

以 UV/TiO₂ 與 Photo-Fenton 程序處理水中含氯聯苯之研究

Treatment of Aqueous Chlorobiphenyls Using UV/TiO₂ and Photo-Fenton Processes

計畫編號：NSC-88-2211-E-002-020
執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日
計畫主持人：駱尚廉
執行機構：國立臺灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究為高級氧化處理含氯聯苯之研究。首先本研究發現玻璃表面吸附含氯聯苯造成含氯聯苯濃度之不穩定性，以 Langmuir-first order 反應式模擬玻璃吸附含氯聯苯，得 pH 11 ± 0.1 時反應速率常數較 pH 2.5 ± 0.1 高。以吸附固體表面之自由能解釋玻璃表面吸附含氯聯苯之行為，結果顯示影響吸附者為疏水作用。

在高級氧化(UV/TiO₂系統)處理含氯聯苯之研究中，以 Langmuir-first order 吸附反應式模擬水中含氯聯苯接受高級氧化(UV/TiO₂系統)處理之結果發現反應常數有一些是模擬失敗(呈現負數)，發現 UV/TiO₂ 反應並非全部在 TiO₂ 表面吸附態上進行，應假設光反應發生於二氧化鈦表面有效區域及發生於水溶液相。

以高級氧化(photo-Fenton 系統)處理水中含氯聯苯之研究中顯示 H₂O₂ 濃度與反應速率成一階或零階反應，而 Fe(II)濃度則與反應速率呈飽和型反應式(saturation-type)。與 UV/TiO₂ 系統分解含氯聯苯之總有機碳比較，可知 photo-Fenton 之氧化力較 UV/TiO₂ 系統強。

關鍵字：含氯聯苯；玻璃表面吸附；UV/TiO₂ 系統；photo-Fenton 系統

Abstract

The research of chlorobiphenyls in aqueous solution was conducted in two parts. The first part of the study explored the adsorption of chlorobiphenyls onto glass. Langmuir-first order reaction was used in the adsorption and the photocatalytic oxidation. The results showed some were false in photocatalytic oxidation reaction using

the Langmuir-first order reaction. In the second half of this study, the photocatalytic oxidation (photo-Fenton and UV/TiO₂ processes) of chlorobiphenyls was investigated. With respect to the simulated the photo-Fenton experimental data, the relationship between the reaction rate for chlorobiphenyls and H₂O₂ concentration was expressed as zero or first-order reaction and that between the reaction rate and the Fe(II) concentration was a saturation-type reaction. The degradation of TOC was shown for the stronger oxidative ability of the photo-Fenton process more than UV/TiO₂.

Keywords: chlorobiphenyls; adsorption onto glass; photo-Fenton processes; UV/TiO₂ processes.

二、緣由與目的

含氯聯苯類(chlorobiphenyl)或多氯聯苯(polychlorinated biphenyls, 簡稱PCBs)於全世界存在量約75萬噸，估計約30萬噸已存在於環境中，特別是河川底泥中(Sun and Inskeep, 1995; Dexter and Pavlou, 1978)。由於PCBs具有生物累積性、致癌性和不易被代謝分解等特性，故全世界於1978年來致力於處理環境中之多氯聯苯已經花費超過10億美元，但仍無法有效地去除(Woodyard, 1990)，上述物種也因而始終在需優先管制之毒性物質名單中(Keith, 1980)。

紫外光/二氧化鈦氧化程序之反應速率與pH之關係常被探討(Davis and Huang, 1990; Ku and Hsieh, 1992)，但目前pH對光催化分解有機物之影響並無一致之結論，故本研究試圖由TiO₂吸附有機物之行為來解釋pH對光催化作用之影響，由於TiO₂表面特性會隨水中pH變化，而有機物狀態亦隨pH而改變，上述現象不但造成TiO₂吸附量之變化，而且影響UV/TiO₂程序之分解效能，故pH之

改變對TiO₂吸附水中氯酚類及含氯聯苯之研究相當重要，需加以研究並進一步探討吸附量與UV/TiO₂程序分解水溶液中含氯聯苯之關係。

另外，Fenton 反應(H₂O₂/Fe²⁺)1960 年被應用於分解水中有機化合物 (Huang *et al.*, 1993), 於 1991 年以後文獻出現了以光照 Fenton 程序增加其處理效能(Sedlak and Andren, 1991; Kuo, 1992; Kiwi *et al.*, 1993, 1994; Kuo and Lo, 1998(a); Kuo and Lo, 1998(b)), 以適用於高濃度廢液或縮短反應時間。上述光照反應為 photo-Fenton(UV/H₂O₂/Fe²⁺)程序 (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997), 係一高級氧化程序。其處理效能較 UV/TiO₂ 強, 也較其他 AOPs 強, 適用於高濃度廢液或欲使反應時間縮短之實驗。

三、 實驗設備及方法

3-1 材料與分析

為避免二氧化鈦 TiO₂ (Degussa, P25)表面官能基不一致而影響其之吸附結果, 實驗前需先將 TiO₂ 純化, 純化方法係參考 Hohl 和 Stumm (1976) 純化氧化鋁之方法而加以改良之。

3-2 實驗方法

含氯聯苯濃度測定, 參考 *US. EPA Standard Method* 及 *EPA Method 608* 加以改良, 採用 GC/ECD 偵測殘留濃度。光反應槽分為內部燈光套及外部反應容器二部份。內部燈光套為石英夾層(玻璃會吸收紫外光, 降低光能量), 其內徑約 57 mm, 外徑 36 mm, 光反應槽中軸向位置放置內部燈光套, 內部燈光套中放置紫外光源, 紫外光源為 Oriel 6285 Mercury, 主要波長為 254 nm。

3-3 photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)法和 UV/TiO₂ 法之實驗步驟

- (1) 精秤適量適量之水化溶液(TiO₂ 溶液)或硫酸亞鐵及適量過氧化氫水溶液添加於已放置在光反應槽中固定起始濃度之目標污染物水溶液中。此時反應開始。
- (2) 序時取出之水樣以 0.45 mm 之過濾針筒過濾後以 GC/ECD 測目標污染物殘餘濃度及有機碳濃度。

四、 結果與討論

4-1 UV/TiO₂ 系統處理含氯聯苯之背景測試

本研究實驗之背景測試, 包括玻璃壁、TiO₂

吸附及直接光解量。在酸或鹼性條件下, 玻璃器壁吸附量與 TiO₂ 吸附約為 6~8 %, 直接光解則較少只佔 3~4 %, 以直接光解量而言, 含氯聯苯之降解確實需要高級氧化作用來促進。反應終止 (120 分鐘後), 測不出 TiO₂ 表面殘留含氯聯苯, 表示光反應時間內之吸附率遠小於分解率之故, 因此含氯聯苯之降解並不是吸附所致。

4-2 UV/TiO₂ 系統之反應速率探討

首先假設含氯聯苯於 UV/TiO₂ 系統之反應是發生在 UV/TiO₂ 表面, 假設從液相中移去 C 之速率與表面覆蓋分率, 為一階(first order)反應式, 成為飽和型式反應式, 稱為 Langmuir-first order 反應式。從表 1 中可知模擬之分解速率常數及平衡常數有些是失敗的(分解速率常數及平衡常數呈現負值)。其因是假設光反應在二氧化鈦表面吸附態上進行, 實際上光反應作用應分為發生於二氧化鈦表面有效區域及發生於水溶液相。

Table 1. Simulation of Langmuir First-Order Reaction for Chlorobiphenyls Using the UV/TiO₂ Process (20 °C)

	pH 3	pH 7	pH 11
4-CBP			
k (µg/sL)	4.8	-8.6	50
K (L/µg)	4 × 10 ⁻⁵	-10 ⁻³	10 ⁻⁴
4,4'-CBP			
k (µg/sL)	-0.12	6.8	35
K (L/µg)	-10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
2,4,6-CBP			
k (µg/sL)	3.6	-1.8	9.9
K (L/µg)	2 × 10 ⁻⁴	-2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴

4-3 UV/H₂O₂/Fe²⁺ 系統處理水中含氯聯苯之暗反應與光反應之比較

圖 1 所示為 4-CBP 和 4,4'-CBP 在暗反應 (Fe(II)/H₂O₂) 與光反應 (UV/Fe(II)/H₂O₂) 目標污染物降解百分比與反應時間之關係。在暗反應下, 降解速率顯著低於光反應之結果。圖 2 顯示暗反應之 TOC 不僅產生量多, 分解速率亦較之緩慢甚多。由於越來越多之文獻指出由光化學處理有機物時, 往往中間產物比原目標污染物更毒 (Jardim *et al.*, 1997; Minero *et al.*, 1995; Mills and Hoffmann, 1993; Manilal *et al.*, 1992)。由此可知有 UV 光照對之 photo-Fenton 於反應中間產物之分解以及礦化率都有相當大之助益, 明顯優於 Fenton 法。

4-4 UV/H₂O₂/Fe²⁺ 系統處理水中含氯聯苯之過氧化氫濃度及亞鐵離子效應

經擬 n 階速率式模擬之降解速率與 R 平方(如圖 3 和 4)，見表 2 和 3。

Table 2. k_{exp} and R^2 of Photo-Fenton-Degraded 4-CBP and 4,4'-CBP at Different H_2O_2 Concentrations

H_2O_2 (mM)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
4-CBP					
$k \times 10^2$	1.8	2.4	3	16.2	7.8
(L/ μ g sec)					
n order	2.08	2.04	2.07	1.78	1.98
R^2	0.92	0.95	0.98	0.98	0.92
4,4'-CBP					
$K \times 10^4$	4.1	3.4	4.6	2.2	2.8
($L^2/\mu g^2/sec$)					
n order	2.94	3.06	3.00	3.35	3.35
R^2	0.92	0.94	0.90	0.92	0.96

Table 3. k_{exp} and R^2 of Photo-Fenton-Degraded 4-CBP and 4,4'-CBP at Different Fe(II) Concentrations

Fe(II) (mM)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
4-CBP					
$k \times 10^2$	1.3	2.2	2.7	2.8	3.3
(L/ μ g sec)					
n order	2.09	2.01	2.22	2.23	2.29
R^2	0.89	0.73	0.87	0.93	0.97
4,4'-CBP					
$k \times 10^4$	4.4	6.4	6.7	15.1	13.7
($L^2/\mu g^2/sec$)					
n order	2.88	2.87	2.99	3.00	3.08
R^2	0.66	0.98	0.97	0.94	0.96

4-5 UV/ H_2O_2 /Fe²⁺系統處理水中含氯聯苯之反應速率探討

首先假設反應速率常數與 H_2O_2 濃度為 m 階關係，再假設 4-CBP 之反應速率常數與 Fe(II)濃度為飽和型反應式(saturation-type) (階層之模擬結果不佳)，則反應常數被改寫為：

$$k_{exp} = \frac{k[Fe(II)]}{K_s + [Fe(II)]} [H_2O_2]^m \quad [1]$$

式中 k 為最大反應速率； K_s 為半反應之濃度 (μ g/L)。用表 2 和 3 之數據加以模擬得：

(1)4-CBP

$$k_{exp} = \frac{13.6 \times [Fe(II)]}{1 + [Fe(II)]} [H_2O_2] \quad R^2 = 0.98 \quad [2]$$

(2) 4,4'-CBP

$$k_{exp} = \frac{39.7 \times [Fe(II)]}{7.9 + [Fe(II)]} \quad R^2 = 0.85 \quad [3]$$

就模擬之速率表示式而言， H_2O_2 為 0.25~1.25 mM 時，其為一階反應。由於文獻指出高 H_2O_2 濃度將遮蔽紫外光照射污染物(Ku, 1992)，且本研究也發現起始 H_2O_2 濃度若超過 2.0 mM 時，反應

速率有降低之現象，故 H_2O_2 濃度之最大貢獻量應存在於 0.25~2.0 mM。本研究採飽和型模式模擬亞鐵離子與速率常數之關係(階層模式模擬之結果不佳)。

五、計畫成果自評

本計畫具體之貢獻為

1. UV/TiO₂ 程序處理水中含氯聯苯之實驗結果以 Langmuir-first order 反應式模擬，可知光反應完全在二氧化鈦表面吸附態上進行的假設是須被修正的，實際上光反應作用應分為發生於二氧化鈦表面有效區域及發生於水溶液相。
2. 比較 Fenton 程序和 UV/TiO₂ 程序，photo-Fenton 程序之紫外光確實對原目標污染物之降解(分解率)、中間產物之降解(礦化率)及礦化時間之縮短助益相當大，為處理大量廢水之新方向。

六、參考文獻

- Davis, A. P., and Huang, C. P., *Wat. Res.*, **24**, 543, 1990.
- Dexter, R. N., and Pavlou, S. P., *Mar. Chem.*, **7**, 67, 1978.
- EPA Method 608, 40 CRF, Part 136, Federal Register, **49**, p. 209, 1984.
- Hohl, M., and Stumm, W., *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 281, 1976.
- Huang, C. P., Dong, C., and Tang, Z., *Waste Mgmt.*, **13**, 361, 1993.
- Jardim, W. F., Moraes, S. G., and Takiyama, M. K., *Wat. Res.*, **31**, 1728, 1997.
- Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., and Gratzel, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 85, 1993.
- Kiwi, J., Plgarin, C., and Peringer, P., *Applied Catalysis B: Environ.* **3**, 335, 1994.
- Ku, Y., and Hiseh, C. B., *Wat. Res.*, **26**, 1451, 1992.
- Kuo, W. G., *Wat. Res.*, **26**, 881, 1992.
- Kuo, C. Y., Lo, S. L., and Chan, M. T., *J. of Environ. Sci. and Health (Part B)*, **B33**, 723, 1998(a).
- Kuo, C. Y., and Lo, S. L., *Chemosphere*, **38**, 2041, 1998(b).
- Manilal, V. B., Harida, A., Alexander, R., and Surender, G. D., *Wat. Res.*, **26**, 1035, 1992.
- Mills, G., and Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1681, 1993.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P., Sega, M., and Vincenti, M., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2226, 1995.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 6020 and 6431, 18th Ed., Prepared and Published by APHA, AWWA, and WEF, 1992.
- Sedlak, D. L., and Andren, A. W., *Wat. Res.*, **28**, 1207, 1994.
- Sedlak, D. L., and Andren, A. W., *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777, 1991.
- Sun, S., and Inskeep, W. P., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 903, 1995.
- Widish, D. J., Metcalfe, C. D., Akai, H. M., and Mcleese, D. W., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24** 20, 1980.
- Woodyard, J. P., *Environ. Prog.*, **9**, 131, 1990.

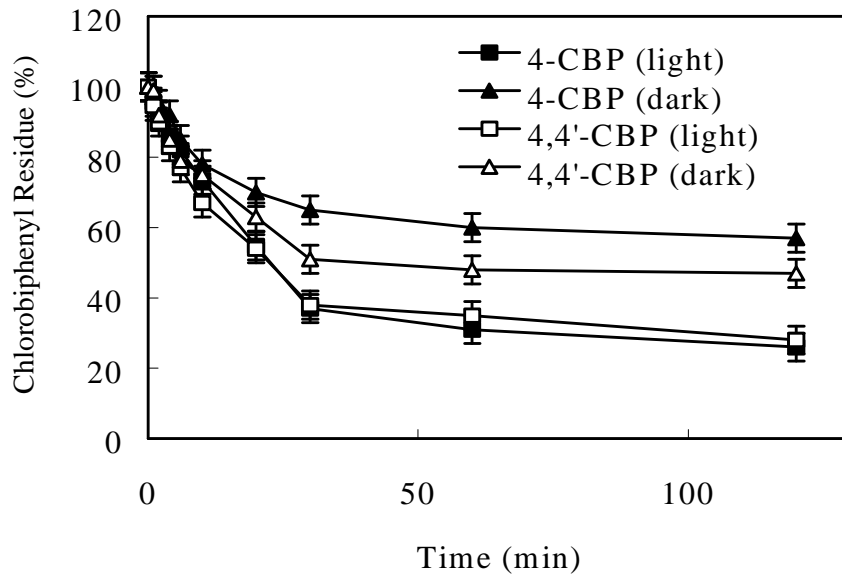


Fig.1. Comparison of Chlorobiphenyl Concentrations Remaining After Photo-Fenton and Fenton Treatment (4-CBP and 4,4'-CBP Initial Concs. = 500 $\mu\text{g/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3 \pm 0.25$, 20°C , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5 \text{ mM}$, UV Light Intensity = 5 mW/cm^2 , Methanol = 1%)

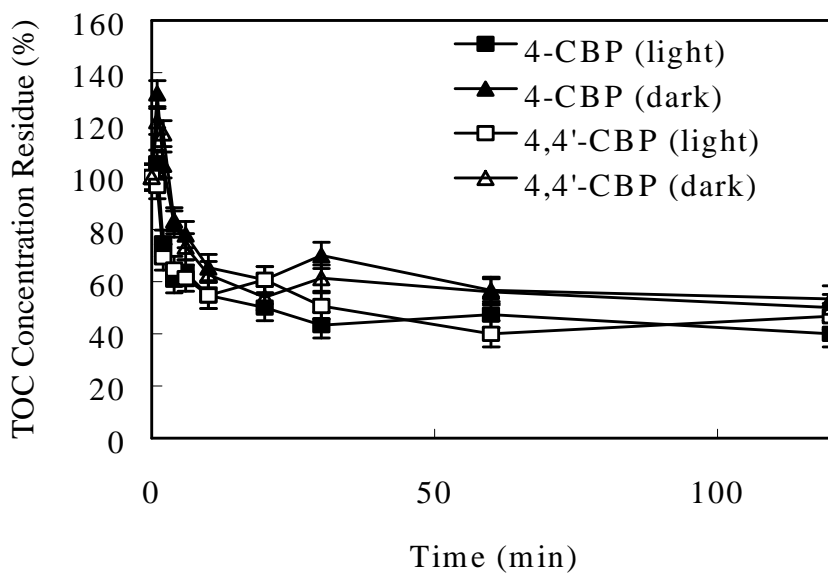


Fig.2. Comparison of TOC Concentration Remaining After Photo-Fenton and Fenton Treatment

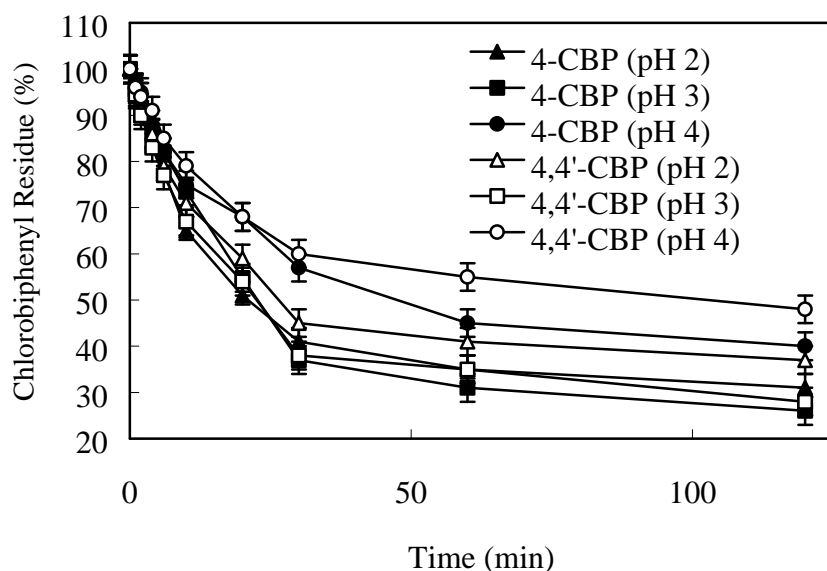


Fig.3. Degradation of Chlorobiphenyls with Different pH Using the Photo-Fenton Process (4-CBP and 4,4'-CBP Initial Concs. = 500 $\mu\text{g/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, 20°C , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5 \text{ mM}$, UV Light Intensity = 5 mW/cm^2 , Methanol = 1%)

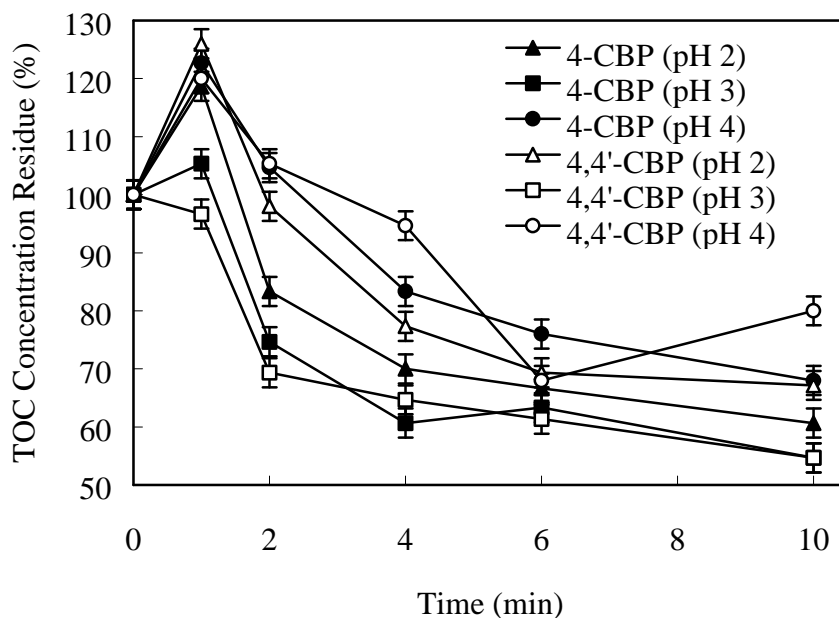


Fig.4. Degradation of TOC with Different pH Using the Photo-Fenton Process (the Same Conditions as Fig. 3)