

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以  $\text{TiO}_2/\text{apatite}$  奈米光觸媒處理有機廢水之研究

計畫類別： 個別型計畫                       整合型計畫

計畫編號：CNEE-9512

執行期間：95 年 1 月 1 日至 95 年 12 月 31 日

計畫總主持人：陳世雄

共同主持人：林秀雄

計畫參與人員：陳煜斌

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 96 年 2 月 27 日

# 嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

## 以 TiO<sub>2</sub>/apatite 奈米光觸媒處理有機廢水之研究

Treatment of organic wastewater via nano-sized TiO<sub>2</sub>/apatite photocatalyst

計畫編號：CNEE9512

執行期限：95 年 1 月 1 日至 95 年 12 月 31 日

總主持人：陳世雄 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

子計畫主持人：林秀雄 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

### 中文摘要

本研究針對 TiO<sub>2</sub> 光觸媒進行性質上的改良。本研究目的有二：首先，以溶膠-凝膠法製備二氧化鈦及磷灰石。其次，利用紫外光照射二氧化鈦可產生強力氧化作用，以及磷灰石與二氧化鈦相容性佳，磷灰石對有機物可吸附之特性將二者結合，以乙酸為反應物，使用不同比例二氧化鈦/磷灰石所合成之觸媒，由乙酸去除率篩選最適之 TiO<sub>2</sub>/Apatiet 光觸媒及最適之觸媒添加量。

從 XRD 分析得知，利用 TiCl<sub>4</sub> 無機金屬鹽類製備之二氧化鈦為銳鈦礦相，但前處理溶液中的氯離子含量會影響二氧化鈦粉末粒徑與比表面積。另外，從 BET 分析發現添加適量的聚丙烯可以增加磷灰石的比表面積，最適之磷灰石/聚丙烯比例為 1:1。由 COD 實驗結果得知，TiO<sub>2</sub>/Apatiet 光觸媒在二氧化鈦/磷灰石合成比例為 1:1 時反應效果為最佳，而最適觸媒添加量為 0.75g/L。

在常溫下，使用最適觸媒及最適添加量，200ppm 乙酸，反應 3 小時 COD 去除率可達 41.6%。

關鍵字：TiO<sub>2</sub>/Apatiet 光觸媒；含乙酸廢水；最適觸媒添加量；COD 去除率。

### Abstract

This study aimed at the improvement of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. There are two objectives in this work: First, via sol-gel method, the TiO<sub>2</sub> and apatite were synthesized respectively. Second, considering the great oxidation capability of TiO<sub>2</sub> and the great organics adsorption capacity of apatite, the TiO<sub>2</sub> and apatite were blended to have the best of both worlds. Note that TiO<sub>2</sub> and apatite are compatible. The acetic acid was chosen as the reactant because it is a refractory organic and is stable even under the irradiation of UV ray. TiO<sub>2</sub>/apatite catalysts with various ratios were prepared and investigated. It is for screening for the optimum ratio of TiO<sub>2</sub>/apatite. Besides, the optimum catalyst loading was also determined.

According to XRD spectra analysis, the TiO<sub>2</sub> prepared by using TiCl<sub>4</sub> is predominantly the anatase phase. It was found that amount of residual Cl<sup>-</sup> would affect powder size and specific surface area of TiO<sub>2</sub>. Alternatively, adding appropriate amount of polypropylene (PP) could increase specific surface area of apatite. The optimum apatite/PP ratio is 1:1. In addition, results of acetic acid reaction showed that

the optimum ratio of  $\text{TiO}_2/\text{apatite}$  is 1:1, whilst the optimum catalyst loading is 0.75g/L. Under the most efficient condition, the COD removal of 200 ppm acetic acid solution could attain 41.6% after 3hrs reaction.

## 一、前言

空氣及水中部分難分解之有機污染物引起的環境問題已成為影響人類生存與健康的重大問題。即使有機污染物濃度很低也很容易引起動物或人類致癌、致畸、致突變性以及環境激素效應引起的雌性化、雄性精子數減少等影響。這些毒性強、難分解、結構穩定、成分複雜的有機物質，若是利用傳統生物、物理或化學的環境處理技術或用焚化來處理，其除廢或減廢的效率並非良好；而且會面臨產生污泥與有害廢棄物及二次污染等問題。

基於上述傳統環境處理方法的缺失，近年許多學者致力於研究以半導體材料作為光觸媒的材料；經由特定範圍波長的紫外光激發，來針對空氣及水中難分解的有機污染物進行半導體光催化反應(Semiconductor photocatalysis)研究。

半導體光催化屬於高級氧化處理程序(Advanced oxidation process)之一，其原理藉由紫外光激發半導體觸媒使其產生電子-電洞對，再經由化學反應與 $\text{H}_2\text{O}$ 生成具有高氧化能力的氫氧自由基( $\text{OH}\cdot$ )來破壞有機污染物鍵結，將污染物降解與礦化成無害之無機酸、二氧化碳及水等不具危害性的化合物。由於二氧化鈦本身具有光化學活性佳、物化性質穩定及價格便宜等優點，所以多數的學者都選用二氧化鈦(titanium dioxide or titanium oxide  $\text{TiO}_2$ )作為光反應所使用的觸媒。

磷灰石大部份運用在生醫陶瓷上，是屬於表面活性生醫陶瓷(Surface-Active Bioceramics)的一種，具表面活性的生醫材

料能與周圍組織間建立化學鍵。由於反應僅在表面，並不影響材料原先的強度；此類材料也可以塗佈在它種材料的表面，如不銹鋼、Co-Cr合金、氧化鋁、二氧化鈦等；由於磷灰石組成成分與人體骨骼相似，所以也有學者以人體骨骼容易將人體體內之鉛等重金屬吸收之特性運用在土壤污染防治與處理方面。

本研究目的有二：一.製備二氧化鈦與磷灰石(apatite) 二.利用二氧化鈦經由紫外光照射會產生氧化能力之特性，以及磷灰石對有機物之吸附特性將二者結合，以進行有機物光催化反應之探討。

## 二、實驗材料與方法

### 1、實驗材料

本實驗中所使用的藥品分述如下：

1. 四氯化鈦：Titanium ( ) Chloride，分子式 $\text{TiCl}_4$ ，純度99%，來源為Hanawa Extra Pure Reahen，日本。
2. 氨水：Ammonia Solution，分子式 $\text{NH}_4\text{OH}$ ，純度28%，來源為Hanawa Extra Pure Reahen，日本。
3. 乙醇：Ethanol，分子式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，純度95%，來源為台灣菸酒股份公司。
4. 氫氧化鈣:Calcium Hydroxyde，分子式 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，純度95%，來源為Panreac Quimica，SA，歐洲。
5. 磷酸:Phosphoric Acid，分子式 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，純度85%，來源為Panreac Quimica，SA，歐洲。
6. 聚丙烯:Poly Propylene，化學試藥級，來源為Hanawa Extra Pure Reahen，日本。
7. 菲蘿琳試劑:Ferroin，分子式( $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_4\text{S}$ )，來源為Panreac Quimica，SA，歐洲。
8. 硫酸銀:Silver Sulfate，分子式 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ，COD專用試劑，來源為Panreac Quimica，SA，歐洲。
9. 乙酸:Acetic Acid，分子式 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，純

度99%，來源為聯工化學試藥，台灣。

## 2、觸媒製備：

### 2-1、TiO<sub>2</sub>觸媒製備

TiO<sub>2</sub>觸媒之製備實驗步驟如下：

1. 將400毫升乙醇和100毫升去離子水先予以混合。
2. 在乙醇及去離子水之混合溶液中加入6毫升的TiCl<sub>4</sub>並且均勻攪拌，由於加入TiCl<sub>4</sub>會產生放熱反應，所以TiCl<sub>4</sub>溶液需緩慢加入至乙醇及去離子水之混合溶液；此時該溶液應呈現為透明狀。
3. 在混合溶液中逐滴加入28%氨水，控制溶液pH值上升至7~8之間；在加入氨水過程中混合溶液會產生白色沈澱物。
4. 以去離子水清洗白色沈澱物，降低溶液中的氯離子含量。
5. 將清洗過後的白色沈澱物於65 °C 乾燥並研磨後得所需煅燒前的二氧化鈦粉末 (U-TiO<sub>2</sub>，符號U代表未煅燒之意)。
6. 將未煅燒之二氧化鈦粉末以5 °C/min 加熱速度煅燒至500 °C，即為本實驗所需之二氧化鈦粉末。

### 2-2、apatite之製備：

磷灰石之製備步驟如下：

1. 分別取Ca(OH)<sub>2</sub>當成Ca的前驅物，H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>當成P的前驅物；所取的前驅液莫耳比Ca/P=1.67。
2. 將磷酸水溶液緩慢加入劇烈攪拌的氫氧化鈣水溶液中；攪拌後應會產生白色沈澱之混合溶液。
3. 並以130 °C 烘乾，即為未煅燒之磷灰石粉末。
4. 將未煅燒之磷灰石粉末加入聚丙烯以5 °C/min升溫速度煅燒至500 °C，即為本實驗所需之磷灰石粉末。

### 2-3、TiO<sub>2</sub>/apatite之製備：

1. 首先將6毫升的TiCl<sub>4</sub>緩慢加入於400毫升乙醇和100毫升去離子水之混合溶液中。
2. 均勻攪拌後，該溶液呈透明狀。
3. 氨水添加、去離子水洗淨。
4. 依預定之TiO<sub>2</sub>/Apatite比例加入適當量磷酸水溶液及氫氧化鈣水溶液，所取的Ca/P=1.67。
5. 充分攪拌，攪拌後應會產生白色沈澱之混合溶液。
6. 先以65 °C 乾燥，再增溫至130 °C 結塊後研磨。
7. 將未煅燒之粉末以5 °C/min升溫速度煅燒至500 °C。

## 3、實驗方法

### 3.1 實驗分析：

1. 表面積分析：本研究是利用型號Micromeritics ASAP-2010 型 (Accelerated surface area and porosimetry system)比表面積測定儀進行測定。實驗之前，先秤樣品管種，再秤0.5克之觸媒置於樣品管內，並將樣品在250 °C 及10μmHg 下脫氣 (Degas)24小時，除去樣品所吸附的水份及氣體。脫氣後再精秤總重，扣除樣品管種後，可得乾淨樣品的重量。將樣品於液態氮溫度下以45秒的平衡間距吸附高純度之氮氣，再由氮氣吸附量和氮氣相對分壓，估算樣品的比表面積。
2. XRD 分析：二氧化鈦結晶形態有銳鈦礦、金紅石和板鈦礦三種，其中以銳鈦礦最具光化學活性。二氧化鈦的X射線繞射圖，在2θ=25°附近出現波峰，此可作為判斷生成銳鈦礦結晶的依據，如圖一所示。
3. COD 分析：本實驗依據環署檢字第21288號公告方法檢測<sup>[1]</sup>。

### 3.2 光化學反應系統：

實驗中的照光儀器為 PANCHUM Photochemical Reactor PR-2000。使用的照光源為波長 280 nm UV 燈管，每一燈管功率為 8W，共有 16 根燈管成圓形環繞在反應器四周，儀器內並備有可控制轉速之磁石攪拌器，可使反應器內的非勻相系統充分混和，如圖二所示。反應器外共有 6 組開關，除總開關與散熱器開關及轉速開關外，其餘皆為控制 UV 燈管之開關；控制燈管之開關皆有 2 組 UV 燈管照明使用之選擇，以便有不同光強度之選擇；本研究只使用 UV 燈管全開及全關之背景值試驗。

### 3.3 實驗流程：

實驗流程及注意事項如下：

實驗的溫度與壓力範圍為室溫、一大氣壓。

1. 檢測光反應器內的光強度是否在正常範圍。
2. 配置已知濃度之水樣(本研究以乙酸來代表有機污染物)。
3. 製入石英管柱中，以 500rpm 之轉速均勻攪拌，採樣。
4. 依實驗所需秤量觸媒，加入石英管柱中，計時。
5. 同時開啟 UV 燈管之開關；若為測試吸附實驗，此步驟可省略。
6. 採樣時間為每 30 分鐘一次，每次採樣 2.5ml，總測試時間為 3 小時。
7. 固定同一位置採樣，採樣時間不宜過久，需避免直接目視 UV 光。
8. 採樣完畢，依環保署公告之 COD 檢測方法分析。

## 三、結果與討論

### 1. 實驗背景分析：

在紫外光及無紫外光照射的環境下，乙酸未添加任何觸媒及以逆滲透水為反應物，分別加入二氧化鈦及磷灰石之觸媒，

由 COD 分析得知，二氧化鈦及磷灰石之觸媒空白背景值並無明顯之變化；在 COD 檢測範圍內的乙酸濃度，不論濃度的高低，並不會因為紫外光的照射與空氣的接觸而產生明顯變化，因此可推得乙酸是為一種安定難分解的有機酸。

文獻中<sup>[2-3]</sup>曾提及說明，未經任何處理的純二氧化鈦，以光催化反應進行水的分解，實有其困難將水分解為單純的氫氣與氧氣，且在文獻<sup>[4]</sup>所述，二氧化鈦在一般狀況下與大部分的化學試劑都不會發生反應；所以在不照射紫外光的條件下，亦不會對逆滲透水產生明顯反應。磷灰石具有吸附有機物之功能，但於逆滲透水中其吸附能力無法顯現效果。從以上結果可知，本研究所使用之二氧化鈦與磷灰石，不論有無照射紫外光，對於實驗分析的結果，不會產生大量的干擾及影響。

### 2. 去除乙酸分析：

如圖三所示，本研究所製備的二氧化鈦經由紫外光的激發下，在溶液每升 0.05~0.75 克的範圍下皆可以對乙酸(200ppm)產生去除的反應，而且其成效隨著觸媒量增加而增加。如圖三所示，二氧化鈦觸媒反應速率最快為反應時間前 30 分鐘，其後反應速率減慢，其減慢原因為，電子與電洞有可能再結合，而降低了光觸媒的反應效率。不過，有文獻提及光催化法都具有最佳觸媒添加量的存在，若是添加過量，則會因為遮蔽效應而降低反應速率，目前添加二氧化鈦的範圍中尚未明顯發現到此現象。

不照射紫外光的條件中，如圖四所示，其乙酸去除率低於照射紫外光組，吸附反應約在 90 分鐘達到平衡，由此確定所製備之二氧化鈦須經由光催化反應來去除乙酸。

### 3. 磷灰石之選擇：

磷灰石晶體為人體骨骼之主要無機成份，其中鈣離子可利用各種不同的陽離子

交換及骨質內的陰離子亦可以進行陰離子交換，其主要交換物質為磷酸鹽、檸檬酸、碳酸鹽、羥基及氟；若無法進行離子交換，則可利用吸附於其表面上。由此可知，磷灰石能利用離子交換去除上述之物質，但大部分污染物質必須利用吸附機制去除。

在磷灰石製備方法中，Zhang 等人<sup>[5]</sup>加入聚丙烯做為分散劑，來幫助磷灰石溶液能夠分散均勻增加其表面積；為求得 500 煅燒溫度下吸附效能最佳之磷灰石，以下分別比較單純的磷灰石及不同比例磷灰石/聚丙烯之吸附效果。

經由 BET 的檢測，如表一所示，適當聚丙烯的添加，可增加磷灰石的比表面積；其中又以添加聚丙烯與磷灰石比例為 1:1 的比表面積為最大。從吸附實驗之結果中，如圖五所示，發現磷灰石吸附效能之高低 ( $b>a>c>d$ ) 與比表面積大小 ( $b>a>c>d$ ) 之結果相同，顯示出吸附能力與比表面積相關。最佳吸附效能之磷灰石觸媒能夠在 20 分鐘內降低 17.86 % 的乙酸 (200ppm) 濃度；磷灰石的吸附能力也高於等重之二氧化鈦觸媒 (1g/L)，這說明磷灰石對於有機物的吸附量與效果均較二氧化鈦佳。

#### 4. TiO<sub>2</sub>/apatite 光觸媒測試：

二氧化鈦在光催化反應下有強氧化能力，但吸附有機物質效果則較差；磷灰石雖然沒有氧化之能力，但吸附有機物能力佳，且對於部分有機物質可以進行離子交換，降低其濃度；故結合二氧化鈦與磷灰石應可成為高效能之光觸媒。其減廢機制是藉由磷灰石吸附有機物質，同時以紫外光激發二氧化鈦使之產生光催化反應，將附著於觸媒表面或溶液中之污染物降解與礦化成無害之無機酸、二氧化碳及水等不具危害性的化合物。

為求得 TiO<sub>2</sub>-Apatite 光觸媒去除乙酸之最佳合成比例，本研究合成不同比例之觸媒並依二氧化鈦與磷灰石不同比例與總重量分別給予代號，如表二所示。

如圖六所示，發現不論觸媒添加克數多寡皆為觸媒 A 型去除效能最佳，次之為觸媒 D 型，其餘 3 型觸媒效能差異不大。而且，每升添加 0.75 克觸媒 A 型可達到最佳去除效能。而觸媒 A 型為 TiO<sub>2</sub>-Apatite 光觸媒，其二氧化鈦與磷灰石合成比例為 1:1。而其他各型觸媒合成比例不同，導致觸媒去除效率下降，觸媒 B、C 型主要因為磷灰石增加，降低紫外線照射之連續性，使二氧化鈦之量子效應降低。在於觸媒 D、E 型去除效能下降原因為，磷灰石含量過少，使吸附量降低，以至於整體觸媒去除率降低。

## 四、結論

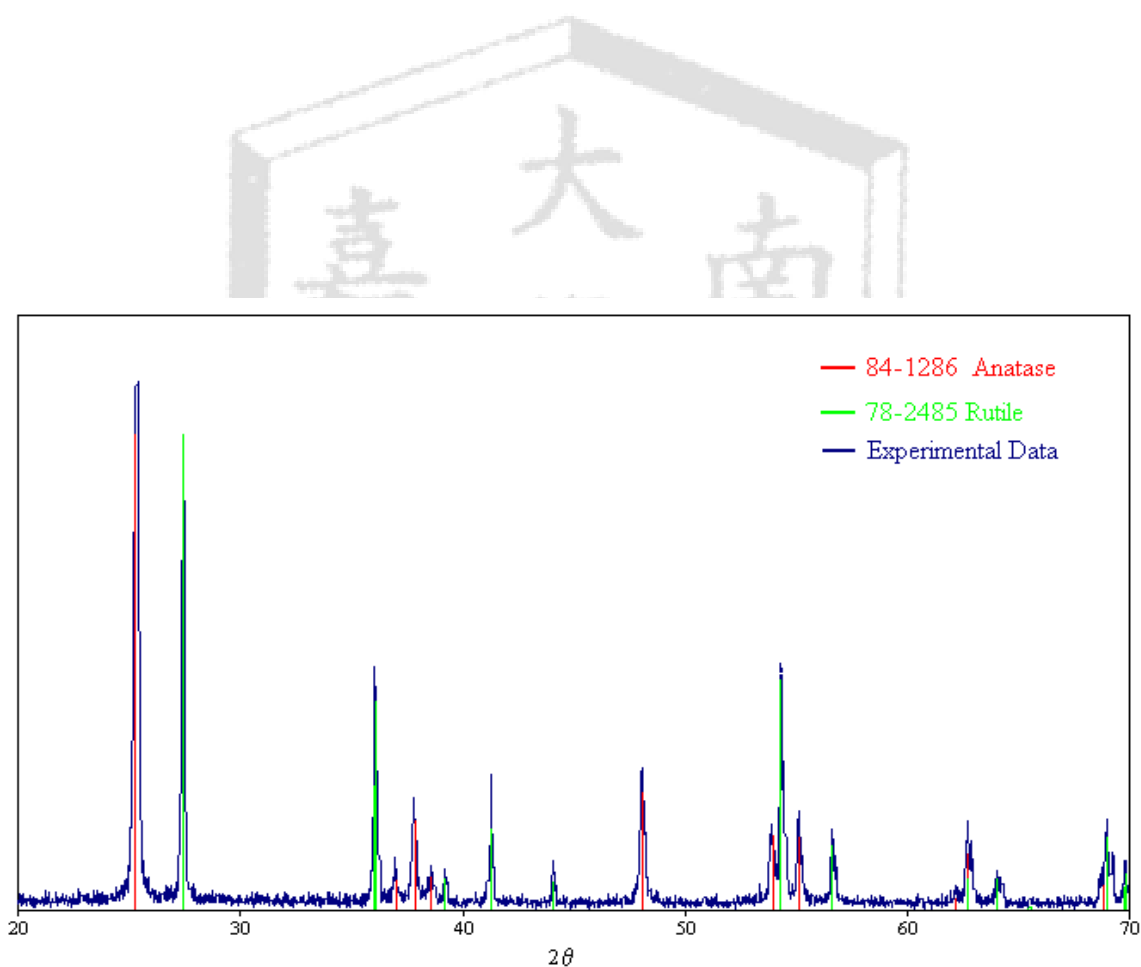
本研究為利用二氧化鈦與磷灰石去除有機物以及將二氧化鈦與磷灰石混合篩選出最佳減廢效能之比例，以下僅將重要結論條列如下。

1. 以四氯化鈦所製備之二氧化鈦觸媒，氯離子的多寡會影響所製備之二氧化鈦粉末粒徑與比表面積。
2. 光催化法都具有最佳觸媒添加劑量的存在，添加過量，則會因為遮蔽效應而降低反應速率；也可能因氫氧自由基的過量導致觸媒反應的終止。
3. 在不照射紫外光的實驗可知二氧化鈦對有機物具有吸附之能力，其吸附方式可能是以有機物之孤對電子和表面的路易士酸位置 (Ti<sup>4+</sup> sites) 或是和氫氧基作用。
4. 磷灰石製備中，加入聚丙烯可幫助磷灰石溶液能夠分散均勻增加其表面積，最佳磷灰石/聚丙烯比例為 1:1。
5. 磷灰石的添加可幫助增加觸媒對污染物之吸附量，可以有效的提升光觸媒減廢之效能，但磷灰石有最佳比例的存在，最佳比值為 1:1。
6. 二氧化鈦與磷灰石合成比例為 1:1，每升添加 0.75 克觸媒 TiO<sub>2</sub>/apatite=1:1 時可達到最佳去除效能，3 小時 COD 去除率

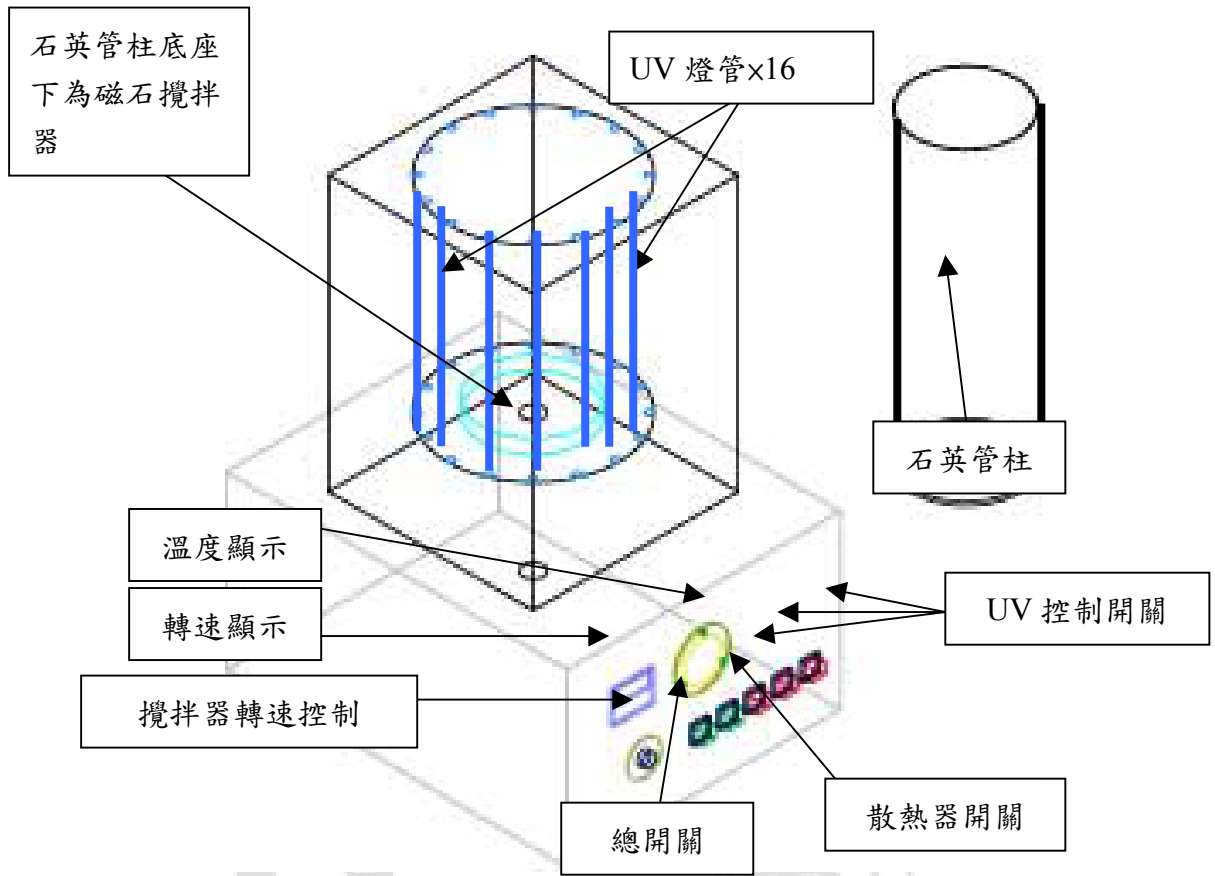
可達 41.6%。

### 參考文獻

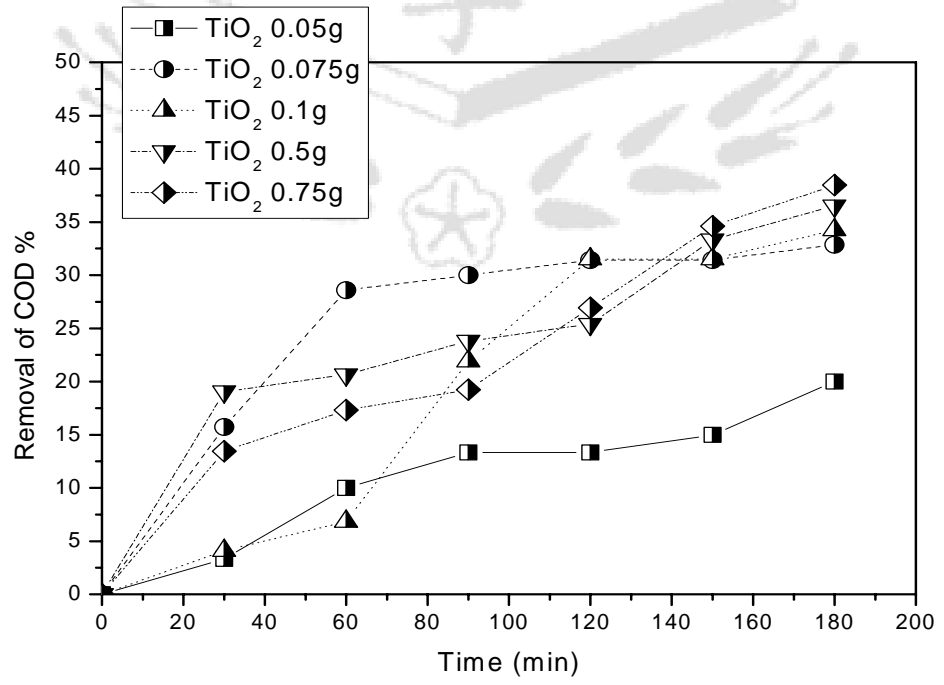
1. 行政院環保署 “水中化學需氧量檢測方法—密閉迴流滴定法，計畫編號 NIEA W517.50B”，1999。
2. S. Sato and J. M. White (1981) “Photoassisted Hydrogen Production from Titania and Water.” *J. Phys. Chem.* **85**: 592.
3. T. Kawai and T. Sakata(1980) “Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> surfaces.” *Chem. Phys. Lett.* **72**: 87.
4. Adachi M., Mackert JR. Parry EE. Et al. (1990) “Oxide Adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy.” *J Dent Res*,69: 1230-5.
5. S. Zhang and K . E. Gonsalves (1997)”Preparation and characterization of thermally stable nanohydroxyapatite.” *Journal of materials science: Materials in medicine* 8: 25-28.



圖一：TiO<sub>2</sub> XRD 圖譜

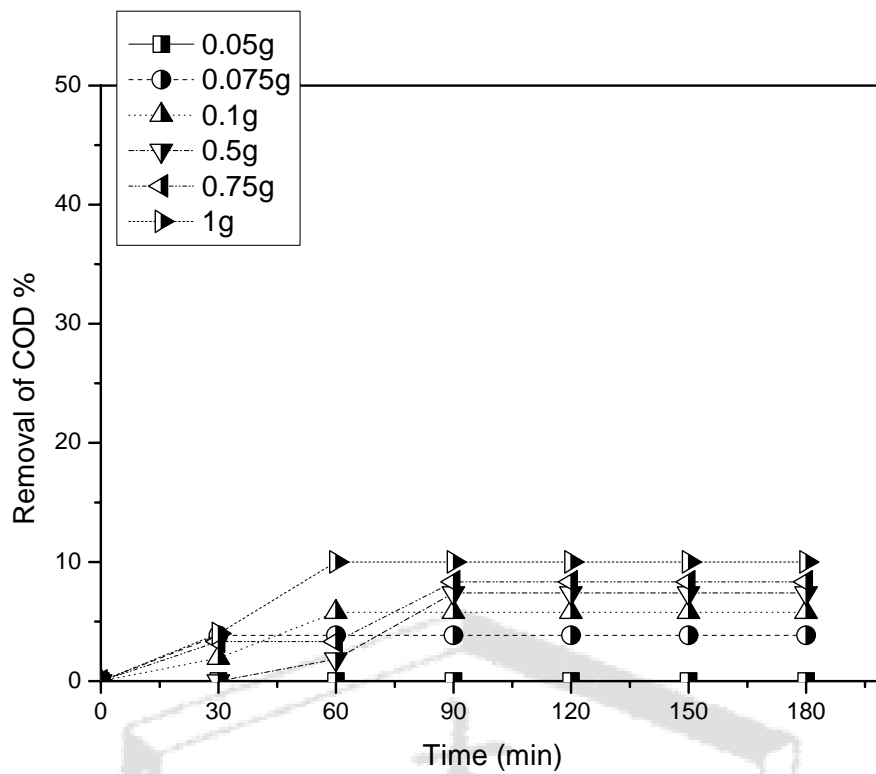


圖二：光化學反應系統



圖三：紫外光照射下不同克數二氧化鈦去除乙酸(200 mg/L)之比較





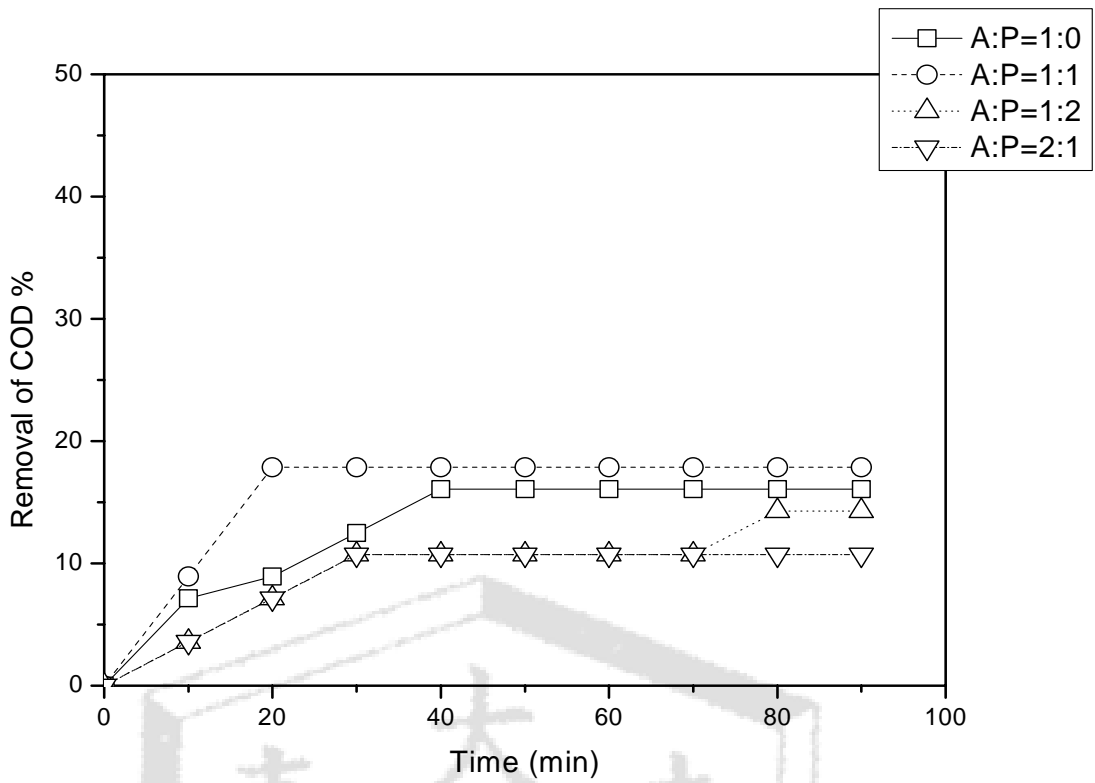
圖四：紫外光未照射下不同克數二氧化鈦去除乙酸(200 mg/L)之比較

表一 不同磷灰石與聚丙烯比例的比表面積

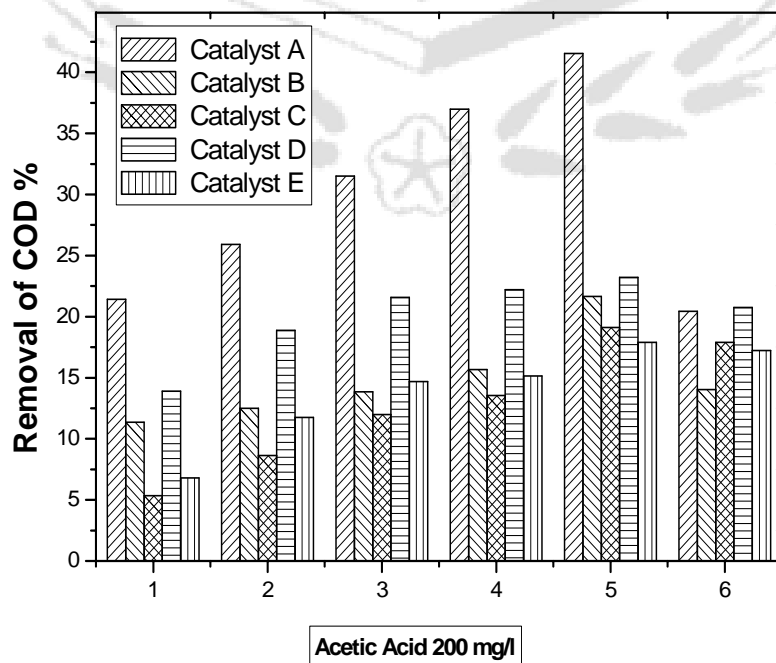
| 磷灰石/聚丙烯 | BET(m <sup>2</sup> /g) |
|---------|------------------------|
| 1:0 = a | 76.4297                |
| 1:1 = b | 99.3595                |
| 1:2 = c | 47.2821                |
| 2:1 = d | 43.2645                |

表二 各觸媒之合成比例與重量

| 比 例              | 總 重(g) |       |     |     |      |    |
|------------------|--------|-------|-----|-----|------|----|
|                  | 0.005  | 0.075 | 0.1 | 0.5 | 0.75 | 1  |
| <b>T:A = 1:1</b> | A1     | A2    | A3  | A4  | A5   | A6 |
| <b>T:A = 1:2</b> | B2     | B2    | B3  | B4  | B5   | B6 |
| <b>T:A = 1:3</b> | C1     | C2    | C3  | C4  | C5   | C6 |
| <b>T:A = 2:1</b> | D1     | D2    | D3  | D4  | D5   | D6 |
| <b>T:A = 3:1</b> | E1     | E2    | E3  | E4  | E5   | E6 |



圖五： 磷灰石與聚丙烯不同比例之比較



圖六： 照紫外光的條件下，各型觸媒去除率之比較