

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

抽取回送式 H₂O₂/UV 程序處理 MTBE 污染之地下水

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

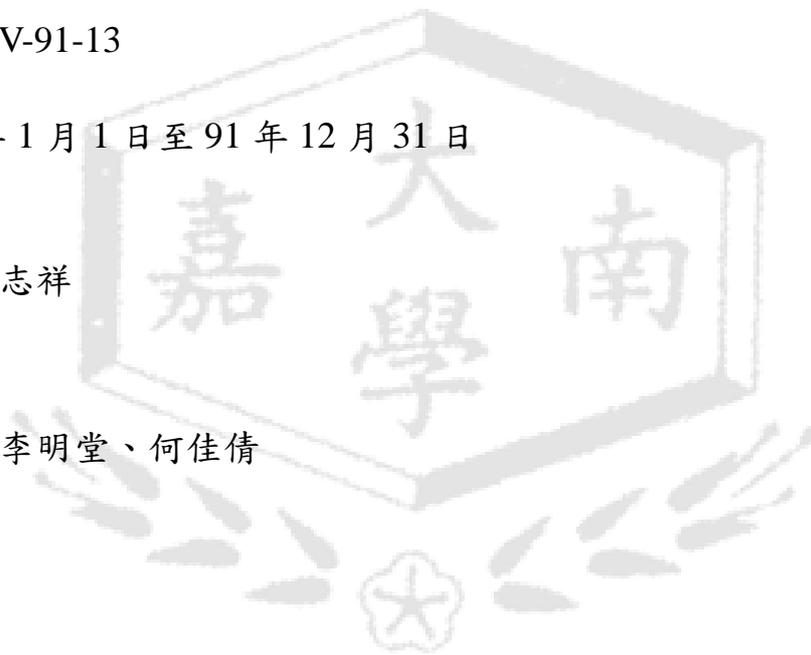
計畫編號：CNEV-91-13

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：廖志祥

共同主持人：

計畫參與人員：李明堂、何佳倩



執行單位：環境工程衛生系

中華民國 92 年 2 月 27 日

抽取回送式 H₂O₂/UV 程序處理 MTBE 污染之地下水

計畫編號: CNEV-91-12

執行期限: 91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

主持人: 廖志祥 教授 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

E-mail address: seanliao@ms17.hinet.net

摘要

甲基第三丁基醚(簡稱 MTBE)為取代四乙基鉛作為提高辛烷值之汽油添加劑,其衍生之地下水污染問題,乃本研究之動機所在。本研究試著使用 H₂O₂/UV 氧化程序,探討受 MTBE 污染地下水之去除成效。在單獨 UV 照光或是單獨 H₂O₂ 的條件下,MTBE 去除效率不明顯。然而,在 H₂O₂(98 mg/L)與 UV 光(14 watts)共存下,在 60 min 之反應時間,MTBE(183 mg/L)之去除效率高達 99%。水中 Ca²⁺濃度高達 360 mg/L 時,對 MTBE 之去除影響並不顯著,而 Fe²⁺之影響效應,在 pH=5 時,隨著濃度增加,MTBE 去除效率隨之下降。

關鍵字: 甲基第三丁基醚 (MTBE)、H₂O₂/UV、地下水。

前言

隨著 MTBE 用量的增加,飲用水源受到 MTBE 污染的問題,在美國已引起廣泛的注意與探討。美國 EPA 將 MTBE 列為可能導致癌症之化學物質,更加深大眾對其在公共衛生上的疑慮。由於 MTBE 對飲用水之污染,美國加州首先宣佈在未來將禁止在汽油中添加 MTBE,而美國 EPA 也表示,雖然 MTBE 添加於汽油中有助於空氣品質之改善,但由於愈來愈多的地下水源檢測到 MTBE 的污染,為了保護水源,未來亦將停止其在汽油中之添加。台灣使用的無鉛汽油亦以 MTBE 作為添加劑,隨著有鉛汽油之停用,MTBE 之使用量勢必會再增加,其衍生之環境污染問題及其對人體健康之影響,乃不容忽視之議題。

MTBE 屬於高揮發性有機物,由於會與氫氧自由基(HO•)反應,MTBE 在大氣中之衰減很快,其在大氣中的半衰期一般只有幾天。相較於其他汽油之主要成分,MTBE 在環境中之生物分解性較低。研究指出,在厭氧的情況下,微生物幾乎很難分解 MTBE。另外,MTBE 亦不易被土壤所吸附,故其在地下水層中之傳輸速度較其他汽油主要成分為快,MTBE 的這些特性,使得其不易自水中移除。

MTBE 對人體健康危害,就目前所知,長期暴露於高濃度 MTBE 下,被認為對淋巴、血液、腎臟、肝臟、睪丸有潛在的致癌性。美國飲用水諮詢委員會在西元 1997 年 12 月建議 MTBE 在飲用水中的濃度容許範圍為 20-40 ppb 以下,主要是基於臭味及健康之考量。(環保訓練園地 49 期)

基於以上之瞭解,本研究嘗試使用 H₂O₂/UV 高級氧化程序,作為受 MTBE 污染地下水之新穎處理技術。有關地下水質之模擬,主要考量水中硬度(Ca²⁺)及常見之 Fe²⁺,探討該二 H₂O₂/UV 程序可能之影響效應。

實驗材料與方法

試藥與儀器

本研究以市售 MTBE 純度 99.5%(Methyl tert-butyl ether, MERCK)模擬受其污染之地下水。實驗進行時,取出 0.5 mL 純 MTBE 加入 2000 mL 之 RO 水中,所得之 MTBE 濃度約為 183 mg/L。利用 H₂SO₄ (95-97%; MERCK)及 NaOH (0.1 N、1 N; 聯工化學)調整 pH 值。使用 pH 計 (SunTex SC-170) 測定 pH 值。35%之 H₂O₂(Riedel-de Haen)經標定後,其濃度為 396565 mg/L,取出 10 mL,稀釋至 100 mL 即為 H₂O₂ 儲備液。稱取 44.1g 之 CaCl₂•2H₂O (MERCK),將之溶於 1000 mL 之 RO 水中,得到 Ca²⁺濃度為 12000 mg/L 之儲備液。稱取 0.8929 g 之 FeCl₂•4H₂O (MERCK),溶於 500 mL 之 RO 水中,得到 Fe²⁺濃度為 500 mg/L 之儲備液。

實驗設備

反應裝置採循環式光反應槽（詳圖 1），其組成為不銹鋼材質之直立式圓柱形反應室，總體積約 680 ml，UV 光源採低壓汞蒸氣燈管輸出功率為 14 watts，輸出波長主要為 254 nm。

水質分析

實驗所使用之水樣總體積為 2000 mL，利用 H_2SO_4 及 NaOH 調整 pH 值，取樣時間分別為 0、5、10、20、30、40、60 min，所採得之水樣體積約 47 mL。 H_2O_2 殘餘之分析方法，依 Seller 氏建議（Sellers, 1980），以草酸鉀鈦 ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haen) 酸性溶液，與 H_2O_2 產生四價鈦之黃顏色錯合物，利用分光光度計（Shimadzu UV-1201）於 400 nm 測其吸收度，並從 H_2O_2 標準檢量線 ($Y = 0.0071 + 0.0289X$, $R^2 = 0.9998$) 計算出水樣中 H_2O_2 之殘餘濃度。MTBE 之分析方法使用 Headspace GC Analysis，並配合使用氯戊烷作為內部標準品(Vogel, 1978; Liao et al., 2001a)。分析時，水樣品置入具有 Mininert valve 之 47 mL 瓶中，加入定量之氯戊烷後，密閉該瓶並在衡溫水槽中(83 °C)水浴約 30 min，待瓶中已達氣液平衡，抽取瓶中氣相混合氣體，注入具有 FID 之 GC 分析儀(HP 4890)進行分析。

結果與討論

控制實驗

實驗進行時，首先探討在，僅水循環下或是僅有 H_2O_2 或是僅有 UV 光照射下，對 MTBE 去除率之影響。如圖 2 所示，當 183 mg/L 之 MTBE 水樣品放置於開放式循環抽

水系統中，MTBE 初始之揮發性較大。在 10 min 時，揮發 20%，至最終 60 min 時，揮發率則為 25%。在僅開啟 UV 光之情況下，於 10 min 時 MTBE 之去除率 15%，至最終 60 min 去除率則為 38%。而在僅添加 98 mg/L H_2O_2 之條件下，在 10 min 時之去除率為 23%，至最終 60 min 時，去除率則為 34%。由上述得知，MTBE 在本研究系統中之揮發率約佔 20-25%；輸出波長主要為 254 nm 之 UV 光，對於 MTBE 之分解無明顯效果； H_2O_2 雖為氧化劑，但是，對於 MTBE 之氧化去除效果不明顯。

H_2O_2 與 UV 共存效應： H_2O_2 濃度之影響

本實驗分別探討 MTBE 在 H_2O_2 與 UV 光共存下之影響效應，以及在不同 H_2O_2 濃度下，對 MTBE 去除之影響。如圖 3(a)所示、在 H_2O_2 與 UV 光共存下，當 H_2O_2 濃度為 49 mg/L 時，於 10 min 之 MTBE 去除率約為 15%，20 min 去除率 53%，60 min 去除率則為 83%。當 H_2O_2 濃度 98 mg/L 時，於 10 min 之去除率為 59%，20 min 為 70%，60 min 則為 99%。當 H_2O_2 濃度為 196 mg/L 在 10、20、60 min 之去除率，分別為 55%、75%、99%。圖 3(b)所示為 H_2O_2 濃度之殘留變化，當 H_2O_2 濃度為 49 mg/L，在 10、20、60 min 之分解率，分別為 10%、22%、56%。而當 H_2O_2 濃度為 98 及 196 mg/L 時，兩者之殘餘曲線，幾乎無明顯差別，在 10、20、60 min 之分解率，分別為 15%、35%、75%。

由過去研究對於 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序之瞭解(Liao et al., 2000; Liao et al., 2001b)， H_2O_2 在 UV 光照射下，將生成 $\text{HO}\cdot$ 。是以， H_2O_2 濃度愈高，MTBE 之去除率也愈高，亦即，當 H_2O_2 分解率愈高，MTBE 之去除率也愈大，由此推論，MTBE 之去除乃是因 $\text{HO}\cdot$ 氧化 MTBE 所導致。但是，當 H_2O_2 濃度高至某一程度時，因其本身亦能與 $\text{HO}\cdot$ 產生反應(Baxendale and Wilson, 1956)，相對地，對 MTBE 產生了一種保護作用，因此，從圖 3(a)顯示

出，在 98 及 196 mg/L 之濃度下，其去除差異，不若 49 及 98 mg/L 之差異來得大。

H₂O₂ 與 UV 共存效應: Ca²⁺ 濃度之影響

本實驗乃探討在高硬度之地下水質情況下，H₂O₂ 與 UV 光共存下，不同 Ca²⁺ 濃度對 MTBE 去除之影響。實驗所使用之 Ca²⁺ 濃度分別為 0、120、360 mg/L，起始 pH 控制在 6.5。圖 4 顯示，添加與未添加 Ca²⁺ 之情況，對於 MTBE 之去除(4a)與 H₂O₂ 之分解(4b)並無差異，甚至當 Ca²⁺ 濃度由 120 增至 360 mg/L，其殘餘曲線，亦無明顯不同。換言之，H₂O₂/UV 程序用來氧化去除 MTBE，將不受地下水硬度之高低所影響。

H₂O₂ 與 UV 共存效應: Fe²⁺ 濃度之影響

Fe²⁺ 為地下水中常見之金屬離子，因此，本研究乃探討，Fe²⁺ 濃度高低對 MTBE 去除之影響。由圖 5 顯示，在 pH=5 之條件下，Fe²⁺ 濃度愈高，抑制 MTBE 之去除愈顯著，在反應終了，Fe²⁺ 濃度為 0 與 20 mg/L 時，MTBE 之去除率分別為 99% 及 57%，造成這種顯著差異之原因，可以從圖 5(b)之 H₂O₂ 分解變化來解釋。H₂O₂ 分解效率因 Fe²⁺ 濃度之增加而有下降之趨勢，這說明了，Fe²⁺ 或其複合物質因其吸光效應(如表 1 所示)，間接降低了 UV 光催化 H₂O₂ 之強度，導致較少量 HO• 之產生，是以，減少了 MTBE 之去除量。在一般情況下，地下水質呈偏酸性，但其 pH 若不至低於 4 以下，吾人預期 Fenton 氧化之促進效應將不會發生，相反地，pH 在 5 上下或大於 5 之地下水質，Fe²⁺ 之存在，對於水中 MTBE 將產生保護作用。

結 論

綜合上述實驗結果，可以得到下結論：

1. MTBE 之去除，在僅有 H₂O₂ 或是僅 UV 光照射下，對其去除影響不大，只有當 H₂O₂ 與 UV 共存時，方可見去除成效。
2. 在 H₂O₂ 與 UV 光共存下，H₂O₂ 濃度愈高，MTBE

去除愈佳，但 H₂O₂ 濃度超出某一限度時，MTBE 去除邊際效率轉趨下降。

3. 在 H₂O₂ 與 UV 光共存下，Ca²⁺ 濃度多寡並不影響 MTBE 去除效率。然而，在 pH=5 之情況下，當 Fe²⁺ 濃度愈大，MTBE 去除率卻隨之下降。

參 考 文 獻

- 1、Baxendale J.H., Wilson J.A. (1956). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.* 53, 344-356.
- 2、Sellers R.M., (1980) Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (VI) oxalate. *Analyst* 105(8), 950-954.
- 3、Vogel A. (1978) A textbook of quantitative inorganic analysis (4th ed.). Longman Scientific and Technical, Harlow, Essex, England.
- 4、Liao C.H., Lu M.C., Yang Y.H. and Lu I.C.(2000). UV-catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide as an Innovative Technology for Advanced Treatment of Textile Wastewater, *Environ. Eng. Sci.*, 17(1), 9-18.
- 5、Liao C.H., Kang S.F. and Wu F.A. (2001a). Hydroxyl Radical Scavenging Role of Chloride and Bicarbonate Ions in the H₂O₂/UV Process, *Chemosphere*, 44(5), 1193-1200.
- 6、Liao C.H., Lu M.C. and Su S.H.(2001b). Role of Cupric Ions in the H₂O₂/UV Oxidation of Humic Acids, *Chemosphere*, 44(5), 913-919.

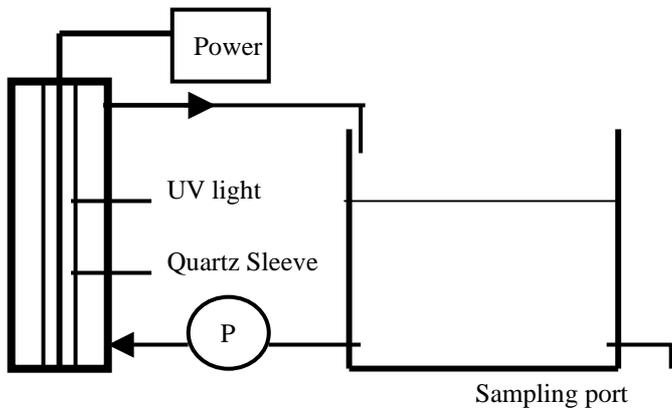


圖 1 循環式光反應設備

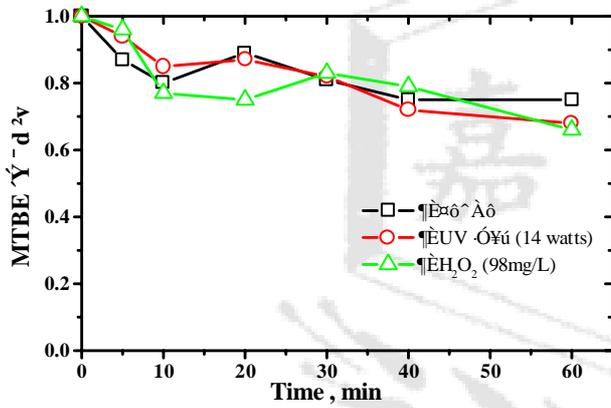
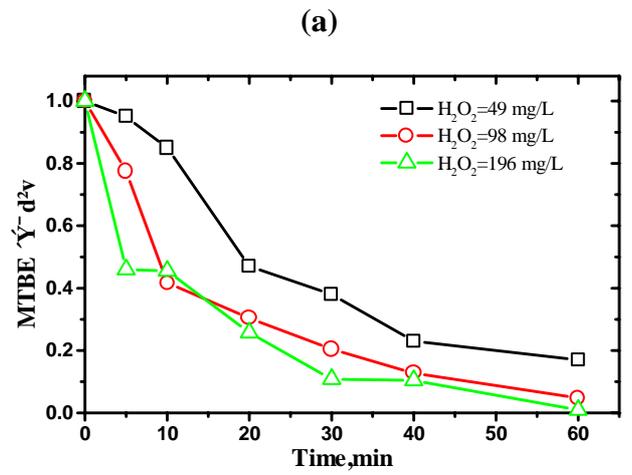


圖 2、水循環、單獨 UV 照光或單獨 H₂O₂ 存在下對 MTBE 之影響效應。 pH = 6.8、MTBE = 183 mg/L。

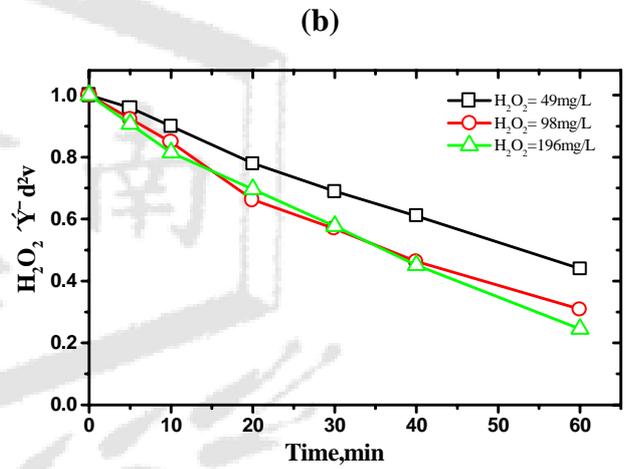


圖 3、H₂O₂/UV 程序對 (a) MTBE 及 (b) H₂O₂ 之影響效應：不同 H₂O₂ 濃度。 pH = 6.5、MTBE = 183 mg/L、UV Power = 14 watts。

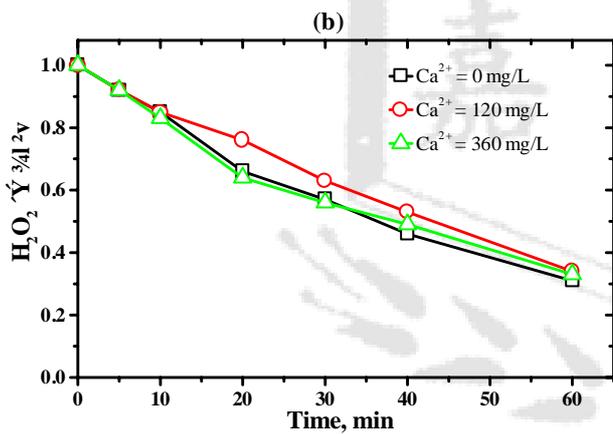
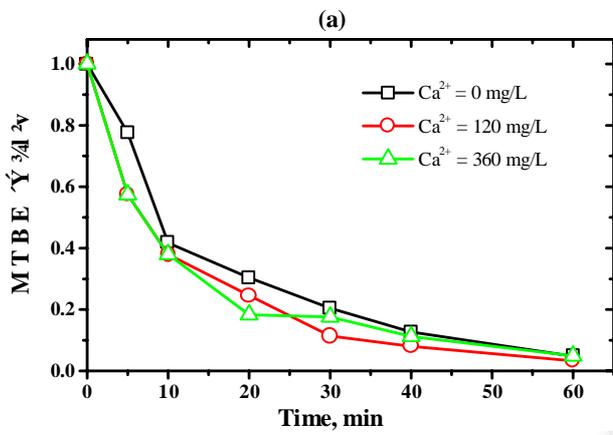


圖 4、 H_2O_2 /UV 程序對 (a) MTBE 及 (b) H_2O_2 之影響效應：不同 Ca^{2+} 濃度。pH = 6.5、MTBE = 183 mg/L、UV Power = 14 watts、 H_2O_2 = 98 mg/L。

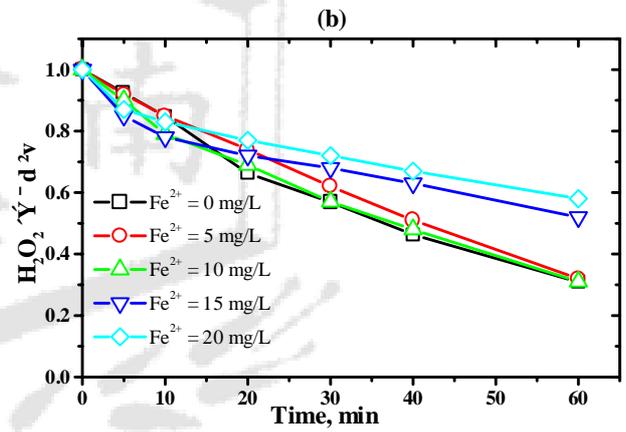
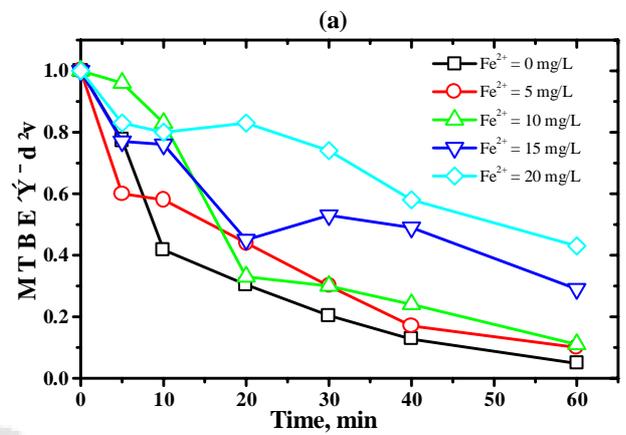


圖 5、 H_2O_2 /UV 程序對 (a) MTBE 及 (b) H_2O_2 之影響效應：不同 Fe^{2+} 濃度。pH = 5、MTBE = 183 mg/L、UV Power = 14 watts、 H_2O_2 = 98 mg/L。

表 1 不同 Fe^{2+} 濃度在 254 nm 波長之吸收變化 (pH = 5)

Fe^{2+} 濃度, mg/L	在 254 nm 之吸光率
0	0.000
5	0.013
10	0.016
15	0.018
20	0.021