

废脱硝触媒制作奈米二氧化钛光触媒及降解染料废水

摘要

本研究是将脱硝废触媒中所含之二氧化钛以酸或碱进行回收并加以利用。碱法制程先将废触媒粉末与氢氧化钠在高温下进行熔融反应，形成钛酸钠。钛酸钠再与盐酸反应，则得四氯化钛溶液。四氯化钛溶液添加焦磷酸钠增加其分散性之，并聚合 PS 微球做为载体。四氯化钛溶液水解形成 TiO_2 共沉至 PS 微球上。粉末经过清洗及煅烧。去除 PS 微球，既可得多孔性二氧化钛粉末。酸法制程则以硫酸水溶液与废触媒加热反应形成固体硫酸氧钛。硫酸氧钛水解形成二氧化钛粉末。粉末再经过滤、烘干、研磨、煅烧，形成光触媒粉体。以上两者由废脱硝触媒制作之粒径 30-40 nm 奈米二氧化钛光触媒，具有光催化剂的特性及优点。

将两种制程所得之奈米二氧化钛光触媒，分别加以检测及比较。检测以 EDS、ICP 分析 TiO_2 之元素组成，XRD 分析其晶相。SEM、TEM 分析其表面形貌、结构及粒径大小。试验多孔性二氧化钛之悬浮效果。探讨光触媒对于高级氧化程序中 (Advanced Oxidation Processes, AOP) UVA/ TiO_2 对于模拟降解染料废水之 TOC 去除率达 90% 以上。

1 前言

脱硝触媒用于分解空气中的氮氧化物(NO_x)，使用领域非常广泛。包括化学工厂、半导体工厂、火力发电厂、锅炉、重油燃烧机、柴油车等会产生含氮氧化物的废气的装置设备都需要在排气的地方装置脱硝触媒以防止氮化物(NO_x)排放到空气中。脱硝废触媒的结构是以五氧化二钒(V_2O_5)及三氧化钨(WO_3)为触媒的活性成份，沉析在二氧化钛(TiO_2)载体上。以二氧化钛为载体的原因为二氧化钛非常耐酸气。在脱硝触媒中，五氧化二钒及三氧化钨的含量分别为 5-10%，其余为 TiO_2 载体。脱硝触媒因使用在高热的废气中，五氧化二钒及三氧化钨逐渐和二氧化钛载逐渐绕结在一起，触媒的活性逐渐降低，必须更换。废脱硝触媒，处理方法目前使用碱法，取出其中的五氧化二钒及三氧化钨，剩余的二氧化钛载体则予丢弃，二氧化钛的丢弃造成环境污染及资源的浪费。

二氧化钛有很多种用途，油漆的颜料是主要用途。另外电子陶瓷原料以制造钛酸钡、钛酸锶、锆钛酸铅为第二用途。当催化剂的载体是其第三用途，以利用其耐酸碱、耐高温的特性。当光触媒是其第四用途，奈米二氧化钛有一奇异的特性。奈米二氧化钛在阳光照射及有水、空气的存在之下，能把水分解成氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)，把空气中的氧气变成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。氢氧自由基为一强氧化剂，超氧自由基和水作用并补捉电子后，也会变成氢氧自由基，二者都是强氧化剂，都能分解有机物，能把有机物变成二氧化碳。

2000 年 Zhong 等人[1]，利用异丙醇钛作为前驱物加入阳离子聚苯乙烯微球中，让水解出的二氧化钛包附在 PS 微球上。控制好凝胶和溶剂彼此间的关系，则可在 PS 微球上包覆一层均匀的壳层。控制壳层厚度，之后再將 PS 球溶解或烧熔

即可取得二氧化钛空心球。2003 年 Yang 等人[2], 利用丁基醇钛作为前驱物, 以 seed-emulsion polymerization 制备粒径 275 nm 之 PS 微球。将 PS 球浸入浓硫酸中使之磺化, 磺化后之 PS 球做为载体并分散在丁基醇钛和乙醇之混合溶液中让丁基醇钛吸附在 PS 球上,接着将之离心后再分散于乙醇水溶液中进行反应。制备 PS/TiO₂核壳结构粒子, 再经由 N,N-dimethylformamide 溶解 PS 及煅烧而形成二氧化钛空心微球。1972 年日本 Fujishima Akira 和 K.Honda 博士[3], 分别以光触媒半导体的氧化钛单结晶与白金为电极, 进行水的分解反应。以水银灯照射后, 两支电极上均有气泡产生。收集气体进行分析, 证实在氧化钛单结晶电极上所产生的的是氧气, 在白金电极上则是产生氢气。在仅有照光但不施加任何电场的情况下, 利用氧化钛即可成功将水分解成氢气与氧气。利用太阳能制备氢气对缓解能源危机有重大的实用意义, 立即引起学术界的广泛关注。2002 年 Zhang 和 Gao 两人[4]利用丙基醇钛作为前驱物。以 Span80、水及甲苯形成 water/oil microemulsion, 藉由调整水与 Span 80 之比例, 而控制二氧化钛微粒所生成之粒径。2002 年 Jang 和 Lee 两人[5]利用界面活性剂让甲醇形成微胞分散在水中, 再滴入 1-辛烷及苯乙烯的混合溶液在 70℃进行反应而制备聚苯乙烯中空球。1998 年, Kasuga 等人[6]在 110 °C 下用 5 ~ 10 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液处理锐钛矿型 TiO₂ 粉末,再经 HCl 酸处理形成 TiO₂纳米片, 末端 Ti-OH 键相互作用形成纳米管。2002 年 Stefanie 和 Maret[7]利用乙基醇钛作为前驱物, 以带负电之 PS 微球为载体, 将载体分散在无水乙醇中。快速加入前驱物, 藉由前驱物和载体间之静电力与自组织效应, 让其吸附在 PS 微球表面。经由有机溶剂溶解 PS 而形成二氧化钛核壳结构粒子或是经由煅烧而形成金红石相二氧化钛空心微球。二氧化钛的制备方式很多, 但研究较多且使用较广的方法为溶胶-凝胶法 (Sol-Gel Method)、化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、液相沉积法 (Liquid Phase Deposition, LPD) 及沉淀法等 [12]。而制备聚苯乙烯的方法有许多种, 较成熟的方法有乳化聚合法 (Emulsion Polymerization)、无乳化剂乳化聚合法 (Emulsifier-free Emulsion Polymerization)、分散聚合法 (Dispersion Polymerization)、悬浮聚合法 (Suspension Polymerization) [7]。利用废脱硝触媒再利用制成奈米二氧化钛光触媒, 是一新颖的化学技术。对解决废触媒环境污染, 废弃物资源化有重要意义。