

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

低價零價鐵對腐植酸去除及氯消毒產物毒性評估 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 98-2622-E-040-003-CC2
執行期間：98年11月01日至99年10月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：張時獻

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，研究成果報告(精簡版)2年後可公開查詢

中華民國 100年02月24日

行政院國家科學委員會補助產學合作研究計畫成果完整報告

低價零價鐵對腐植酸去除及氯消毒產物毒性評估

計畫類別： 先導型 開發型 技術及知識應用型

計畫編號：98-2622-E-040-003-CC2

執行期間：98年11月1日至99年10月31日

執行單位：中山醫學大學

計畫主持人：張時獻

共同主持人：

計畫參與人員：蕭彤恩

處理方式：依規定，原則上不予公開。

中 華 民 國 100 年 1 月 29 日

1 前言

腐植酸(humic substances, HS)主要來自森林、農業、垃圾滲出水、紙漿廠及污水處理廠(Wu et al., 2010)，含腐植酸地面水流入淨水廠，經氯消毒後會產生致癌物主要為三鹵甲烷(THMs)如氯仿等，其為肝毒、腎毒性物質，更為致癌物 (Imyim and Prapalimrungsi, 2010; Nagata et al., 1996)，另因其特性會造成淨水程序薄膜阻塞(K. Katsoufidou et al.2008; Zhu et al. 2010)，腐植酸亦會干擾高級氧化自由基作用(Wu et al., 2004)。目前用於去除腐植酸方法，包括物理吸附活性碳、zeolite(Yanhui Zhan et al.2010, 2010)，microfiltration/UF(Katsumata et al., 2008; Lowe and Hossain, 2008; Katsoufidou et al. 2010)，化學混凝作用(Wu et al., 2010; Wang et al., 2010)，化學氧化如臭氧(Seredyńska-Sobecka et al., 2006; Chiang et al., 2009, Imai et al.,2009)，高級氧化如 Fenton (Wu et al.,2010, Wu et al., 2010)，UV/TiO₂ (Selcuk and Bekbolet, 2008)。但因腐植酸成份複雜，所以各種方法去除不易，每一種處理方法有其優點及限制，例如 Fenton 降解腐植酸至中間產物，但其無法將其完全礦化至 CO₂ (Katsumata et al., 2008; Wu and Ye, 2010)。近年來使用 Fe⁰/air 法亦常用於處理染料(Chang et al. ,2009)、有機氯(Tsang et al., 2009)等。Fe⁰/air 法 在有氧情況，會產生氧化鐵混凝劑及氫氧自由基，利用吸附及氧化機制將有機物去除(Roy et al., 2003; Noradoun and Cheng, 2006; Wang et al., 2010)。雖然有許多研究針對腐植酸對零價鐵去除有機污染物去除，但無研究針對其零價鐵去除腐植酸之影響較少

H₂O₂ 及 ozone 雖具高氧化電位，但對某些有機污染物氧化能力不高。所以 UV 照射常用於促進 H₂O₂ 產生氫氧自由基，提高對有機物破壞 (Nie et al., 2010)重要機制。同時 UV 照射亦可提升臭氧產生自由基(Latifoglu and Gurol, 2003; Imai et al., 2009; Rao and Chu, 2009; Ratpukdi et al., 2010; Wang et al., 2009)。最近有研究指出使用 UV 照射 Fe⁰，會產生 Fenton-like 反應，加速有機物去除(Deng et al., 2000; Son et al., 2009)。對於有機物處理，除其色度及有機濃度去除外，處理過後之放流水生物毒性亦為評估其處理效果評估重要參數(Chang et al., 2010)。氯消毒為淨水程序重要單元，腐植酸會與自由氯反應產生致癌性 THMs (Imyim and Prapalimrungsi, 2010)，另 UV 照射對腐植酸去除、THMPF、生物毒性亦需進一步評估。

本研究主要比較不同處理方法 ozonation、Fenton 及 Fe⁰/air 去除腐植酸之效果，UV 促進其對腐植酸去除，處理後放流水之生物毒性(消毒前後)及 THM 產生情形。主要工作項目為(1)探討 ozonation、Fenton 及 Fe⁰/air 對腐植酸去除效果，(2)UV 照射作用對處理方法去除腐植酸效果，(3)各種處理後，其 THMs 生成潛勢比(4)處理放流水毒性及加氯消毒後毒性變化。

2.0 實驗材料與方法

2.1 化學藥品及設備

本研究所使用腐植酸主要購自 Aldrich-Sigma (purity 60%)，H₂O₂ (30% purity)主要為 Hayashi Pure Chemical Ind. Ltd. (Japan) and FeSO₄ (FeSO₄ · 7H₂O, > 99% purity)為 Showa Japan)。零價鐵(analytical grade, 99% purity, 300 mesh)主要購自 Shimakyu Chemical (Osaka, Japan)。

2.2. 腐植酸處理

2.2.1 Ozone and UV/ozone

在此腐植酸濃度為 50 mg/L，其主要使用於一玻璃反應器，其體積為 275 mL(5 公分直徑及 13 公分高)，其內含 100 ml 腐植酸溶液，臭氧為使用臭氧產生機(CHYF-3A, Company, Ltd, Taiwan)，其氣體流量為 2 L min,其臭氧劑量為 7 mg min⁻¹，使用稀硫酸及 NaOH 調整 pH 值，所有實驗在室溫(20 ± 2 °C)進行，同時使用 pH meter 量測 (Cyberscan 510, Taiwan). 腐植酸量測波長為 254 nm 及 400nm。腐植酸濃度量測主要依據色度檢量線，腐植酸量測波長為 254 nm 及 400nm，同時使用 UV-visible 光譜分析儀(Shimadzu, UV-mini 1240, Japan) 量測溶液光譜其波長在 200 至 800 nm。若溶液樣本吸光值超出檢量線範圍，則以 distilled water 稀釋後進行。COD 量測方法主要依 Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association, 1995)進行。

2.2.2 Fenton and photo-Fenton 處理

使用 300 mL 燒杯內含 100 mL 腐植酸溶液，其腐植酸濃度為 50 mg/L，其 H₂O₂:Fe²⁺ 莫耳濃度為 10:1，使用稀硫酸及 NaOH 調整 pH 值，於預計時間點取樣，經過濾後量測吸光值、光譜及 COD。

2.2.3 Fe⁰/air and Fe⁰/air/UV

Fe⁰/air 所使用氣體流量為 5 L/min，高氣體流量為維持零價鐵懸浮狀，使用稀硫酸及 NaOH 調整 pH 值，Fe⁰/air/UV 所使用 UV 燈源為 UVC (254 nm, 9 W, Philip)。於預計時間點取樣，經過濾後量測吸光值、光譜及 COD。

2.3 THMPF 及其量測

THMPF 為腐植酸經各種方法處理後，添加次氯酸鹽進行反應，次氯酸加入濃度為處理水 COD 之二倍。在 25°C 反應七天後進行，THMs 濃度則以 GC-MS 進行量測。

2.4 毒性評估

本計畫所使用方法為 *Vibrio fischeri* light inhibition test，測定生物毒性儀器為 Mirotax analyzer model 500

3. 結果與討論

3.1 臭氧及臭氧/UV 處理腐植酸

臭氧對於腐植酸去色(A₄₀₀)效果，所用腐植酸濃度為 50 mg/L,臭氧流量為 2 L/min,臭氧劑量為 8 mg/L,首先 pH 值對臭氧去除腐植酸之影響，由圖 2 可以看出在起始溶液 pH 3 時，其去 10 分鐘，去除率 33%，隨之去除率變慢。在 UV 照射 60 分鐘,可以去除 77% 色度。增加起始溶液 pH 可以增加其初期色度,例如在當 pH 值為 11 時，在 9 分鐘臭氧曝氣可以去除 39% 色度，然而在延長曝氣至 60 分鐘時,其去色增為 81%。UV 照射對 ozone 去除影響同時評估。圖 2 顯示單獨使用 UV 對腐植酸處理時，照射最初 9 分鐘去除 8.1% 腐植酸，但之後反應變慢，照射 60 分鐘僅 18.1%,其遠低於臭氧 alone 對腐植酸去色作用。當使用 UV/ozone 時，可以發現在初期(0-3 分鐘)去除速度非常快(51%)，之後去色趨緩，延長曝氣時間至 60 分鐘，去色率達 88%，高於 ozone alone 去色率(81%)。

3.2 Fenton 及 photo-Fenton

Fenton 對腐植酸去除被探討， $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 固定在 10:1, 起始溶液 pH 值為 3。圖 3a 顯示當 H_2O_2 濃度為 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，最初 3 分鐘腐植酸去除非常快。可達圖 3 同時指出當使用 H_2O_2 濃度為 $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，反應 60 分鐘可達 51% 腐植酸去色。圖 3b 指出增加 UV 照射，可顯著增加 Fenton 對腐植酸去色，當 H_2O_2 劑量為 $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，有無 UV 照射在處理時間為 60 分鐘時，分別為 45% 及 70%。但當 H_2O_2 劑量增為 $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，有無 UV 照射，其去色率分別為 51% 及 93%。

3.3 零價鐵及 $\text{Fe}^0/\text{air}/\text{UV}$

評估 Fe^0/air 對於腐植酸去除，首先 pH 值影響被探討，所使用鐵劑量為 20 g/L，空氣流量為 5 L/min，當使用 pH 為 11 時，在初始 3 分為 15% 去色率，延長時間無顯著提升。降低 pH7 時，其去色率略增，處理 3 分鐘為 21%。但當 pH 值下降至 3 時，其去色率顯著增加，3 分鐘及 9 分鐘，分別可以去除 50% 及 >99% 色度。為不同劑量零價鐵對腐植酸去除，所使用條件為 pH 3，空氣流量為 5 L/min，Fig. 4b 指出當零價鐵劑量為 10g/L 時，其在 3 及 9 分鐘分別可以去除 41% 及 70% 腐植酸色度。但當零價鐵劑量升為 20g/L，腐植酸色度去除在 3 分鐘及 9 分鐘可以去除至 50% 及 >99%。但當 Fe^0 劑量上升至 30g/L 時，其去色速率並無再顯著上升。UV 光對促進 Fe^0/air 去除腐植酸效果被評估，Fig. 4c 指出當 pH 4 時，單獨照射 UV 可以去除 38% 色度，之後增加照射時間並無法顯著增加其去色。當 Fe^0/air 及 UV 同時使用時，可以發現 UV 可以促使 Fe^0/air 提升對腐植酸之去色率，其增加為 7%-8%。當零價鐵劑量增加可時提升腐植酸去色率，

3.4 COD 去除及圖譜變化比較，

不同處理方法對腐植酸 COD 最佳去除結果進行比較。各方法操作條件為 ozonation: pH₀ 11，臭氧劑量 8 mg/min，處理時間 60 min。Fenton: H_2O_2 為 $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，pH3，處理時間 60 min。 Fe^0/air 系統 Fe dose 為 20 g/L，空氣流量 5 L/min，處理時間為 9 min。UV light 8W。圖 5a 可以看出單純使用 ozone 及 Fenton 對腐植酸 COD 去除為 34% 及 50%，但，其中 Fe^0/air 可以得到高 91% COD 去除率。當 UV 照射可以明顯提升 ozonation 及 Fenton oxidation 對於腐植酸 COD 去除。

不同方法處理腐植酸時溶液圖譜變化情形被探討。圖 6a 指出單純使用 UV 時，其對 A_{254} 及 A_{400} 之破壞有限，例如曝氣 30 分鐘，其 A_{254} 及 A_{400} 分別由 1.983，0.539 降至 1.342 及 0.304。單純使用 ozone 時，腐植酸圖譜面積均勻減少，反應 60 分鐘 A_{400} 可以從 0.539 降至 0.146，但其在 UV 圖譜仍有吸高吸光值存在如 A_{254} 。顯示單純曝氣 60 分鐘後，HA 溶液仍有苯環類功能基存在。ozone/UV 法照射 60 分鐘後，HA 溶液 A_{400} 可以小於 0.052，其 A_{254} 亦可以降至 0.406，其表示 UV/ozone 可有效破壞 A_{254} ，其主要應為 ozone/UV 可以產生自由基有效破壞苯環鍵。同樣的，圖 6c 指出 H_2O_2 為 $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 使用時， A_{400} 及 A_{254} 在處理 60 分鐘後可以降至 0.229 及 1.018。然而使用 photo-Fenton 確可以發現其 A_{254} ， A_{400} 可分別下降至 0.088 及 0.008。表示 photo-Fenton 所產之自由基不僅可以有效破壞色度亦可以有效破壞苯環鍵。圖 6d 顯示當使用 Fe^0/air 時可以看腐植酸圖譜之去除在 vis 及 UV 皆隨時間而明顯減少。在 9 分鐘後其 UV-vis 吸收光譜皆有良好去除效果 (< 0.01)。

3.5 各處理液 THMPF

表 1 為不同方法處理後腐植酸溶液之三鹵甲烷潛勢。當無 UV 照射時，以 ozone 三鹵甲烷潛勢最高(499 $\mu\text{g/L}$)，接著為 Fenton 處理液 (226 $\mu\text{g/L}$)，最低者為 Fe^0/air 法處理液最低 (114 $\mu\text{g/L}$)。但當有 UV 照射時，雖然可以促進 ozone 對 COD 之去除(UV alone : 43% , UV/ozone: 83%)，但 UV/ozone 處理液 THMPF 仍高達 650 $\mu\text{g/L}$ 。同樣的，UV 可以促進 Fenton 對腐植酸之 COD 去除(Fenton: 50% , photo-Fenton : 87%)，且 photo-Fenton 處理液 THMPF 維持在 211 $\mu\text{g/L}$ 。在有無使用 UV 情況下， Fe^0/air 法對腐植酸之 COD 去除皆可達 90%-91% ， Fe^0/air 法處理液其 THMPFs 僅為 114 mg/L，但 $\text{Fe}^0/\text{air}/\text{UV}$ 處理液 THMPF 上升至 502 $\mu\text{g/L}$ 。

當無使用 UV 時，ozone 組比 Fenton 及 Fe^0/air 法組高，其可能原因為 (1)為在臭氧處理後水中有機濃度高，另一為(2)ozone 對僅部分氧化腐植酸，其亦與自由氯反應,導致其 THMPF 值升高。 Fe^0/air 法對腐植酸因其有機去除高，且去除機制混以凝沉澱為主， Fe^0/air 法處理液所含有機物分子量可能較大，所以 THMPF 濃度較低。但 $\text{Fe}^0/\text{air}/\text{UV}$ 處理液 THMPF，卻有升高現象，其主要原因 Fe^0/air 法在 UV 照射情況下，處理液可能含較多低分子量有機物，所以其 THMPF 會偏高。由於本研究無法就處理液有機物分子量及特性分析，但相關研究指出影響 THMPF 濃度有二:處理後有機苯環功能基含量及低分子有機物濃度，但在圖譜 Fig.6e 指出 $\text{Fe}^0/\text{air}/\text{UV}$ 處理液圖譜 UV 吸收範圍面積很小，其顯示中間產物苯環功能基含量很低，所以在此可以推論， $\text{Fe}^0/\text{air}/\text{UV}$ 處理液之高 THMPF 潛勢主要來自於處理液中所含低分子有機中間產物。

3.6 毒性變化比較,在有無加氯

本研究同時探討腐植酸經不同方法處理及加氯消毒後，處理液急毒性變化。生物毒性偵測主要為 *Vibrio fischeri* light inhibition test。因發光菌主要發光波長為 495 nm。Fig. 4 指出除 Fenton 處理液在 495 nm 有低吸光值 (0.10)外，其餘各處理放流水 A495 皆小於 0.04，並不會造成發光菌毒性偵測。為避免 Fenton 處理液可能有 H_2O_2 殘存引起毒性，本研究同時添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 去除 H_2O_2 以免造成毒性干擾。Fig. 7a 指出當無 UV 照射時，ozone、Fenton 及 Fe^0/air 法處理液抑光值分別為 44%、32%及 11%。Fenton 處理液在添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，雖然下降，但其抑光率仍有 31%，表示 ozone、Fenton 處理液具有生物毒性。若比較有無 UV 照射對各處理影響，可以發現 UV 照射可以使得 ozone and Fenton 組放流水毒性略為下。但有無 UV 照射對以 Fe^0/air 法毒性並無明顯影響。

本計畫同時探討各腐植酸處理水經加氯反應後毒性及去除餘氯後反應水中間產物毒性，圖 7b 指出各方法處理水加氯反應後，其毒性皆較加氯前提高，其主要原因應為餘氯及中間產物所貢獻。Fig. 7b 同時顯示在加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 去除餘氯後，處理其仍有 24% - 43%抑光值，顯示加氯消毒後，腐植酸處理水會與氯反應，產生毒性物質，若將去除氯後處理液抑光值與 THMPF (表 1)進行比較，可以發現溶液抑光值與 THMPF 無顯著相關性($r = 0.128$ ， $p > 0.05$)，其表示除了氯仿(chloroform)外，還有其他中間產物貢獻生物毒性，建議未來可以深入探討。

4. 結論與建議

本研究結果指出 UV 照射可加速 ozone 及 Fenton 對腐植酸去色，UV/ozone 及 photo-Fenton 處理 60 分鐘可以去除 88% 及 93% 色度，及 83% 及 87% COD。Fe⁰/air 法對腐植酸去除當劑量為 20g/L，pH₀ of 3 時，可以在 9 分鐘有效去除 100% 色度及 90% COD。UV 照射並無明顯增加 Fe⁰/air 法對腐植酸去除。

處理液 UV-vis 圖譜顯示，臭氧處理 60 分鐘後，仍有 UV 波長仍有圖譜面積。但以 UV/ozone，Fenton，photo-Fenton，Fe⁰/air 法及 UV/ Fe⁰/air 法可以有效去除 UV-vis 圖譜。不同處理液毒性 Fenton>photo-Fenton ~ozone>ozone/UV> Fe⁰/air 法，Fe⁰/air/UV。加氯反應後，處理液生物毒性皆明顯增加。在無 UV 照射情況下，處理液 THMPF 以 ozonation 處理最高(499 µg /L)，依序為 Fenton (226 µg /L)及 Fe⁰/air 法 (114 µg /L)。但當有 UV 照射時，對 ozone 及 Fenton 處理液之 THMPF 濃度變化影響不高。但 Fe⁰/air/UV 處理 THMPF 明顯增至 502 µg /L。以 *Vibrio fishcheri* light inhibition test 評估各處理液毒性，可以發現以 Fe⁰/air 法，Fe⁰/air/UV 處理液生物毒性輕微(10% - 11%)，其餘各方法處理液抑光率 23% - 44%。各處理液在加氯反應後，其生物毒性皆有上升現象。添加 Na₂S₂O₃ 去除餘氯後溶液生物毒性與氯仿進行比較，顯示除氯仿外，仍有其他物質貢獻毒性。本研究指出以 Fe⁰/air 法處理腐植酸可以得到良好色度及 COD 去除效果，且其生物毒性及 THMPF 濃度低，但建議不值增加 UV 照射，以免造成 THMPF 濃度明顯上升。

參考文獻

- Bożena SS, Maria T, Antoni WM, 2006, Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process, *Desalination*, 198, 265-273.
- Chang SH, Chung SH, Li HC, Liang HH, Huang LC, 2009. Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1279–1288.
- Chiang PC, Chang EE, Chang PC, Huang CP, 2009. Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. *Science of the Total Environment*, 407, 5735-5742.
- Deng N, Luo F, Wu F, Xiao M, Wu X, 2000. Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system. *Water Research*, 34, 2408-2411.
- Gilles R, Philippe DD, Tatiana G, Odile B, 2003, Study of tropaeolin degradation by iron—proposition of a reaction mechanism, *Water Research*, 37, 4954–4964.
- Imai D, Dabwan AHA, Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Kato T, Ohta K, 2009. Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions. *Chemical Engineering Journal*, 148, 336–341.
- Imyim A, Prapalimrungsi E, 2010. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 775-781.
- Katsoufidou K, Yiantsios SG, Karabelas AJ, 2008. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery, *Desalination*, 220, 214-227.
- Katsoufidou KS, Sioutopoulos DC, Yiantsios SG, Karabelas AJ, 2010. UF membrane fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: Fouling mechanisms and reversibility, *Desalination*, 264, 220–227.
- Katsumata H, Sada M, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K, Yobiko Y, 2008. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process, *Chemical Engineering Journal* 137, 225–230
- Latifoglu A, Gurol MD, 2003. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes, *Water Research*, 37, 1879–1889.
- Lowe J, Hossain MM, 2008. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water, *Desalination*, 218, 343–354.
- Nagata Y, Hirai K, Bandow H, Maeda Y, 1996, Decomposition of hydroxybenzoic and humic acids in water by ultrasonic irradiation, *Environmental Science & Technology*, 30, 1133–1138.
- Noradoun CE, Cheng IE, 2006. EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2006) 7158–7163.
- Nie Y, Hu C, Zhou L, Qu J, Wei Q, Wang D, 2010. Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe⁰ core–shell nanoparticles with UVA/H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 474–479.
- Rao YF, Chu W, 2009. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes, *Chemosphere*, 74, 1444–1449.
- Ratpukdi T, Siripattanakul S, Khan E, 2010, Mineralization and biodegradability enhancement of

- natural organic matter by ozoneeVUV in comparison with ozone, VUV, ozoneeUV, and UV: Effects of pH and ozone dose, *Water Research*, 44, 3531-3543.
- Selcuk H, Bekbolet M, 2008, Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO₂ coated photoanode, *Chemosphere*, 73, 854–858.
- Son HS, Im JK, Zoh KD, 2009. A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe⁰) and UV light, *Water Research*, 43, 1457-1463.
- Tsang DCW, Graham NJD, LO IMC, 2009. Humic acid aggregation in zero-valent iron systems and its effects on trichloroethylene removal, *Chemosphere*, 75, 1338–1343.
- Wang KS, Lin CL, Wei MC, Liang HH, Li HC, Chang CH, Fang YT, Chang SH, 2010. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 182, 886–895.
- Wang K, Guo J, Yang M, Junji H, Deng R, 2009. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1243–1248.
- Wang Y, Gao BY, Xu XM, Xu WY, 2010. The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic acid, *Chemical Engineering Journal*, 160, 150–156.
- Wu JJ, Wu CC, Ma HW, Chang CC, 2004. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 54, 997-1003.
- Wu Y, Zhou S, Qin F, Zheng K, Ye X, 2010. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 533-539.
- Wu Y, Zhou S, Qin F, Peng H, Lai Y, Lin Y, 2010. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation, *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 276–284.
- Wu Y, Zhou S, Ye X, Zhao R, Chen D, 2010, Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, in press.
- Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, Niu R, 2010. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 552-558.
- Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J, 2010. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite, *Journal of Environmental Sciences*, 22, 1327-1334.
- Zhu H, Wen X, Huang X, 2010, Membrane organic fouling and the effect of pre-ozonation in microfiltration of secondary effluent organic matter, *Journal of Membrane Science*, 352, 213-221.

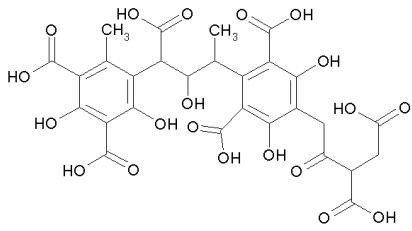


Fig. 1 humic acid 結構式, λ_{\max} 400 nm 純度 60 %

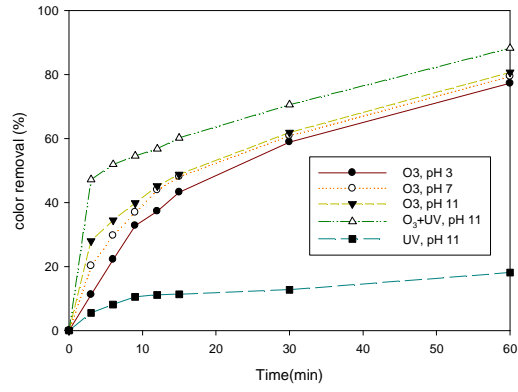


Fig. 2 探討不同 pH 下以 O₃ 有無加 UV 降解 HA 色度去除。實驗條件: HA 50 mg L⁻¹, O₃ dose 7 mg L⁻¹ min⁻¹, O₃ 流量 2 L min⁻¹, UV 9W, pH=3,7,11

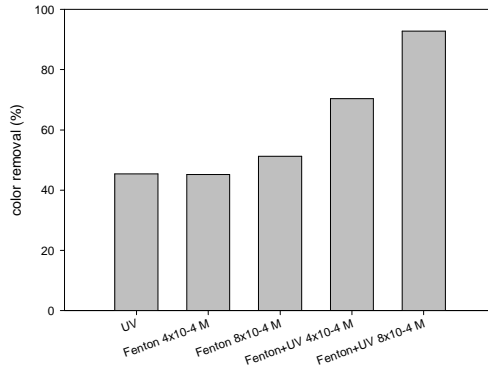
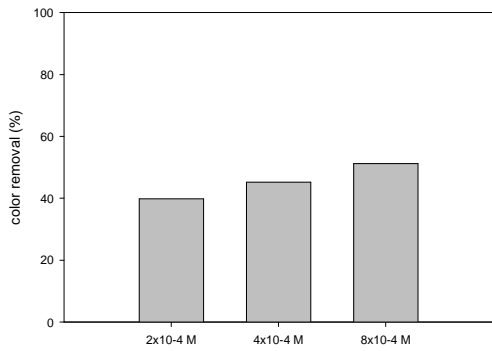
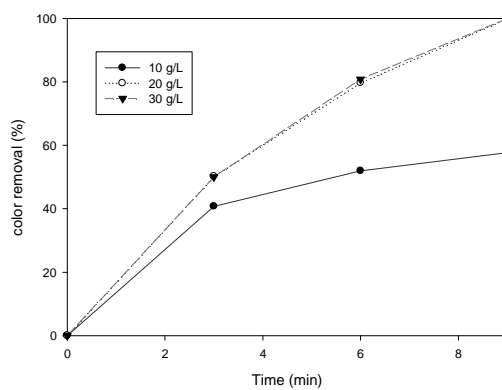
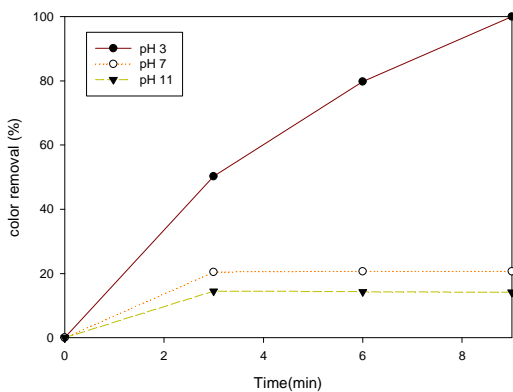


Fig. 3 Fenton 及 photo-Fenton 對 HA 去色影響。實驗條件: (a)不同 Fenton 劑, (b)photo-Fenton. HA 50 mg L⁻¹, Fe²⁺:H₂O₂ molar ration 1:10, 空氣流量 5 L min⁻¹, pH=3, UV 9W.



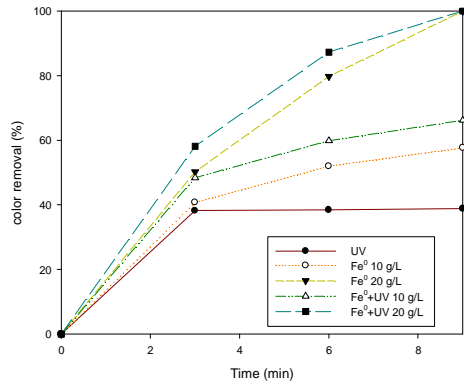


Fig. 4c Fe⁰/air 法對 HA 去色 (a)不同 pH 值, Fe⁰ 20 g L⁻¹, (b)不同鐵劑量, pH₀ 3 (c)有無 UV 照射, pH₀ 3, UV 9W。

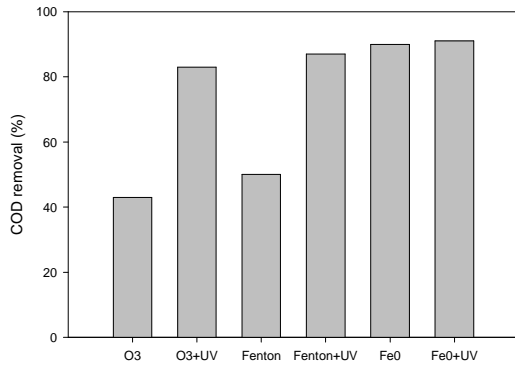
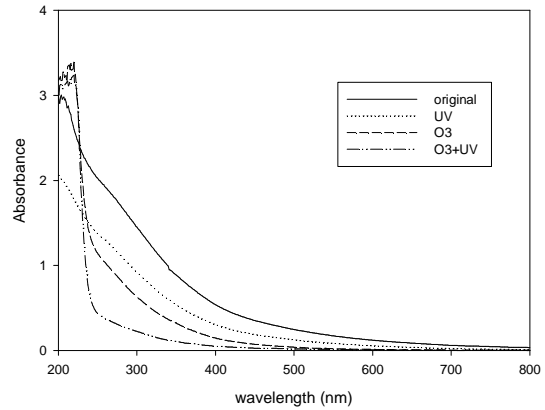
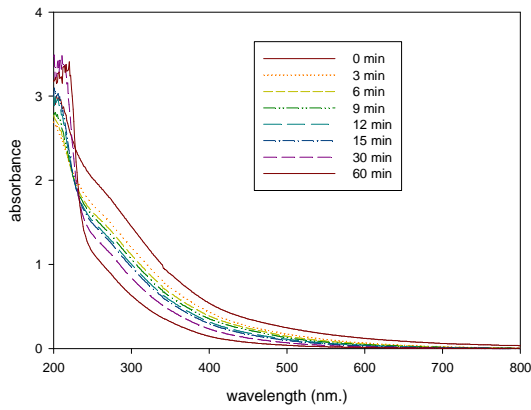


Fig. 5 探討 Fe⁰/air 法, Fenton, O₃ 有無 UV 降解 HA 之 COD 去除。實驗條件: HA 50 mg L⁻¹, UV 9W。



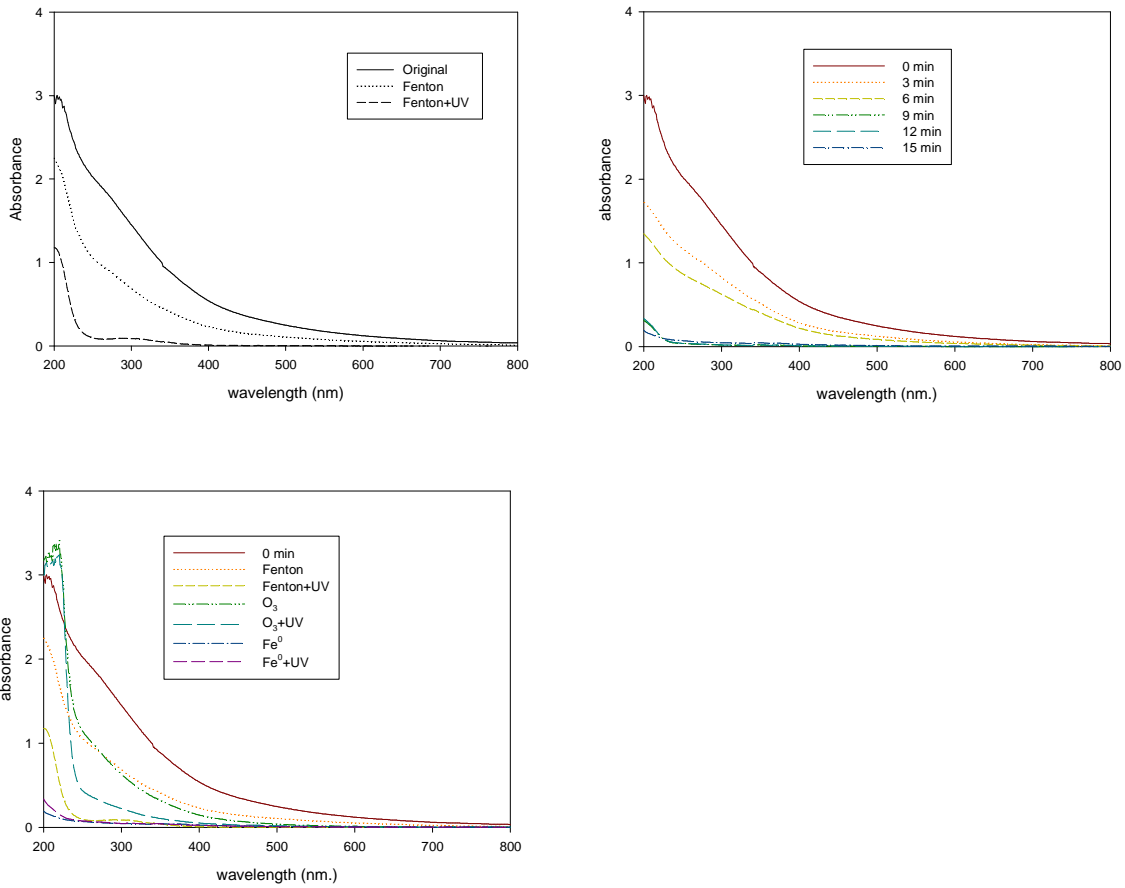


Fig. 6 HA 處理過程圖譜變化。(a) ozonation, HA 50 mg L⁻¹, O₃ dose 7 mg L⁻¹ min⁻¹, O₃ 流量 2 L min⁻¹, (b) ozonation and UV-ozonation, UV 9W, (c) Fenton and photo-Fenton: [Fe²⁺]: [H₂O₂] molar ratio 1:10, air gas flow rate 5 L min⁻¹, UV 9 W, pH=3。 (d) Fe⁰/air: Fe⁰ 20 g L⁻¹, gas flow rate 5 L min⁻¹, pH=3, (e) Fe⁰/air and Fe⁰/air/UV, UV 9 W。

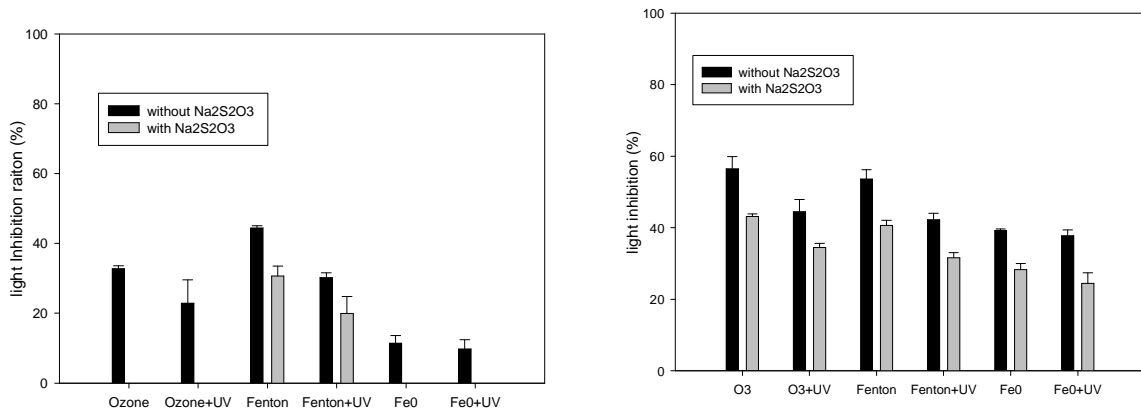


Fig. 7 探討 Fe⁰/air、Fenton 及 O₃ 有無 UV 之 HA 處理液毒性。(a) HA 處理液毒性, (b) after chlorination。實驗條件: HA 50 mg L⁻¹, UV 9W。Ozonation: pH₀ 11、O₃ dose 7 mg L⁻¹ min⁻¹, ; O₃ 流量 2 L min⁻¹, 60 min; Fenton: Fe²⁺:H₂O₂ molar ratio 1:10, 空氣流量 5 L min⁻¹, pH=3, 60 min; Fe⁰/air: Fe⁰ 20 g L⁻¹, gas flow rate 5 L min⁻¹, pH=3, 9 min。

表 1 HA 處理液 THMFP。操作條: HA50 mg L⁻¹, UV 9W。Ozonation: pH₀ 11、O₃ dose 7 mg L⁻¹ min⁻¹, ; O₃ flow rate 2 L min⁻¹, 60 min; Fenton: Fe²⁺:H₂O₂ molar ration 1:10, air flow rate 5 L min⁻¹, pH₀ 3, 60 min; Fe⁰/air: Fe⁰ 20 g L⁻¹, gas flow rate 5 L min⁻¹, pH₀ 3, 9 min.

		Color removal (%)	COD removal (%)	A ₂₅₄	A ₄₀₀	CHCl ₃ (μg l ⁻¹)	CHBrCl ₂ (μg l ⁻¹)	CHBr ₂ Cl (μg l ⁻¹)	CHBr ₃ (μg l ⁻¹)
Without UV	O ₃	81	43	1.096	0.146	499	ND	ND	ND
	Fenton	70	50	1.018	0.229	226	ND	ND	ND
	Fe ⁰	99	90	0.067	0.029	114	ND	ND	ND
With UV	O ₃ +UV	88	83	0.406	0.052	650	ND	ND	ND
	Fenton+UV	90	87	0.088	0.008	211	ND	ND	ND
	Fe ⁰ +UV	99	91	0.074	0.024	502	ND	ND	ND

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/02/01

國科會補助計畫	計畫名稱: 低價零價鐵對腐植酸去除及氯消毒產物毒性評估		
	計畫主持人: 張時獻		
	計畫編號: 98-2622-E-040-003-CC2		學門領域: 環境工程
研發成果名稱	(中文) 低價零價鐵對腐植酸去除及氯消毒產物毒性評估		
	(英文) Removal of humic acid by low-cost zero valent iron and toxicity evaluation of chlroination		
成果歸屬機構	中山醫學大學	發明人 (創作人)	張時獻
	<p>(中文) 本研究主要探討UV照射對Fe0/air處理腐植酸去除效果、THM形成潛勢及生物毒性。研究結果指出在鐵劑量20 g/L及pH0 3情況下, 可在9分鐘內去除100%色度及90% COD。增加UV照射, 並無明顯增加Fe0/air對腐植酸去除。Fe0/air及Fe0/air/UV法處理時, 可有效減少處理液在UV-vis吸光值。在無UV照射情況下, 處理液Fe0/airTHMPF (114 ug/L), 增加UV照射, 卻會使Fe0/air處理液THMFP明顯增(502 ug /L)。Fe0/air, Fe0/air/UV處理液抑光值不高 (10% - 11%), 其餘各方法處理液抑光率可達23% - 44%。處理液加氯反應後, 溶液生物毒性皆有上升(42%-57%)。當添加Na2S2O3去除餘氯後, 發現處理液仍具有生物毒性 (24%-43%)。比較氯仿濃度與生物毒性發現, 溶液生物毒性除氯仿外, 仍有其他物質貢獻毒性。總結Fe0/air可有效去除腐植酸色度及COD, 且處理液具低生物毒性及THMFP。但不宜以UV照射, 以免Fe0/air/UV處理水產生高THMFP。</p> <p>(英文) When Fe0/air treatment of humic acid was used at iron dose of 20 g/L and pH0 of 3, 100% color removal and 90% COD after 9 m. However, UV irradiation did not obviously further increase HA decolorization and COD removal. Spectrum results indicated that there was still UV bands remained after 60-m ozonation. After treatment of Fe0/air or Fe0/air/UV methods, the UV-vis absorbance area in the treated HA solution vanished. The THMPF of Fe0/air-treated solution was 114 ug/L. The UV radiation did not obviously influence the THMFP in ozonation- and Fenton-treated solution. However, UV irradiation greatly increased THMFP of Fe0/air-treated solution (502 ug/L).</p>		
產業別	其他工程業; 研究發展服務業		
技術/產品應用範圍	廢水處理, 淨水處理		
技術移轉可行性及預期效益	結合產商經驗, 可將技術實場化, 推至更廣泛運用		

註: 本項研發成果若尚未申請專利, 請勿揭露可申請專利之主要內容。

98 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：張時獻		計畫編號：98-2622-E-040-003-CC2				計畫名稱：低價零價鐵對腐植酸去除及氯消毒產物毒性評估	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	0	100%		投稿中
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	2	2	100%		
國外	論文著作	期刊論文	1	0	100%	篇	投稿中
		研究報告/技術報告	1	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p style="text-align: center;">其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p style="text-align: center;">無</p>
---	--------------------------------------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

成果項目		本產學合作計畫 預估 研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據)	計畫達成情形
技術移轉		預計技轉授權 1 項	完成技轉授權 1 項
專利	國內	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
	國外	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
人才培育		博士 0人，畢業任職於業界0人	博士 0人，畢業任職於業界0人
		碩士 0人，畢業任職於業界0人	碩士 0人，畢業任職於業界0人
		其他 2人，畢業任職於業界0人	其他 2人，畢業任職於業界0人
論文著作	國內	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		研討會論文 1 件	發表研討會論文 0 件
		SCI論文 0 件	發表SCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 1 件	完成技術報告 1 件
	國外	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		學術論文 0 件	發表學術論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 0 件
		SCI/SSCI論文 1 件	發表SCI/SSCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
其他協助產業發展之具體績效		新公司或衍生公司 0 家	設立新公司或衍生公司(名稱): 0
<u>計畫產出成果簡述：請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。(限 600 字以內)</u>		本研究主要探討 Fe0/air 處理腐植酸去除效果、THM 形成潛勢及生物毒性。當以 Fe0/air 法處理腐植酸時，在鐵劑量 20 g/L 及 pH0 3 情況下，可在 9 分鐘內快速去除 100% 色度及 90% COD。增加 UV 照射，並無明顯增加 Fe0/air 對腐植酸去除。UV-vis 圖譜顯示 Fe0/air 及 Fe0/air/UV 法處理時，可有效減少處理液在 UV-vis 吸光值。在無 UV 照射 Fe0/air 為 114 g/L，增加 UV 照射會使 Fe0/air 處理液 THMFPP 明顯增 (502 g/L)。以 Fe0/air, Fe0/air/UV 處理液抑光值不高 (10% - 11%)，處理液加氯反應後，溶液生物毒性皆有上升 (42%-57%)。當添加 Na2S2O3 去除餘氯後，發現處理液仍具有生物毒性 (24%-43%)。比較氯仿濃度與生物毒性發現，溶液生物毒性除氯仿外，仍有其他物質貢獻毒性。總結 Fe0/air 可有效去除腐植酸色度及 COD，且處理液具低生物毒性及 THMFPP。但不宜以 UV 照射，以免 Fe0/air/UV 處理水產生高 THMFPP。	

