

不同氣體對懸浮二氧化鈦在不同水中氧化總氨氮之影響

謝介士* · 葉瑾瑜 · 陳紫嫻

行政院農業委員會水產試驗所東港生技研究中心

摘 要

氨是水產動物的主要代謝產物，具有很強之毒性，因此在養殖系統中必須去除。本報告即設計以氣體曝氣的方法使二氧化鈦光觸媒懸浮，並以 PL 型之 UV-A 光源來激發二氧化鈦，使產生電子與電洞，以試驗探討不同氣體（空氣、純氧及臭氧）在不同水中（純水、自來水及海水）對懸浮二氧化鈦氧化總氨氮之影響。在 4.0 L 的壓克力反應槽內裝 3.5 L 含總氨氮 3.5 TAN mg/l 之純水中，以 1 g/l 二氧化鈦及 Philips 36W PL 型 UV-A 燈管處理之，其試驗結果如下：在純水中，當打入空氣、氧氣及臭氧不同氣體時，其對總氨氮的氧化速率分別是 0.04 ± 0.02 、 0.07 ± 0.01 及 0.24 ± 0.02 TAN mg/hr。在自來水中，當打入三種不同氣體時，其對總氨氮的氧化速率分別是 0.59 ± 0.14 、 0.67 ± 0.15 及 0.71 ± 0.18 TAN mg/hr。而在海水中，當打入三種不同氣體時，其對總氨氮的氧化速率分別是 1.22 ± 0.26 、 1.45 ± 0.18 及 1.81 ± 0.34 TAN mg/hr。由以上結果可知，二氧化鈦光觸媒對總氨氮之氧化速率，除受水中的離子影響外，亦受水中存在的氣體分子影響。其中以臭氧在二氧化鈦光觸媒反應系統中對總氨氮之氧化速率影響最大，其次是純氧，最後是空氣。

關鍵字：光觸媒氧化作用、二氧化鈦、總氨氮、空氣、氧氣、臭氧

前 言

海水中的無機氮化合物主要包括氨、亞硝酸鹽、硝酸鹽，而海水中的有機氮化合物在有水產動物的水域中主要是尿素 (McCarthy and Kamykowski, 1972)。硬骨魚類對於食物中的蛋白質之最終代謝產物是氨，佔所有排泄量的 70 ~ 90%，其次才是尿素，佔 5 ~ 15% (Randall and Wright, 1987)。尿素本身對魚類無害，但它可以很快的水解為有害的氨和二氧化碳，因此在密集式養殖池或循環系統中很容易累積氨。水中氨以未解離的氨 (NH_3) 和解離的氨 (NH_4^+) 兩種型式存在。 NH_3 和 NH_4^+ 在水中存在的比率，與水溫和 pH 值有很大的關係。當 pH 值增加一個單位時，在相同溫度下， NH_3 的濃度增加 10 倍，而溫度增加 10 時， NH_3 的濃度約增加一倍 (Whitfield,

1974; Bower and Bidwell, 1978)。其中 NH_4^+ 除非在相當高的濃度下，否則無害，而 NH_3 會對水產動物產生急性毒性，濃度太高時，甚至於引起水產養殖動物的死亡，故必須去除 (Spotte, 1979; Colt and Armstrong, 1981)。

一般水中氨的去除方法，包括曝氣法、離子交換法、氯氣法、臭氧法、生物處理法 (佐野, 1979) 及二氧化鈦光觸媒法 (Zhu *et al.*, 2005, 2007)。其中二氧化鈦光觸媒可以有效的處理養殖用海水中之總氨氮 (謝, 2007)，且對水產養殖生物無不良副作用。本研究設計新的二氧化鈦光觸媒反應系統，利用氣體曝氣使二氧化鈦懸浮，配合 PL 型 UV-A 燈光激發二氧化鈦使產生電子 (electron, e^-) 與電洞 (electron-hole, h^+)，以氧化處理養殖用水中的總氨氮，探討總氨氮之氧化速率是否受二氧化鈦光觸媒反應系統水中的氣體分子影響。

材料與方法

一、氨氮貯備液的配製

*通訊作者 / 屏東縣東港鎮豐漁街 67 號, TEL: (08) 832-4121 轉 209; FAX: (08) 832-0234; E-mail: cshsieh@mail.tfrin.gov.tw

取德國 Merck 公司所生產之 NH_4Cl 試藥 19.103 g, 溶於少量純水中後, 再以純水定容至 100 ml, 配製成總氨氮 (Total ammonia-N, TAN) 濃度 50000 TAN mg/l 之貯備液。

二、光觸媒二氧化鈦反應槽之設計

如 Fig. 1 所示, 使用內徑 10 cm、長 50 cm 之圓柱狀壓克力製成反應槽, 底部黏上一片直徑 10 cm 之圓盤式打氣石, 並於每一反應槽上, 放置一片壓克力片, 反應槽內放入一支 Philips PL 型 36W UV-A 燈管。被處理水及二氧化鈦置於反應槽的中空部分。

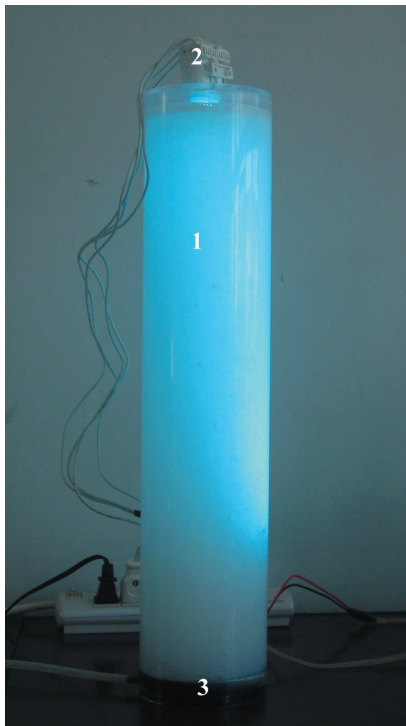


Fig. 1 Experimental setup. 1. Reaction chamber; 2. UV-A lamp; 3. Disc air diffuser stone.

三、被不同氣體懸浮的二氧化鈦, 在不同水中對總氨氮之氧化試驗

於約 4.0 L 的壓克力反應槽內, 分別加入 3.5 L 高純度純水製造機 (Labconco, 90000 型) 製造之高純度純水、自來水及 30 psu 的海水, 再以氨氮貯備液, 分別配製含總氨氮 3.5 TAN mg/l 的不同試驗水。於每一壓克力反應槽內放入 Degussa 公司生產之 p-25 型二氧化鈦 3.5 g, 然後從圓盤式打氣

石分別打入三種不同氣體, 使反應槽內形成氣泡柱, 而使二氧化鈦懸浮。而打入之氣體有空氣、純氧及臭氧, 其中空氣來自一般水族箱使用之小型打氣機, 純氧來自 Nidek 製造 Mark 5 型之純氧機, 臭氧則來自臭氧發生器, 產生之臭氧濃度 1.8 g/m^3 , 三種氣體的流量均控制在約 1.5 l/min。每個處理組均重複試驗。試驗期間定時採樣, 測定反應槽內總氨氮之濃度 (Nimura, 1973)。

四、資料計算與分析

光觸媒二氧化鈦氧化總氨氮速率 (TAN mg/hr) = 【處理前總氨氮濃度 (TAN mg/l) - 處理後總氨氮濃度 (TAN mg/l)】 * 3.5 (l) / 處理時間 (hr)。

試驗所得數據先進行變方分析 (analysis of variance), 再以鄧肯氏多變距分析 (multiple range test), 檢定各處理組間的差異顯著性。

結果與討論

在 4.0 L 的壓克力反應槽內裝 3.5 L 含總氨氮 3.5 TAN mg/l 之純水中, 以 1g/l 二氧化鈦及 Philips 36W PL 型 UV-A 燈管處理之, 當打入空氣、純氧及臭氧等不同氣體時, 則反應槽內總氨氮被氧化速率以空氣之試驗組最差、其次是純氧之試驗組, 臭氧之試驗組最好, 其二氧化鈦光觸媒對總氨氮的氧化速率分別是 0.04 ± 0.02 、 0.07 ± 0.01 及 0.24 ± 0.02 TAN mg/hr (如 Fig. 2 所示), 且三種氣體間的試驗結果均有顯著的差異 ($p < 0.01$), 可見二氧化鈦光觸媒反應系統中氣體的種類扮演著重要的角色。在自來水的試驗中, 當打入三種不同氣體時, 則反應槽內總氨氮被氧化的速率, 以臭氧之試驗組比純氧之試驗組好, 而空氣之試驗組最差。其二氧化鈦光觸媒對氨的氧化速率分別是 0.59 ± 0.14 、 0.67 ± 0.15 及 0.71 ± 0.18 TAN mg/hr (如 Fig. 3 所示), 且空氣試驗組與氧氣試驗組間 ($p < 0.01$) 空氣試驗組與臭氧試驗組間 ($p < 0.01$) 及氧氣試驗組與臭氧試驗組間 ($p < 0.05$) 之試驗結果均有顯著的差異, 故在自來水中除了臭氧可以促進總氨氮被氧化外, 反應系統中的溶氧量應該也會影響總氨氮被氧化。在海水的試驗中, 當打入三種不同氣體時, 則反應槽內總氨氮被氧化的速率, 空氣試驗組與純氧試驗組幾乎一致, 而以

臭氧試驗組較好。其二氧化鈦光觸媒對總氨氮的氧化速率分別是 1.22 ± 0.26 、 1.45 ± 0.18 及 1.81 ± 0.34 TAN mg/hr (如 Fig. 4 所示)，且空氣試驗組與臭氧試驗組、純氧試驗組與臭氧試驗組間之試驗結果有顯著的差異 ($p < 0.01$)，但空氣試驗組與純氧試驗組之間，則無顯著的差異 ($p > 0.05$)，故在海水中，反應系統中的溶氧量可能不是影響總氨氮被氧化的主要因子。

二氧化鈦光觸媒是藉由紫外光或太陽光的照射，使二氧化鈦表面的電子吸收足夠能量，而由共價帶 (valence band) 提升至傳導帶 (conduction band)，產生自由電子，而在電子脫離的位置便形成帶正電的電洞 (反應 1) (de Lasa *et al.*, 2005)。但產生的電子與電洞，一部份可能再度結合在一起，而無法對被處理物產生任何作用或與水反應產生氫氧自由基 (hydroxyl radical, OH^\bullet) (反應 2)，而氫氧自由基一般認為在光觸媒反應系統中是氧化有機物的主要成分 (Sanchez *et al.*, 1998; Agustina *et al.*, 2005)。因此，控制電子與電洞的再結合速率及結合程度，為影響光觸媒反應的一項關鍵所在。因此被處理溶液內是否有其他成分可以與電子結合，將影響二氧化鈦光觸媒的處理功效。



謝等 (2007) 認為水中的鈉離子會接受自由電子而促進二氧化鈦對總氨氮之氧化速率，故在海水中二氧化鈦對總氨氮之氧化速率大於在自來水中，且在自來水中二氧化鈦對氨之氧化速率大於在純水中 (如 Figs. 2 ~ 4 所示)。而在純水中，並分別打入空氣及氧氣時，二氧化鈦對總氨氮的氧化速率很小分別是 0.04 ± 0.02 及 0.07 ± 0.01 TAN mg/hr，亦即可能因在純水中二氧化鈦被紫外線激發產生電子與電洞，很容易再結合，而無法氧化總氨氮。但同樣於純水中，打入空氣及氧氣的試驗組間，二氧化鈦對總氨氮的氧化速率卻有顯著的差異 ($p < 0.01$)。這可能是因被處理溶液中有較多的氧分子可以接受電子產生 $\text{O}_2^{\bullet-}$ (反應 3)，而經 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 後，可產生 OH^\bullet (反應 4~6)，可進行氧化作用，且剩餘之電洞則也可進行氧化作用，因此在純水中打入純氧仍可進行對總氨氮之氧化作用。故 Hirakawa *et al.* (2007) 也曾指出二氧化鈦光

觸媒系統中，在進行氧化有機物時會消耗溶氧量。且 Al-Rasheed and Cardin (2003) 在人工海水中，進行二氧化鈦光觸媒對腐植酸的降解試驗中，發現純氧的試驗組的降解速率大於空氣試驗組，與本研究中在純水及自來水中之試驗結果相似 (如 Figs. 2 & 3 所示)。

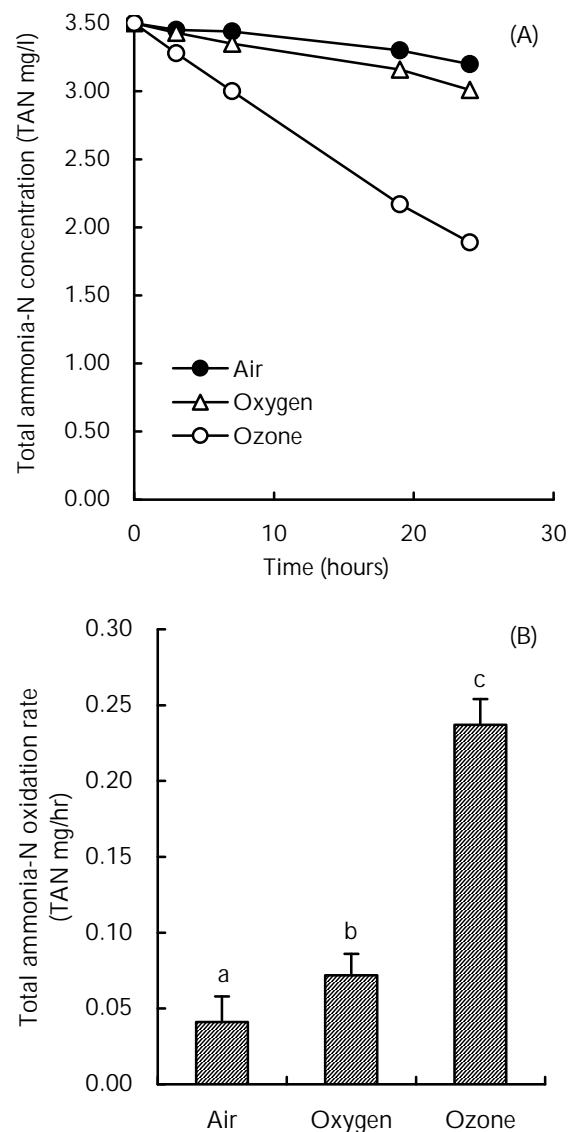


Fig. 2 In deionized water, (A) changes of total ammonia-N concentration and (B) ammonia oxidation rate (mean \pm SE) ($n = 10$) that different alphabets represent significantly different ($p < 0.01$) among treatments.

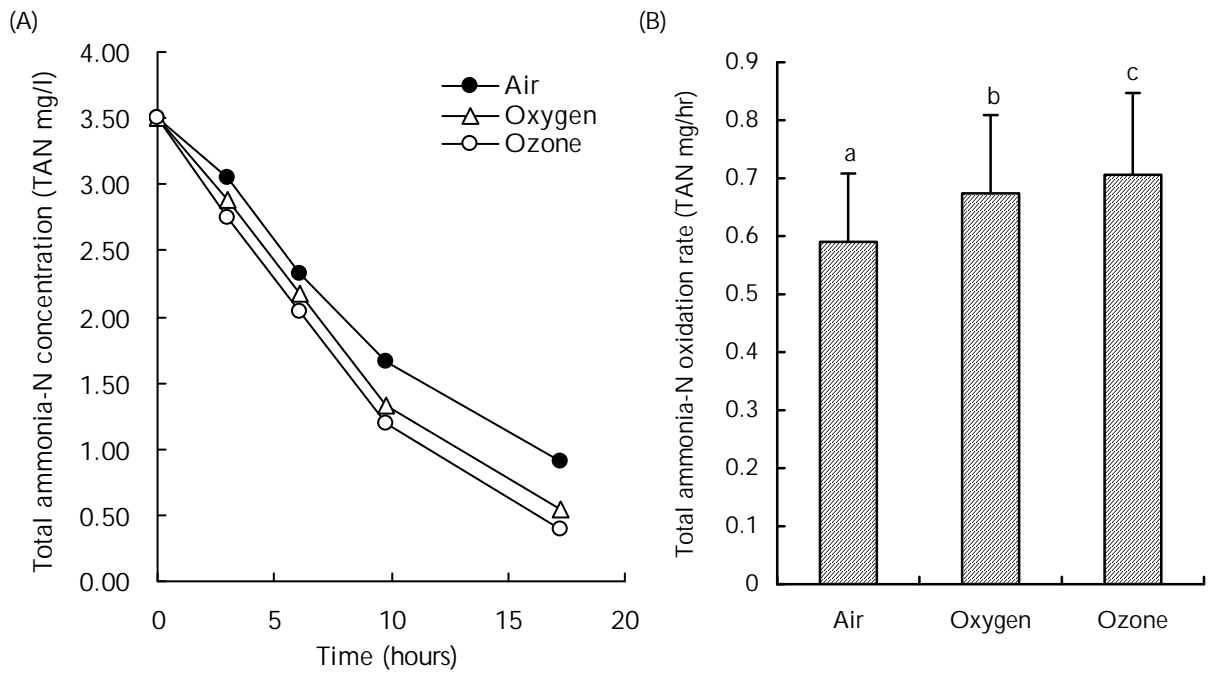


Fig. 3 In tap water, (A) changes of total ammonia-N concentration and (B) ammonia oxidation rate (mean \pm SE) (n=10) that different alphabets represent significantly different ($p < 0.01$) among treatments.

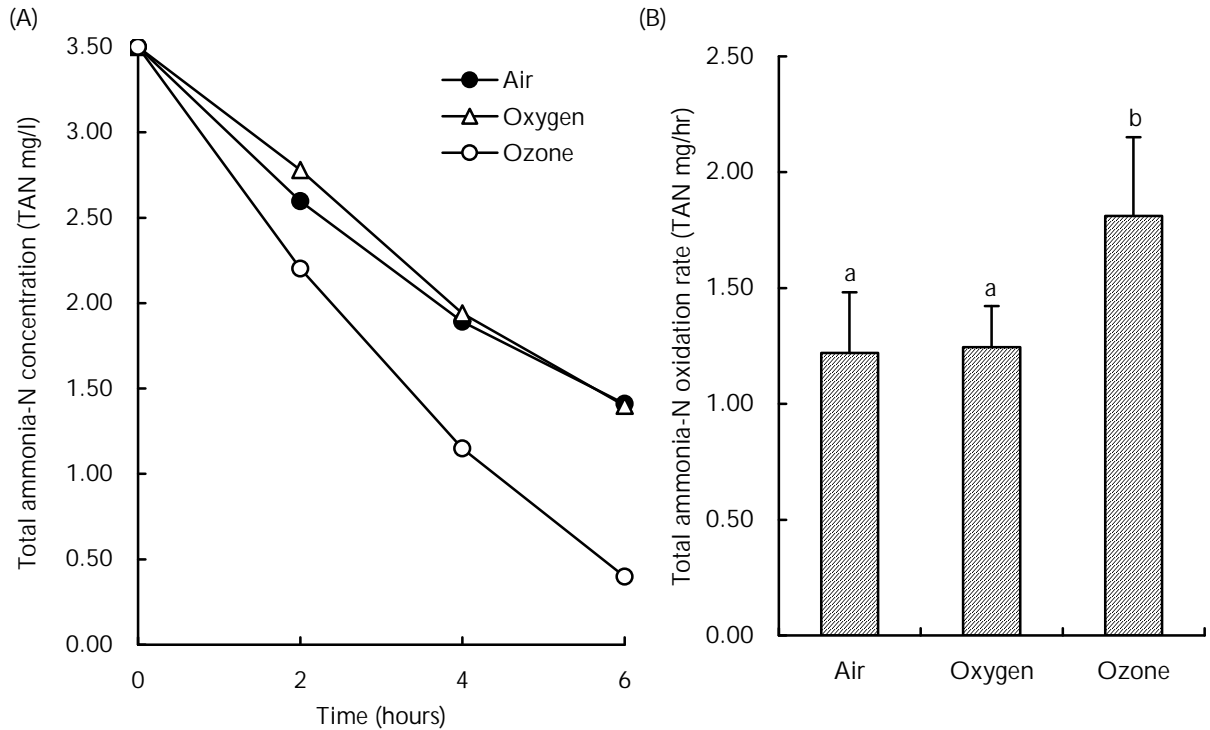
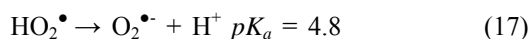
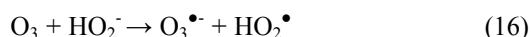
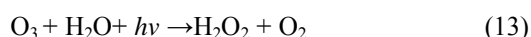
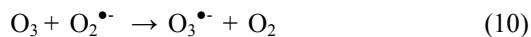
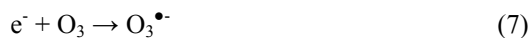


Fig. 4 In seawater, (A) changes of total ammonia-N concentration and (B) ammonia oxidation rate (mean \pm SE) that the same alphabets do not significantly different ($p < 0.01$) among treatments.

Sanchez *et al.* (1998) 及 Agustina *et al.* (2005) 均認為二氧化鈦光觸媒在光照射下， O_3 可接受電子而形成 $O_3^{\bullet-}$ 自由基 (ozonide radical) (反應 7)。產生的 $O_3^{\bullet-}$ 自由基很快的與 H^+ 作用而形成 HO_3^{\bullet} 自由基 (反應 8)， HO_3^{\bullet} 很快的轉變成 O_2 和 OH^{\bullet} (反應 9)，故產生一份的 OH^{\bullet} 自由基僅需消耗一份的電子。而在沒有臭氧存在時，二氧化鈦光觸媒系統中純氧要產生一份的 OH^{\bullet} 自由基需消耗三份之電子 (反應 3~6)，故由產生每份的 OH^{\bullet} 所需消耗的自由電子數量而言，臭氧在二氧化鈦光觸媒系統中的氧化速率應可優於純氧。且 Agustina *et al.* (2005) 亦總結認為二氧化鈦光觸媒與臭氧的協同作用 (synergistic effect)，有五種可能的反應機制：1. 從 TiO_2 傳來的電子直接與臭氧分子作用，經 $O_3^{\bullet-}$ 自由基而產生 OH^{\bullet} 自由基 (反應 1,7~9)；2. 由於在打入臭氧的系統中仍有氧氣存在，故從 TiO_2 傳來的電子與氧分子作用，形成 $O_2^{\bullet-}$ 自由基，然後 $O_2^{\bullet-}$ 自由基與臭氧作用，形成 $O_3^{\bullet-}$ 自由基，進而產生 OH^{\bullet} (反應 1~4,10~12)；3. 因臭氧與 TiO_2 表面電子作用的干擾，而影響電子與電洞的再結合，因此形成更多的自由基，而增強二氧化鈦光觸媒的作用 (反應 7)；4. UV 對臭氧的照射，增加 H_2O_2 與 OH^{\bullet} 的產生 (反應 13~19)；5. 照射 TiO_2 產生的電洞與水分子作用而產生 OH^{\bullet} (反應 1~2)。故 Kopf *et al.* (2000) 會得到 TiO_2/O_3 的系統對 pyridine 及 Monochloroacetic acid 的氧化速率比 TiO_2/O_2 系統快之試驗結果，與本研究所得在三種不同水中，以打入臭氧之試驗組對氨氮化速率最快之結果一致。



在海水中的試驗發現，打入空氣試驗組與打入純氧試驗組間對總氨氮之氧化速率的結果無顯著差異 ($p > 0.05$)，與 Al-Rasheed and Cardin (2003) 在人工海水中的試驗結果不同，這可能與氧氣在海水之溶解速率及單位時間打入空氣與純氧的量有關，有待進一步研究。

謝 辭

本研究係在行政院農業委員會水產試驗所96年度科技計畫 (計畫編號: 96農科-15.2.1-水-A1(2)) 項下完成，謹此誌之。

參考文獻

- 佐野和生 (1979) 水產養殖と水. 株式會社サイエンティスト社, 日本, 東京。
- 謝介士, 葉瑾瑜, 陳紫嫻 (2007) 鹽度與鈉離子對懸浮二氧化鈦氧化水中氨之影響. 水產研究, 15(2): 91-97。
- Agustina, T. E., H. M. Ang and V. K. Vareek (2005) A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 6: 264-273.
- Al-Rasheed, R. and D. J. Cardin (2003) Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO_2 , temperature, pH, and air-flow. Chemosphere, 51: 925-933.
- Bower, C. E. and J. P. Bidwell (1978) Ionization of ammonia in seawater: effects of temperature, pH and salinity. J. Fish. Res. Board Can., 35(7): 1012-1016.
- Colt, J. E. and D. A. Armstrong (1981) Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and mollusks. Proceedings of the Bio-Engineering Symposium for Fish Culture. In Fish Culture Section (L. J. Allen and E. C. Kinney eds.), Northeast Society of Conservation Engineers, pp. 34-47.
- de Lasa, H., B. Serrano and M. Salaiques (2005) Photocatalytic Reaction Engineering. Springer, New York, U.S.A., 187 pp.
- Fujishima, A., T. N. Rao and D. A. Tryk (2000) Titanium dioxide photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 1: 1-21.
- Hirakawa, T., T. Daimon, M. Kitazawa, N. Ohguri, C. Koga, N. Negishi, S. Matsuzawa and Y. Nosaka (2007) An approach to estimating photocatalytic activity of TiO_2 suspension by monitoring

- dissolved oxygen and superoxide ion on decomposing organic compounds. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 190: 58-68.
- Kopf, P., E. Gilbert and S. H. Eberle (2000) TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 136: 163-168.
- McCarthy, J. J. and D. Kamykowski (1972) Urea and other nitrogenous nutrients in La Jolla Bay during February, March and April 1970. *Fish. Bull.*, (NOAA) 70: 1261-1274.
- Nimura, Y. (1973) A direct estimation of microgram amounts of ammonia in water without salt-error. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 39(12): 1315-1324.
- Randall, D. J. and P. A. Wright (1987) Ammonia distribution and excretion in fish. *Fish Physiol. Biochem.*, 3: 107-120.
- Sanchez, L., J. Peral and X. Domenech (1998) Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 19(1): 59-65.
- Spotte, S. (1979) *Fish and Invertebrate Culture, Water Management in Closed Systems*, 2nd eds, Miley-Interscience, New York, 114 pp.
- Whitfield, M. (1974) The hydrolysis of ammonium ions in sea water: A theoretical study. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 54: 565-580.
- Zhu, X., S. R. Castleberry, M. A. Nanny and E. C. Butler (2005) Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3784-3791.
- Zhu, X., M. A. Nanny, and E. C. Butler (2007) Effects of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 185: 289- 94.

Effects of Different Gases on the Photocatalytic Oxidation of Total Ammonia Nitrogen by Suspended Titanium Dioxide in Different Water

Chieh-Shih Hsieh*, Chin-Yu Yeh and Tzyy-Ing Chen

Tungkang Biotechnology Research Center, Fisheries Research Institute

ABSTRACT

Ammonia is a major metabolic product of aquatic organisms. It is highly toxic to aquatic organisms, and therefore must be removed from aquatic ecosystem. A new photocatalytic system was designed to remove total ammonia nitrogen in water in this study. Titanium dioxide was suspended by disc air diffuser stone and activated by PL type UV-A lamp light to produce free electron and electron hole. The photocatalytic oxidation of total ammonia nitrogen was measured in different water (deionized water, tap water and seawater) that was aerated with different gases (air, oxygen and ozone). In deionized water, the photocatalytic oxidation rate of total ammonia nitrogen aerating with different gases were 0.04 ± 0.02 , 0.07 ± 0.01 , and 0.24 ± 0.02 TAN mg/hr, respectively. In tap water, the photocatalytic oxidation rate of total ammonia nitrogen aeration with different gases were 0.59 ± 0.14 , 0.67 ± 0.15 , and 0.71 ± 0.18 TAN mg/hr, respectively. In seawater, the photocatalytic oxidation rate of total ammonia nitrogen aerating with different gases were 1.22 ± 0.26 , 1.45 ± 0.18 , and 1.81 ± 0.34 TAN mg/hr, respectively. It indicated that the photocatalytic oxidation rate of total ammonia nitrogen was affected not only by ion in water, but also by the gases types of aerating. Ozone aeration was the best to enhance the photocatalytic oxidation rate of ammonia by titanium dioxide. Oxygen aeration was the follower and air aeration was the last.

Key words : photocatalytic oxidation, titanium dioxide, total ammonia nitrogen, air, oxygen, ozone

*Correspondence: Tungkang Biotechnology Research Center, Fisheries Research Institute, Tungkang, Pingtung 928, Taiwan. TEL: (08) 832-4121 ext. 209; FAX: (08) 832-0234; E-mail: cshsieh@mail.tfrin.gov.tw