

# 以 $\text{TiO}_2$ 光觸媒填充床分解水中 腐植酸之研究

陳劭聿<sup>1</sup> 郭政憲<sup>1</sup> 錢柏勳<sup>1</sup> 吳世欽<sup>1</sup> 林雅芬<sup>2</sup> 邱求三<sup>3</sup>

1. 國立宜蘭大學環境工程系學生
2. 國立宜蘭大學化學材料工程系助教
3. 國立宜蘭大學環境工程系副教授

## 摘 要

光觸媒二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )經照光後會產生電子電洞，可應用來分解環境中的有機污染物，實驗初步是將  $\text{TiO}_2$  附著於直徑 2 mm 的玻璃珠上，經由 UV 光照射(以 UV/ $\text{TiO}_2$ /glass 表示)後，應用於分解水溶液中的腐植酸，實驗結果發現，於溶液 pH 值為 4 - 8.5 時，溶液 pH 值的增大對 UV/ $\text{TiO}_2$ /glass 程序分解腐植酸的效率有正面的助益，且反應溶液中的離子種類及離子強度，對腐植酸分解效率具有影響性。由 Langmuir-Hinshelwood 模式推導，UV/ $\text{TiO}_2$ /glass 光分解腐植酸的擬一階動力常數  $k_c$  為 0.878 mg/(min L)，而 UV/ $\text{TiO}_2$ /glass 對腐植酸的吸附平衡常數  $K_{\text{humic}}$  為 0.017 L/mg。由 Arrhenius 方程式推導，UV/ $\text{TiO}_2$ /glass 光分解腐植酸的活化能  $E_a = 21.31$  kJ。

**關鍵詞：**光觸媒、UV/ $\text{TiO}_2$ /glass、填充床、腐植酸

## Degradation of Humic Acid Using Photoreactor Packed with TiO<sub>2</sub> Immobilized on Glass Beads

Shao-Yu Chen<sup>1</sup> Cheng-Hsien Kuo<sup>1</sup> Bo-Shiun Chian<sup>1</sup>  
Shr-Chin Wu<sup>1</sup> Ya-Fen Lin<sup>2</sup> Chyow-San Chiou<sup>3</sup>

1. College students, Department of Environmental Engineering, National I-Lan University

2. Teaching assistant, Department of Chemicals and Materials Engineering, National I-Lan University

3. Associate professor, Department of Environmental Engineering, National I-Lan University

### Abstract

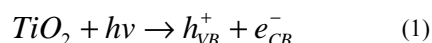
This study evaluated the performance of a photoreactor packed with TiO<sub>2</sub>/glass, TiO<sub>2</sub> immobilized on glass beads, initiated by UV irradiation, denoted as UV/TiO<sub>2</sub>/glass, to decompose humic acid in an aqueous solution. The photodegradation rate of humic acid by this UV/TiO<sub>2</sub>/glass process was found to obey pseudo first-order kinetics represented by the Langmuir-Hinshelwood model. The experimental results of this study also show that the reaction rate was increased with increasing pH value of aqueous solution during the range from 4 to 8.5. The effect of ionic types and strength on the photodegradation rate of humic acid reveals no influence. According to Langmuir-Hinshelwood model and Arrhenius equation,  $k_c$ ,  $K_{\text{humic}}$  and  $E_a$  are 0.878 mg/(min L), 0.017 L/mg, and 21.31 kJ, respectively.

**Keywords :** Photodegradation; packed-bed reactor; UV/TiO<sub>2</sub>/glass; humic acid

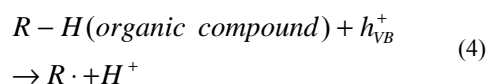
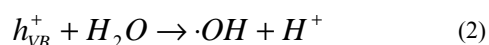
## 一、前言

腐植酸(Humic Acids)在水生系統中扮演著一種重要的角色，其主要來源大部分來自於溶解表水中的有機物質，而此有機物質中，有 90% 是為植物與死亡的動物屍體分解後所形成的有機碳；至於腐植酸的結構到目前為止並未有明確的定論，但一般認為，腐植酸是巨大分子量的酚類聚合物，通常包含羰基、羧基、甲氧基、氫氧基與酚等官能基，它們會與重金屬及一些有機污染物質產生複合(complex)，如殺蟲藥與除草劑等 [1]。自來水原水中若含有腐植酸等有機污染物時，於加氯消毒的過程中，便會產生出三鹵甲烷 (Trihalo methans)等副產物，其可能對人體的健康產生危害[2]。另外，亦有研究推測，腐植酸為一種可安定自由基的物質，其為多陰離子性的聚合物，若再與某些致病因子結合，可能是造成發生於台灣的烏腳病的病因因素之一[3]。

自從日本學者 Fujishima 等人[4,5]發現 TiO<sub>2</sub> 的光催化性質後，近年來已被廣泛應用於水溶液中有機[6-8]及無機[9]污染物的處理；TiO<sub>2</sub> 作為光觸媒的優點很多，其於長波長(低能量)光源照射下便可達到電子電洞的形成[10,11]，其反應方式如方程式(1)所示：



所產生的電子電洞可進一步與水分子及氧分子形成下列反應(方程式(2)-(5))，所產生的自由基具有高氧化能力，可應用來分解水溶液中的有機污染物，目前最常使用之商用 TiO<sub>2</sub> 為 Degussa P-25 等，其主要組成為銳鈦礦(anatase)及金紅石(rutile)。



若直接將商用 TiO<sub>2</sub> 以懸浮方式應用於光化學處理廢水時，其具有不錯的光化學效率[12]，由於 TiO<sub>2</sub> 的顆粒很細(5 ~ 30 nm) [13]，後續懸浮 TiO<sub>2</sub> 顆粒與光處理後之水分離將耗費很大的成本[14]，導致於實務操作上並不可行；故便有許多研究者嚐試將 TiO<sub>2</sub> 固定在不同的鈍性載體上，如玻璃[15]便為一便宜且容易取得的材質。填充床反應器係以堅硬粒狀支撐物當做填充物，但若填充物顆粒太細，將使得反應裝置對於溶液的流動產生高阻力的問題生[16,17]，此問題可藉由使用直徑 2mm 的玻璃珠，加以改善且不會降低光催化效率。

本研究擬利用填充床反應器內裝置 365 nm 之燈管及填充表面塗佈 TiO<sub>2</sub> 的玻璃珠 (UV/TiO<sub>2</sub>/glass)，用以分解水溶液中之腐植酸，並探討不同 pH 值、溫度、KNO<sub>3</sub> 濃度與腐植酸的初始濃度等參數，對 TiO<sub>2</sub> 光分解腐植酸之影響，並嚐試將實驗的結果以 Langmuir-Hinshelwood 的動力方程式加以描述。

## 二、研究方法與材料

### (一) 表面塗佈 TiO<sub>2</sub> 的玻璃珠

將 90 g 的 2 mm 的玻璃珠與 3 g 的 TiO<sub>2</sub> 以 6 mL 的去離子水和 0.6 mL 的 acetylacetone 攪拌均勻後，加入 9.6 mL 去離子水（緩慢的加入），再加入 6 滴的 Triton X-100，攪拌均勻之後，將之放到烘箱之中，100 °C 乾燥 10 分鐘後，再放入高溫爐中以 450 °C 燒結 30 分鐘，便完成表面塗佈 TiO<sub>2</sub> 的玻璃珠(TiO<sub>2</sub>/glass) [18]，其每克玻璃附著的 TiO<sub>2</sub> 量為 0.02 g。

### (二) 配製不同腐植酸濃度方法

取 1 g 的腐植酸鹽 (Sodium salt, ACROS ORGANICS, USA)，以一升的去離子水予以溶解，混合均勻後其濃度為 1000 mg/L，再依此母液配置所需之腐植酸濃度。

### (三) 實驗裝置及流程

裝置圖如圖 1 示，其反應器外管內徑為 40 mm，而內部石英管外徑為 25 mm，其內放置波長為 365 nm 的燈管，其夾層置入所製備的 TiO<sub>2</sub>/glass，反應槽體積為 520 mL，而光觸媒反應器內於填充 TiO<sub>2</sub>/glass 後，可置入 65 mL 的水溶液。實驗以批次方式進行，利用蠕動幫浦以 10 mL/min 的速度將反應溶液由反應槽打入光觸媒反應器，並用溫度控制器控制溫度於所需要的反應溫度。反應過程中均利用 0.05 M 的 NaOH 及 HCl 來控制反應溶液 pH 值於固定值。每五分鐘以滴管吸取適量的反應溶液(約 2~3 mL)經過濾後以分光光度計做定量分析(定量波長為 436 nm)。實驗中的控制變因有 pH 值、不同腐植酸濃度、不同離子種類、不同溫度和不同 KNO<sub>3</sub> 濃度等，所有的實驗參數如表 1 所示。

## 三、結果與討論

### (一) 腐植酸在各種情況下的分解效率

實驗中將首先觀察無附著 TiO<sub>2</sub> 的玻璃珠，其於波長 365 nm 的紫外光(UV)的照射下(UV/glass)對腐植酸的分解效率( $\eta_{腐植酸} = (C_0 - C)/C_0$ )，其結果如圖 2(a)所示，實驗發現，經過光照 45 分鐘後，發現 UV/glass 程序於無 TiO<sub>2</sub> 的存在下，對腐植酸的分解效率約為 26%。圖 2(b) 為以含有 TiO<sub>2</sub> 的玻璃珠填入光觸媒反應槽於不照射紫外光之程序(TiO<sub>2</sub>/glass)，反應經過 45 分鐘後，其分解效率為 20.5%，此應為含鈦玻璃珠對腐植酸之吸附結果所致；由圖 2(a)及(b)之結果亦可發現，腐植酸於波長為 365 nm 的紫外光(UV)照射下，其被分解的效率很低。圖 2(c) 為圖 2(b) 之條件再加上紫外光照射(UV/TiO<sub>2</sub>/glass)，經過 45 分鐘後，分解效率為 44.3%，明顯較圖 2(a)及(b)為佳，此結果顯示 TiO<sub>2</sub> 在經過光照後，其所產生的氫氧自由基較可有效的分解腐植酸，而達到去除有機物的目的。綜合以上實驗的結果，腐植酸於各種情況下分解效率為 UV/TiO<sub>2</sub>/glass > UV/glass > TiO<sub>2</sub>/glass。

### (二) pH 值效應對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 分解腐植酸效率的影響

pH 值之所以會在光分解上成為重要的參數，主要是因為其會對發生在光觸媒表面上的兩種反應產生影響，此兩種反應分別為腐植酸於觸媒表面的吸附反應及氫氧根離子被電洞氧化產生氫氧自由基的反應。當 pH 值小於 4 或大於 8.5 的時候，腐植酸的化學性質將會有很大的變化，當 pH 值小於 4，腐植酸會被質子化；當 pH 值大於 8.5，腐植酸部份會被鹼性物質分解。且當 pH 值小於 4.0 或大於 8.5 的時候，亦會使附著在玻璃珠上的 TiO<sub>2</sub> 溶解剝離[12]，為防止 TiO<sub>2</sub> 溶解剝離的實驗誤差，故便將光觸媒填充床的反應溶液 pH 值控制在 4.0~8.5 之間，其實驗結果如表 2 所示，由表 2 可得知，水溶液 pH 值於 4.0~8.5 之間，UV/TiO<sub>2</sub>/glass 對腐植酸的分解效率，以擬一階的動力方程式加以描述，其動力常數(k<sub>obs</sub>)隨著 pH 值增大有變大的趨勢，推測其原因應為方程式(3)所致，較高的溶液 pH 值，具備較高濃度的氫氧根離子，使方程式(3)更易往產物進行，以產生較多的氫氧自由基來分解水中之腐植酸。

### (三) 不同的離子種類及 KNO<sub>3</sub> 濃度對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 分解腐植酸效率的影響

在一般的水溶液中，常存在著不同的陰、陽離子，而這些離子可能對光觸媒的反應效率造成影響，對於不同的離子種類，其影響 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 程序對腐植酸的光分解效率如表 3 所示，表 3 中的鹽類其分別加入溶液時，溶液中的 pH 值均固定在 6-7 之間，由表 3 之結果可得知，加入鉀、鈉、鎂等陽離子及氯離子和硝酸離子等不同的陰、陽離子，其對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 程序分解腐植酸的影響並不大。

實驗中並觀察不同電解質濃度對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 分解腐植酸效率之影響，其結果如表 4 所示，於此表中之數據可發現，不同 KNO<sub>3</sub> 濃度的 K<sub>obs</sub> 值其差異在 5% 以內，故不同 KNO<sub>3</sub>

濃度對分解腐植酸效率的影響是很小的，所以推論 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 對腐植酸的光分解效率不受 KNO<sub>3</sub> 濃度的影響。綜合以上結果可推論，反應溶液中的離子種類及離子強度，對 η<sub>腐植酸</sub> 的影響並不大。

### (五) 不同初始腐植酸濃度對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 光分解效率的影響

待處理物種的濃度高低，可能會影響光催化反應的分解效率，所以，腐植酸初始濃度對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 光分解效率的影響，便為探討的參數之一，本實驗一共做了五個初始濃度的腐植酸，其分別為 10、20、30、40、50 (mg/L)，腐植酸初始濃度對光分解效率的影響，嘗試以 Langmuir-Hinshelwood 模式來表示其分解效率跟不同初始濃度之間的關係，Langmuir-Hinshelwood 如方程式(6)所示：

$$\begin{aligned} \text{rate} &= -\frac{d[\text{humic}]}{dt} \\ &= k_c \frac{K_{\text{humic}}[\text{humic}]}{1 + K_{\text{humic}}[\text{humic}]_0} \end{aligned} \quad (6)$$

[humic]<sub>0</sub> 及 [humic] 分別表示反應初始及在反應時間 t 時的腐植酸濃度，k<sub>c</sub> 為反應速率常數，K<sub>humic</sub> 是 TiO<sub>2</sub>/glass 吸附腐植酸的平衡吸附常數，方程式(6)可以進一步擬一階反應方程式加以表示，如下列方程式(7)所示：

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{humic}]}{dt} &= k_{\text{obs}}[\text{humic}] \\ &= k_c \frac{K_{\text{humic}}}{1 + K_{\text{humic}}[\text{humic}]_0}[\text{humic}] \end{aligned} \quad (7)$$

k<sub>obs</sub> 是表示所觀察到的腐植酸在光觸媒氧化反應的擬一階反應常數，方程式(7)的積分型式如方程式(8)所示：

$$\ln\left(\frac{[\text{humic}]}{[\text{humic}]_0}\right) = k_{\text{obs}}t \quad (8)$$

由實驗結果的 ln([humic]/[humic]<sub>0</sub>)對時間 t 作圖，其所得之斜率便為 k<sub>obs</sub>，不同初始濃度的腐植酸，其所得的 k<sub>obs</sub> 統計如表 5 所示，由此表

可得知，隨著腐植酸初始濃度的增加，其 k<sub>obs</sub> 有下降的趨勢。而 k<sub>obs</sub> 與 [humic]<sub>0</sub> 之間的關係可以表示成如下列方程式 (9) 所示：

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_c K_{\text{humic}}} + \frac{[\text{humic}]_0}{k_c} \quad (9)$$

以表 5 中之 1/k<sub>obs</sub> 對 [humic]<sub>0</sub> 作圖，其結果如圖 3 所示，由圖 3 的斜率及截距，可求得 k<sub>c</sub> 為 0.878 mg/(min L)，而 K<sub>humic</sub> 為 0.017 L/mg。

### (六) 不同反應溫度的影響

溫度對於 k<sub>obs</sub> 的關係可用 Arrhenius 方程式表示，如方程式(10)所示：

$$k_{\text{obs}} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (10)$$

而 A, Ea, T, 跟 R 分別表示為頻率因子、活化能、溫度(K)跟氣體常數，實驗中分別觀測反應溫度分別是 288、298、308 K 對 k<sub>obs</sub> 的影響。其結果如表 6 所示，隨著反應溫度下降，k<sub>obs</sub> 有下降趨勢。由方程式(10)中 ln k<sub>obs</sub> 對 1/T (1/K)作圖，其結果如圖 4 所示，可求得反應之活化能 Ea = 21.31 kJ。

## 四、結論

由以上之實驗結果，UV/TiO<sub>2</sub>/glass 分解腐植酸可歸納出下列幾點結論：

1. 在相同環境條件及反應時間下，分解腐植酸的速率：UV/TiO<sub>2</sub>/glass > UV/glass > TiO<sub>2</sub>/glass，其中 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 分解效率達到 44.3%。
2. 當 pH 值在 4.0-8.5 的範圍時，溶液 pH 值的增大，對 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 程序分解腐植酸的效率有正面的助益。
3. 反應溶液中的離子種類及離子強度，對 UV/TiO<sub>2</sub>/glas 分解腐植酸效率的影響差異在 5%之內。
4. 由 Langmuir-Hinshelwood 模式推導，UV/TiO<sub>2</sub>/glass 光分解腐植酸的擬一階動力

常數  $k_c$  為 0.878 mg/(min L)，而  $\text{TiO}_2/\text{glass}$  對腐植酸的吸附平衡常數  $K_{\text{humic}}$  為 0.017 L/mg。

5. 由 Arrhenius 方程式推導，UV/ $\text{TiO}_2/\text{glass}$  光分解腐植酸的活化能  $E_a = 21.31$  kJ。

## 參考文獻

- (1) J. Wiszniowski, D. Robert, J.S. Gorska, K. Miksch, J. V. Weber, "Photocatalytic Decomposition of Humic Acids on  $\text{TiO}_2$  Part I: Discussion of Adsorption and Mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* 152, 2002, pp. 267-273.
- (2) 王正雄、鄭資英、陳麗霞、張小萍、傅千育，"臺灣地區自來水三鹵甲烷之調查研究"，2002 年環境分析化學研討會論文集，中華環境分析化學會，2002。
- (3) M.L. Cheng, H. Y. Ho, Daniel T. Y. Chiu and F. J. Lu, "Humic acid-mediated oxidative damages to human erythrocytes : A possible mechanism leading to anemia in blackfoot disease," *Free Rad. Biol & Med.* 27, 1999, pp. 470-477.
- (4) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature* 238, 1972, pp. 37-38.
- (5) A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium Dioxide Photocatalysis," *J. Photochem, Photobiol. C, Photochem. Rev.* 1, 2000, pp. 1-21.
- (6) M. Muneer, J. Theurich, D. Bahnemann, "Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of 1,2-diethyl phthalate," *J. Photochem, Photobiol. A, Chem.* 143, 2001, pp. 213-219.
- (7) J. Cunningham, G. A. Sayyed, P.S.J. Caffrey, "Aerobic and Anaerobic  $\text{TiO}_2$ -photocatalysed Purifications of Waters Containing Organic Pollutants," *Catal. Today*, 53, 1999, pp. 145-158.
- (8) A.V. Taborda, M.A. Brusa, M.A. Grela, "Photocatalytic Degradation of Phthalic Acid on  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles," *Appl. Catal. A, General* 208, 2001, pp. 419-426.
- (9) S. Matsuda, H. Hatano, A. Tsutsumi, "Ultrafine Particle Fluidization and its Application to Photocatalytic  $\text{NO}_x$  Treatment," *Chem. Engrs, J.* 82, 2001, pp. 183-188.
- (10) 王文，"以光纖反應器進行紫外線光觸媒程序分解氣相中苯之研究"，國立臺灣科技大學化學工程系博士論文，2003 年。
- (11) 曾焜煜，"以紫外線/光觸媒程序處理氣相丙酮反應行為之研究"，國立臺灣科技大學化學工程系博士論文，2003 年。
- (12) E. Moctezuma, E. Leyva, E. Monreal, N. Villegas, D. Infante, "Photocatalytic Degradation of the Herbicide : Paraquat," *Chemosphere*, 39, 3, 1999, pp. 511-517.
- (13) W. Wang, Y. Ku, "The light Transmission and Distribution in an Optical Fiber Coated with  $\text{TiO}_2$  Particles," *Chemosphere*, 50, 2003, pp. 999-1006.
- (14) R. L. Pozzo, M. A. Baltanas, A. E. Cassano, "Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the art," *Catal. Today*, 39, 1997, pp. 219-231.
- (15) S. Gelover, P. Mondragon, A. Jimenez, "Titanium Dioxide sol-gel Deposited Over Glass and Its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination," *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* 165, 2004, pp. 241-246.
- (16) M.F.J. Dijkstra, H. Buwalda, A.W.F. de Jong, A. Michorius, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers, "Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water

- Purification,” Chem. Engrs, Sci., 56, 2001, pp. 547-555.
- (17) K. Kobayakawa, C. Sato, Y. Sata, A. Fujishima, “Continuous-flow Photoreactor Packed with Titanium Dioxide Immobilized on Large Silica Gel Beads to Decompose Oxalic Acid in Excess Water,” J. Photochem. Photobiol. A, Chem. 118, 1998, pp. 65-69.
- (18) I.M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M.C. Bernard, P. Falaras, “Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline Thin Film TiO<sub>2</sub> Catalysts Towards 3,5-dichlorophenol Degradation,” J. Photochem. Photobiol. A, Chem. 149, 2002, pp. 237-245.

表 1 實驗參數表

Table 1 Experimental parameters

參數	條件
污染物	腐植酸鹽水溶液
UV 燈(365nm)	開、關
TiO <sub>2</sub>	有、無
離子種類(濃度 0.05 M)	KCl、NaCl、KNO <sub>3</sub> 、NaNO <sub>3</sub> 、Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
溫度(°C)	15、25、35
pH	4、5.5、7、8.5
腐植酸濃度(ppm)	10、20、30、40、50
KNO <sub>3</sub> 濃度(M)	0.01、0.03、0.05、0.1、0.15

表 2 不同 pH 值情況下光分解腐植酸的擬一階反應常數  $k_{obs}$ ，半衰期  $t_{1/2}$ ， $R^2$  值

Table 2 The pseudo first-order rate constant  $k_{obs}$ , half-life  $t_{1/2}$ , and correlation coefficients for photocatalytic degradation of humic acid at different pH values.

pH	$K_{obs}$	$t_{1/2}$	$R^2$
4	0.0101	68.61	0.923
5.5	0.0126	55.00	0.977
7	0.0153	45.29	0.929
8.5	0.0164	42.26	0.952

表 3 加入不同鹽類下光分解腐植酸的擬一階反應常數  $k_{obs}$ ，半衰期  $t_{1/2}$ ， $R^2$  值

Table 3 The pseudo first-order rate constant  $k_{obs}$ , half-life  $t_{1/2}$ , and correlation coefficients for photocatalytic degradation of humic acid at different salts.

0.05 (M)	$K_{obs}$	$t_{1/2}$	$R^2$
KCl	0.0241	28.76	0.989
NaCl	0.0204	33.97	0.977
KNO <sub>3</sub>	0.0218	31.79	0.976
NaNO <sub>3</sub>	0.0231	30.00	0.987
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0226	30.66	0.976



表 4 不同濃度之 KNO<sub>3</sub> 下光分解腐植酸擬一階反應常數  $k_{obs}$ ，半衰期  $t_{1/2}$ ， $R^2$  值

Table 4 The pseudo first-order rate constant  $k_{obs}$ , half-life  $t_{1/2}$ , and correlation coefficients for photocatalytic degradation of humic acid at various KNO<sub>3</sub> concentrations.

M	$k_{obs}$	$t_{1/2}$	$R^2$
0.01	0.0199	34.82	0.963
0.03	0.0190	36.47	0.918
0.05	0.0218	31.79	0.976
0.1	0.0188	36.86	0.889
0.15	0.0200	34.65	0.974

表 5 不同腐植酸初始濃度下光分解腐植酸的擬一階反應常數  $k_{obs}$ ，半衰期  $t_{1/2}$ ， $R^2$  值

Table 5 The pseudo first-order rate constant  $k_{obs}$ ,  $1/k_{obs}$ , half-life  $t_{1/2}$ , and correlation coefficients for photocatalytic degradation of humic acid at different initial concentrations of humic acid.

初始濃度 (ppm)	$k_{obs}$	$1/k_{obs}$	$t_{1/2}$	$R^2$
10	0.0122	81.97	61.88	0.942
20	0.0119	84.03	58.24	0.937
30	0.0098	102.04	70.71	0.919
40	0.0087	114.94	79.66	0.974
50	0.0081	123.46	85.56	0.964

表 6 不同溫度下光分解腐植酸的擬一階反應常數  $k_{obs}$ ，半衰期  $t_{1/2}$ ， $R^2$  值

Table 6 The pseudo first-order rate constant  $k_{obs}$ , half-life  $t_{1/2}$ , and correlation coefficients for photocatalytic degradation of humic acid at different temperature.

K	$k_{obs}$	$t_{1/2}$	$R^2$
288	0.0076	91.18	0.935
298	0.0119	58.24	0.937
308	0.0135	51.33	0.959

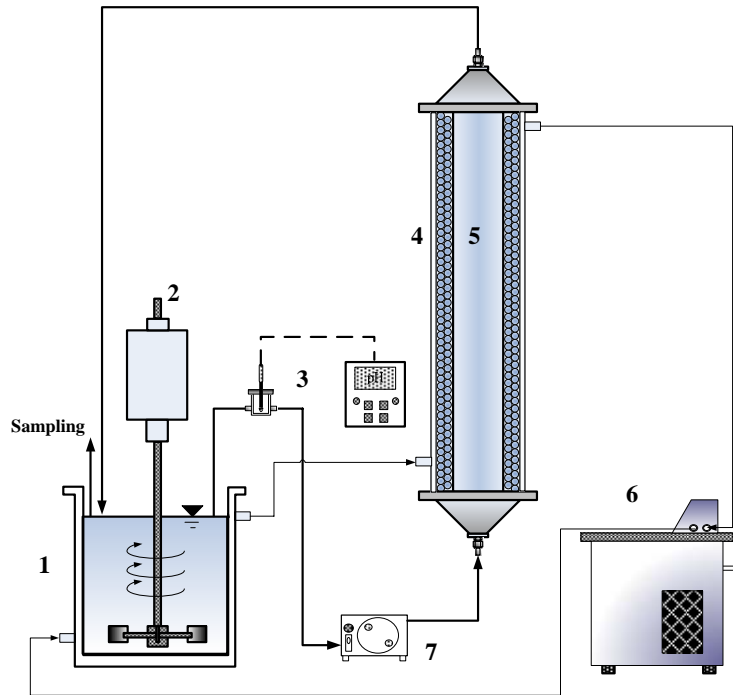


圖 1 實驗裝置圖。

- (1) 反應槽、(2) 攪拌器、(3) pH 計、(4) 光觸媒反應器、(5) 紫外燈、(6) 溫度控溫器、  
(7) 蠕動式幫浦。

Fig 1 Sketch of the experimental apparatus.

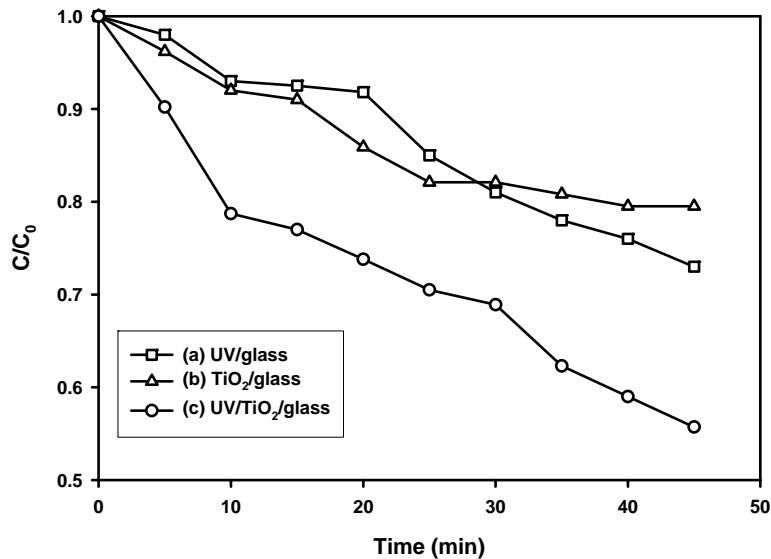


圖 2 不同情況下 UV/TiO<sub>2</sub>/glass 對腐植酸的分解效率

(a)UV( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )，180g 玻璃珠；(b)180g TiO<sub>2</sub>/glass；(c) UV( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )，180g TiO<sub>2</sub>/glass。反應條件：腐植酸濃度 20ppm，反應槽容量 55mL，溫度 25°C (298K)，TiO<sub>2</sub>/glass，流量 10 mL min<sup>-1</sup>。

Fig 2 Dependence of degradation of humic acid on time at various conditions.

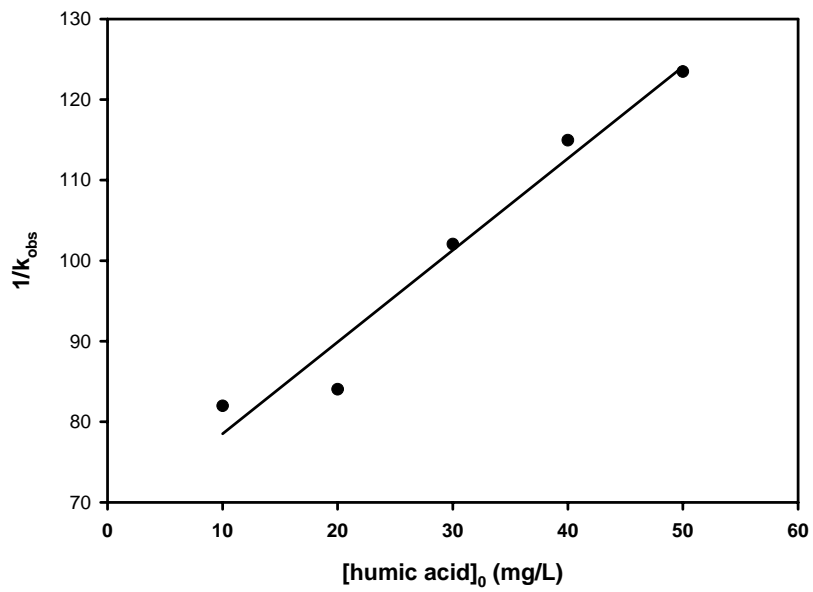


圖 3  $1/k_{obs}$  對腐植酸初始濃度作圖。

Fig 3 The relationship between  $1/k_{obs}$  with initial concentration of humic acid.

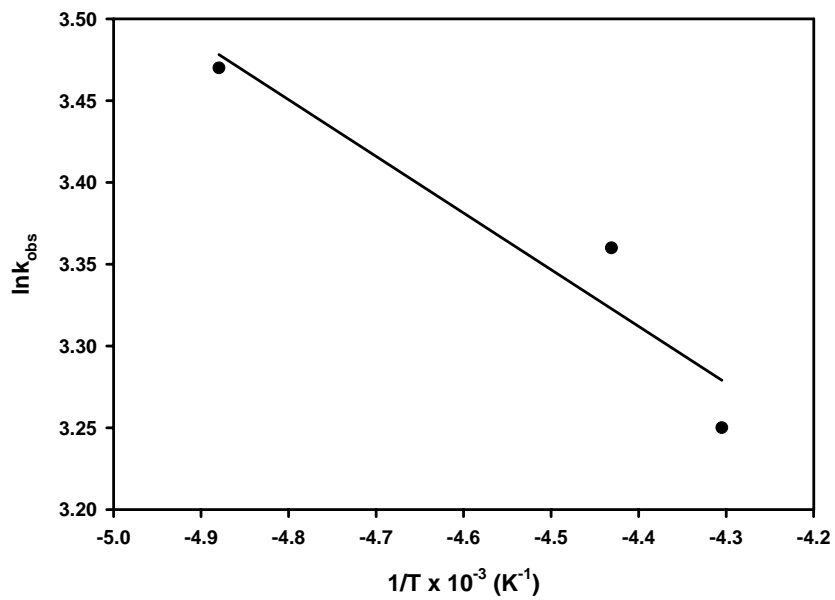


圖 4  $\ln k_{obs}$  對  $1/T$  作圖。

Fig 4 Plot of  $k_{obs}$  and temperature (T) following Arrhenius law.

