCO 為 150 kDa (0.02 μm)，並使用 batch-stirred cell test (Amicon 8200, Millipore, USA)決定水樣之過濾性。並以標準化通量衰減 (normalized flux decline) 及比累積滲液體積 (specific cumulative permeate volume) (即累積滲液除以薄膜面積)關係表示。藉由 batch-stirred cell test 結果可以清楚比較不同水樣過濾性之差異。換言之，在相同比累積

濾液體積之下，其標準化通量衰減越低表示該水樣過濾性佳，不會造成薄膜之阻塞，反之亦然^[62]。

圖 55 所示，為不同 pH 值條件二級放流水經過光觸媒處理前後之比累積濾液體積與標準化通量衰減之變化。從圖中可以發現，未經光觸媒處理水樣在 175 L/m² 比累積濾液體積時，其標準化通量衰減率已達 60%，表示此水樣很容易造成 UF 薄膜阻塞，使過濾性變差。經過光觸媒處理後之水樣，縱使 pH 值不同(4.5、5.5 及 6.5)，其標準化通量衰減率僅 5 至 10% 之間（相同比累積濾液體積），證明 UF 薄膜過濾性已獲得大幅改善，可減緩薄膜積垢潛勢(fouling potential)發生。圖 56 及圖 57 所示分別為不同光觸媒劑量及能量輸入，水樣經過光觸媒處理前後比累積濾液體積與標準化通量衰減之變化。由圖中可以發現，無論是不同劑量或不同能量輸入，其標準化通量衰減率僅 10% 左右或更低。二級放流水經過光觸媒處理，即使條件差異而得到不同處理效果，但從 LC-OCD 圖譜變化，得知對生物高分子及腐植酸均有良好去除效果，經由 batch-stirred cell test 實驗結果再次證實可以改善 UF 薄膜過濾性能。

9. 不同反應時間對 UF 薄膜過濾性能影響

除進行不同操作條件對 UF 薄膜過濾性質影響實驗，亦針對不同反應時間對 UF 薄膜過濾性質影響進行探討，以瞭解不同反應時間對於 UF 薄膜過濾性質之影響。圖 58 所示，為不同反應時間之比累積濾液體積與標準化通量衰減之變化。從圖中可以發現，未經光觸媒處理之水樣，其標準化通量衰減率達 70%。經過 pH 調整後水樣，其標準化通量衰減率仍維持 70% 左右，顯示 pH 值從 7.2 調整至 5.5 後，對於 UF 薄膜過濾性並無改善效果。加入 1000 mg/L 劑量光觸媒並維持 pH 值 5.5，又經過 30 分鐘吸附後，標準化通量衰減率已降至 30% 左右，表示二級放流水可藉由光觸媒吸附，降低部分積垢物質如生物高分子及腐植酸等濃度，達到部分改善 UF 薄膜過濾

性效果。再經過 2 小時光觸媒處理之水樣，從圖中可以發現，其標準化通量衰減率已減至 10%，與未經光觸媒水樣相較，UF 薄膜之過濾性獲得大幅改善。其後，再經過 4 及 6 小時光觸媒處理之水樣，標準化通量衰減率降至 5% 或更低，表示隨處理時間增加，對 UF 薄膜過濾性改善越好。從此實驗結果可以發現，光觸媒處理二級放流水可以有效地將水中積垢物質去除，從 batch-stirred cell test 結果，再次獲得印證。



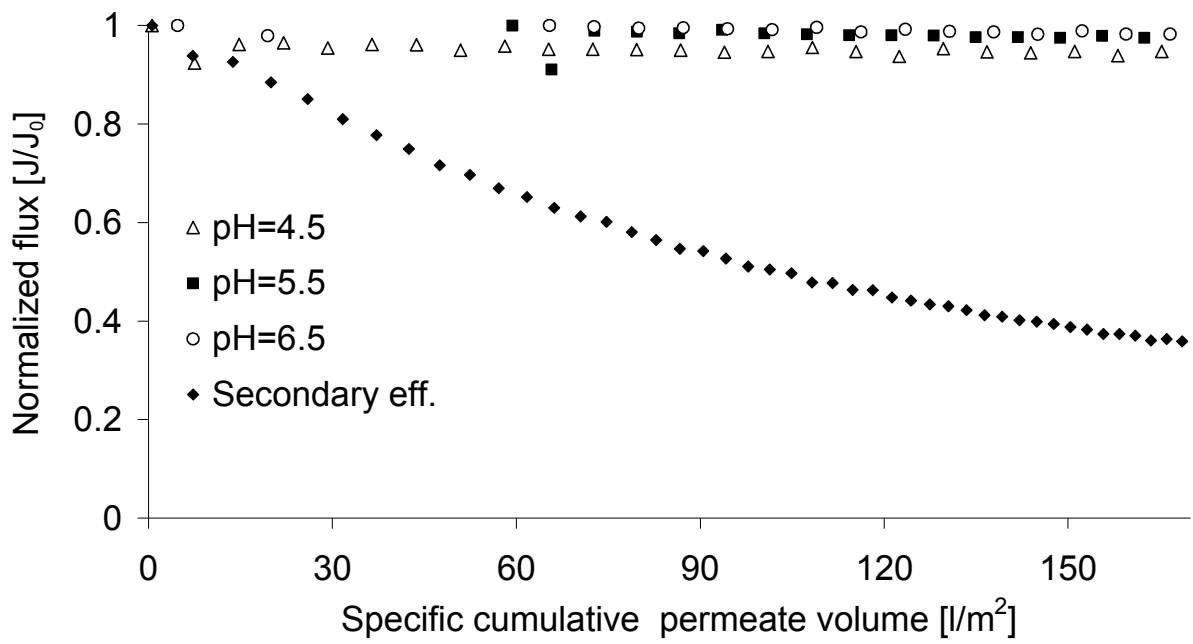


圖 55 不同 pH 值之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化

薄膜材質 = PES UF, TMP = 1 bar, 室溫, 薄膜過濾面積 =
 27.8 cm², 攪拌速率 = 150 rpm, J₀ = 超純水通量

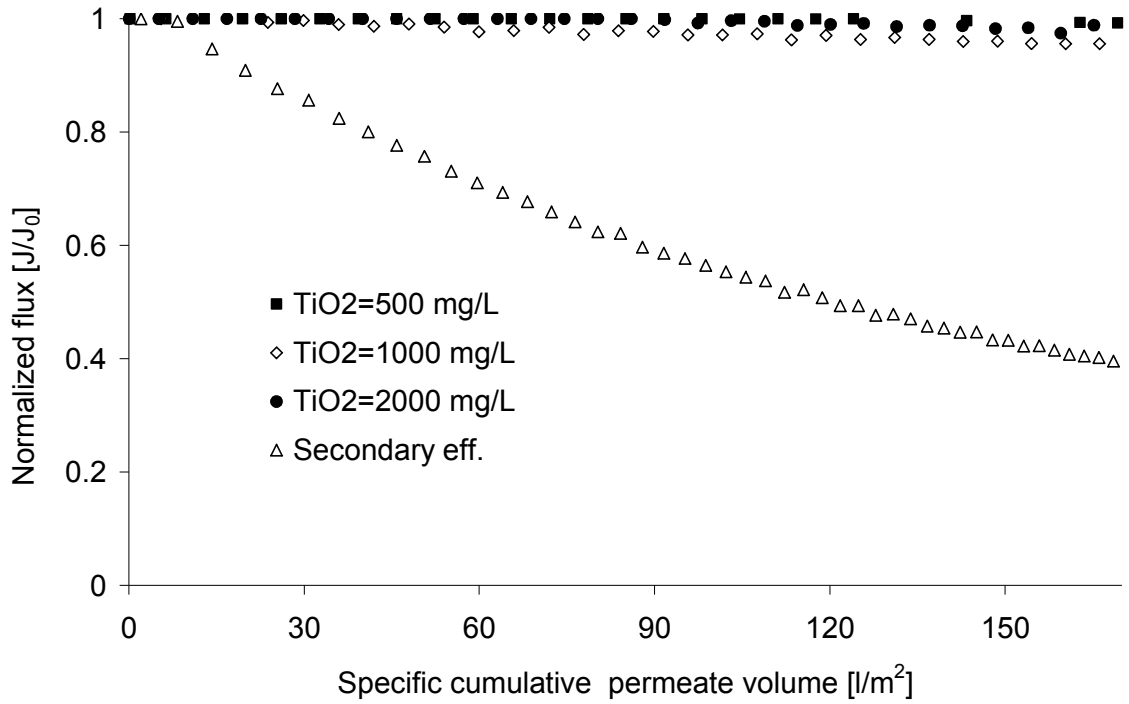


圖 56 不同光觸媒劑量之比累積濾液體積與標準化通量衰減之變化

薄膜材質 = PES UF, TMP = 1 bar, 室溫, 薄膜過濾面積 = 27.8 cm², 攪拌速率 = 150 rpm, J₀ = 超純水通量, pH = 5.5

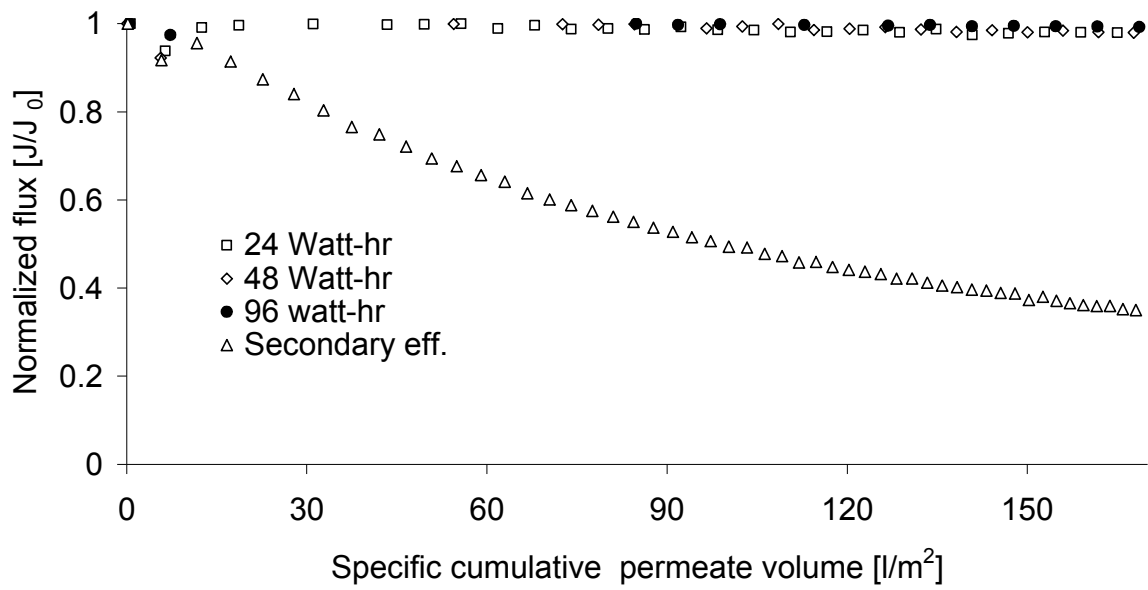


圖 57 不同能量輸入之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化

薄膜材質 = PES UF, TMP = 1 bar, 室溫, 薄膜過濾面積 = 27.8 cm², 攪拌速率 = 150 rpm, J₀ = 超純水通量

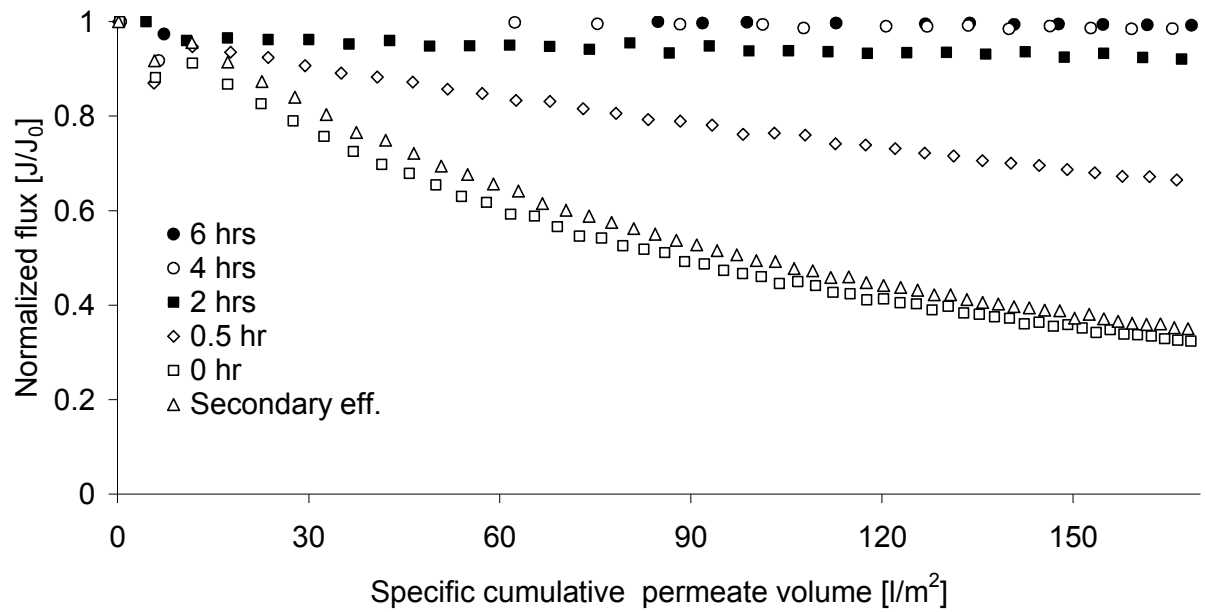
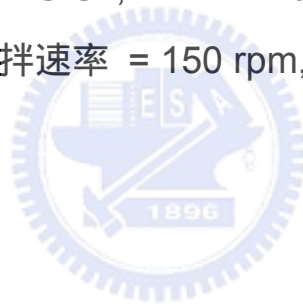


圖 58 不同反應時間之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化

薄膜材質 = PES UF, TMP = 1 bar, 室溫, 薄膜過濾面積 =
 27.8 cm², 攪拌速率 = 150 rpm, J₀ = 超純水通量



6.2.2 連續式光觸媒及不織布薄膜複合系統處理二級放流水之影響因素

1. 不同操作通量對二級放流水有機積垢物去除之影響

在光觸媒及薄膜複合系統處理二級放流水之連續實驗中，使用不織布薄膜取代微孔薄膜以分離 TiO_2 顆粒，由於不織布薄膜孔洞較大，在適當操作條件下，可以獲得穩定操作通量及較低過膜壓力^[107]。本連續實驗使用三種不同操作通量，分別為 16.6、33.3 及 50.0 LMH，各進行 24 小時連續操作。每個試程結束前，針對二級放流水有機積垢物如 protein、polysaccharide、biopolymer、DOC、SUVA 及 UV_{254} 等取樣分析，而三種不同試程對有機積垢物去除效果，如圖 59 所示。從圖中可以發現，連續實驗結果與批次實驗結果可以相符合，水中有機積垢物可以有效降低其濃度，但去除效果隨操作通量增加而降低，主要與複合系統水力停留時間縮短有關。連續實驗時，生物高分子濃度及其去除率變化，如圖 60 所示。其濃度隨操作通量提升而增加，與其他有機積垢物濃度變化趨勢類似。以 batch stirred cell test 探討不同操作通量對 UF 薄膜過濾性之影響，其結果如圖 61 所示。未經處理水樣，其標準化通量衰減率達 60% 左右。從圖中可以發現，三種不同操作通量標準化通量衰減率均低於 10%，表示可以有效改善薄膜過濾性。

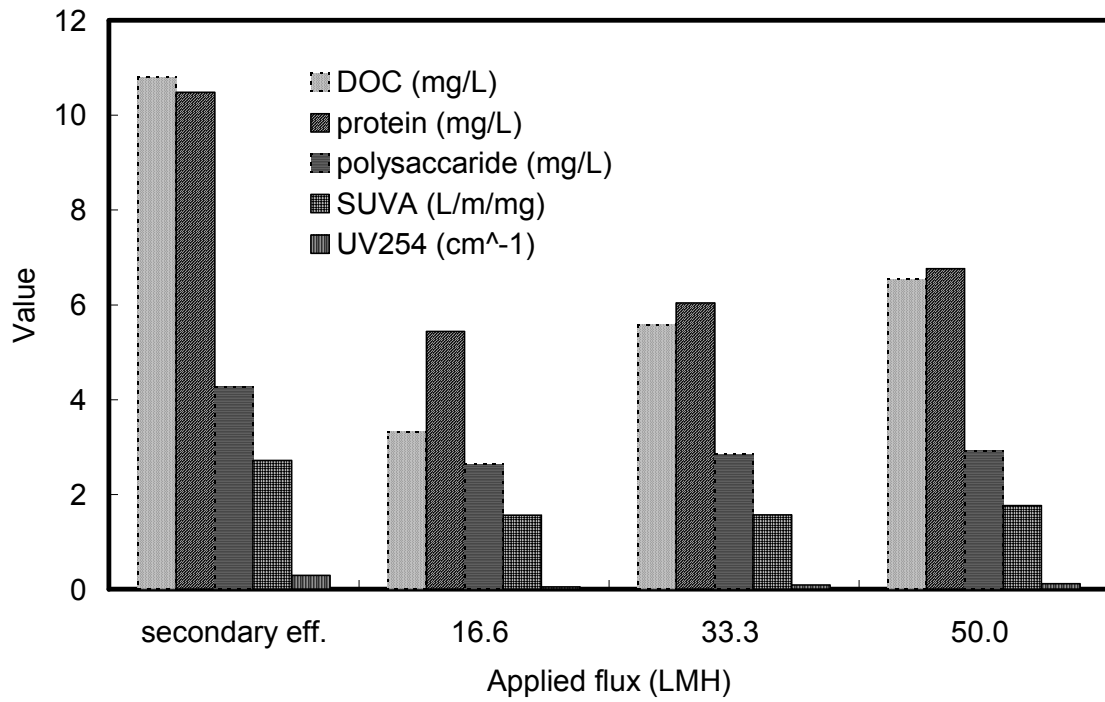


圖 59 複合系統不同操作通量與有機積垢物量之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, pH = 7.2, 攪拌速率 = 150 rpm,

UVA 燈管 = 4 W×4, 薄膜孔洞大小 = 2.0 μm

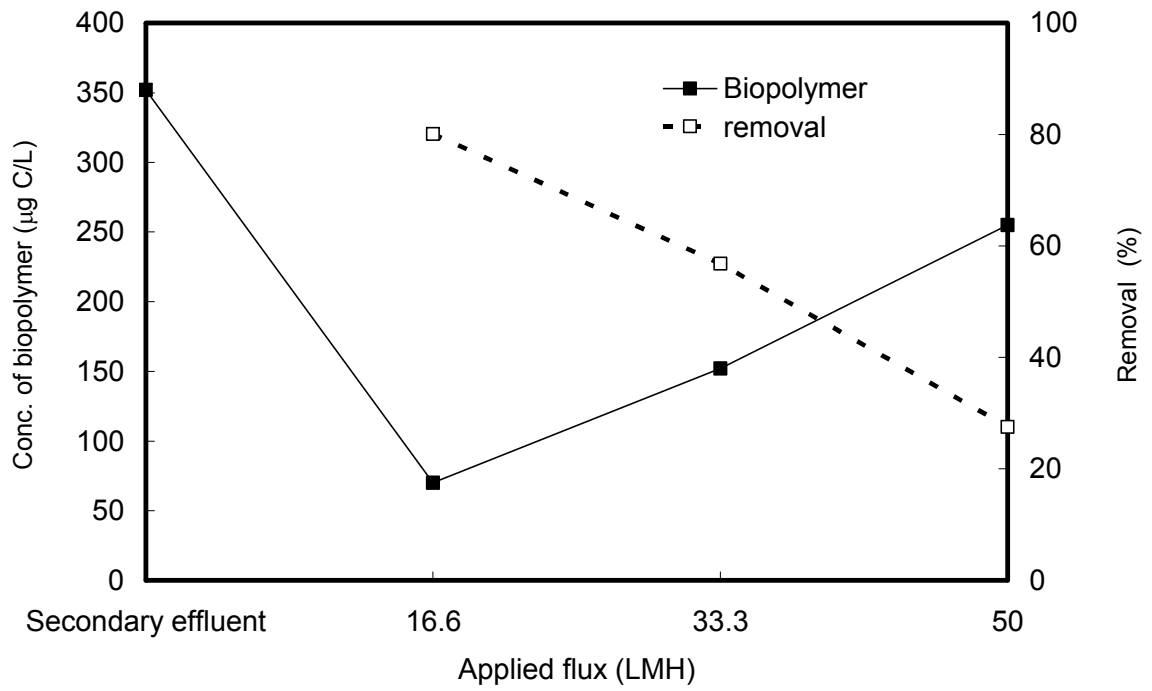


圖 60 複合系統不同操作通量對生物高分子濃度與去除率之變化

TiO₂ 劑量 = 1000 mg/L, pH = 7.2, 攪拌速率 = 150 rpm, UVA
 燈管 = 4 W×4, 薄膜孔洞大小 = 2.0 µm

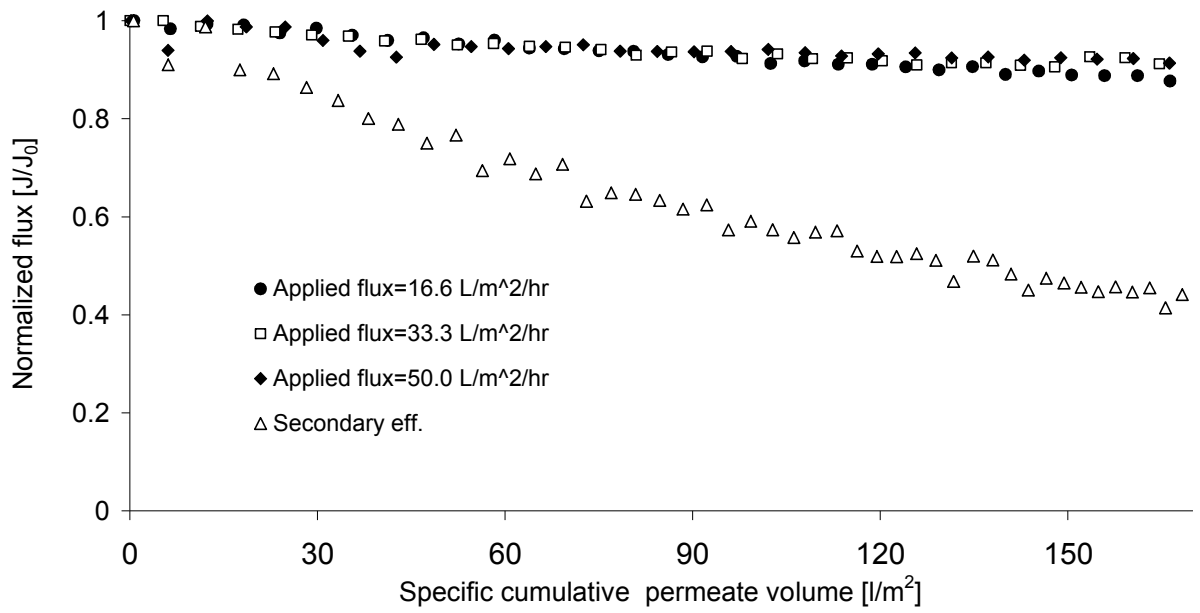


圖 61 複合系統不同操作通量之比累積滲液體積與標準化通量衰減之變化
 薄膜材質 = PES UF, TMP = 1 bar, 室溫, 薄膜過濾面積 = 27.8
 cm², 攪拌速率 = 150 rpm, J₀ = 超純水通量

2. 不同通量對複合系統過濾行為之影響

光觸媒及不織布複合系統處理二級放流水之連續實驗，各試程之過膜壓力(TMP)、比通量及濾液殘留濁度歸納如表 9 所示。TMP 隨操作通量增加會有累積趨勢，在操作通量為 33.3 LMH 或以下時，其 TMP 值可穩定維持在 2.7 kPa 或以下，但是當操作通量增至 50.0 LMH 時，其 TMP 會累積至 16.0 kPa。雖然累積 TMP 較另兩個試程為高，但與其他使用微孔薄膜之光觸媒及薄膜複合系統比較，其 TMP 仍低。而不織布薄膜分離懸浮光觸媒顆粒時，藉由不織布薄膜表面形成多孔性過濾層可以有效分離光觸媒，故濾液殘留濁度(如表 9)可以維持在 1 NTU 或以下，且不同操作通量之間差異不大，此連續操作複合系統之濾液殘留濁度與一般採用微孔薄膜之複合系統獲得濾液水質相當。另外，當操作通量從 16.6 增至 50.0 LMH 時，複合系統比通量會從 128.5 降至 3.1 LMH/kPa。因為，此時其 TMP 已累積至 16.0 kPa 左右，比通量大幅降至 3.1 LMH/kPa。從連續實驗結果可以發現，適當操作通量（即 33.3 LMH 或以下）對於複合系統穩定操作相當重要，可以獲得較低過膜壓力及較高比通量，可以避免薄膜積垢現象產生及節省系統之操作成本。

表 9 光觸媒及不織布複合系統不同操作通量對過濾行為之影響

操作通量 (LMH)	TMP (kPa)	殘留濁度 (NTU)	比通量 (LMH/kPa)
16.6	0.1	1.0	128.5
33.3	2.7	0.8	12.5
50.0	16.0	0.7	3.1

6.3 結語

光觸媒及不織布薄膜複合系統以 4-氯酚為對象進行連續實驗時，以試程 6(操作條件:flux = 0.25 m/day, pH = 6.5, light = 8 W × 4 lamps)對目標污染物效果最佳，可達 92% 去除率，且此試程對 TOC 去除效果及氯離子生成濃度亦最高。另外，經長時間實驗觀察並無光觸媒受到鈍化或毒化現象發生，與本研究採用懸浮式光觸媒系統及適當操作條件有關。另外，在二級放流水之應用研究中，造成薄膜積垢之物質尤其生物高分子及腐植酸，可以被光觸媒吸附及氧化至積垢潛勢之下，維持標準化通量衰減率在 10% 或更低，有效改善 UF 薄膜過濾性質。最後，複合系統之操作通量控制在 33.3 LMH 或更低時，可維持穩定滲液通量及低過膜壓力(即較高比通量)，以避免積垢現象發生。



第七章 結論與建議

7.1 結論

以光觸媒及不織布薄膜複合系統取代光觸媒及微孔薄膜複合系統之研究，經過薄膜篩選、操作條件建立、積垢機制探討、複合系統建立及應用案例研究，其結論分述如下：

1. 以不織布薄膜取代微孔薄膜之光觸媒及薄膜複合系統，除有效分離光觸媒顆粒外，並可以獲得穩定操作通量與低過膜壓力及微孔薄膜相當之濾液水質。
2. 選用 2.0 μm 之不織布薄膜，同時可以符合高比通量及濾液低殘留濁度之指標需求。
3. 不織布薄膜過濾以纖維過濾機制為主，藉由不織布薄膜表面形成多孔性過濾層，可以有效分離光觸媒顆粒，可獲得低殘留濁度濾液。此時，不織布薄膜角色轉為支持層，能夠維持穩定操作通量及低過膜壓力，避免積垢現象發生。
4. 不織布薄膜積垢機制以濾餅為主約佔 80%，可逆膜孔阻塞或縮小及不可逆膜孔阻塞或縮小分別約佔 10%，藉由適當掃流速度可以控制過濾層濾餅厚度，維持穩定通量及低過膜壓力。
5. 不織布薄膜過濾阻抗受 pH 值、光觸媒劑量及空氣強度影響，藉由不同操作通量及不同操作條件配合，獲得較低過濾阻抗，以避免積垢現象發生。
6. 以亞甲基藍為目標污染物進行光觸媒及不織布薄膜複合系統建立之研究，光分解低濃度目標污染物可用 Langmuir-Hinshelwood 反應動力中之擬一階反應動力加以描述。不織布薄膜形成多孔性過濾層以分離光觸媒顆粒之過濾行為，從槽中 SS 濃度降低，獲得證實。
7. 複合系統以二級放流水為對象進行應用研究，可以有效去除水中有機積

垢物如生物高分子及腐植酸，並大幅改善薄膜過濾性能，顯示此複合系統之應用潛力。

7.2 建議

光觸媒及不織布薄膜複合系統具有穩定操作通量及低過膜壓力之優勢，但系統之建立及發展仍有許多限制，後續相關研究方向，建議如下：

1. 光觸媒使用 UV 光源為耗能來源，亦限制此技術之廣泛應用。藉由光觸媒改質技術發展，以建立可見光可激發之光觸媒，可以降低能源消耗，有助於加速此技術發展。
2. 異相光觸媒系統藉由吸附劑或無機性鹽類或基材添加，將可以加速光觸媒反應及改善薄膜過濾性，但相關機制需要再深入研究。



參考文獻

- [1] Fujishima, A, Honda K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37-38, 1972.
- [2] Frank, S. N., Bard, A.J. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder", *Journal of the American Chemical Society*, 99, 303-304, 1977.
- [3] Italo, M., Paola, P. "Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst", *Chemical Engineering Science*, 54, 3107-3111, 1999.
- [4] Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K., Kottegoda, I.R.M. "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, 177-179, 1995.
- [5] Watts, R. J., Kong, S., Lee, W. "Sedimentation and reuse of titanium dioxide: application to suspended-photocatalyst reactors", *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 739-735, 1995.
- [6] Fernandez-Ibanez, P., Blabco, J., Malato, S., de las Nieves, F. J. "Application of the colloidal stability TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis ", *Water Research*, 37, 3180-3188, 2003.
- [7] Kagaya, S., Shimi, K., Araf, R., Hasegawa, K. "Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminum chloride", *Water Research*, 33, 1753-1755, 1999.
- [8] Gao, Y., Chen, B., Li, H., Ma, Y. "Preparation and characteristics of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties", *Materials Chemistry and Physics*, 80, 384-355, 2003.
- [9] Meng, Y., Huang, X., Yang, Q., Qian, Y., Kubota, N., Fukunaga, S. "Treatment of polluted river water with a photocatalytic slurry reactor using low-pressure mercury lamps coupled with a membrane", *Desalination*, 181, 121-133, 2005.
- [10] Zhao, Y., Xing, W., Xu, N., Wong, F. S. "Effects of inorganic salt on ceramic membrane microfiltration of titanium dioxide suspension", *Journal of Membrane Science*, 254, 81-88, 2005.
- [11] Lee, A. A., Choo, K. H., Lee, C. H., Lee, H. I., Hyeon, T., Choi, W., Kwon, H. H. "Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO₂ photocatalysts in drinking water treatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1712-1719, 2001.
- [12] Molinari, R., Grande, C., Drioli, E., Palmisano, L., Schiavello, M. "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Catalysis Today*, 67, 273-279, 2001.
- [13] Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., Palmisano, L. "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor", *Catalysis Today*, 118, 205-213, 2006.
- [14] Hirooyuki, K. "Photocatalytic water treatment system photo-cat. Lower running cost-based water treatment plant use of photocatalyst", *Environmental Solution Technology*, 4, 41-43, 2005.
- [15] Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., Schiavello, M. "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane process in water purification", *Journal of Membrane Science*, 206, 399-415, 2002.
- [16] Choo, K. H., Chang, D. I., Park, K. W., Kim, M. H. "Use of an integrated photocatalysis/hollow fiber microfiltration system for the removal of trichloroethylene in water", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 183-190, 2008.
- [17] Moria, S., Tomaszewska, M., Morawski, A. W. "Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation-Effectiveness of removal of three azo dyes from water", *Catalysis Today*, 129, 3-8, 2007.
- [18] Bosc, F., Ayral, A., Guizard, C. "Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation

- and photocatalyzed reactions", *Journal of Membrane Science*, 265, 13-19, 2005.
- [19] Xi, W., Geissen, S.U. "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", *Water Research*, 35, 1256-1262, 2001.
- [20] Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W. "A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye acid red 18 from water", *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 131-137, 2005.
- [21] Doll, T. E., and Frimmel, F. H. "Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues- evaluation of the long term stability of the photocatalytic activity of TiO₂", *Water Research*, 39, 847-854, 2005.
- [22] Guzman, K. A., Finnegan, M. P., Banfield, J. F. "Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles", *Environmental Science & Technology*, 40, 7688-7693, 2006.
- [23] Turbak, A. F. "Non-woven: Theory, Process, Performance, and Testing", *Tappi Press*, Atlanta Georgia, 1993.
- [24] Chang, L. S., Gander, M., Jefferson, B., Judd, S. J. "Low-cost membranes for use in a submerged MBR", *Trans IChemE*, 79, 183-188, 2001.
- [25] Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B. "High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating", *Polymer*, 47, 2434-2441, 2006.
- [26] Bélafi-Bakó, K., Koutinas, A., Nemestóthy, N., Gubicza, L., Webb, C. "Continuous enzymatic cellulose hydrolysis in a tubular membrane bioreactor", *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 155-161, 2006.
- [27] Roy, C., Auger, R., Chénier, R. "Use of non woven textile in intermittent filters", *Water Science and Technology*, 38, 159-166, 1998.
- [28] Mendonça, M.B., Cammarota, M.C., Freire, D.D.C., Ehrlich, M. " A new procedure for treatment of oily slurry using geotextile filters", *Journal of Hazardous Materials*, 110, 113-118, 2004.
- [29] Horng, R. Y., Shao, H., Chang, W.K., Chang, M.C. "The feasibility study of using non-woven MBR for reduction of hydrolyzed biosolids", *Water Science and Technology*, 54, 85-90, 2006.
- [30] Chang, M. C., Horng, R.Y., Shao, H., Hu, Y. J. "Performance and filtration characteristics of on-woven membranes used in submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment", *Desalination*, 191, 8-15, 2006.
- [31] Starov, V., Lloyd, D., Filippov, A., Glaser, S. "Sieve mechanism of microfiltration separation", *Separation and Purification Technology*, 26, 51-59, 2002.
- [32] Destephen, J. A., Choi, K. "Modeling of filtration processes of fibrous filter media", *Separations Technology*, 6, 55-67, 1996.
- [33] Lin, C. J., Rao, P., Shirazi, S. "Effects of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation-a model study", *Desalination*, 171, 95-105, 2004.
- [34] Ripperger, S., Altmann, J. "Crossflow microfiltration-state of the art", *Separation and Purification Technology*, 26, 19-31, 2002.
- [35] Polyakvo, Y. S. "Phenomenological theory of depth membrane filtration", *Chemical Engineering Science*, 62, 1851-1860, 2007.
- [36] Sathish, M., Viswanath, R.P. "Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: effect of particle size, noble metal and support", *Catalysis Today*, 129, 421-427, 2007.
- [37] Su, C., Hong, B. Y., Tseng, C. M. "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Catalysis Today*, 96, 119-126, 2004.

- [38] Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R., Ying, J. Y. "Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10871-10878, 1998.
- [39] Marira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L., Chan, C. K. "Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts", *Journal of Catalysis*, 192, 185-196, 2000.
- [40] Ito, S., Inoue, S., Kawada, H., Hara, M., Iwasaki, M., Tada, H. "Low-temperature synthesis of nanometer-sized crystalline TiO₂ particles and their photoinduced decomposition of formic acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 59-64, 1999.
- [41] Porter, J. F., Li, Y. G., Chan, C. K. "The effect of calcination on the microstructure characteristics and photoreactivity of Degussa P 25 TiO₂", *Journal of Materials Science*, 34, 1523-1531, 1999.
- [42] Langlet, M., Permpoon, S., Riassetto, D., Berthome, G., Pernot, E., Joud, J. C. "Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214, 2006.
- [43] Egerton, T. A., Tooley, I. R. "Effect of changes in TiO₂ dispersion on its measured photocatalytic activity", *Journal of Physical Chemistry*, 108, 5066-5072, 2004.
- [44] Pavlova-Verevkin, O. B., Shevchuk, Y.A., Nazarov, V. V. "Coagulation peculiarities and fractionation of nanodispersed titanium dioxide hydrosol", *Colloid Journal*, 65, 474-477, 2003.
- [45] Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R. "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679, 1994.
- [46] Brezova, V., Blazkova, A., Karpinsky, L., Groskova, J., Havlinova, B., Jorik, V., Ceppan, M.J. "Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres", *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 109, 177-183, 1997.
- [47] Franch, M. I., Peral, J., Domenech, X., Howe, R. F., Ayllon, J.A. "Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by adsorbed aluminum (III)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 105-113, 2005.
- [48] Tmokiewicz, M. "Scaling properties in photocatalysis", *Catalysis Today*, 58, 115-123, 2000.
- [49] Serpone, N., Lawless, D. "Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations", *Langmuir*, 10, 643-652, 1994.
- [50] Navio, J. A., Testa, J. J., Djedjeian, P., Padron, J. R., Rodriguez, D., Litter, M. I. "Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: photocatalytic properties", *Applied Catalysis A: General*, 178, 191-203, 1999.
- [51] Ranjit, K. T., Viswanathan, B. "synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 79-84, 1997.
- [52] Nishikawa, H., Takara, Y. "Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead", *Journal of Molecular Catalytic A: Chemical*, 172, 247-251, 2001.
- [53] Madani, M. E., Guillard, C., Perol, N., Chovelon, J. M., Azzouzi, M. E., Zrineh, A., Herrmann, J. M. "Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers", *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 70-76, 2006.
- [54] Sun, R.D., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. "Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO₂ thin film photocatalysts-catalytic activity, deactivation, and regeneration", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 203-209, 2003.
- [55] Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Chou, M. Y., Chang, C. Y. "Photocatalytic degradation of 2-chloro and

- 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 1-8, 1999.
- [56] Zielinska, B., Grzechulska, J., Kalenczuk, R. J., Morawski, A. W. "The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P 25 titanium dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 293-300, 2003.
- [57] Rincon, A-G., Pulgarin, C. "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ implications in solar water disinfection", *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 283-302, 2004.
- [58] Al-Rasheed, R., Cardin, D. J. "Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air flow", *Chemosphere*, 51, 925-933, 2003.
- [59] Dionysiou, D. D., Suidan, M., Bekou, E. "Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water", *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, 153-171, 2000
- [60] Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Yang, S., Chen, Y. "UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165, 201-207, 2004.
- [61] Piscopo, A., Robert, D., Weber, J. V. "Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. effect on the benzamide and *para*-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 117-124, 2001.
- [62] Zheng, X., Mehrez, R., Jekel, M., Ernst, M. "Bio-filtration of treated domestic wastewater as a pretreatment to ultrafiltration: effect on protein and polysaccharide related fouling", *the 4th IWA international membrane conference membranes for water and wastewater treatment*, Harrogate, UK, 2007.
- [63] Augustynski, J. "The role of the surface intermediates in the photoelectro-chemical behavior of anatase and rutile TiO₂", *Electrochimica Acta*, 38, 43-46, 1993.
- [64] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. Jr. "Photocatalysis on TiO_n surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chemical Reviews*, 95, 735-758, 1995.
- [65] Rosenberger, S., Evenblij, H., Poele, S. T., Wintgens, T., Laabs, C. "The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge process- six case studies of different European research groups", *Journal of Membrane Science*, 263, 113-126, 2005.
- [66] Dubois, M., Gilles, K. A., Hamiton, J. K, Rebers, P.A., Smith, F. "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, 28, 350-356, 1956.
- [67] Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., Randall, R. J. "Protein measurement with the folin phenol reagent", *Journal of Biological Chemistry*, 193, 265-275, 1951.
- [68] Haberkamp, J., Ruhl, A. S., Ernst, M., Jekel, M. "Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behavior in ultrafiltration", *Water Research*, 41, 3794-3802, 2007.
- [69] Everret, C. R., Chin, Y. P., Aiken, G. R. "High-pressure size exclusion chromatography analysis of dissolved organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration", *Limnology and Oceanography*, 44, 1316-1322, 1999.
- [70] Hongve, D., Baann, J., Lomo, S. "Characterization of humic substances by means of high-performance size exclusion chromatography", *Environment International*, 22, 489-494, 1996.
- [71] Muller, M. B., Frimmel, F. H. "A new concept for the fractionation of DOM as a basis for its

- combined chemical and biological characterization", *Water Research*, 36, 2643-2655, 2002.
- [72] Chun, M. S., Cho, H. I., Song, I. K. "Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions", *Desalination*, 148, 363-367, 2002.
- [73] Shim, Y., Lee, H. J., Lee, S., Moon, S. H., Cho, J. "Effects of natural organic matter and ionic species on membrane surface charge", *Environmental Science & Technology*, 36, 3864-3871, 2002.
- [74] Pontie, M., Chasseray, X., Lemordant, D., Laine, J.M. "The streaming potential methods for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments", *Journal of Membrane Science*, 129, 125-133, 1997.
- [75] Li, D., Fresy, M. W., Joo, Y. L. "Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry", *Journal of Membrane Science*, 286, 104-114, 2006.
- [76] Al-Malack, M. H., Anderson, G. K. "Formation of dynamic membranes with crossflow microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 112, 287-296, 1996.
- [77] Sopajaree, K., Qasim, S. A., Basak, S., Rajeshwar, K. "An integrated flow reactor–membrane filtration system for heterogeneous photocatalytic. part II: experiments on the ultrafiltration unit and combined operation", *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 1111-1118, 1999.
- [78] Chang, M.C., Horng, R.Y., Shao, H., Hu, Y. J. "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by non-woven membrane", *Filtration*, 6, 340-344, 2006.
- [79] Hong, S., Krishna, P., Hobbs, C., Kim, D., Cho, J. "Variation in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes", *Desalination*, 173, 257-268, 2005.
- [80] Ueda, T., Hata, K., Kikuaka, T., Seino, O. "Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor", *Water Research*, 31, 489-494, 1997.
- [81] Wisniewaki, C., Grasmick, A., Cruz, A. L. "Critical particles size in membrane bioreactor case of a denitrifying bacterial suspension", *Journal of Membrane Science*, 197, 141-150, 2000.
- [82] Iritani, E., Mukai, Y., Furuta, M., Kawakami, T., Katagiri, N. "Blocking resistance of membrane during cake filtration of dilute suspensions", *AIChE Journal*, 51, 2609-2614, 2005.
- [83] Semiario, L., Rozas, R., Borquez, R., Toledo, P.G. "Pore blocking and permeability reduction in cross-flow microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 209, 121-142, 2002.
- [84] Chen, P. H., Jenq, C. H. "Kinetics of photocatalytic oxidation of trace organic compounds over titanium dioxide", *Environment International*, 24, 871-879, 1998.
- [85] Bekbolet, M., Suphandag, A. S., Uyguner, C. S. " An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 121-128, 2002.
- [86] Marcinkowsky A. E., Kraus K. A., Phillips., Johnson J. S., Shor A.J. "Hyperfiltration studies IV salt rejection by dynamically formed hydrous oxide membranes", *Journal of the American Chemical Society*, 88, 5744-5746, 1996.
- [87] Altman M., Semiat R., Hasson, D. "Removal of organic foulants from feed waters by dynamic membranes", *Desalination*, 125, 65-75, 2004.
- [88] Cai, B., Ye, H., Yu, L. "Preparation and separation performance of a dynamically formed MnO₂", *Desalination*, 128, 247-256, 2000.
- [89] Diaonysiou, D. D., Khodadoust, A. P., Kern, A. M., Suidan, M. T., Baudin, I., Laine, J. M. "Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorided phenols and pesticides in water using

- a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 139-155, 2000.
- [90] Tseng, J. M., Huang, C. P. "Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation", *Water Science and Technology*, 23, 377-387, 1991.
- [91] Moonsiri, M. Rangsunvigit, P., Chavadej, S., Gulari, E. "Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products", *Chemical Engineering Journal*, 97, 241-248, 2004.
- [92] Alhakimi, G., Gebril, S., Studnicki, L. H. "Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 157, 103-109, 2003.
- [93] Orantes, J., Wisniewski, C., Heran, M., Grasmick, A. "The influence of operating conditions on permeability changes in a submerged membrane bioreactor", *Separation and Purification Technology*, 52, 60-66, 2006.
- [94] Choo, K. H., Chang, D. I., K.W. Park, K. W., Kim, M. H. "Use of an integrated photocatalysis/hollow fiber microfiltration system for the removal of trichloroethylene in water", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 183-190, 2008.
- [95] Horng, R. Y., Chang, M. C., Shao, H., Hu, Y. J., Huang, C. P., "The usage of non-woven fabric material as separation media in submerged membrane photocatalytic reactor for degradation of organic pollutants in water", *Separation Science and Technology*, 42, 1381-1390, 2007.
- [96] Fu, J., Ji, M., Wang, Z., Jin, L., An, D. "A new submerged membrane photocatalytic reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 131, 238-242, 2006.
- [97] Wu, J. Y., Ye, H. F. "Characteristics and flocculating properties of an extracellular biopolymer produced from a *Bacillus subtilis* DYU1 isolate", *Process Biochemistry*, 42, 1114-1123, 2007.
- [98] Li, Q., Xu, Z., Ingo, P. "Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux", *Journal of Membrane Science*, 290, 173-181, 2007.
- [99] Nosaka, A. Y., Nishino, J., Fujiwara, T., Ikegami, T., Yagi, H., Akutsu, H., Nosaka, Y. "Effects of thermal treatment on the recovery of adsorbed water and photocatalytic activities of TiO₂ photocatalytic systems", *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 8380-8385, 2006.
- [100] Huang, X., Leal, M., Li, Q. "Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes", *Water Research*, 42, 1142-1150, 2008.
- [101] Palmer, F. L., Eggins, B. R., Coleman, H. M. "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 137-143, 2002.
- [102] Bekbolet, M., Balcioglu, I. "Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate", *Water Science and Technology*, 34, 73-80, 1996.
- [103] Liao, C. H., Gurol, M. "Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide", *Environmental Science & Technology*, 29, 3007-3014, 1995.
- [104] Abdessemd, D., Nezzal, G., Ben Aim, R. "Fraction of a secondary effluent with membrane separation", *Desalination*, 146, 433-437, 2002.
- [105] Mietten-Peuchot M., Ben Aim, R., "Improvement of cross-flow microfiltration performance with flocculation", *Proceedings 5th World Filtration Congress*, Nice, 488-493, 1990.
- [106] Wang, X., Wang, L., Liu, Y., Duan, W. "Ozonation pretreatment of ultrafiltration of the secondary effluent", *Journal of Membrane Science*, 287, 187-191, 2007.
- [107] Horng, R. Y., Chang, M. C., Shao, H., Hu Y. J., Huang, C. P. "Application of TiO₂ photocatalytic

oxidation and non-woven membrane filtration hybrid system for degradation of 4-chlorophenol", *Desalination*, 245, 169-182, 2009.



Vita

1. Background

The Author, Ren-Yang Horng, was born on October 10, 1949 in Changhua, Taiwan. He received a B.S degree in Textile Engineering from the National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan in 1983. After graduation, He enrolled in Chinese Marine Corps (CMP) as a Second Lieutenant. He entered several local companies related to textile industry to accumulate his work experiences and to prepare for further study after retired from military. In 1989, He changed his major to environmental engineering and enrolled as a master degree student in Rensselaer Polytechnic Institute (RPI), Troy, NY, USA. Then, he went back to Taiwan and has worked at ITRI for more than 18 years in environmental engineering especially water and wastewater treatment, sludge treatment and reduction, and water reuse and reclamation. Fortunately, He has a great opportunity to go back academic and jointed the outstanding research group of Prof. Chih-Ping Huang and to pursuit his further studies on photodegradation characteristics and filtration behavior in the hybrid system of photocatalytic oxidation and non-woven membrane filtration in the Ph. D. programs at the National Chiao-Tung University, Hsinchu, Taiwan.

2. Work Experiences

- (1) Energy & Environment Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute, Researcher, 2004/09/01 ~ present.
- (2) Center for Environmental Safety and health Technology development, Industrial Technology Research Institute, Researcher, 2001/01/01 -2004/08/30.
- (3) Union Chemicals Laboratories, Industrial Technology Research Institute, Researcher, 1997/08/01-2000/12/31.
- (4) Union Chemicals Laboratories, Industrial Technology Research Institute, Energy & Environment Research Laboratories, Associate Researcher, 1991/09/09 - 1997/07/31.

3. Patents

- (1) Horng, R. Y., M.C. Chang, W.K. Chang, W. Y. Tzou, H. Shao, (2006), Porous carriers for biological growth, TW I261576, China (pending).
- (2) Horng, R.Y., W.K. Chang, W. Y. Tzou, M. C. Chang, (2005) Apparatus for reduction of biological wasted sludge, TW207350, ZL03150345.4 (China), US 7,160,442 .
- (3) Horng, R. Y., W.K. Chang, H. Shao, M. C. Chang, (2004) , Method for treating wastewater/ water with membrane bioreactor, TW207296, US 6982037 B2, ZL02146630.0.
- (4) Horng, R. Y., W.K. Chang, M.C. Chang, M. J. Peng, W.Y. Tzou, (2004), Method for treating wastewater/water with fixed-film microorganism on porous carriers, US 6855255 B2, TW207297, ZL 02146631.9.
- (5) Chang,W.K., H. Shao, M.C. Chang, R. Y. Horng, (2004) , Membrane bioreactor using non-woven fabric filtration, US6808628, ZL01144422.3, Taiwan (pending).
- (6) Chuang, S. H., H. S. You, W.K. Chang, H. Shao, M. J. Peng, R.Y. Horng, (2003), Floated biological treatment apparatus and process for purifying refractory wastewater or raw water, US6682653, NL1019528 (Netherland), TW204418, ZL01140206.7.
- (7) Horng, R. Y., W.K. Chang, H. Shao, H. S. Wu, (2003) , High rate electro MBR for separation nitrate and denitrification, TW176394, ZL01139846.9.
- (8) Chiou, C. F., R.Y. Horng, H. S. You, H. Shao, (2002), Method for treating dewatered sludge cake, TW170300.
- (9) Horng, R. Y., C. F. Chiou, H.S. Wu, H. Shao, (2002) , Apparatus for a separated vertical biological reactor, TW 150207.
- (10) Lee, S. M., C.C. Liao, R.Y. Horng, (2001) Crystallization process for removing fluoride from waste water, US6235203B1, NL1011698. TW 170300.
- (11) Horng, R. Y., L. T. Chou, S. F. Hsu, (1997) , Method and apparatus for treating high concentration of wasted sizing in textile industry, TW100676.

4. Publications

A. Journal Publications:

1. Ren-Yang Horng, Chih-Pin Huang, Min-Chao Chang, Hsin Shao, Mathias Ernst, Martin Jekel., "Enhancement of membrane filtration ability by pretreatment of secondary effluent using a new photocatalytic oxidation system", *Desalination and water treatment*, (accepted on May, 2009)
2. Horng, R. Y., Chang, M. C., Shao, H., Hu Y. J., Huang, C. P., "Application of TiO₂

- photocatalytic oxidation and non-woven membrane filtration hybrid system for degradation of 4-chlorophenol", *Desalination*, 245, 169-182, 2009.
3. Horng, R. Y., Chang, M. C., Shao, H., Hu, Y. J., Huang, C. P., "The usage of non-woven fabric material as separation media in submerged membrane photocatalytic reactor for degradation of organic pollutants in water", *Separation science and technology*, 42, 1381-1390, 2007.
 4. Chang, W. K., R.Y. Horng, W.Y. Tzou, J. Y. Hu. "Membrane bioreactor with non-woven fabrics as solid-liquid separation media for wastewater treatment", *Desalination*, 202, 122-128, 2007.
 5. Horng, R. Y., Shao, H., Chang, W.K., Chang, M.C. "The feasibility study of using non-woven MBR for reduction of hydrolyzed biosolids", *Water Science and Technology*, 54, 85-90, 2006.
 6. Chang M .C., Horng R.Y., Shao H., Hu.Y. J., "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by non-woven membrane", *Filtration*, 6, 340-344, 2006.
 7. Chang M .C., Horng R.Y., Shao H., Hu.Y. J., "Performance and filtration characteristics of on-woven membranes used in submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment", *Desalination*, 191. 8-15, 2006.
 8. Chuang, S.H., T. Y. Pai, R. Y. Horng, "Biotreatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic/micro-aerobic bioreactor system", *Environmental Technology*, 26, 993-1001, 2005.
 9. Horng, R. Y. "Sludge reduction by hydrolysis", *Chemical Monthly*, 6, 66-73, 2003 (in Chinese).
 10. Horng, R. Y., M. C. Chang, H. Shao, W.K. Chang, "Sludge reduction in water treatment plant", *Water Supply Quarterly*, 22, 61-66, 2003 (in Chinese).
 11. Chang, W.K., R. Y. Horng, W. Y. Tzou, H. S, You. "Petrochemicals wastewater treated by BioNET", *Water Supply Quarterly*, 16, 57-62, 2002 (in Chinese).
 12. Horng, R. Y., H. Shao, W.K. Chang, M.C. Chang, "Dyestuff wastewater treated by MBR", *Environmental Protection*, 14, 99-107, 2002 (in Chinese).
 13. Horng, R.Y., W.K. Chang, W.Y. Tzao, H. Shao, "The feasibility study of electro MBR to treat nitrate in water", *Water Supply Quarterly*, 21, 18-24, 2002 (in Chinese).
 14. Chang, M.C., R.Y. Horng, W.K. Chang, H. Shao, S.H. Chuan, "Water reuse and reclamation from PVC manufacturing factory", *Industrial Pollution Prevention and Control*, 77, 161-175, 2001 (in Chinese).
 15. Tzou, W. Y., W.C. Chang, R. Y. Horng, H. S. Wu, "Heterotrophic denitrification of raw water using BioNET", *Water Supply Quarterly*, 20, 2, 3-17, 2001 (in Chinese).
 16. Chang, W.K., W.Y. Tzao, R.Y. Horng, "A novel technology for low strength water and wastewater treatment—BioNET", *Civil Technology*, 36, 104-112, 2001 (in

Chinese).

17. Horng, R. Y., W.K. Chang, H. Shao, M.C. Chang, "Application BioNET technology for advanced biological treatment", *Environmental Protection*, 1, 182-193, 2001 (in Chinese).
18. Chang, W. K., R.Y. Horng, M.C. Chang, H. Shao, "Raw water treated by MBR", *Water Supply Quarterly*, 20, 22-32, 2001 (in Chinese).

B. Conference papers

1. Shao, H., M.C. Chang, R.Y. Horng, J. Y. Hu, "Polyurethane foam carrier and non-woven membrane bioreactor hybrid system for low strength wastewater treatment", International Conference on Sustainable Water Environment, A2-4-1-7, 2006.
2. Shao, H., M.C. Chang, R.Y. Horng, J. Y. Hu, "The usage of non-woven fabric material as separation media in submerged membrane photocatalytic reactor for degradation of organic pollutants in water", Environmental applications of advanced oxidation process, 17, 2006.
3. Horng, R.Y., H. Shao, M.C. Chang, "Reduction sludge yield and enhance performance by an integration of anaerobic/aerobic and hydrolysis process from experimental study to full scale plant", IWA sustainable sludge management Conference, Russia. 2006.
4. Chang, W. K., R. Y. Horng, W. Y. Tzou, J. Y. Hu, "Membrane bioreactor with non-woven fabrics as solid-liquid separation media for wastewater treatment", *Wastewater Reclamation & Reuse for Sustainability*, 2005.
5. Chang, M.C., R. Y. Horng, H. Shao, J. Y. H, "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by non-woven membrane", International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology, 2005.
6. Chang, M.C. , R.Y. Horng, H. Shao, J. Y. Hu, "Performance and filtration characteristics of non-woven membranes used in submerged membrane bioreactor for wastewater treatment", 2005.
7. Horng, R. Y., M.C. Chang, H. Shao, W.K. Chang, "The feasibility study of using non-woven membrane bioreactor for reduction of hydrolyzed biosolids", Sustainable management of residues emanating from water and wastewater treatment, 2005.
8. Horng, R.Y., P. M. Jing, Y. C. Chen, W.K. Chang, "The effect of adding hydrolyzed wasted sludge on the performance of sequencing batch reactor", 3rd IWA Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor , 316, 2004.
9. Horng, R. Y., H. Shao, W.Y. Tzao, W.K. Chang, "A SBR Process for treating polyester (PET) manufacturing wastewater to control sludge bulking", 9th IWA specialized conference design, operation and economics of large wastewater

treatment plants, 91-94, 2003.

10. Chuang, S. H., R.Y. Horng, M. J. Peng, "Sulfate-rich wastewater treatment in a UASB-micro aerobic bioreactor system", Asia Waterqual 2003 IWA-Asia pacific regional conference, 2003.
11. Horng, R.Y., H.S. Wu, M.J. Peng, W.Y. Tzou, "A reduction of biosolids: a case study of integrated anaerobic process", 9th World Congress on Anaerobic Digestion, 169-171, 2001.

