

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電解氧化地下水中 MTBE 之處理研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-168-001-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：崑山科技大學環境工程系

計畫主持人：吳庭年

共同主持人：陳賢焜

計畫參與人員：林宗志

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 27 日

電解氧化地下水中 MTBE 之處理研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2211-E-168-001-

執行期間：93年8月1日至94年7月31日

計畫主持人：吳庭年

共同主持人：陳賢焜

計畫參與人員：林宗志

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：崑山科技大學 環境工程系

中華民國 94 年 10 月 26 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

電解氧化地下水中MTBE之處理研究

The Study on the Cleanup of MTBE in Groundwater by Electrochemical Oxidation

計畫編號：NSC 93-2211-E-168-001

執行期限：93年 8月 1日至 94年 7月 31日

主持人：吳庭年 崑山科技大學環境工程系

共同主持人：陳賢焜 崑山科技大學環境工程系

計畫參與人員：林宗志 崑山科技大學環境工程系

一、摘要

本研究主要以電化學電解氧化技術去除在水中之MTBE。分別使用白金電極、鎳電極、氧化鈦/鈦電極以及二氧化鈦/鈦電極，探討不同操作參數下對電解MTBE之影響，以及副產物生成情形。

使用白金電極實驗組，以電壓 2.40 V(vs. Ag/AgCl)，電解質 1.00 M Na₂SO₄為最佳電解條件，電解 180 min 後MTBE可達到 68 % 的去除率；在實驗中發現，MTBE的去除效率隨著電壓、電解質的濃度以及pH值的提升皆有增進的作用，但電壓過高會造成電解水反應，反而會使MTBE去除效果下降；添加 1.00 mM Ag⁺可提升MTBE去除率，若添加過量Ag⁺可能AgO之生成，使電流效率降低，阻礙MTBE的去除。藉由GC/MS鑑定MTBE可降解為丙酮及CO₂，並由CO₂生成得知MTBE有礦化現象，丙酮累積量會隨著電解電壓、電解質濃度及pH值提升而有增加的現象，且添加較高濃度的媒子亦會造成丙酮的累積量增加。

使用鎳電極實驗組，以循環伏安法分析得知，在電位 0.35 V與 0.30 V (vs. Ag/AgCl)有氧化還原峰出現，最佳電解條件為電解電壓 0.35 V (vs. Ag/AgCl)電解質 1.00 M KOH之條件下，電解 180 min後MTBE可達到 73 % 之去除率。鎳電極在強鹼條件下，較容易自發性生成NiO(OH)/Ni(OH)₂做為氧化MTBE之氧化還原媒子，而使用較高濃度KOH電解質在電解電壓 0.35 V (vs. Ag/AgCl)之情況下，會藉由NiO(OH)/Ni(OH)₂氧化還原媒子之間接反應，使MTBE氧化降解較為顯著。MTBE降解可生成丙酮以CO₂，其降解途徑與白金電極實驗相同，MTBE經過降解後轉換成丙酮的比率較多。

使用氧化鈦/鈦電極實驗組，以使用電解質為 1.00 M H₂SO₄，電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)為最佳條件，在電解 180 min後MTBE去除率可達到 92

%。MTBE降解可經由電極表面的直接氧化，及S₂O₈²⁻/SO₄²⁻氧化還原媒子的間接氧化兩種方式同時進行；添加Ag⁺可提升MTBE的去除效果。而使用Fe²⁺做為氧化還原媒子對MTBE去除效果較Ag⁺佳。MTBE循降解途徑先降解至TBA，再依序降解為丙酮，最後礦化為CO₂，殘餘之降解生成物包括TBA、丙酮及CO₂。

使用二氧化鈦/鈦電極實驗組，曝露在可見光環境中，即有光催化效果，使用電解質 1.00 M Na₂SO₄，施加電壓 0.50 V(vs. Ag/AgCl)為最佳條件，MTBE的去除率可達 72 %，因電子跟電洞量數會隨著施加的電位達到飽和，施予過高電壓會促成電解水反應，反而使MTBE去除效果下降；在照射紫外光的環境下，施予電位 -0.25 V (vs. Ag/AgCl)即可形成光催化反應，以電位 -0.50 V (vs. Ag/AgCl)，電解質 1.00 M Na₂SO₄為最佳條件，電解 180 min後MTBE的去除率為 68 %。若施加正電位時並不會產生光電流反應，對MTBE降解並無助益。MTBE降解可生成丙酮及CO₂，其降解途徑與白金電極及鎳電極實驗相同。

關鍵詞：甲基第三丁基醚(MTBE)、電解氧化、白金電極、鎳電極、氧化鈦/鈦電極、二氧化鈦/鈦電極

Abstract

This study is focused on the removal of MTBE from groundwater by the mechanism of electro-oxidation with platinum, nickel, IrO₂/Ti and TiO₂/Ti electrodes. The influences of MTBE removal as well as by-product production were examined during the experiments of each electrode.

As using the platinum electrode, the optimum operation was found to be 2.40 V (vs Ag/AgCl) as working voltage and 1.00 M Na₂SO₄ as electrolyte. The removal of MTBE can be reaching as high as 68

% through 180 mins of electro-oxidation. The efficiency of MTBE removal can be improved as increasing working voltage, electrolyte concentration or pH in the electrolytic cell. However, the occurrence of over-voltage may waste energy on the electrolysis of water to cut down the removal of MTBE. The efficiency of MTBE removal can also be enhanced by the addition of 1.00 M Ag^+ as mediator, however the excess Ag^+ may form AgO on the electrode to reduce the current efficiency and to hamper the removal of MTBE as well. The analysis of GC/MS indicated that MTBE could be degraded to acetone and CO_2 . The production of CO_2 revealed that MTBE could be successfully mineralized by electro-oxidation. The accumulation of acetone was favorable as increasing working voltage, electrolyte concentration, solute pH and the addition of mediator.

As using the nickel electrode, a pair of redox peaks was observed within 0.30 V and 0.35 V on the cyclic voltammetry. The optimum operation was found to be 0.35 V (vs Ag/AgCl) as working voltage and 1.00 M KOH as electrolyte, and the best efficiency of MTBE removal is 73 % through 180 mins of electro-oxidation. Under a strong basic condition, the nickel electrode can be oxidized to form $\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2$ as mediator, spontaneously. Because of the mediator reaction of $\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2$, the removal of MTBE is remarkable with 0.35 V of working voltage under a strong basic condition. MTBE can be degraded to acetone and CO_2 , and acetone is the major yield of MTBE conversion.

As using the IrO_2/Ti electrode, the optimum operation was found to be 3.00 V (vs Ag/AgCl) as working voltage and 1.00 M H_2SO_4 as electrolyte. The removal of MTBE can be reaching as high as 92 % through 180 mins of electro-oxidation. MTBE can be degraded through the direct oxidation on the electrode surface or through the indirect oxidation of the formed mediator $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$. The addition of Ag^+ as well as Fe^{2+} can improve the removal of MTBE, and Fe^{2+} can achieve a better performance on the mediator effect. The degradation pathway of MTBE is following to form TBA, acetone and CO_2 in a row.

As using the TiO_2/Ti electrode, the photocatalytic reaction can be conducted in the environment of the visible light. The optimum operation was found to be 0.50 V (vs Ag/AgCl) as working voltage and 1.00 M Na_2SO_4 as electrolyte, and the best efficiency of MTBE removal is 72 % through 180 mins of electro-oxidation. Because the quantity of electrons

and electric holes can reach a saturated state, over-voltage may cause the electrolysis of water to reduce the removal of MTBE. Under the irradiation of UV light, the supply of -0.25 V (vs Ag/AgCl) can initiate the photocatalytic reaction. The optimum operation was found to be -0.5 V (vs Ag/AgCl) as working voltage and 1.00 M Na_2SO_4 as electrolyte, and the best efficiency of MTBE removal is 68 % through 180 mins of electro-oxidation. Under the supply of positive voltage, it is not helpful for MTBE degradation because the photocatalytic reaction cannot be triggered. Similar to the platinum electrode and the nickel electrode, MTBE can be degraded to acetone and CO_2 as using the TiO_2/Ti electrode.

Keywords : Methyl Tertiary Butyl Ester(MTBE), Electrochemical Oxidation, Platinum electrode, Nickel electrode, IrO_2/Ti electrode, TiO_2/Ti electrode

二、前言

因含鉛汽油的鉛懸浮微粒造成嚴重的空氣污染，因此有代替含鉛氧化劑的添加劑產生，如乙醇、乙醚及 MTBE 等，其中以 MTBE 最為廣泛使用。MTBE 的加入不但可提高辛烷值還可改善燃燒、減少震爆及改善空氣品質，因此被大量應用取代含鉛氧化劑，以提高汽油之燃燒完全度，減少揮發性有機物(VOCs)及鉛微粒之排放，大幅降低含鉛添加劑所導致之空氣污染問題。MTBE 開始被應用添加於汽油之後，從 1979 年至 1980 年中期，MTBE 開始被美國東岸地區如新英格蘭、紐澤西等州所廣泛使用。由於 MTBE 具備高辛烷值、低製造成本，易摻配於汽油中、易於轉移和分佈等特殊之物理化學性質，因此廣泛地被添加於油品[Piel et al., 1990]，造成使用量大增，但因 MTBE 很容易透過油庫及貯油槽的裂縫而滲漏至地下[Bedient et al., 1999]，間接對飲用水及地下水造成不同程度的污染問題。同時，台灣發現加油站洩漏污染地下水的案例亦時有所聞，而 MTBE 為此類油品洩漏事件中較易潛藏的地下水污染問題。

三、研究目的

目前文獻中尚未發現利用電解氧化方式處理受 MTBE 污染水源之研究，有鑒於電解氧化技術深具發展之前景及 MTBE 污染地下水之高潛在性，因此發展電解氧化技術處理地下水中 MTBE 實有其必要性與需求性。本研究之目的為發展電解氧化技術處理地下水中 MTBE 污染物。研究實驗以非分離式批次反應槽進行地下水中 MTBE 之電解氧化，期望藉由相關數據結果之提供，以利後續發展電解氧化模組，並獲致應用於地下水 MTBE

污染處理之重要操作參數的控制範圍。

四、文獻探討

目前國外文獻中提及受MTBE污染地下水的處理技術包括生物降解法[Kharoune et al., 2001; Wilson et al., 2002; Morrison et al., 2002]、UV/O₃[Graham et al., 2004]、O₃/H₂O₂[Safarzadeh, 2001; Mitani et al., 2002]、Fenton法[Bergendahl et al., 2001]、TiO₂/UV[Yujing et al., 2004]等，由於MTBE易溶解與低揮發的特性使得氣提法的效果有限，而薄膜分離法可能由於整治成本考量也大大限制其應用性。電解氧化技術亦可利用電化學反應來氧化污染物，此技術已成功應用於去除廢水中氯酚類[Torres et al., 2003; Comninellis et al., 1995]、PCB[Chiarenzelli et al., 2001]、2,4-D[Brillas et al., 2000]、其他有機氯類農藥[Brillas et al., 2002; Ventura et al., 2003]等。電解氧化技術除具有高級氧化處理技術所具備的優點，更可利用其電催化功能將污染物選擇性降解至某一特定階段，使污染物無毒化或降低毒性後，可接續利用生物處理技術將中間產物礦化至二氧化碳，此乃電解氧化技術最具吸引力與挑戰性之處。

五、研究方法

5.1 實驗藥品

本研究使用之藥品包括 Methyl Tert-Butyl Ether(甲基第三丁基醚，台灣默克股份有限公司，純度 99.50%)、Tert-Butyl Alcohol(第三丁醇，TEDIA 純度 99.87%)、Isobutyl Formate(第三甲酸丁酯，ACROS ORGANICS，純度 96.00%)、Potassium Chloride(氯化鉀，島久藥品株式會社，純度 99.00%)、Sodium Sulfate(硫酸鈉，關東化學株式會社，純度 99.00%)、Methyl Acetate(乙酸甲酯，LANCASTER SYNTHESIS，純度 99.00%)、Acetone(丙酮，六和股份有限公司，純度 99.70%)、Silver Sulfate(硫酸銀，日本試藥工業株式會社，純度 99.50%)、Sulfuric Acid(硫酸，日本試藥工業株式會社，純度 95.97%)、Hydrochloric Acid(鹽酸，日本試藥工業株式會社，純度 37.00%)、Nitric Acid(硝酸，台灣默克股份有限公司，純度 65.00%)、Potassium Hydroxide(氫氧化鉀，和光純藥工業株式會社，純度 85.00%)、Sodium Hydroxide(氫氧化鈉，島久藥品株式會社，純度 95.00%)、Titanium(IV)isopropoxide(鈦酸異丙酯，ACROS ORGANICS，純度 98.00%)、Sodium Carbonate(碳酸鈉，島久藥品株式會社，純度 99.00%) 以及 Sodium Carbonate(硫酸亞鐵，島久藥品株式

會社，純度 99.00%)，實驗所需之溶液皆以二段水(電阻值達 18.0 MΩ-cm)來配置，二段水取自於 Milli-Q system (Millipore, Tk-10, USA)。

5.2 實驗儀器設備

實驗系統裝置如圖5-1所示，為非分離式電解槽，其容積為14 ml，以磁石攪拌器加以攪拌，並以恆溫循環水槽控溫，工作電極(working electrode, WE)視實驗條件擇一選用白金電極、鎳電極、氧化鈦/鈦電極或二氧化鈦/鈦電極，輔助電極(counter electrode, CE)為白金絲，參考電極(reference electrode, RE)為銀/氯化銀參考電極(saturated Ag/AgCl electrode, SSE)；工作電極之電位由電化學分析儀(BioAnalytical System BAS100B/W)供給，電流變化由6位半精密高階數位電表(Keithley 2000 Multimeter)量測。

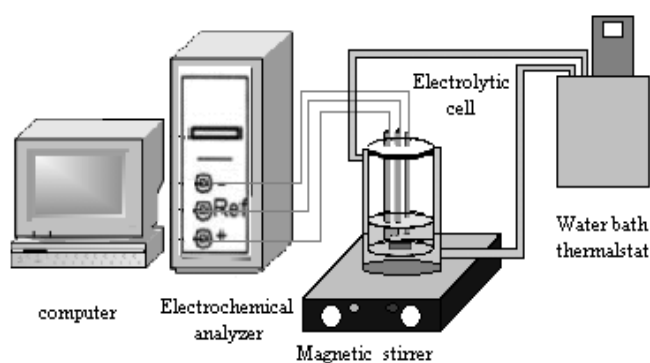


圖 5-1 實驗裝置示意圖

5.3 研究方法

5.3.1 實驗方法

配置 20 mg/L (約 0.227 M) MTBE 溶液模擬地下水受 MTBE 污染情形，添加濃度 1 M 電解質，以利電解氧化實驗進行，操作條件採用定電壓電解，工作電極電位由電化學分析儀控制，再並聯 6 位半精密高階數位電表量測實驗進行中電流的變化，操作電壓範圍介於 0.50 ~ 3.00 V 之間，每組實驗反應時間為 180 min，每 30 min 取樣一次，採集之 25 μL 液體樣品稀釋至 5 mL，注入吹氣捕捉裝置萃取，並以 GC/MS 進行成份分析。

5.3.2 分析方法

MTBE之分析方法先以吹氣捕捉裝置(Eclipse Purge & Trap 4660)萃取，操作條件先設定溫度為20 °C，吹氣11 min；設定脫附溫度為190°C，脫附1 min；設定烘除溫度為210°C，烘除15 min。待萃取完成後，以氣相層析質譜儀(GC/MS Perkin Elmer Clarus 500)進行分析。層析管柱為HP公司的

HP-INNO WAX column, 管長60 m, 內徑0.25 mm, 薄膜厚度 0.25 μ m, 分析條件為: Injector溫度為200 $^{\circ}$ C, 氣體分流比為10:1; 升溫設定: 初溫40 $^{\circ}$ C, 持續4 min後以10 $^{\circ}$ C/min的速率升溫至100 $^{\circ}$ C, 持續2 min, 再以30 $^{\circ}$ C/min的速率升溫至180 $^{\circ}$ C, 持續2 min; 載流氣體(N₂)流速: 1 ml/min。

六、結果與討論

6.1 白金電極

本節探討白金電極對於電解氧化水中MTBE之應用, 在不同操作條件下對MTBE進行電解破壞去除以及了解副產物生成之情形。在工作電極為白金電極的系統中, 比較不同電解電壓之批次實驗組, 由圖 6-1 所知, 以使用電解電壓 2.40 V(vs. Ag/AgCl), 電解質為 1.00 M Na₂SO₄為最佳, 電解 180 min 後MTBE可達到 65% 的去除率; 而使用電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)之實驗組對MTBE的去除率為 64%, 施予的電壓提高並無法提升去除效率, 其原因為過高的電壓可能會造成水的電解, 電流效率會下降, 反而使MTBE的氧化去除效率受到限制。

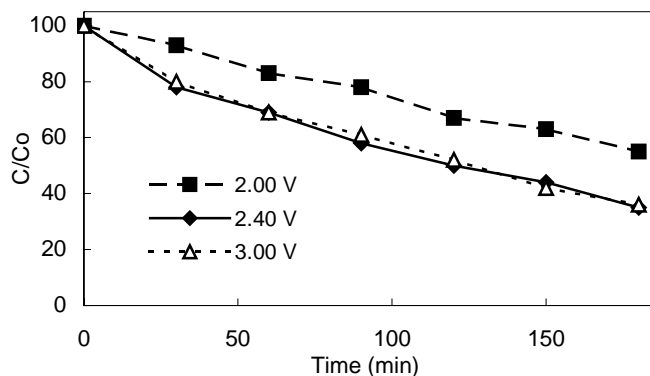


圖 6-1 不同電解電壓對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度: 20 mg/L; 電壓: 2.00、2.40 及 3.00 V(vs. Ag/AgCl); 電解質: 1.00 M Na₂SO₄)

比較Na₂SO₄、KCl以及Na₂CO₃三種電解質對MTBE之去除效果, 由圖 6-2 可見, 在使用電解電壓 2.40 V(vs. Ag/AgCl)之條件下, 電解 180 min後對MTBE的去除率分別為 65%、30%及 46%, 故以Na₂SO₄最為合適, 其原因為Na₂SO₄經過電解會產生S₂O₈²⁻/SO₄²⁻氧化還原媒子, 間接氧化分解在水中的MTBE, 不但可以增加電解反應的效果, 亦在電解過程中使用較少的電量。探討不同電解質濃度對MTBE電解氧化的影響, 由圖 6-3 所知, 電解質濃度 0.10、0.50、1.00 M, 以電解電壓 2.40 V(vs. Ag/AgCl)電解 180 min後對MTBE的去除率分別為 65%、29%及 26%, 而通入的電量分別為 2.02、3.08 及 2.99 庫侖, 故以 1.00 M的電解質濃度最為

適當, 在高濃度電解質之條件下, 可使電子更容易在溶液中移動, 而有利於電化學反應的進行。

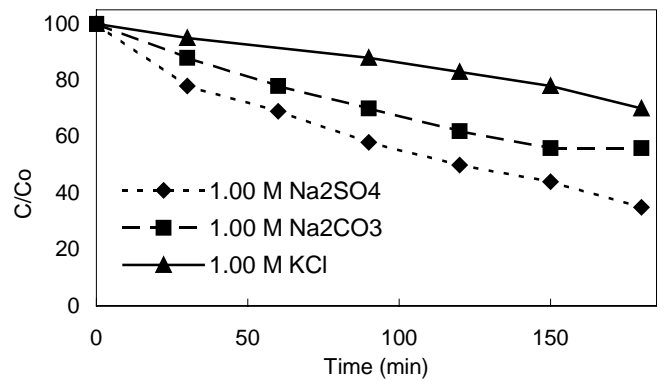


圖 6-2 不同電解質種類對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度: 20 mg/L; 電壓: 2.40 V(vs. Ag/AgCl); 電解質: 1.00 M Na₂SO₄、KCl及Na₂CO₃)

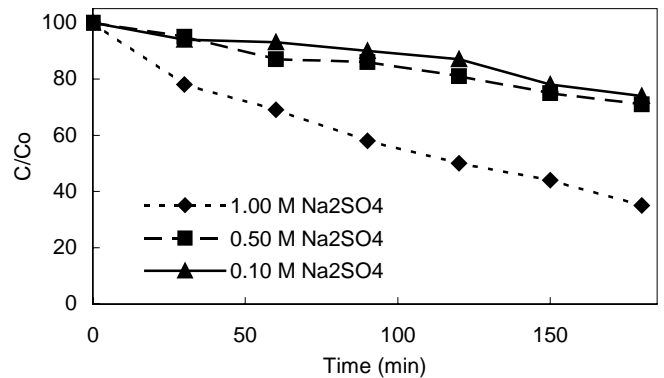


圖 6-3 不同電解質濃度對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度: 20 mg/L; 電壓: 2.40 V(vs. Ag/AgCl); 電解質: 0.10、0.50 及 1.00 M Na₂SO₄)

比較不同 pH 值對 MTBE 電解氧化的影響, 由圖 6-4 可見, 在高 pH 值 12.97 之條件下, 使用電解電壓為 3.00 V(vs. Ag/AgCl)電解 180 min 對 MTBE 的去除率為 72%, 而低 pH 值 2.04 在電解電壓為 3.00 V(vs. Ag/AgCl)之條件下, 電解 180 min 對 MTBE 的去除率為 57%, 由此可見, 在高 pH 值條件下對 MTBE 去除效率較高。

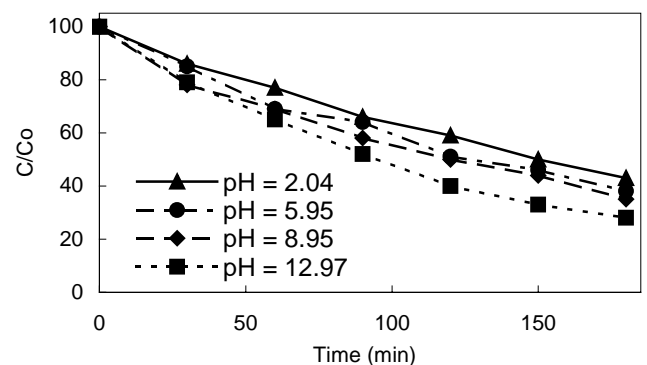


圖 6-4 不同pH值對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃

度：20 mg/L；電壓：2.40 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M Na₂SO₄；pH = 2.04、5.95、8.95 及 12.97)

探討添加媒子對MTBE去除效果之影響，由圖 6-5 所知，以添加 1.00 mM Ag⁺之情況下，電解 180 min後MTBE去除率為 78 %；在添加媒子 10.00 mM Ag⁺之情況下，電解 180 min後MTBE去除率為 49 %，增加媒子濃度卻造成電流效率降低，可能原因為在非強酸的環境下進行電解實驗，導致在高濃度的Ag⁺易生成較多Ag₂O，使電流效率降低，對MTBE的去除效果也明顯下降。

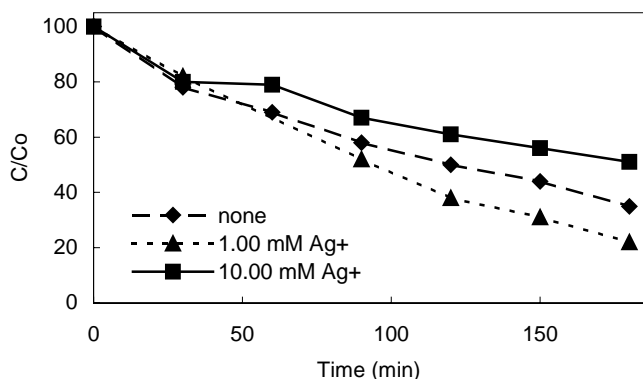


圖 6-5 添加媒子對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度：20 mg/L；電壓：2.40 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M Na₂SO₄；媒子：未添加、添加 1.00 及 10.00 mM Ag⁺)

MTBE降解後生成之副產物利用GC/MS定性分析，鑑定生成的產物為丙酮以及CO₂，生成途徑為MTBE直接降解成丙酮，再由丙酮降解為CO₂。探討不同操作參數對MTBE副產物生成之影響，由實驗結果得知，丙酮的累積量會隨著電解電壓、電解質濃度以及pH值越高而有增加的現象，而添加較高濃度的媒子也會造成丙酮的累積量增加。

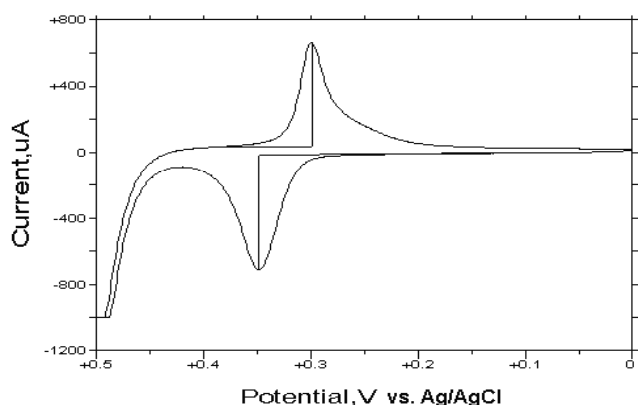


圖 6-6 鎳電極之循環伏安圖(電壓掃描範圍：0.00 ~ 0.50 V(vs. Ag/AgCl)；掃描速率：20 mV / s；靈敏度：100 μA / V；MTBE 濃度：20 mg/L；電解質：1.00 M KOH)

6.2 鎳電極

本節探討鎳電極對於電解氧化水中MTBE之應用，在不同操作條件下對MTBE進行電解破壞去除以及了解副產物生成之情形。由圖 6-6 所知，在工作電極為鎳電極的系統中，使用電解電位 0.35 V(vs. Ag/AgCl)，及 1.00 M KOH電解質的條件下，可氧化生成氫氧化鎳薄膜，產生Ni(OH)₂/NiO(OH)媒子，透過Ni(OH)₂/NiO(OH)媒子間接氧化，在電解 180 min後MTBE去除率可達 73 %。

比較電解質KOH、KCl及Na₂SO₄對MTBE之降解效果，由圖 6-7 可見，使用電解電位 0.35 V(vs. Ag/AgCl)電解 180 min後，對MTBE之去除率分別為 73 %、50 %以及 61 %，以KOH電解質實驗組成效較佳，且在電解過程中所消耗的電量最少，主要與鎳電極在強鹼溶液中易形成氫氧化鎳薄膜之機制相關。

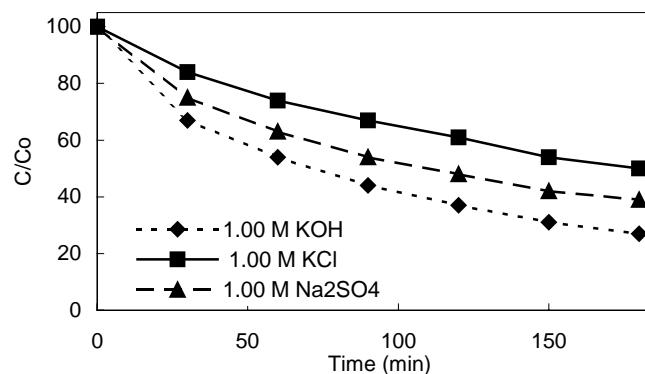


圖 6-7 不同電解質對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度：20 mg/L；電壓：0.35 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M KOH、KCl及Na₂SO₄)

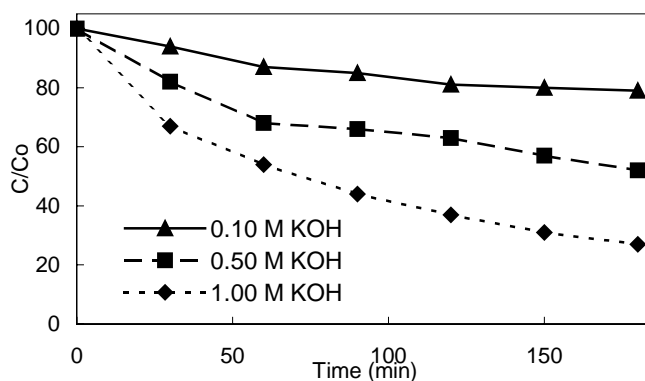


圖 6-8 不同電解質濃度對 MTBE 殘餘率之影響 (MTBE 濃度：20 mg/L；電壓：0.35 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：0.10、0.50 及 1.00 M KOH)

探討不同電解質濃度對MTBE電解氧化的影響，電解質濃度 0.10、0.50、1.00 M，由圖 6-8 所知，以電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)電解 180 min

後對MTBE的去除率分別為 73 %、48 % 及 21 %，使用電解質濃度越高對MTBE的去除效果越好，可能原因為較高濃度之KOH，會形成較高pH的電解環境，有助於氧化還原媒子 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}(\text{OH})$ 的形成，促進水中MTBE的降解。

探討不同電解質濃度對MTBE電解氧化的影響，電解質濃度 0.10、0.50、1.00 M，由圖 6-8 所知，以電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)電解 180 min 後對MTBE的去除率分別為 73 %、48 % 及 21 %，使用電解質濃度越高對MTBE的去除效果越好，可能原因為較高濃度之KOH，會形成較高pH的電解環境，有助於氧化還原媒子 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}(\text{OH})$ 的形成，促進水中MTBE的降解。

探討在不同 pH 值對 MTBE 降解率之影響，比較 pH 值 1.07、3.58、9.88 以及 14.36 在使用電解電位 0.35 V(vs. Ag/AgCl)，電解質為 1.00 M KOH 之條件下，由圖 6-9 可見，電解 180 min 後其 MTBE 之去除率分別為 73 %、40 %、36 % 以及 33 %，由此結果可驗證，鎳電極在強鹼溶液下較易生成氫氧化鎳薄膜，促進電解 MTBE 氧化分解反應。

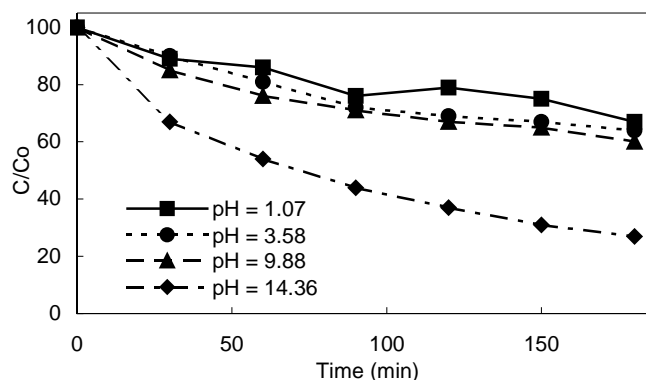


圖 6-9 不同 pH 值對 MTBE 殘餘率之影響 (MTBE 濃度：20 mg/L；電壓：0.35 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M KOH；pH：1.07、3.58、9.88 及 14.36)

MTBE降解後生成之副產物利用GC/MS定性分析，鑑定生成的產物為丙酮及 CO_2 ，其途徑為MTBE直接降解成丙酮，再由丙酮降解為 CO_2 ，其降解途徑與使用白金電極相同。探討不同操作參數對MTBE副產物生成之影響，由實驗結果得知，操作電壓越高在電解 180 min 後的丙酮累積量越少，且丙酮的生成隨著MTBE的去除量增加也生成越多，由此可知，MTBE經過降解後轉換成丙酮的比率較多。

6.3 氧化鈦/鈦電極

本節探討 IrO_2/Ti 電極對於電解氧化水中MTBE之應用，在不同操作條件下對MTBE進行電解破壞去除以

及了解副產物生成之情形。在工作電極為氧化鈦/鈦電極的系統中，探討不同電解電壓對MTBE電解氧化之影響。由圖 6-10 所知，以電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)之實驗組最佳，使用電解質為 1.00 M H_2SO_4 ，在電解 180 min 後MTBE去除率可達到 92 %，並發現其氧化反應是藉由電極表面的直接氧化，以及由 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 氧化還原媒子促進分解的間接氧化兩種方式同時進行。

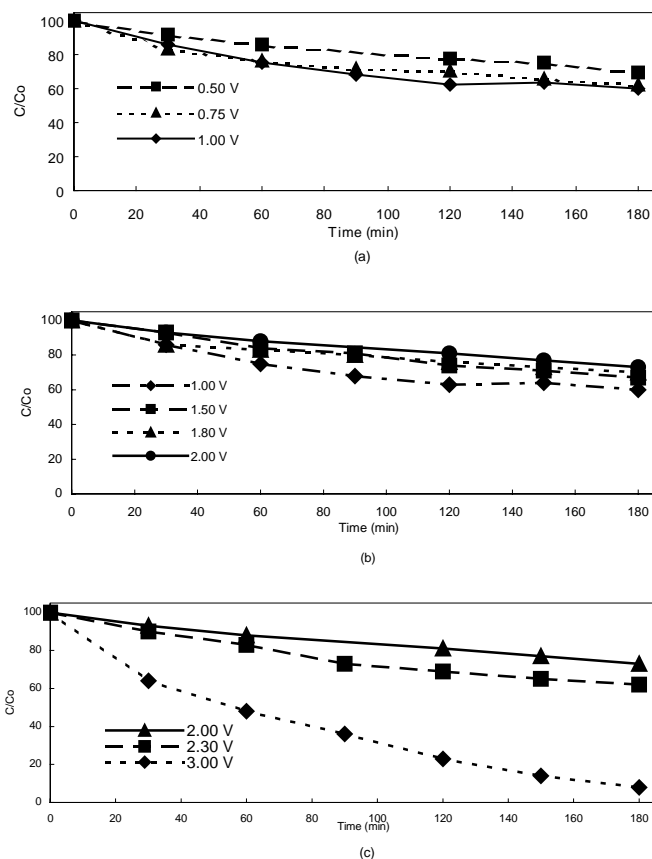


圖 6-10 不同電解電壓對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度：20 mg/L；電壓：(a)0.50、0.75 及 1.00 V(vs. Ag/AgCl) (b)1.00、1.50、1.80 及 2.00 V(vs. Ag/AgCl) (c)2.00、2.30 及 3.00 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M H_2SO_4)

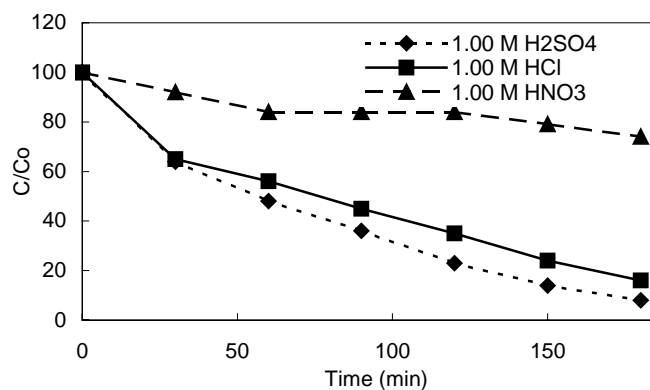


圖 6-11 不同電解質種類對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度：20 mg/L；電壓：3.00 V(vs. Ag/AgCl)；

電解質：1.00 M H₂SO₄、HCl及HNO₃)

探討電解質種類之影響，分別比較H₂SO₄、HCl以及HNO₃，在使用電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)之條件下，由圖 6-11 可見，電解 180 min 後MTBE之去除率分別為 92 %、84 %以及 26 %，以電解質H₂SO₄最為合適，其原因可能因為H₂SO₄經過電解會產生S₂O₈²⁻/SO₄²⁻氧化還原媒子，間接氧化分解在水中的MTBE。

探討pH值對MTBE電解氧化之影響，比較pH值在 0.71、2.96 以及 5.86 時，由圖 6-12 所知，以電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)電解 180 min 後MTBE之去除分別為 92 %、64 %以及 49 %，由此可知在強酸溶液中對MTBE有較佳的去除效果，其主要原因可能是因為氧化銱/鈦電極適合在酸性條件下進行反應，在提高溶液pH值條件下，IrO₂會溶解成IrO₄⁻對電極造成有負面的影響，降低氧化效率。

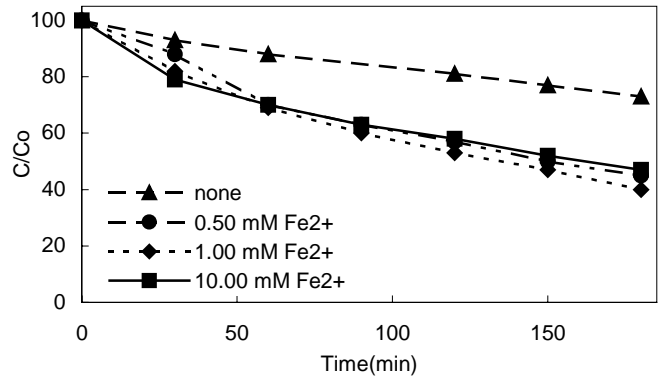


圖 6-14 添加媒子對MTBE殘餘率之影響(MTBE濃度：20 mg/L；電壓：2.00 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M H₂SO₄；媒子：未添加、添加 0.50、1.00 及 10.00 mM Fe²⁺)

探討添加媒子對MTBE去除效果之影響，由圖 6-13 所知，以添加媒子 10.00 mM Ag⁺之情況下，使用電解電壓 2.00 V(vs. Ag/AgCl)及電解質 1.00 M H₂SO₄之條件下，電解 180 min 後MTBE去除率為 45 %，比未添加媒子之實驗組對MTBE去除率 27 %增加了 1.6 倍多。由此可知，工作電極為氧化銱/鈦電極，使用電解質H₂SO₄在酸性溶液下，添加Ag⁺可以提升水中MTBE的去除效率；若使用氧化還原媒子Fe²⁺時，由圖 6-14 可見，在相同的條件下，以添加 1.00 mM Fe²⁺之實驗組效果較佳，電解 180 min 後MTBE去除率為 60 %，比未添加媒子之實驗組對MTBE去除率 27 %增加了 2.2 倍多，比添加Ag⁺的促進效果更顯著，故選用Fe²⁺做為電解MTBE之氧化還原媒子較為合適，而且不用擔心Ag⁺回收的問題。

MTBE降解後生成之副產物利用GC/MS定性分析，其主要的副產物為TBA、丙酮以及CO₂，其降解途徑為MTBE直接降解TBA，再由TBA降解為丙酮，最後由丙酮降解為CO₂與水。

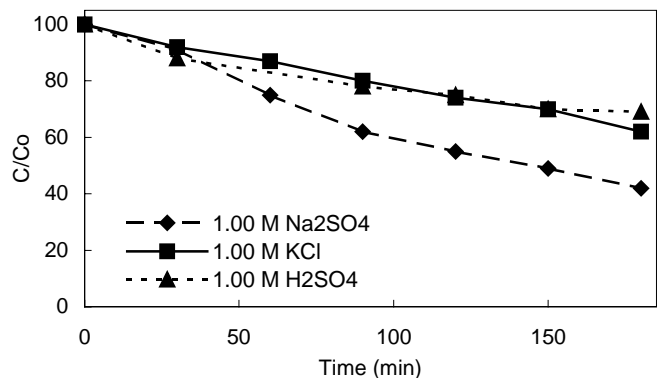


圖 6-15 不同電解質種類對MTBE殘餘率之影響(MTBE濃度：20 mg/L；電壓：3.00 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M H₂SO₄、Na₂SO₄及KCl)

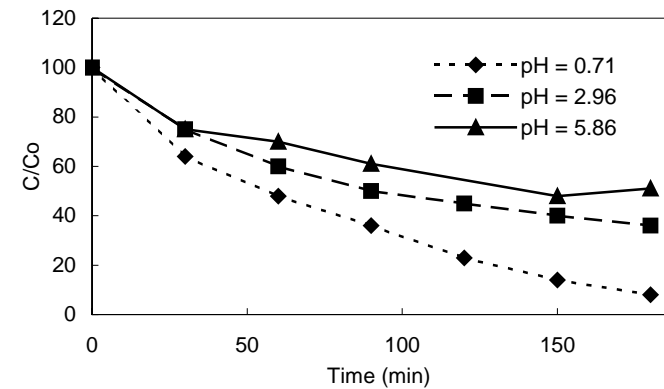


圖 6-12 不同pH值對MTBE殘餘率之影響(MTBE濃度：20 mg/L；電壓：3.00 V(vs. Ag/AgCl)；pH：0.71、2.96 及 5.86；電解質：1.00 M H₂SO₄)

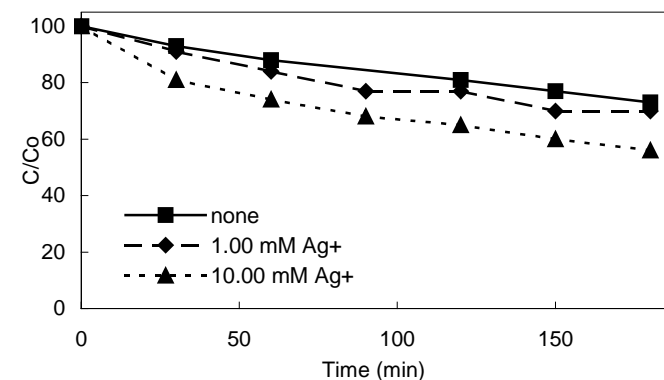


圖 6-13 添加媒子對MTBE殘餘率之影響(MTBE濃度：20 mg/L；電壓：2.00 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M H₂SO₄；媒子：未添加、添加 1.00 及 10.00 mM Ag⁺)

6.4 二氧化鈦/鈦電極

本節探討TiO₂/Ti電極對於電解氧化水中MTBE之應用，在不同操作條件下對MTBE進行電解破壞去除以及了解副產物生成之情形。在工作電極為二氧化鈦/鈦電極的系統中，比較Na₂SO₄、KCl以及H₂SO₄這三種電解質對MTBE之去除效果，由圖 6-15 可見，在使用電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)之條件下，電解 180 min後對MTBE的去除率分別為 65 %、30 %及 46 %，故以Na₂SO₄最為合適，其原因除了Na₂SO₄會經過電解產生S₂O₈²⁻/SO₄²⁻氧化還原媒子，且在pH值較高時，二氧化鈦/鈦電極表面吸附較多的OH⁻，而OH自由基主要是經由二氧化鈦釋出的電洞與OH⁻或水反應產生。

探討在一般未遮蔽光的實驗環境下，由圖 6-16 可見，以自製的二氧化鈦/鈦電極照射可見光就能產生反應，主要是藉由二氧化鈦/鈦電極表面所產生的光解反應。若施加電位可增進MTBE的去除效果，在電解質為 1.00 M Na₂SO₄，施加電壓 0.50 V(vs. Ag/AgCl)之條件下最佳，對MTBE的去除率為 72 %，此時主要是憑藉著光電催化反應的發生，但隨著電壓提升去除率反而下降，其原因可能為二氧化鈦分離的電子跟電洞量數會隨著施加的電位達到一個極限而無法上升，提供過高的電壓會促成電解水的反應並使電極形成絕緣體，所以造成MTBE去除效果反而下降。

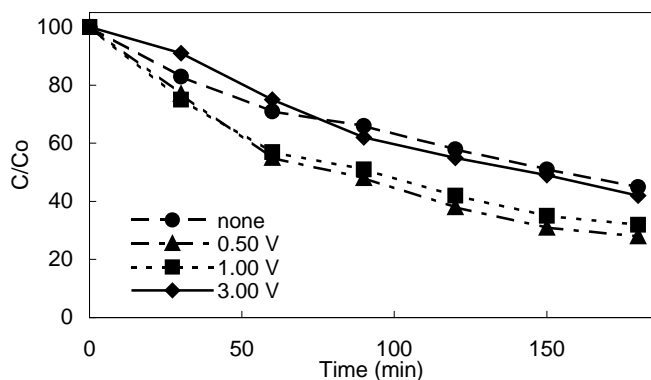


圖6-16在未遮蔽光環境下不同電解電壓對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度：20 mg/L；電壓：未施加電壓、施加0.50、1.00及3.00 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M Na₂SO₄)

在遮蔽光環境下，其反應主要是藉由二氧化鈦/鈦電極，進行電解反應，由圖 6-17 所知，以電解電壓 3.00 V(vs. Ag/AgCl)，電解質為 1.00 M Na₂SO₄之條件下，電解 180 min後對MTBE的去除率為 67 %。其反應機制包括兩種方式，以電極吸附方式直接氧化水中MTBE，或以S₂O₈²⁻/SO₄²⁻氧化還原媒子進行間接氧化分解MTBE。

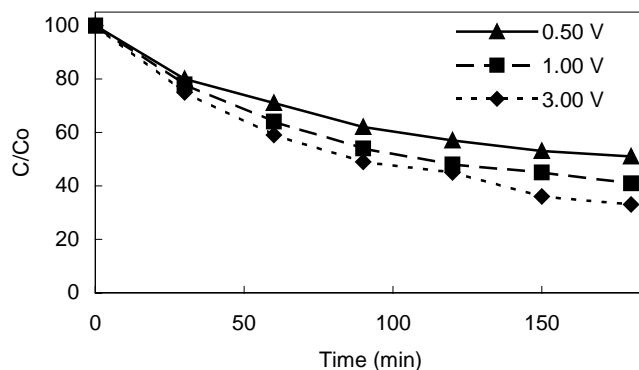


圖 6-17 在遮蔽光環境下不同電解電壓對MTBE殘餘率之影響 (MTBE濃度：20 mg/L；電壓：0.50、1.00 及 3.00 V(vs. Ag/AgCl)；電解質：1.00 M Na₂SO₄)

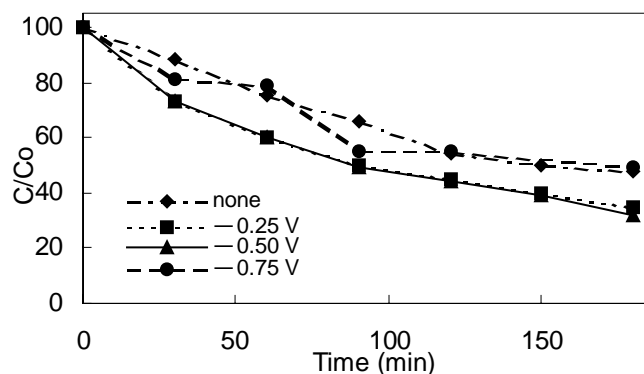


圖 6-18 照紫外光環境下不同電解電壓對MTBE殘餘率之影響 (電壓：無施加電壓、施加-0.25、-0.50 及 -0.75 V(vs. Ag/AgCl) (MTBE濃度：20 mg/L；電解質：1.00 M Na₂SO₄)

探討在照射紫外光的環境下，施加電位對電解MTBE之影響。由圖 6-18 所知，以提供電位 -0.25 V (vs. Ag/AgCl)時，即可以形成光催化反應，在使用電位 -0.50 V (vs. Ag/AgCl)，電解質為 1.00 M Na₂SO₄之條件下，電解 180 min後對MTBE的去除率 68 %為最佳，比未施加電位時多出 1.3 倍。但在施加正電位時並不會產生光電流反應，所以對MTBE的去除並沒有幫助，由此可知自製的二氧化鈦/鈦電極為N型半導體，在施加負電壓方能產生光電流。MTBE降解後生成之副產物利用GC/MS定性分析，其主要的副產物為丙酮，其降解途徑為MTBE直接降解成丙酮，再由丙酮降解為CO₂，其降解途徑與白金電極及鎳電極相同。

七、計畫成果自評

本研究計劃結果證實，運用電解氧化技術處理地下水中MTBE實為可行的處理方法，實驗中測試

的白金電極、鎳電極、氧化鈦/鈦電極以及二氧化鈦/鈦電極，分別在較佳的操作條件下，對MTBE的去除率可達72%~92%。經生成物分析結果證實，MTBE之降解途徑先降解至TBA，再由TBA降解為丙酮，最後由丙酮降解為CO₂。

本研究計畫已支持1位碩士研究生完成其碩士論文研究[參考文獻18]，部分成果已陸續發表於國內研討會[參考文獻19,21]或兩岸研討會[參考文獻20]，研究成果仍將彙整投稿於國際研討會或期刊。

八、參考文獻

- [1] Piel W.J. and Thomas R.X., "Oxygenates for Reformulated Gasoline," *Hydrocarbon Processing*, 69, pp. 68-73(1990).
- [2] Bedient P.B., Rifai H.S. and Newell C.J., *Ground water contamination: transport and remediation*, 2nd Ed, Prentice Hall PTR, pp.80 (1999).
- [3] Kharoune M., Pauss a. and Lebeault j. M., "Aerobic Biodegradation of an Oxygenates Mixture: ETBE, MTBE and TAME in an Upflow Fixed-bed Reactor," *Wat. Res.*, 35(7), pp. 1665-1674(2001).
- [4] Wilson G. J., Pruden A., Suidan M. T., Venosa A. D., "Biodegradation Kinetics of MTBE in Laboratory Batch and Continuous Flow Reactors," *Journal Of Environmental Engineering*, 128(9), pp. 824-829, (2002).
- [5] Morrison J. R., Suidan M. T., Venosa A. D., "Use of Membrane Bioreactor for Biodegradation of MTBE in Contaminated Water," *Journal Of Environmental Engineering*, 128(9), pp. 836-841, (2002).
- [6] Graham J.L., Striebich R., Patterson C.L., Krishnan E.R., Haught R.C. "MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation," *Chemosphere*, 54, pp.1011-1016(2004).
- [7] Safarzadeh A.A., "O₃/H₂O₂ Treatment of methyl-tert-butyl ether(MTBE) in contaminated waters," *Wat. Res.*, 35(15), pp.3706-3714(2001).
- [8] Mitani M.M., Keller A.A., Bunton C.A., Rinker R.G., Sandall O.C., "Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone / hydrogen peroxide in water," *Journal of Hazardous Materials*, B89, pp.197-212(2002).
- [9] Bergendahl J.A. and Thiesb T.P., "Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron," *Wat. Res.*, 38, pp. 327-334(2004).
- [10] Yujing Z. and Ramin F., "Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether
- [11] in aqueous slurry of titanium dioxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, pp.275-282(2005)
- [12] Torres R.A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C., "Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure - reactivity relationship assessment," *Chemosphere*, 50, pp.97-104(2003).
- [13] Comminellis Ch. and Nerini A., "Anodic Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Wastewater Treatment," *J. Appl. Electrochem*, 25, pp.23-28(1995)
- [14] Chiarenzelli J.R., Scudato R.J., Wunderlich M.L., Pagano J.J., "Combined steam distillation and electrochemical peroxidation (ECP) treatment of river sediment contaminated by PCBs," *Chemosphere*, 45, pp.1159-1165(2001).
- [15] Brillas E., Calpe J.C., Casado J., "Mineralization of 2,4-D By Advanced Electrochemical oxidation Processes," *Wat. Res.*, 34(8), pp.2253 - 2262 (2000).
- [16] Ventura A., Jacquet G., Bermond A., Camel V., "Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation," *Wat. Res.*, 36, pp.3517-3522(2002).
- [17] Brillas E., Boye B., Banos M.A., Calpe J.C., Garrido J.A., "Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method," *Chemosphere*, 51, pp.227-235(2003).
- [18] 林宗志, "電化學氧化技術應用於水中MTBE之去除", 碩士論文, 崑山科技大學環境工程研究所, 台南縣(2005)。
- [19] 吳庭年、林宗志、陳賢焜, "以白金電極電解氧化地下水中MTBE", 第二屆土壤與地下水研討會論文集(光碟版), SG-A-04-05, 台南市(2004)。
- [20] 吳庭年、林宗志, "以鎳電極電解氧化水中之MTBE", 第十屆海峽兩岸環境保護學術研討會論文集(光碟版), 4C-05, 台中縣(2005)。
- [21] 吳庭年、林宗志, "氧化鈦電極氧化甲基第三丁基醚(MTBE)之電化學行為", 第三屆土壤與地下水研討會, 桃園縣(2005)。