

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以電解氧化程序處理含苯胺廢液

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV 92-08

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：盧明俊

共同主持人：

計畫參與人員：丁浣屏

執行單位：環境資源管理系

中華民國九十三年二月二十三日

摘要

電-芬頓程序(electro-Fenton)屬於高級氧化程序之一種，本研究中將此法應用於苯環類化合物之破壞處理上，以 electro-Fenton 處理含不同取代基之苯環化合物，藉此瞭解取代基特性對苯環類化合物電解氧化破壞行為之影響。主要原理是利用電解反應使有機物在電解槽中離子化，或在陽極直接電解氧化，在此同時，鐵離子可於陰極被電解還原成亞鐵離子，並立即與過氧化氫反應，進行 Fenton 反應氧化有機物質。

研究項目包括：(1)進行直接電解氧化試驗，以釐清電流對污染物氧化分解之貢獻程度，(2)比較 electro-Fenton 氧化期間不同操作因子對硝基苯及苯胺去除率之影響情形，其中各項操作因子包括亞鐵離子及過氧化氫添加濃度等操作參數以作為後續之相關研究基礎，(3)比較亞鐵與三價鐵離子在 electro-Fenton 系統中之污染物去除效率，(4)比較 electro-Fenton 與傳統 Fenton 程序氧化硝基苯及苯胺之相異性。當實驗條件控制為 $[C_6H_5NO_2] = 1.0 \times 10^{-2} M$ 、 $Fe^{2+} = 1.8 \times 10^{-3} M$ 、 $H_2O_2 = 1.9 M$ 、initial pH=2.0、電流密度=33.33 A/m²、反應時間為 10 分鐘時，經 electro-Fenton 法處理之硝基苯去除率高於傳統 Fenton 法約 40%可知，電流確實可有效增進硝基苯與苯胺於 Fenton 系統氧化分解污染物之速率。

Key words：電-芬頓程序、苯環類化合物、陰離子、亞鐵離子、過氧化氫

一、前言

Fenton 法係利用亞鐵離子與過氧化氫反應，產生具強氧化力的氫氧自由基，氧化廢水中之有機污染物質。若將此程序操作在適當的條件下，幾乎可將有機污染物質完全分解，形成二氧化碳及水等最終產物。因原理簡單，故常被使用於處理富含有機物的廢水，但是傳統 Fenton 法在實際操作時，需在系統中添加大量的亞鐵離子及過氧化氫，易造成放流水中殘留受放流水水質標準管制的鐵離子，及提高操作成本與污泥產量等問題發生。

歐陽氏於 87 年評估放流水標準合理性及適宜性^[1]，曾指出部分甲類工業放流水欲達 87 年放流水標準需採用高級處理技術如活性碳吸附、化學氧化等方法，故以下針對化學氧化法之優點作一簡單敘述。化學氧化處理法中，電化學處理技術及高級氧化處理程序 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 因具有對色度、難分解性 COD 及毒性污染物質具有良好的氧化分解或礦化作用、反應時間短、佔地面積小之原故，因此使得廢水之高級氧化處理程序的發展及應用，長久以來頗受重視。目前，以電化學技術處理法，可依

陽極的性質概略分為電解氧化 (electro-oxidation) 與電解膠凝 (electro-coagulation) 兩種，前者使用之陽極為非犧牲性陽極或惰性電極，後者則使用鐵、鋁或鐵鋁合金為犧牲性陽極或溶解性電極。一般來說，較常見的陰極種類有鉛、不鏽鋼、鈦及石墨等材質，並由文獻中得知不鏽鋼材質陰極比其他種類陰極具有較高的起始電流效率，亦即不鏽鋼材質陰極可在電解氧化反應過程中，快速將系統中的三價鐵離子還原，提供反應系統較大的亞鐵離子濃度^[2]，以解決傳統 Fenton 程序之高操作成本與污泥產量等問題，因此本研究中選用為不溶性鈦基 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ 陽極與不鏽鋼陰極，添加鐵鹽及過氧化氫於酸性環境下反應，形成大量氫氧自由基，並觀察其在不同操作條件下對污染物之氧化破壞效能。

二、實驗材料及方法

2-1 電解裝置

本研究之實驗設備裝置如圖 1 所示，各單元之規格與功能詳述如下。電解槽長 21cm、寬 15cm、高 20cm，槽頂共五個極版插槽，各極版間距 1.5cm，包含兩個陽極板，使用鈦基 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ 材質；三個陰極不鏽鋼板，有效面積各為 1200cm^2 。整流器採用 Topward 33010 D 型整流器，電流電壓輸出範圍為 10.0A、30.0V。

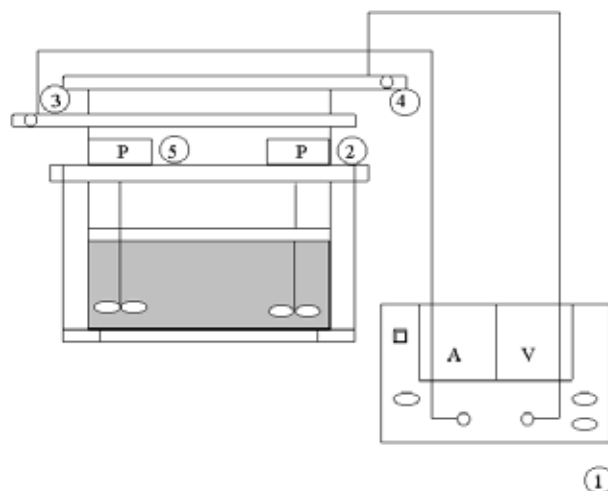


圖 1 實驗設備裝置圖

(註：1.整流器 2.電解槽 3.陽極 4.陰極 5.攪拌馬達)

2-2 分析儀器及實驗方法

本研究使用之氣相層析儀(FID)為 HP4890，層析管柱為 HP1(15m \times 0.53mm \times 1.5 μm)，用於測定研究中各項變因對污染物去除率之影響情形。

於實驗前配置反應所需之硝基苯或苯胺濃度 5L，待其完全溶解後置於恆溫水槽內，恆溫至 30 $^{\circ}\text{C}$ ，調整 pH 值，添加所需濃度之硫酸亞鐵，待其完全溶解後加入過氧化氫啟動反應，同時開啟整流器並紀錄反應起始之電流及電壓值，並於特定採樣點取樣後加鹼至 pH 值大於 11 以上，以終止反應並過濾樣品，於當日完成各項水質分析試驗。此外，控制組之實驗步驟如上所示，但不添加硫酸亞鐵及過氧化氫，僅單獨討論電流對有機物質之破壞效率。

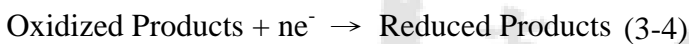
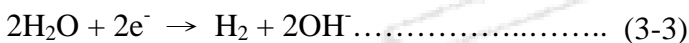
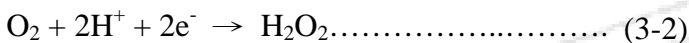
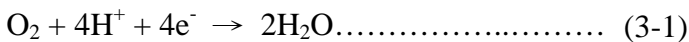
三、結果與討論

3-1 直接電解氧化試驗

electro-Fenton 法是以電流配合傳統 Fenton 氧化法，去除廢水中的有機污染物質，故在進行改變各項操作因子試驗之前，需先對硝基苯與苯胺溶液進行直接電解氧化試驗，以釐清系統內單獨藉由陽極的電子轉移反應，氧化吸附在電極表面

之有機污染物質的能力。如式(3-1)~(3-6)所示，在直接電解氧化反應中，污染物的主要分解途徑可分為：一、與陽極接觸後所發生的電子轉移反應，將吸附在陽極表面的有機物予以氧化破壞，如式(3-6)所示，二、存在於原水溶液中的少部分溶氧，可使得系統在陰極發生氧氣還原生成過氧化氫反應，進而氧化系統中之有機污染物質，反應如式(3-2)所示及三、輔助電解質提供的間接氧化反應。

在酸性水溶液中，氧氣被電解還原成過氧化氫，在陰極板上發生下列反應：



在陽極板上則發生下列氧化反應：

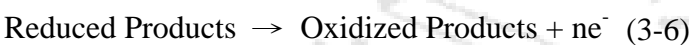
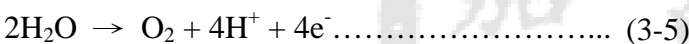


圖 1 為直接電解氧化試驗結果，可將其配合陰電性的觀點說明，一般而言，陰電性是描述一個原子吸引電子的能力，陰電性大者較陰電性小者易吸引鄰近的電子與其發生反應，又因氧的陰電性 3.5 大於氫的陰電性 2.1，故推論硝基苯因其含氧結構官能基，比苯胺的含氫結構官能基更易在電解系統中吸引電子與其進行直接電解氧化反應，使得硝基苯在反應 60 分鐘後可去除 29%，苯胺在則只能去除 9%。此外，過去曾有文獻提及直接電解氧化污染物質，易在陽極表面形成一層膠狀的中間產物，使得陽極表面上的有效反應面積減少，造成處理效率不佳^[3]，故本研究將於後續反應中於系統內添加亞鐵及過氧化氫，主要是利用氫氧自由基對污染物質的氧化力破壞並將其去除，並藉助陰極將氧化後所產生的三價鐵離子迅速還原為二價鐵離子，再次參與 Fenton 反應，以達減少化學藥劑添加量及鐵污泥產生的目的。

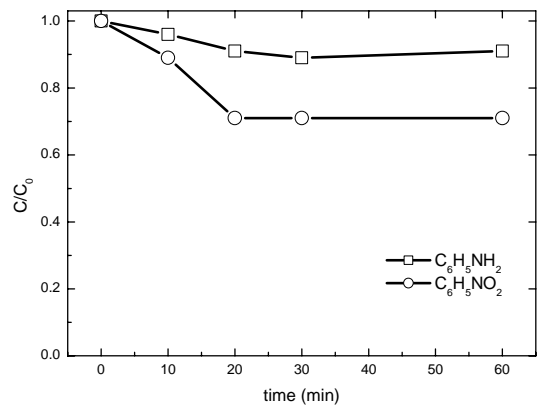


圖 4-1 直接電解氧化試驗

(反應條件：[C₆H₅NO₂]=1.0 ×10⁻² M；[C₆H₅NH₂]=1.0 ×10⁻² M；pH=2.0；電流密度=33.33 A/m²)

3-2 亞鐵離子濃度影響效應

亞鐵離子在 electro-Fenton 反應系統中的主要作用機制如式(3-7)~(3-10)所示，若系統中所添加的亞鐵離子濃度太低，會降低過氧化氫的分解速率，使可氧化分解污染物質之氫氧自由基濃度不足，直接對處理效果造成影響；但若添加過高濃度的亞鐵離子，則會造成亞鐵與有機物競爭氫氧自由基，使得污染物質之去除效率降低及藥劑的浪費，並使電流效率降低，對系統產生非常重大的影響^[8]。

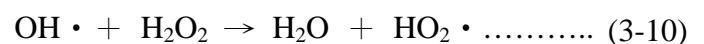
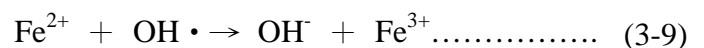
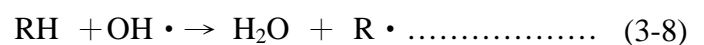
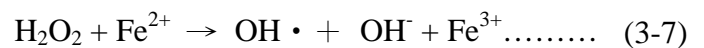


圖 2 為亞鐵離子濃度對硝基苯去除率之影響，發現在亞鐵離子濃度 3.60 ×10⁻⁴ M ~ 1.43 × 10⁻³ M 之間，硝基苯的去除率有隨著亞鐵劑量的升高而上升的趨勢，其中亞鐵離子濃度在 1.43 × 10⁻³ M 時，硝基苯於本系統中，可於 5 分鐘內完

全分解。此即顯示若廢水中的亞鐵離子濃度夠高，且系統內具足量的過氧化氫時，可於單位時間內產生較多的氫氧自由基，增加系統之氧化能力。

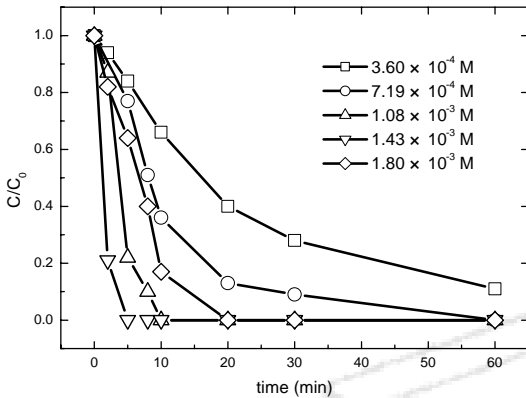


圖 2 亞鐵離子濃度對硝基苯去除率之影響

(反應條件： $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

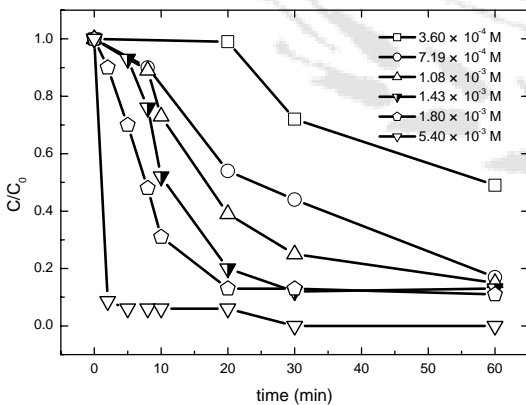


圖 3 改變亞鐵離子濃度對苯胺去除率之影響

(反應條件： $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

圖 3 為改變亞鐵離子濃度對苯胺去除率之影響，發現在亞鐵離子濃度 $3.60 \times 10^{-4} M \sim 5.40 \times 10^{-3} M$ 之間時，苯胺的去除率會隨著亞鐵劑量的升高而上升。但在苯胺反應系統中，當亞鐵離子濃度為 $1.80 \times 10^{-3} M$ 時，並無法如硝基苯系統將

污染物完全氧化分解，在反應 60 分鐘時，仍殘留 11% 的苯胺，故提高亞鐵離子濃度至 $5.40 \times 10^{-3} M$ ，可將污染物於 30 分鐘內完全分解。

3-3 過氧化氫濃度影響效應

electro-Fenton 處理廢水系統內的主要過氧化氫濃度，一部份為在反應起始時所加入的濃度，另一部份則是如(3-2)式所示，為氧化還原反應過中電解水溶液的氧氣所得，故無法根據傳統 Fenton 反應中的 N 值理論，推估系統所需的過氧化氫添加濃度，應經實際的試驗結果求得本系統與此次試驗之污染物的最適過氧化氫加藥劑量。曾有學者研究指出^[9]，當系統中的過氧化氫加藥量越大，其主要反應是由式(3-11)、(3-13)~(3-16)所支配，此時 OH· 自由基與 $HO_2\cdot$ 自由基會不斷競爭亞鐵離子、三價鐵離子與過氧化氫，因此系統中可參與氧化反應之各種氧化劑對有機物的貢獻將相形減少，造成去除率不再增加的情形，亦即過氧化氫的加藥量需超越 OH· 自由基與 $HO_2\cdot$ 自由基的競爭量，使有機會得與亞鐵離子接觸反應產生氫氧自由基，氧化有機污染物質。

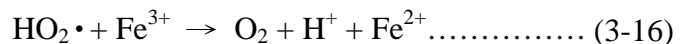
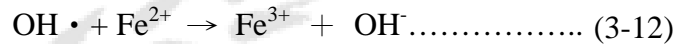
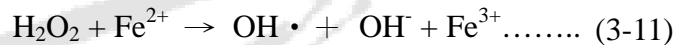


圖 4 為改變過氧化氫濃度對硝基苯去除率之影響，實驗結果顯示硝基苯之去除率會隨著過氧化氫濃度的提高而上升，當過氧化氫濃度與硝基苯濃度相同為 $1.0 \times 10^{-2} M$ 時，系統所能提供的氧化力並不足以將污染物質氧化分解，反應進行至 60 分鐘後，硝基苯約只分解率 10%，仍殘留 90% 於反應槽中無法去除，至過氧化氫濃度為 0.19

M 時，系統中之硝基苯濃度只需 10 分鐘，去除即可達到約 60%，但剩餘的污染物卻無法繼續分解，在反應進行至 60 分鐘後，其殘留率仍維持約 40%。此現象應如前所述，是因過氧化氫濃度不足，OH·自由基與 HO₂·自由基不斷競爭亞鐵離子、三價鐵離子與過氧化氫造成，使系統中可參與氧化反應的各種氧化劑大量減少，導致除率不再增加。直至過氧化氫濃度增加為 1.90 M 後，經反應 20 分鐘，electro-Fenton 系統方可將硝基苯完全分解去除。

降，且發現過氧化氫添加劑量若超過 1.42 M，則會有去除率些微下降的抑制情形產生。

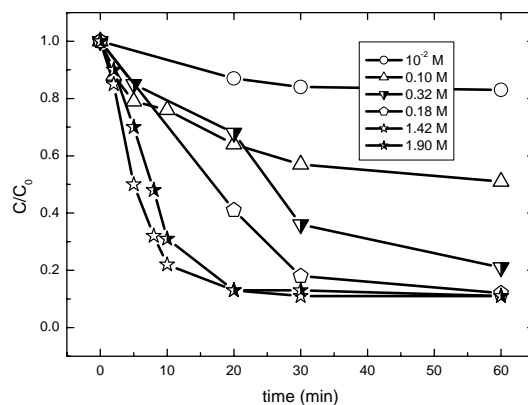


圖 5 改變過氧化氫濃度對苯胺去除率之影響

(反應條件： $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[Fe^{2+}]=1.80 \times 10^{-3} M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度= $33.33 A/m^2$)

歸論其原因如(3-17)、(3-18)式所示^[5]，氫氧自由基雖具強氧化力可氧化污染物，但若系統中的過氧化氫濃度過量，便會使氫氧自由基與過氧化氫產生反應，或產生自身合成過氧化氫反應，降低系統中之去除效率。



3-4 electro-Fenton 與 Fenton 反應之相異性試驗

本節實驗之主要目的為探討 electro-Fenton 反應程序與傳統 Fenton 反應對硝基苯與苯胺去除效能的差異度。圖 6 為 electro-Fenton 與 Fenton 反應中硝基苯去除率之變化情形，如圖所示，當反應經過 10 分鐘時，硝基苯在 electro-Fenton 系統中之去除率已達 83%，但在 Fenton 反應系統中卻只有 45%。

由前幾節中所探討的苯胺氧化分解特性可知，electro-Fenton 系統氧化苯胺所需提供的氧化還原電位高於硝基苯，顯示苯胺在 Fenton 反應程

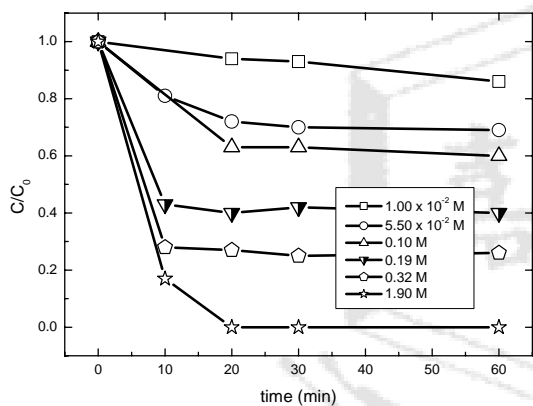


圖 4 改變過氧化氫濃度對硝基苯去除率之影響

(反應條件： $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[Fe^{2+}]=1.80 \times 10^{-3} M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度= $33.33 A/m^2$)

圖 5 為改變過氧化氫濃度對苯胺去除率之影響，其反應趨勢與硝基苯系統相同，去除率會隨著過氧化氫濃度的提高而上升，當過氧化氫濃度為 $1.0 \times 10^{-2} M$ 時，系統所提供的氧化力不足以將苯胺氧化分解，反應進行至 60 分鐘時，苯胺約只分解率 10%，仍殘留 90% 於反應槽中無法去除，至過氧化氫濃度為 0.32 M 時，系統中之苯胺濃度呈現性遞減，反應 30 分鐘後污染物的去除率可達 80%，但同樣地，剩餘污染物無法繼續分解，在反應進行至 60 分鐘後，系統中仍殘留約 10% 的污染物質。直至加藥劑量增加至 1.42 M 與 1.90 M 時，苯胺的去除率便停留於 90% 不再持續下

序中，應比硝基苯更需藉助電流將污染物分解去除。

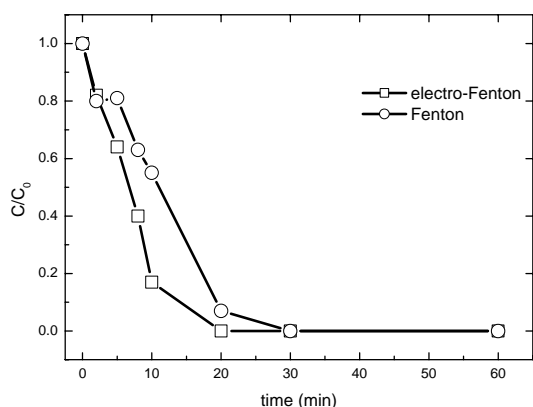


圖 6 electro-Fenton 與 Fenton 反應中硝基苯去除率之變化情形

(反應條件： $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[Fe^{2+}]=1.80 \times 10^{-3} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

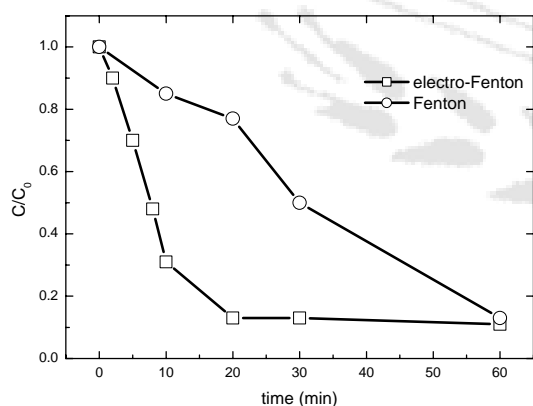


圖 7 electro-Fenton 與 Fenton 反應中苯胺去除率之變化情形

(反應條件： $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[Fe^{2+}]=1.80 \times 10^{-3} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

圖 7 即為 electro-Fenton 與 Fenton 反應中苯胺去除率之變化情形，如圖所示苯胺於傳統

Fenton 反應中的氧化效果明顯低於 electro-Fenton，當反應進行 20 分鐘後，苯胺在 electro-Fenton 系統中的去除率已達 88%，但在 Fenton 反應系統中卻只有 20%，顯示此結果與硝基苯氧化系統相同，電流均可有效促進 Fenton 法氧化分解污染物之速率。

四、結論

本研究將 electro-Fenton 法應用於含氮類苯環化合物之氧化破壞上，探討各種不同操作條件對去除率之影響。歸納本研究之實驗結果，可得到以下之結論與建議：

1. 硝基苯較苯胺更易於在電解系統中，吸引電子與其發生進行直接電解氧化反應，故在直接電解氧化反應中硝基苯較苯胺易於被電解氧化而去除。
2. 比較 electro-Fenton 氧化期間不同操作因子對硝基苯及苯胺去除率之影響情形以作為後續之相關研究基礎。發現當亞鐵離子的濃度為 $1.43 \times 10^{-3} M$ 時，便已足夠將硝基苯氧化分解，但於苯胺系統，廢水中的亞鐵離子濃度需至 $5.40 \times 10^{-3} M$ 才可將苯胺完全分解；氫氧自由基雖具強氧化力可氧化污染物，但若系統中的過氧化氫濃度過量，便會使氫氧自由基與過氧化氫產生反應，或產生自身合成過氧化氫反應，降低系統中之去除效率，本系統之最適加藥劑量為 $1.90 M$ 。
3. 經由 electro-Fenton 與傳統 Fenton 程序氧化硝基苯及苯胺之相異性試驗可知，電流確實可有效增進硝基苯與苯胺於 Fenton 系統氧化分解污染物之速率。

五、參考文獻

- 1.歐陽嶠暉，“八十七年放流水標準合理性及適宜性之檢討評估”。行政院環境保護署，EPA-84-E3G1-0903，1995。
- 2.Chou, S., Huang, Y. H., Lee, S. N., Huang, G. H., Huang, C. H., “Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method” , Water research, 33(3): 751-759, 1999.
- 3.謝長原，“電解催化氧化氯酚之研究”，國立成功大學環境工程研究所，碩士論文，2002。
- 4.Snoeyink, V. L., Jenkins, D., Water Chemistry, New York：新智出版社, pp.272, 1982.
- 5.Lu, M. C., Chen, J. N., Chang, C. P., “Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst” , Journal of hazardous Materials, B65: 277-288, 1999.
- 6.盧明俊、廖志祥、林健榮、黃吟燕、鄭雅勻“陰離子對 Fenton 程序去除苯胺之影響”，嘉南學報，27，pp. 29-36，2001。
- 7.盧明俊、黃耀輝、鐘雅文、徐敬妮，“利用電解-芬頓程序處理含苯胺之廢水”，嘉南學報，28，pp. 73-84，2002。
8. Tang, W. Z., Huang, C. P., “Stoichiometry of Fenton's reagent in oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants” , Environmental technology, 18(1): 12-23, 1997.
9. Weiss, J., “The free radical mechanism in the reaction of hydrogen peroxide” , Advances in catalysis, 5: 343-365, 1952.

