

製備複合氧化鐵/光觸媒去除水中砷之研究

一、研究動機

砷的毒害是一種全球性的地下水污染問題，然而目前台灣中南部仍多使用地下水灌溉農田，長期使用含砷地下水灌溉農地，會危害人體健康。此外工業發展也是產生砷污染的原因之一，如半導體廠所使用之砷化鎵。地下水中之砷易被吸附於地殼中含鐵(Fe)礦物質，而二氧化鈦(TiO₂)光觸媒具有極佳的氧化效果，藉由改質材料發展氧化鐵/二氧化鈦光觸媒複合材料以加強 TiO₂ 光催化及吸附砷能力，將其應用於廢水中之砷去除，希望能提升處理砷污染地下水及廢水之效率，進而改善人們免於嚴重生活在砷污染環境中。

二、研究目的

本研究利用水熱合成法製備的二氧化鈦奈米管(TNT)及金屬氧化鐵改質二氧化鈦奈米管(Fe-TNT)在多種實驗參數下對砷酸鹽(As⁵⁺)及亞砷酸鹽(As³⁺)進行去除試驗，同時模擬地下水實際 pH 值條件為 7±0.2，並進而針對等溫吸附、光催化試驗，探討其對砷的去除效率和上述參數之間的關係。

三、研究設備儀器

表面分析儀(BET)

掃描式電子顯微鏡(SEM)

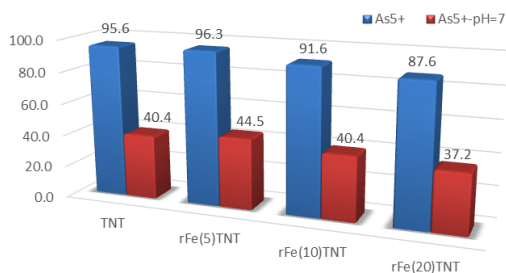
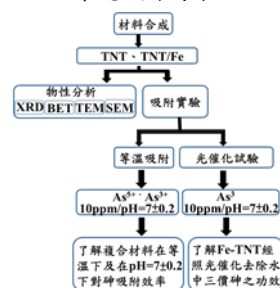
穿透式電子顯微鏡(TEM)

X 射線繞射光譜(XRD)

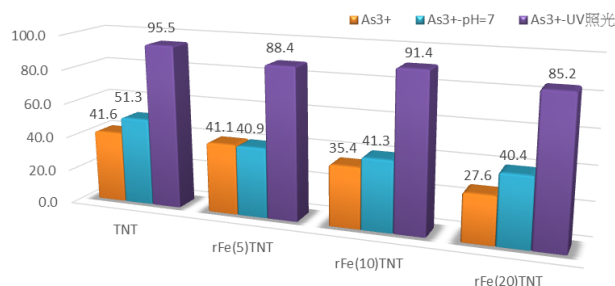
五、研究結果

由於未摻混鐵之 TNT 因為比表面積較大故其在含砷水溶液中吸附效果較佳。而摻混 Fe 之 TNT 隨著摻混量增加到一定比例後其去除率下降，由此可知 Fe 的添加若過量其吸附變差，同時也可發現其表面積隨 Fe 的添加量增加而變小，亦由實驗結果得知 Fe 的摻混條件以 rFe(5)TNT 在 As⁵⁺ 之 96.3% 及 As³⁺ 之 41.1% 的吸附效果較佳，而其比表面積亦較大。然而所有吸附材在水溶液(pH=7)中吸附效果均變差，以未摻雜之 TNT 樣品為例，原本 As⁵⁺ 及 As³⁺ 水溶液(pH=2.4 左右)之去除率分別為 95.6% 及 41.6%，隨 As⁵⁺ 及 As³⁺ 水溶液(pH=7)之 pH 增加而降低至 40.4% 及 51.3%。說明溶液中 pH 會影響砷吸附，亦即在偏鹼條件下吸附能力越低。主因是 pH 會影響顆粒聚集度及表面電荷，也改變砷在水中的型態，因而影響吸附結果。另外吸附材在紫外光催化條件下，As³⁺ 去除率明顯提高，顯示其對 As³⁺ 有明顯光催效果。

四、研究過程與方法



四種吸附材在As⁵⁺溶液中等溫吸附及pH=7條件下之比較圖



四種吸附材在As³⁺溶液中等溫吸附及pH=7、UV照光條件下之比較圖

註：比表面積：TNT(387m²/g)、 γ -Fe(5)(378m²/g)、 γ -Fe(10)(362m²/g)、 γ -Fe(20)(307m²/g)

六、討論

- 1.隨著 Fe₂O₃ 摻雜量增加，比表面積有下降趨勢。並由過去文獻推論 Fe₂O₃ 摻雜可能造成其遮蔽覆蓋 TNT 之表面(Wang et al.2009)。
- 2.摻 Fe-TNT 對砷有較好吸附，因 γ -Fe(5)-TNT 比表面積 < TNT 比表面積，但對 As⁵⁺ 吸附 96.3% (γ -Fe(5)-TNT) > 95.6% (TNT)，兩者材料對 As³⁺ 吸附效果接近 41%。
- 3.在 As⁵⁺、pH=7 情況下，其吸附效果 γ -Fe(5)-TNT > TNT，符合地下水中砷傾向吸附在含鐵礦物質上，也對應上述 2.含鐵摻混有利於吸附砷，對 As³⁺ 則比表面積大的 TNT 效果為佳。
4. TNT 對 As³⁺ 吸附效果較 γ -Fe(10)-TNT 高出 10%，但是在進行 UV 光催化去除試驗中，TNT (95.5%)和 γ -Fe(10)-TNT(91.4%)總去除效率僅差距 4%，而 γ -Fe(10)-TNT 比表面積 < TNT，因此可間接推論鐵摻雜 TNT 具有較佳光催化性，此金屬摻雜有利於光觸媒提升光催化效應在許多過去文獻中皆可發現(Ma et al.2013)。

七、結論

- 1.本實驗所使用未摻雜之 TNT 比表面積皆大於有摻混之 γ -Fe(5)-TNT、 γ -Fe(10)-TNT、 γ -Fe(20)-TNT，然而 Fe 摻混吸附材其對砷去除率較未摻混高，證實 Fe 的金屬摻混的確對砷的去除有提升效果。
2. γ -Fe(5)-TNT、 γ -Fe(10)-TNT、 γ -Fe(20)-TNT 對砷去除率為 γ -Fe(5)-TNT > γ -Fe(10)-TNT > γ -Fe(20)-TNT，隨著 Fe 摻混量增加而降低，故摻混量有其最佳條件限制。
- 3.此四種吸附材對砷之去除能力受 pH 條件影響，在原本 As⁵⁺ 及 As³⁺ 溶液中(pH=2.4)酸性條件下其對砷吸附量最大，越鹼條件越不利吸附。
- 4.此四種吸附材皆對 As³⁺ 有明顯光催效果。

八、參考資料

- 1.Kasuga, T.;Hiramatsu, M.;Hoson, A.;Sekino, T.;Niihara, K.:(1998)"Formation of titanium oxide nanotube."Langmuir 14(12): 3160-3163.
- 2.Morgan, D. L.;Liu, H. W.;Frost, R. L.;Waclawik, E. R.(2010)"Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures." Journal of Physical Chemistry C 114(1):101-110.
- 3.Wang, C.;Shao, C.;Zhang, X.;Liu, Y. SnO₂ Nanostructures-TiO₂ Nanofibers Heterostructures: Controlled Fabrication and High Photocatalytic Properties. Inorg. Chem.2009,48,7261-7268.
- 4.Ma, C. M.;Lin, Y. J.;Shiue, R. W.;Chang, C. T.(2013)"Dyes degradation with Fe-doped titanium nanotube photocatalysts prepared from spend steel slag".International Journal of Photoenergy:7.
- 5.張庭祐(2016)。水熱合及表面改良之二氧化鈦奈米管光催化降解廢水中染料。
台灣大學生物資源暨農學院生物環境系統工程學研究所，碩士論文。
- 6.王敏仲(2019)。銀改質合成之二氧化鈦奈米管對砷之去除。
台灣大學生物資源暨農學院生物環境系統工程學研究所，碩士論文。