

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

反應性元素鐵濾床結合過氧化氫進行水中五氯酚之還原氧化脫氯(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-041-004-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：廖志祥

計畫參與人員：李明堂

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 27 日

反應性元素鐵濾床結合過氧化氫進行水中五氯酚之還原氧化脫氯

計畫編號: NSC 91-2211-E-041-004

執行期限: 91 年 8 月 1 日至 93 年 7 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

計畫參與人員: 李明堂 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中文摘要

本研究，利用反應性元素鐵結合過氧化氫進行五氯酚之還原氧化脫氯。實驗結果得知，在中性 pH 條件及短時間內(15 天)，PCP 還原去除並無顯著成效，惟元素鐵對 PCP 之吸附效果則非常顯著。另外，於反應後期添加 H_2O_2 時，因 Fenton-like 反應，導致 PCP 之氧化脫氯成效顯著增加。後續研究，將使用流體化床，並以 CO_2 曝氣方式，降低水樣之 pH 值，以產生 Fenton 反應機制，並由此探討 PCP 之還原、氧化脫氯行為，以及其去除速率大小。

關鍵詞: 五氯酚、元素鐵、脫氯程序。

ABSTRACT

This study employed zero-valent iron and H_2O_2 for the redox dechlorination of pentachlorophenol. The results show that PCP removal was not significant under neutral pH condition and short reaction time(15 days). However, the PCP disappeared mainly through its adsorption onto iron powder surface. As H_2O_2 was added at later stage of reaction period, the oxidative dechlorination of PCP was enhanced significantly due to Fenton-like reaction. To promote PCP removal and its degradation behavior, the bubbling of CO_2 in a fluidized bed column is to be used for lowering the pH, which in turn will lead to occurrence of Fenton oxidation.

一、前言

透水性反應阻絕(Permeable Reactive Barrier, PRB)系統，乃為近十年逐漸取代『抽取處理系統(Pump-and-System)』之新穎系統，而 PRB 系統本質上屬於被動式，亦即地下水主動流穿 PRB 牆，不需額外能源投入、反應物為無害性、無須地上結構建築物，且可以長期無須人力進行操作維護等多項優點。元素鐵(Fe^0)經腐蝕反應後產生二價鐵(Fe^{2+})和 $2e^-$ ，其中 e^- 具有還原目標污染物作用，這種還原特性可以用在含氯有機物污染物之脫氯[1, 2]以及無機性污染物等之還原性反應去除，例如: As、Cd、Cr、Ca、Cu、Hg、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Te、U、V、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} [3]。

國內在 89 年 2 月通過「土壤與地下水污染整治法」，對於受污染廠址除了需

要進行調查、評估外，更需要現地處理技術。是以，本研究乃針對五氯酚(PCP)污染問題，使用元素鐵技術進行相關研究，俾能提供國內整治五氯酚廠址之重要資訊。

二、實驗材料與方法

實驗材料與設備

實驗所使用之元素鐵屬於商業性產品，其顆粒大小為 10 μm (99.5%，Merck)。98%之 PCP 購自 Aldrich。於 25°C 及 pH = 7 之條件下，PCP 飽和溶解度為 12 mg/L，當 pH = 9.5，1 L 之水溶液可溶解 10 g [4]。本研究取 0.2 g PCP 溶解在 100 mL 之 RO 水(pH = 9.5-10.5)，得到 2000 mg/L 儲備液，再從儲備液取 10 mL 稀釋至 2000 mL RO 水，得到 PCP 濃度為 10 mg/L 之工作溶液。於分析 PCP 時，使用乙酸乙酯作為萃取溶劑(99.8%，Ethyl Acetate，Merck)，並以十六己烷(99%，n-Hexadecane，Merck)作為內部標定化合物(在萃取溶劑乙酸乙酯中之濃度為 7.7 mg/L)。

進行實驗時，取 35 mL 五氯酚工作溶液，分裝於 250 mL 血清瓶中，同時加入 1 g 元素鐵於每瓶血清瓶。再以 125 rpm 轉速震盪血清瓶，並在不同取樣時間取出血清瓶，進行各項水質參數分析。為了解 H_2O_2 之影響效應，經過一段反應時間後，加入 40 mg/L H_2O_2 ，以觀察其對 PCP 之脫氯效應。

樣品取出後(每次兩瓶)，血清瓶先靜置 30 分鐘，待元素鐵沉澱後，分別抽取 10 mL 上層澄清液，經由 0.2 μm 的濾紙過濾後，並以此水樣測定 pH (Suntex, TX-1)、ORP (Suntex, TX-2)、 Cl^- (DINOEX, DX-120)、 Fe^{2+} (Shimadzu, UV-1201)。瓶中所剩 25 mL 樣品，以萃取液進行萃取。其步驟為加入 10 mL 萃取液後震盪兩小時，再移至 40 mL 之血清瓶中，靜置 24 小時後，抽取上層萃取液，經 0.20 μm 的濾紙過濾，置於 20 mL 之血清瓶，並進行液相 PCP 濃度之分析。固液兩相之總量萃取步驟，則在加入 10 mL 萃取液之前，加入 2 mL HCl (37%)，其餘步驟同液相萃取步驟。

水質分析

H_2O_2 殘餘之分析方法，依 Sella 氏建議[5]，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，計算出水樣中 H_2O_2 之殘餘濃度。

Fe^{2+} 殘餘之分析方法[6]，乃以 1,10-phenanthroline(OSAKA)酸性溶液，與 Fe^{2+} 產生橘紅色之錯合物，利用分光光度計 (Shimadzu UV-1201) 於 510 nm 測其吸收度，並從 Fe^{2+} 標準檢量線，計算出水樣中 Fe^{2+} 之殘餘濃度。

五氯酚之分析為利用 GC-FID (HP4890)，其升溫條件，初始溫度 120°C 維持一分鐘，再以每分鐘 15°C 升至 280°C 後，維持一分鐘。GC 管柱流速設定為 5.8 mL/min。

三、結果與討論

PCP 檢量線

製作 PCP 標準檢量線時，其濃度範圍為 0-30 mg/L。圖 1 顯示，PCP 之濃度與圖譜峰面積比呈現高度正向線性關係(相關係數為 0.98)，其中橫軸為 PCP 及十六己烷之峰面積比值，當濃度增加時其比值亦相對增加。本研究有關 PCP 之定量，經 GC/FID 測得峰面積比值，再以此檢量線決定分析樣品中 PCP 之濃度大小。

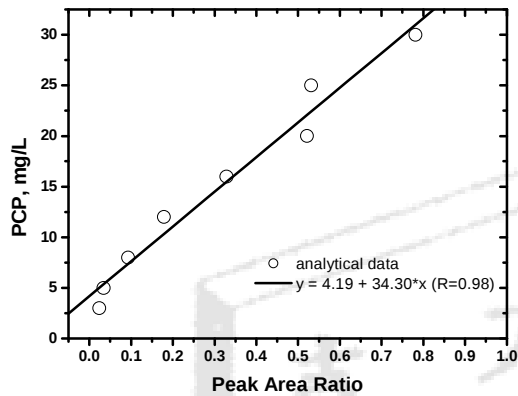
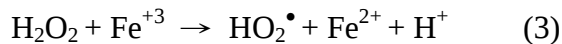
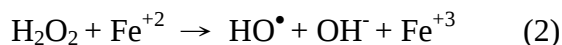


Figure 1. Standard curve for the determination of PCP concentration with GC/FID analysis.

元素鐵溶出效應

本研究之先期實驗，為進行元素鐵粉之腐蝕試驗，以瞭解其可能之還原脫氯能力。當 pH 控制在 4，並使用攪拌機攪拌水溶液時，由圖 2 所示，反應時間為 105 分鐘時 Fe^{2+} 之溶出濃度為 188 mg/L，當反應時間為 480 分鐘，溶出濃度則為 937 mg/L，其溶出曲線圖，隨著時間，呈現線性相關($R=0.99$)。由上述得知，元素鐵的腐蝕效應，在酸性條件下，可應用在還原去除有機污染物。當累積足夠的 Fe^{+2} 溶出量時，可添加適量 H_2O_2 ，以產生 Fenton 及 Fenton-like 反應，繼而以氫氧自由基($\text{HO}^\bullet$)氧化方式去除有機污染物。其相關反應機制如下：



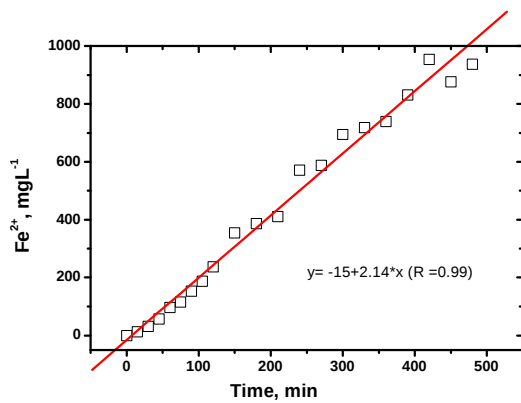


Figure 2. Dissolution kinetics of zero-valent iron. Fe^0 ($10 \mu\text{m}$) = 2 gL^{-1} ; $\text{pH} = 4$; stirring intensity = 660 rpm.

元素鐵對 PCP 之吸附效應

根據文獻指出[2]，利用元素鐵可去除水中 PCP，但元素鐵具吸附 PCP 之特性，當加入 HCl 酸劑時，可促使 PCP 進行脫附反應。由於 PCP 在中性及酸性狀況下溶解度相對較低[4]，當添加酸性試劑時，PCP 趨向吸附於元素鐵表面，然而添加酸液時，因 pH 值下降，元素鐵趨向釋出電子，並溶出 Fe^{+2} ，不利於 PCP 之吸附現象。由圖 3 所示，比較條件 1 及條件 2 可知，在震盪兩小時後，元素鐵之吸附量約為 8%。條件 3 及條件 4 為使用不同酸劑(HCl、 H_2SO_4)時比較其脫附效果，其與條件 1 相比之比值分別為 112%及 107%，這證明在酸性條件下，PCP 在元素鐵表面之吸附傾向遠小於脫附傾向。惟在中性或鹼性 pH 下，雖然 PCP 具較高之溶解度[2]，其在固相之吸附現象，將因元素鐵腐蝕傾向降低而增加，此為不可忽視之重要因素。

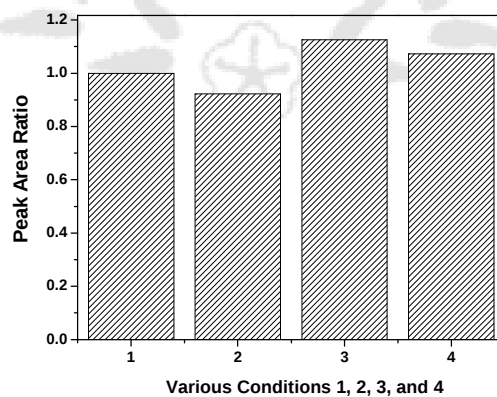


Figure 3. Tendency of PCP adsorption onto Fe^0 under various conditions. Condition 1: 25 mL water sample with unknown PCP concentration and 10 mL ethyl acetate; Condition 2: in the presence of 1 g Fe^0 ; Condition 3: in the presence of 1 g Fe^0 and 2 mL HCl (37%); Condition 4: in the presence of 1 g Fe^0 and 1 mL H_2SO_4 (96%).

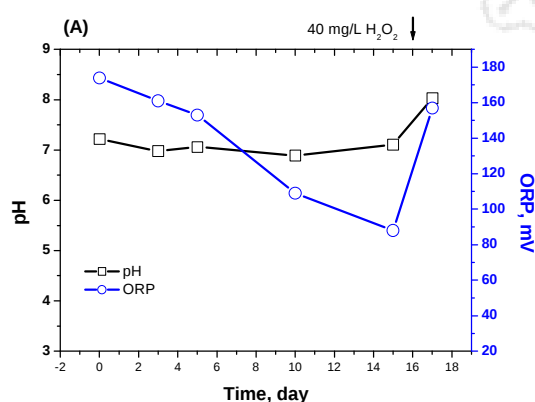
PCP 去除動力

綜合上述，PCP 可能之去除機制，可經由元素鐵腐蝕所致之還原反應、元素鐵之表面吸附，以及 $\text{HO}^\bullet$ 之氧化反應。是以，本研究之後續實驗設計，為進行前段還原與吸附反應，並配合後段 H_2O_2 添加之氧化反應。

圖 4A 所示為 pH 與 ORP 值隨著時間之變化情形，實驗期間 pH 值皆落在 7-8 之區間，並無明顯變動。而 ORP 值之變化情況為持續下降，其值由 174 逐漸下降至 88 mV，顯示水樣逐漸呈現還原狀態，有助於 PCP 之還原反應。當於第 16 天加入 40 mg/L H_2O_2 時，導致反應溶液之 ORP 值上升至 157 mV。

由圖 4B 得知，萃取液相 PCP 時，其濃度隨著反應時間增加而有明顯下降之現象。當反應時間為 15 天時，其去除效率為 76%。但在固、液相萃取時，PCP 大致維持在初始濃度，由此可見，液相中 PCP 之去除，皆由元素鐵吸附效應所導致。比對 Cl^- 之生成累積濃度，亦可得到相同之結論。在未加入 H_2O_2 前，當反應時間為 15 天時， Cl^- 生成累積濃度僅為 2 mg/L，顯示元素鐵之還原脫氯效果不佳，但是，於第 16 天時，添加 40 mg/L H_2O_2 ，經過一天之反應時間， Cl^- 生成累積濃度，則增為 13 mg/L，而水溶液中並無任何 H_2O_2 殘餘，且在中性 pH 時，水中 Fe^{2+} 之濃度微乎其微，是以，PCP 之氧化脫氯應為 Fenton-like ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$) 反應所導致。

為了解 Fenton-like 對於 PCP 之去除效應，分裝 PCP 水樣於血清瓶後，每瓶各加入 1 g 元素鐵，當反應時間分別為第 5、10 及 15 天時，加入 40 mg/L H_2O_2 後，經一天之反應時間，取樣分析 PCP 之殘留率及 Cl^- 生成累積濃度。如先前已述及，上述三種情況，經一天之反應時間後， H_2O_2 均已無任何殘餘。由圖 5A 得知，水樣之 pH 值落在 7-10 之間，其中，以在第 5 天時，添加 H_2O_2 所造成前後 pH 值之變化量為最大。圖 5B 顯示於反應期間 ORP 之變化為逐漸下降，當加入 H_2O_2 後，則有上升之情形產生。圖 5C 為液相萃取及固、液相萃取所得之 PCP 殘留率及 Cl^- 生成累積濃度。由該圖得知，PCP 去除效果最佳者，為於第 10 天添加 H_2O_2 ，其 PCP 之去除效率為 17%，而 Cl^- 生成累積濃度為 42.5 mg/L。在第 5 天及第 15 天添加者之去除效率分別為 13 % 及 0 %，氯離子累積濃度則皆僅為 2.3 mg/L。



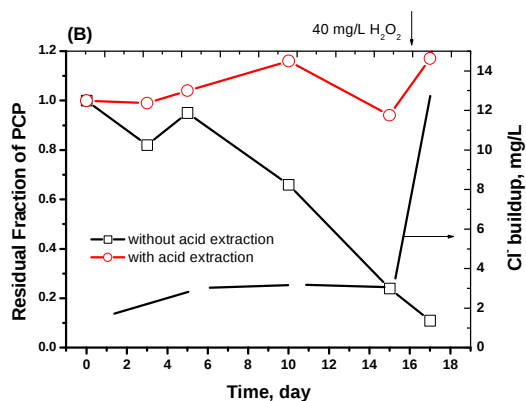
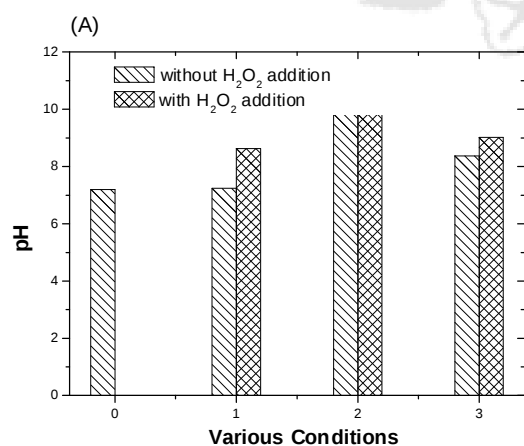


Figure 4 Effect of zero-valent iron H_2O_2 on (A) pH and ORP; (B) residual PCP and Cl^- buildup.

四、結論

由上述結果得知，利用萃取及內標準品分析方法，PCP 之濃度測定具有極高的準確度。根據元素鐵吸附 PCP 去除動力之結果顯示，水樣中 PCP 主要去除機制為元素鐵之吸附效應。另外，由氯離子生成累積濃度得知，利用元素鐵腐蝕釋放電子所產生之還原脫氯反應效果不彰，惟於反應後期添加 H_2O_2 時，因 Fenton-like 反應，導致 PCP 之氧化脫氯成效明顯增加。為了增強還原、氧化脫氯成效，降低水溶液之 pH 值，乃關鍵所在。是以，後續研究，將使用 CO_2 曝氣方式，降低水樣 pH 值，以產生 Fenton 反應機制，由此探討 PCP 之還原、氧化脫氯行為，並比較其去除動力。



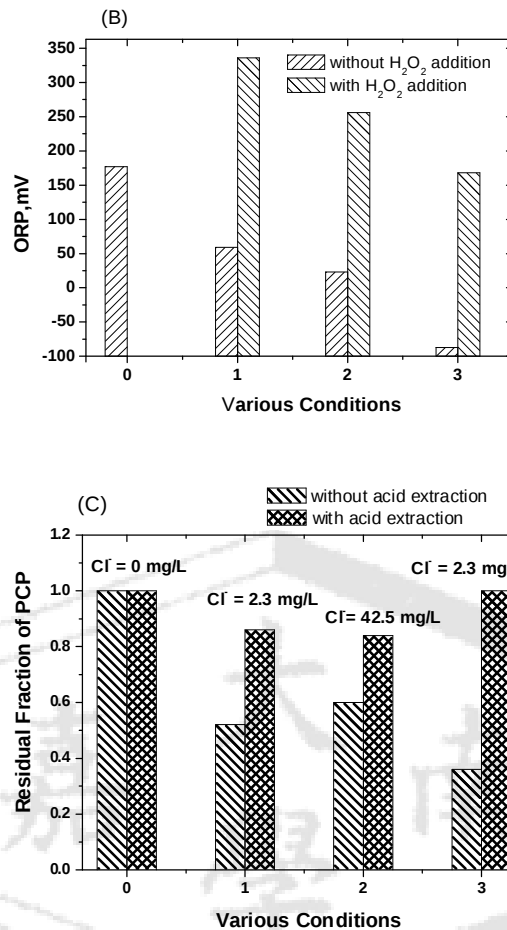


Figure 5. Effect of H₂O₂ addition on (A) pH; (B) ORP; (C) residual fraction of PCP and Cl⁻ buildup. H₂O₂ of 40 mg/L was added at times of 5, 10, 15 days for various conditions 1, 2, 3, respectively.

五、參考文獻

- 1、 Gillham R.W. and O'Hannesin S.F.(1994). Enhanced Degradation of Halogenated Aplyphatics by Zero-valent Iron. *Ground Water* 32(6), 958-967.
- 2、 Kim Y.H. and Carraway E.R. (2000). Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero-valent Iron and Modified Zero-valent Irons. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2014-2017.
- 3、 Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C.W.T., Bennett T.A., and Puls R.W. (2000). Treatment of Inorganic Contaminants using Permeable Reactive Barriers. *J. Contaminant Hydrology* 45, 123-137.
- 4、 Arcand Y., Hawari T., Gruiot S.R. (1995) "Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: the pH effect." *Wat. Res.*, 29, 131-136.
- 5、 Sellers, R.M. (1980) "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide Using Potassium(IV) Oxalate.", *Analyst*, 105, 950-954.
- 6、 W. P. C. F., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. "

14th Ed, American Public Health Association Washington, D. C., 208-213.

