

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以三價鐵配合過氧化氫處理丙烯晴溶液過程中硝酸根生成之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV92-27

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：張家源 副教授

共同主持人：張錦松 教授

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 92 年 12 月 30 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以三價鐵配合過氧化氫處理丙烯腈溶液過程中硝酸根生成之研究

計畫編號：CNEV92-27

執行期限：920101~921231

主持人：張家源 副教授

共同主持人：張錦松 教授

一、中文摘要

本研究利用 Fenton-like 法處理丙烯腈 (Acrylonitrile) 溶液，探討丙烯腈經 Fenton-like 法處理後丙烯腈之殘餘率與氮化物生成及消長變化。研究結果顯示丙烯腈之殘餘率隨著過氧化氫與三價鐵離子之添加量增加減少，但亦不能添加過量，添加過量之三價鐵離子，反而會使丙烯腈之去除效果下降。當系統中之丙烯腈被 Fenton-like 試劑分解後，氮基會被氧化，氮基被氧化後除形成有機氮化物外，並反應釋出亞硝酸根離子與硝酸根離子。當固定三價鐵離子時，過氧化氫之初始加藥量提高，亞硝酸根離子與硝酸根離子產量也隨之上升，但是當固定過氧化氫，三價鐵離子之初始加藥量提高，亞硝酸根離子產量隨之上升，硝酸根離子產量以三價鐵離子濃度為 300 mg/L 時最高。此外，在 Fenton-like 系統中，亞硝酸根離子釋出後，在 40 分鐘左右可達到一最大值，而後其濃度開始下降，但在亞硝酸根離子下降時，硝酸根離子之濃度並無上升現象且漸趨平緩，而亞硝酸大部分皆於 40 分鐘時開始下降，但是氮氣產生量於 10 分鐘時為最大量，顯示此氧化反應中無伴隨還原反應之進行。實驗中水溶液內有氣泡產生，研判產生之氣泡為氮氣，配合氮平衡實驗之推算，本研究亦初步推估氮氣之產生量。

關鍵詞：Fenton-like、丙烯腈、氮化物

Abstract

This research was to evaluate the treatment efficiency and formation of nitrogen-containing compounds from Fenton-like reaction of acrylonitrile (AN) in aqueous solution. In general, it is an effective method to remove acrylonitrile from the aqueous solution using Fenton-like method. The result showed that the removal efficiencies of AN and DOC increased with increasing of Fe^{3+} . The same phenomenon was observed when the hydrogen peroxide concentration was varied. The highest removal

efficiency of 100% and 55% for AN and DOC, respectively, was obtained in this study. On the study of nitrogen mass balance, immediately after the Fenton-like reagent addition, NO_2^- rose rapidly up to a peak and followed by a slow decline. The similar phenomenon of NH_4^+ was observed in this study. The concentration of NO_3^- increased with reaction time and then remained approximately constant. Formation of NO_2^- and NO_3^- increased with increasing of Fenton-like reagent dosage. Visible gas evolution from the reaction vessels suggested gaseous byproducts. Nitrogen gas yields were calculated from the nitrogen balance results. Nitrogen gas production accounted for about 90~94% of nitrogen in AN. The ideal-gas law was used to calculate the volume of nitrogen gas. The results showed that 40~44mL of nitrogen gas was produced during 1 hour Fenton-like reaction.

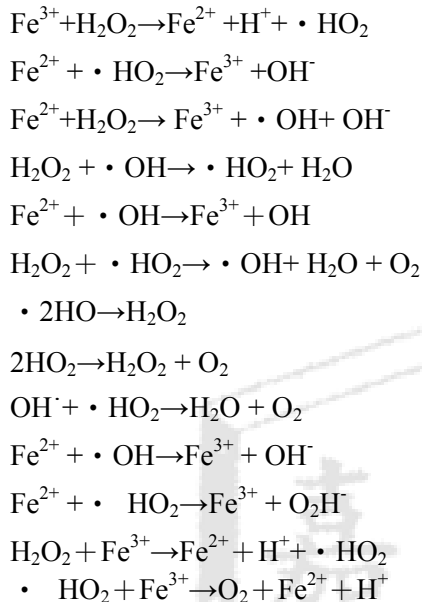
Keywords : acrylonitrile, Fenton-like reagent, nitrogen-containing compounds

二、緣由與目的

丙烯腈 (Acrylonitrile, AN) 為一具易爆、易燃、揮發性等性質之有機化合物，它經常被使用做為合成纖維、ABS 泛用工程塑膠等化工產品之原料，在此工業廢水中，丙烯腈若隨著廢水排入自然水體中，將造成嚴重污染，然而，對人體而言，它會使人體中之血球大量降低^[1]，因此，如未妥善處理將會對自然界及人類有重大的影響。

高級氧化處理程序 (Advanced Oxidation Processes, AOPs)，其主要處理程序是利用化學反應過程中產生具高氧化能力之氫氧自由基 (Hydroxy Free Radical, $\cdot OH$)，對有機污染物進行氧化處理，以達到去除之效果。Fenton 為 AOPs 中之一種方法，其主要氧化反應機制是來自於過氧化氫被催化分解所生成之氫氧自由基，產生具強氧化力的 $\cdot OH$ ，可有效地分解許多難分解的有機化合物，甚至使有機污染物達到礦化的程度。Fenton 亦可以有效脫

色，故許多學者將 Fenton 應用在染整廢水上^{[2][3][4]}。Fenton 同時也兼具有機物氧化及膠凝兩種作用，因此於廢水中去除難分解之有機物，以及受污染土壤之復育等領域中逐漸受到重視^{[5][6][7][8][9][10]}。Fenton-like 亦為代表性技術之一，是利用過氧化氫與三價鐵離子於反應中產生·OH，以去除難被分解之有機物。Fenton-like 反應式如下^{[11][12][13][14]}：

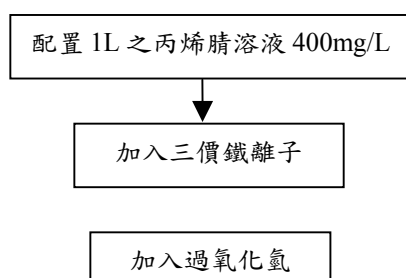


Kyung-Duk Zoh et al.^[15]之研究中，利用 Fenton 法處理有機氮(RDX, HMX)，並去探討氮的機制，從中發現亞硝酸根與硝酸根之濃度消長並無直接關聯性，且氮氣可由有機氮直接氧化而成。本研究將利用 Fenton-like 方法再各種不同條件下處理水溶液中之丙烯腈，評估處理過程中丙烯腈之殘餘率與氮化物之生成及消長變化。

三、研究設備與方法

1. 實驗設備

本研究控制 pH=2.5，配製 1 升濃度為 400ppm 之丙烯腈，利用瓶杯試驗機攪拌，加入三價鐵(FeCl₃·6H₂O)濃度為 100mg/L、300mg/L 和 500mg/L 及過氧化氫(H₂O₂, 35%)濃度為 2000mg/L、3000mg/L 和 4500mg/L 開始氧化反應，以 100rpm 快混 2 分鐘後以 30rpm 慢混至實驗結束，於反應開始後每 10 分鐘取樣一次，利用高效能液相層析儀(HPLC)分析丙烯腈之殘餘率，和以離子層析儀(IC)分析亞硝酸根及硝酸根，每 20 分鐘取樣進行氮氣及總凱氏氮之分析。實驗流程見圖 1。



四、結果與討論

1. 丙烯腈之殘餘率

(1) 過氧化氫與丙烯腈殘餘率之關係

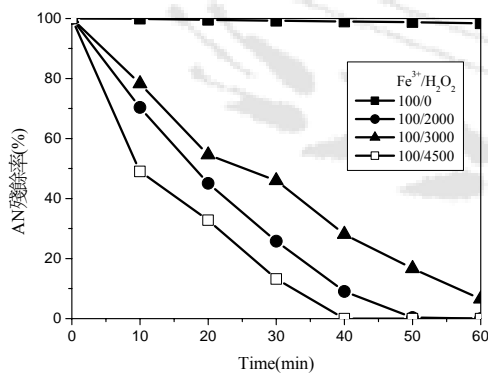
圖一至圖三各為固定三價鐵離子濃度為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L，改變過氧化氫濃度為 0mg/L、2000mg/L、3000mg/L 與 4500mg/L，實驗結果顯示，固定三價鐵離子，未添加過氧化氫，其丙烯腈去除效果不佳。如有添加過氧化氫，圖一顯示出三價鐵離子濃度為 100mg/L 時，以過氧化氫濃度為 4500mg/L 之丙烯腈之殘餘率為最低，40 分鐘後溶液中已無丙烯腈，以過氧化氫濃度為 3000mg/L 之丙烯腈之殘餘率為最高，至實驗結束，溶液中丙烯腈濃度還有 6.56 %。圖二顯示三價鐵離子濃度為 300mg/L 時，亦以過氧化氫濃度為 4500mg/L 之丙烯腈之殘餘率為最低，10 分鐘後已無丙烯腈，以過氧化氫濃度為 3000mg/L 之丙烯腈之殘餘率為最高，10 分鐘後丙烯腈還有 0.07%之殘餘率。圖三顯示出三價鐵離子濃度為 500mg/L 時，依然以過氧化氫濃度為 4500mg/L 之丙烯腈之殘餘率為最低，10 分鐘後已無丙烯腈，以過氧化氫濃度為 2000mg/L 之丙烯腈之殘餘率為最高，10 分鐘後丙烯腈殘餘率為 0.58%。由圖一至圖三得知，添加愈多之過氧化氫，丙烯腈之殘餘率愈低。

(2) 三價鐵離子與丙烯腈殘餘率之關係

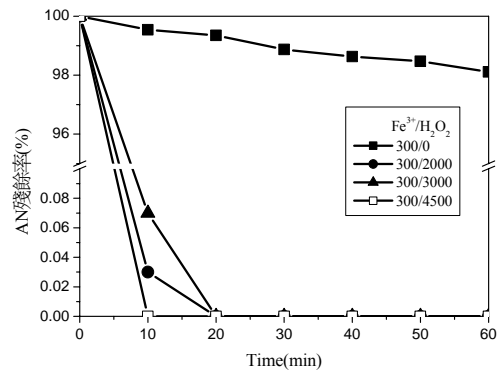
圖四至圖六各為固定過氧化氫濃度為 2000mg/L、3000mg/L 與 4500mg/L，改變三價鐵離子濃度為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L，

圖四顯示出固定過氧化氫濃度為 2000mg/L，以三價鐵離子濃度為 100mg/L 時，丙烯腈之殘餘量為最高，60 分鐘才測無丙烯腈，以三價鐵離子為 300mg/L 時最低，20 分鐘後就測無丙烯腈。由圖五得知，過氧化氫濃度為 3000mg/L，以三價鐵離子濃度為 100mg/L 時，丙烯腈之殘餘量為最高，60 分鐘後丙烯腈還有 6.56 % 殘留，以三價鐵離子為 300mg/L 時最低，20 分鐘後就測無丙烯腈。圖六中亦顯示出過氧化氫濃度為 4500mg/L，三價鐵離子濃度為 100mg/L 時，丙烯腈之殘餘量為最高，40 分鐘後測無丙烯腈，三價鐵離子為 300mg/L 和 500mg/L 時最低，10 分鐘後就測無丙烯腈。

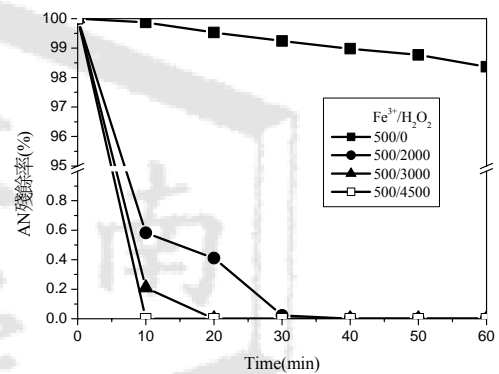
由本節實驗結果得知當固定三價鐵離子濃度時，丙烯腈之殘餘率隨著過氧化氫濃度增加而減少，過氧化氫濃度為 4500mg/L 時，丙烯腈於 10 分鐘後皆無殘留，三價鐵離子濃度為 100mg/L 時，則丙烯腈於 40 分鐘後無殘留。當固定過氧化氫時，丙烯腈之殘餘率皆以三價鐵離子濃度為 300mg/L 時為最低，丙烯腈於 20 分鐘後皆無殘留。因此認為三價鐵離子添加量為 300mg/L，過氧化氫添加量為 4500mg/L 時，丙烯腈之去除效果已很好，不需添加過量之三價鐵離子與過氧化氫，添加過量之三價鐵離子，反而會使丙烯腈之去除效果下降。



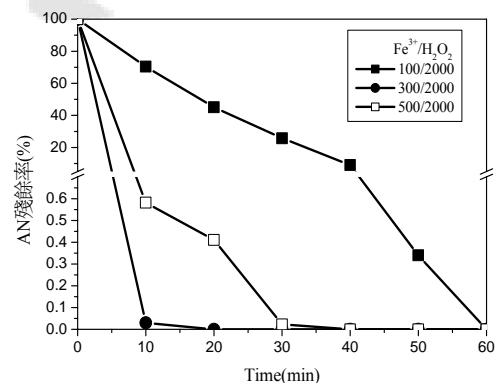
圖一 丙烯腈之殘餘率(三價鐵離子濃度為 100mg/L，過氧化氫濃度為 0mg/L、2000mg/L、3000 mg/L 與 4500mg/L)



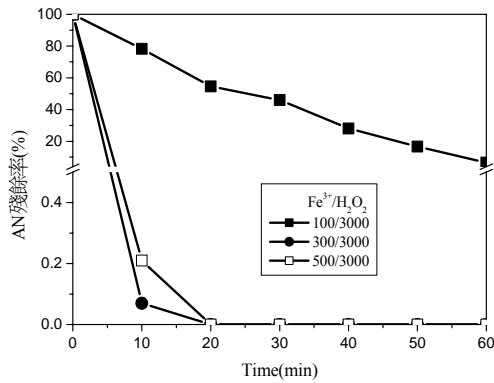
圖二 丙烯腈之殘餘率(三價鐵離子濃度為 300mg/L，過氧化氫濃度為 0mg/L、2000mg/L、3000 mg/L 與 4500mg/L)



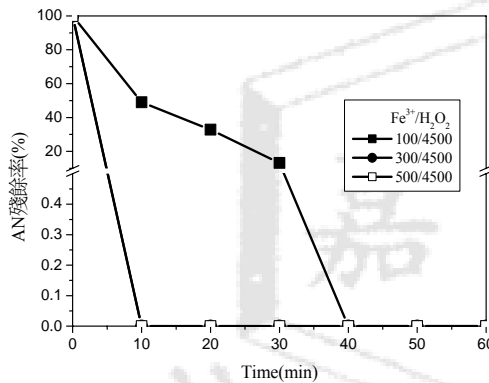
圖三 丙烯腈之殘餘率(三價鐵離子濃度為 500mg/L，過氧化氫濃度為 0mg/L、2000mg/L、3000 mg/L 與 4500mg/L)



圖四 丙烯腈之殘餘率(過氧化氫濃度為 2000mg/L 三價鐵離子濃度為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L)



圖五 丙烯腈之殘餘率(過氧化氫濃度為 3000mg/L 三價鐵離子濃度為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L)



圖六 丙烯腈之殘餘率(過氧化氫濃度為 4500mg/L 三價鐵離子濃度為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L)

2. 氮化物之生成及消長變化

(1) 過氧化氫對亞硝酸根及硝酸根生成之影響

圖七(a)~(c)為固定三價鐵離子濃度之實驗結果，結果顯示亞硝酸根之生成量有升高後於 80 分鐘再微下降之趨勢，以圖七(c)80 分鐘時為最高(3.3mg/L)，而圖七(a)之亞硝酸根則是持續增加。而硝酸根之生成量的變化為 0 至 20 分鐘先增加，最高為圖七(a)濃度為 0.6 mg/L，20 至 60 分鐘為減少趨勢，最低為圖七(c)濃度為 0.03 mg/L，60 至 120 分鐘再增加，最高為圖七(c)濃度為 6mg/L。圖八中亞硝酸根有先增加再減少之現象，以圖八(c)中 80 分鐘時為最高，濃度 7.6mg/L，但是此現象隨著過氧化氫之添加量的增加而延後，硝酸根之生成量則呈現增加後持平之狀態，以圖八(c)100 分鐘時最高，濃度為 4.9mg/L。圖九中亞硝酸根亦有先增加再減少之現象，以圖九(c)40 分鐘時為最高，濃度為 12mg/L，以圖九(a)下降速度最快，

於 80 分鐘時就下降至 1mg/L 左右，硝酸根生成量之趨勢與圖八一一樣，亦呈現增加後持平之狀態以圖九(c)80 分鐘時最高，濃度為 3mg/L。由本節實驗結果得知固定三價鐵離子濃度，亞硝酸根與硝酸根生成量隨著過氧化氫之添加量增加而增加。

(2) 三價鐵離子對亞硝酸根及硝酸根生成之影響

圖七(a)為過氧化氫濃度為 2000mg/L，三價鐵濃度為 100mg/L，其亞硝酸根生成量為持續增加，圖八(a)~圖九(a)為固定過氧化氫濃度為 2000mg/L，三價鐵離子濃度分別為 300mg/L 與 500mg/L，結果顯示亞硝酸根有先增加，40 分鐘後再下降之趨勢，以圖九(a) 40 分鐘時最高，濃度為 9.3mg/L。而硝酸根之生成量則是圖七(a)為 0 至 20 分鐘先增加，20 至 60 分鐘為減少趨勢，60 至 120 分鐘再增加，圖八(a)與圖九(a)顯示出先上升後平穩之趨勢，以圖八(a)80 分鐘時為最高，濃度為 2.7mg/L。圖七(b)~圖九(b)為固定過氧化氫濃度為 3000mg/L，三價鐵離子濃度分別為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L，結果顯示亞硝酸根有先增加 40 分鐘後再下降之趨勢，以圖九(b)40 分鐘時最高，濃度為 9.8mg/L，硝酸根則是與圖七(a)~圖九(a)現象一樣，圖七(a)亦為 0 至 20 分鐘先增加，20 至 60 分鐘為減少趨勢，60 至 120 分鐘再增加，圖八(b)與圖九(b)為先上升後平穩之趨勢，以圖八(b)80 分鐘時最高，濃度為 3.9mg/L。圖七(c)~圖九(c)為固定過氧化氫濃度為 4500mg/L，三價鐵離子濃度分別為 100mg/L、300mg/L 與 500mg/L，結果顯示亞硝酸根之趨勢亦同，以圖九(c)40 分鐘時最高，濃度為 12mg/L，硝酸根之趨勢也亦同於圖(a)與(b)，以圖七(c)100 分鐘時最高，濃度為 6mg/L。以硝酸根來說，圖八~圖九皆顯示出先上升後平穩之趨勢，由圖七~圖九整體來看，得知固定過氧化氫濃度，亞硝酸根生成量隨著三價鐵離子添加量增加而增加，硝酸根則是以三價鐵離子濃度為 300mg/L 時為最高。

綜合以上結果得知，圖七亞硝酸根與硝酸根之關係並無明顯的趨勢，而由圖八和圖九來看，亞硝酸根皆是先增加在減少，硝酸根則是增加後呈現平穩狀態。圖中顯示亞硝酸根減少時硝酸根並無增加，吾人推測造成此一現象之可能原因有以下幾點：

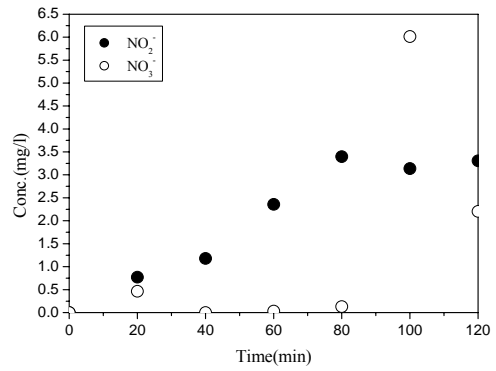
- 〔1〕 亞硝酸根被混凝作用去除
- 〔2〕 反應過程中有還原作用產生(亞硝酸根還原成氮氣)
- 〔3〕 亞硝酸根與硝酸根之濃度消長並無直接

關聯性

Kyung-Duk Zoh et al. [15] 之研究中，利用 Fenton 法處理有機氮(RDX, HMX)，並去探討氮的機制，從中發現其反應過程中有三種反應：

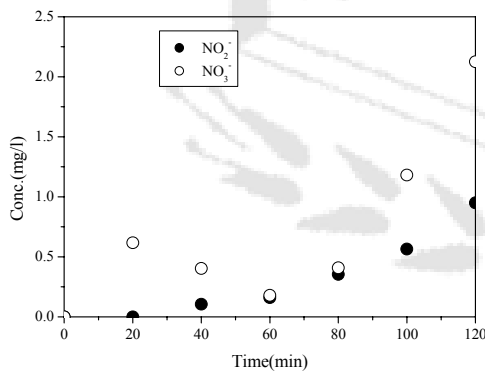
- 〔1〕反應中產生 N=N 鍵，被碳自由基斷鍵後形成 $\cdot\text{NO}_2$ 再與 $\cdot\text{OH}$ 反應形成硝酸根 (NO_3^-)。
- 〔2〕反應中產生 N-CHOH 鍵，被 $\cdot\text{OH}$ 斷鍵形成 CHOH 後再與 $\cdot\text{OH}$ 反應生成 HCOH，HOCH 再和 $\cdot\text{OH}$ 反應生成 HCOOH，而後再與 $\cdot\text{OH}$ 反應礦化成 CO_2 。
- 〔3〕反應中產生 C-N 件與 N-O 鍵，先後被碳自由基斷鍵形成氮氣。

上述研究結果亦指出，亞硝酸根與硝酸根之濃度消長並無直接關聯性，且氮氣可由有機氮直接氧化而成。本研究將 pH 值控制於 2.5 時發現並無混凝產生，因此不考慮亞硝酸根濃度下降為被混凝作用去除，進而研究氮化物之變化與平衡。

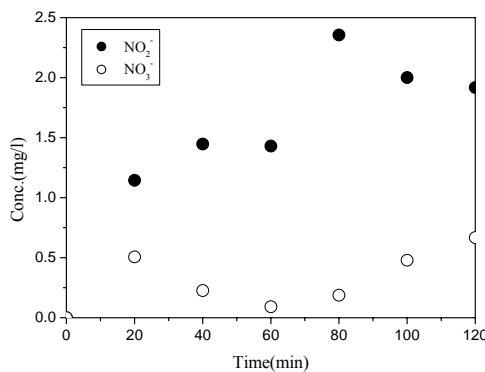


圖七(c)

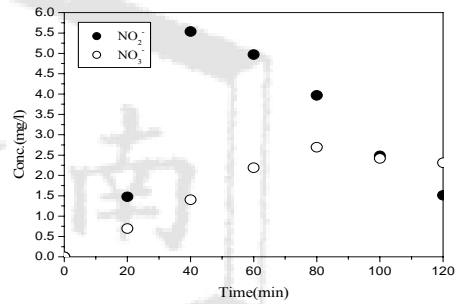
圖七 NO_2^- 與 NO_3^- 之消長圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 100mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量(a) 2000mg/L(b) 3000mg/L(c) 4500mg/L)



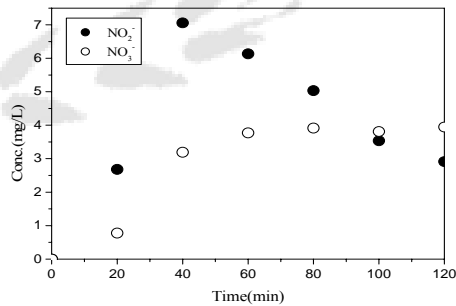
圖七(a)



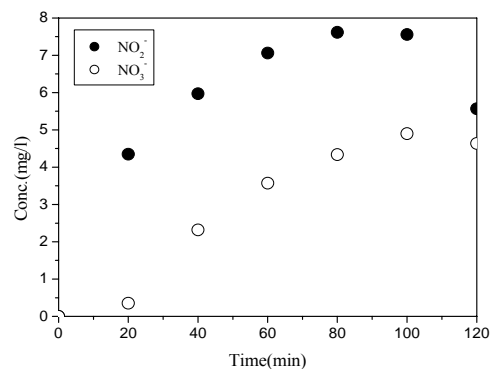
圖七(b)



圖八(a)

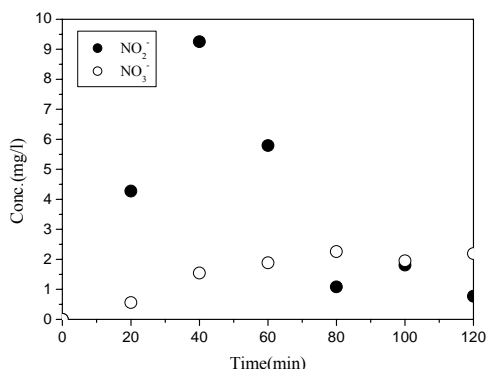


圖八(b)

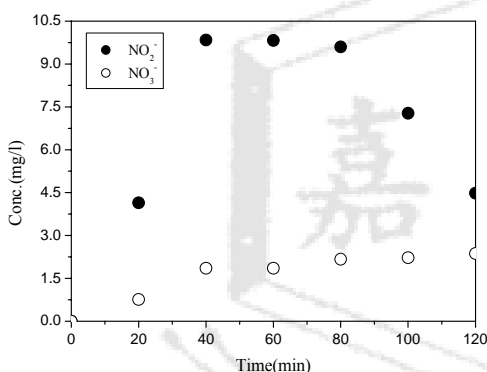


圖八(c)

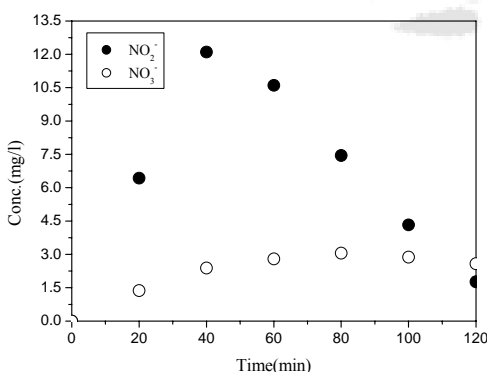
圖八 NO_2^- 與 NO_3^- 之消長圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 300mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 (a) 2000mg/L(b) 3000mg/L(c) 4500mg/L)



圖九(a)



圖九(b)



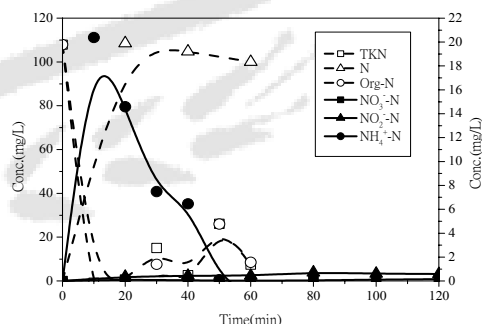
圖九(c)

圖九 NO_2^- 與 NO_3^- 之消長圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 500mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 (a) 2000mg/L(b) 3000mg/L(c) 4500mg/L)

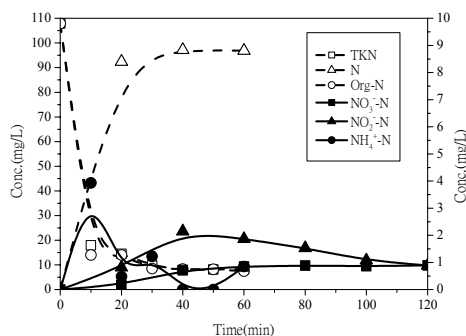
固定條件：丙烯腈溶液 400 mg/L, 初始 pH 值 2.5, 反應時間為 120min

(3) 各種氮化物之變化

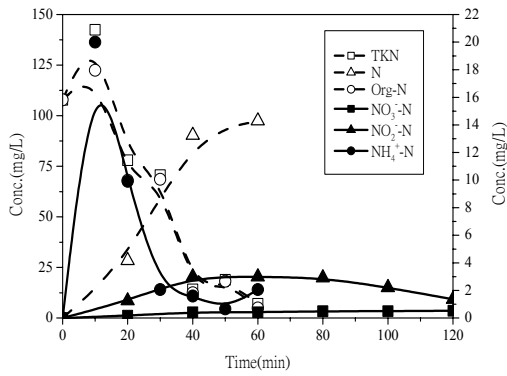
圖十~圖十五為各 Fenton-like 試劑條件下各種氮化物之變化, 由圖十~圖十二可看出於固定過氧化氫濃度 3000mg/L 下, 氮氮於 10 分鐘時有一最高點, 此時以三價鐵離子濃度為 300mg/L 時氮氮產量為最少, 濃度為 3.9mg/L, 三價鐵濃度為 100mg/L 時氮氮產量為最多, 濃度為 20mg/L。TKN 減少速率以三價鐵濃度為 100mg/L 時最快。由圖十三~圖十五亦可看出於固定過氧化氫濃度 4500mg/L 下, 氮氮於 10 分鐘時有一最高點, 以三價鐵離子濃度為 300mg/L 時氮氮產量為最少, 濃度為 2.6mg/L, 三價鐵濃度為 100mg/L 時氮氮產量為最多, 濃度為 22.3mg/L, TKN 減少速率亦以三價鐵濃度為 100mg/L 時最快。由圖十~圖十五 看出 TKN 與有機氮兩條線快重疊, 可說明氮氮產生量並不是很多(TKN=有機氮+氮氮), 但皆以三價鐵濃度為 100mg/L 之產量多, 以三價鐵濃度為 500mg/L 之產量多。由這些圖來看亞硝酸大部分皆於 40 分鐘時開始下降, 但是氮氮產生量於 10 分鐘時為最大量, 因此可初步忽略亞硝酸根還原成氮氮之假設。從另一角度來看, 是否可能於 Fenton-like 反應下, 亞硝酸根與硝酸根之濃度消長並無關聯? 以下我們將進行探討。



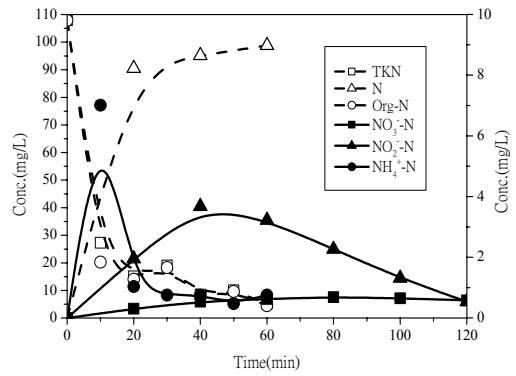
圖十 各種氮化物之變化圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 100mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 3000mg/L)



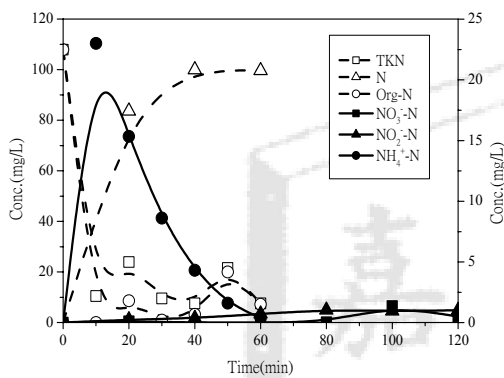
圖十一 各種氮化物之變化圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 300mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 3000mg/L)



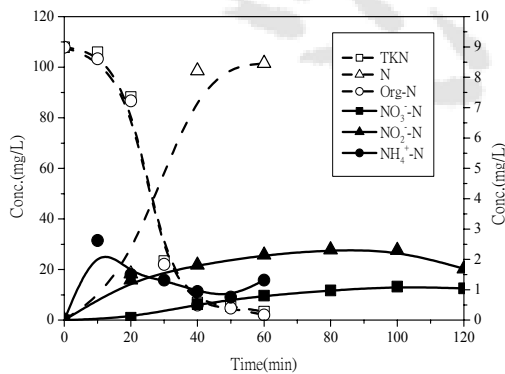
圖十二 各種氮化物之變化圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 500mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 3000mg/L)



圖十五 各種氮化物之變化圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 500mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 4500mg/L)



圖十三 各種氮化物之變化圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 100mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 4500mg/L)



圖十四 各種氮化物之變化圖(初始 Fe^{3+} 加藥量 300mg/L, 初始 H_2O_2 加藥量 4500mg/L)

固定條件：丙烯腈溶液 400 mg/L

初始 pH 值 2.5

反應時間各為 60min 和 120min

(4) 系統氮平衡

反應前

$$TN = AN_0-N = TKN_0 \dots \dots \dots (1)$$

反應後

$$TKN_f = Org-N + NH_4^+-N \dots \dots \dots (2)$$

$$TN = Org-N + NO_2^- - N + NO_3^- - N + NH_4^+ - N + N_2 \dots \dots \dots (3)$$

$$N_2 = TN - Org-N - NO_2^- - N - NO_3^- - N - NH_4^+ - N \dots \dots \dots (4)$$

$$= TN - NO_2^- - N - NO_3^- - N - (Org-N + NH_4^+ - N) \dots \dots \dots (5)$$

$$= TN - NO_2^- - N - NO_3^- - N - TKN_f \dots \dots \dots (6)$$

$$(Org-N = AN_f - N + Org-N_{non-AN})$$

TN：總氮量

AN_0-N ：反應前溶液中原始丙烯腈所推算之含氮量，為總氮量

TKN_0 ：反應前之總凱氏氮

Org-N：有機氮量

$Org-N_{non-AN}$ ：非 AN 之有機氮量

$NO_2^- - N$ ：亞硝酸鹽氮量

$NO_3^- - N$ ：硝酸鹽氮量

$NH_4^+ - N$ ：氨氮量

TKN_f ：反應後之總凱氏氮

N_2 ：氮氣

$AN_f - N$ ：反應後溶液中丙烯腈含氮量

反應前之丙烯腈所含氨基(TKN)為系統中之總氮量(TN)，如式(1)表示，TKN 包含有機

氮、氨氮，如式(2)表示，反應後之氮型態包括有機氮(Org-N)、氨氮(NH₄⁺-N)、亞硝酸氮(NO₂⁻-N)和硝酸氮(NO₃⁻-N)、氮氣(N₂)，表示方法如式(3)，將有機氮、氨氮、亞硝酸氮和硝酸氮移項，表示式如式(4)，利用式(2)結合有機氮和氨氮代入式(4)，即得式(6)，由於亞硝酸氮和硝酸氮可用離子層析儀(IC)測出，而TKN_f和TN可利用總凱氏氮方法(NIEA W420.51B)測出，因此即可知道N₂之生成量，如表一~表三。

表一 氮氣換算表(初始 Fe³⁺加藥量 100mg/L，
初始 H₂O₂加藥量 3000mg/L,4500mg/L)

Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ =100/3000			
分鐘	N(mg/L)	N ₂ (mg/L)	N ₂ (mL _{30°C})
0	0	0	0
20	108.5	54.27	48.19
40	104.8	52.39	46.51
60	100.0	50.02	44.42
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ =100/4500			
分鐘	N(mg/L)	N ₂ (mg/L)	N ₂ (mL _{30°C})
0	0	0	0
20	83.63	41.82	37.13
40	99.96	49.98	44.38
60	99.59	49.80	44.21

表二 氮氣換算表(初始 Fe³⁺加藥量 300mg/L，
初始 H₂O₂加藥量 3000mg/L,4500mg/L)

Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ =300/3000			
分鐘	N(mg/L)	N ₂ (mg/L)	N ₂ (mL _{30°C})
0	0	0	0
20	92.41	46.21	41.03
40	97.17	48.58	43.14
60	96.85	48.43	43.00
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ =300/4500			
分鐘	N(mg/L)	N ₂ (mg/L)	N ₂ (mL _{30°C})
0	0	0	0
20	18.29	9.15	8.12
40	98.63	49.32	43.79
60	101.6	50.78	45.09

表三 氮氣換算表(初始 Fe³⁺加藥量 500mg/L，
初始 H₂O₂加藥量 3000mg/L,4500mg/L)

Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ =500/3000			
分鐘	N(mg/L)	N ₂ (mg/L)	N ₂ (mL _{30°C})
0	0	0	0
20	28.44	14.22	12.63
40	90.37	45.18	40.12
60	97.47	48.74	43.27
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ =500/4500			
分鐘	N(mg/L)	N ₂ (mg/L)	N ₂ (mL _{30°C})
0	0	0	0
20	90.48	45.24	40.17
40	95.16	47.58	42.25
60	98.79	49.40	43.86

由本節實驗結果得知，有機氮有明顯下降的趨勢，然而，氨氮、亞硝酸根與硝酸根之生成量並不多，氮氣幾乎是隨著有機氮減少而增加，由此趨勢可以判定有機氮幾乎是直接氧化成氮氣，並未經由氨氮、亞硝酸根與硝酸根。由表一~表三可換算出，反應於60分鐘後有90%之有機氮轉換成氮氣。

五、結論

1. 丙烯腈之殘餘率隨著過氧化氫添加量增加而減少；丙烯腈之殘餘率以三價鐵離子濃度為300mg/L時殘餘率最少，加入過量之三價鐵離子，會造成丙烯腈之殘餘率增加。
2. 固定三價鐵離子濃度，亞硝酸根與硝酸根生成量隨著過氧化氫之添加量增加而增加。亞硝酸根最高濃度為3.3mg/L，硝酸根最高濃度為6mg/L。
3. 固定過氧化氫濃度，亞硝酸根生成量隨著三價鐵離子添加量增加而增加，最高濃度為12mg/L，硝酸根生成量以三價鐵離子濃度為300mg/L時為最高。
4. 可初步判定，於Fenton-like反應中，有機氮會直接氧化成氮氣。有機氮最後約有90%轉換成氮氣。

六、參考文獻

1. 王振乾, 張家源, 劉憲龍, 陳佩琪, “以 Fenton 法處理溶液中 Acrylonitrile 生成物之探討” 第二十五屆廢水處理技術研討會論文集, 第 99-402 頁。
2. 康世芳, 許聖哲, 楊振昇, 陳孟春, “Fenton 程序氧化與混凝處理染整業生物出流水之研究” 第二十四屆廢水處理技術研討會論文集, 第 225-230 頁。
3. T. J. Park, K. H. Lee, E. J. Jung and C. W. Kim, “Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with fenton oxidation”., *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 39, No10-11, pp. 189-192(1999)
4. Shyh-Fang Kang, Chih-Hsaing Liao, Mon-Chun Chen, “Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the fenton process”., *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 923-928(2002)
5. Walling, C., “Fenton’s reagent revisited”., *Accounts Chem. Res.*, 8, pp. 125-131(1975)
6. Sedlak D. L. and Andren A.W., “Oxidation of chlorobenzene with Fenton’s reagent”., *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp.777-782(1991)
7. Kuo, W. G., “Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent”., *Water Res.*, 26, pp. 881-886(1992)
8. Misra, B. N. et al., Effect of complexing agents on Fenton’s reagent – initiated grafting poly(ethyl acetate), *Journal of Science : Polymer Chemistry Edition*, 17, 749-752, 1980.
8. Ewa, L. K., “Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction”., *Chemosphere*, 22, pp.529-536(1991)
9. 張芳淑, Fenton 法最適化操作因子之探討, 淡江大學水資源及環境工程研究所博士論文, 1995
10. 高思懷, 詹益臨, “Fenton 法處理染整原廢水之研究”, 中華民國環境工程學會第十八屆廢水處理技術研討會論文集, pp. 851-861, 1993
11. Yunho Lee, Changha Lee, Jeyong Yoon., “High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe³⁺/H₂O₂ system”., *Chemosphere*, 51, 963-971(2003)
12. Francisco J. Rivas, Fernando J. Beltrán, Juan F. Garcia-araya, Victor Navarrete, Olga Gimeno., “Co-oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton’s like system Fe(III)/H₂O₂”., *Journal of Hazardous Materials B91*, pp.143-157(2002)
13. Miguel L. Rodriguez, Vitaliy I. Timokhin, Sandra Contreras, Esther Chamarro, Santiago Esplugas., “Rate equation for the degradation of nitrobenzene by ‘Fenton-like’ reagent”., *Advances in Environmental Research* 7 583-595(2003)
14. Kabita Dutta, Subrata Mukhopadhyay, Sekhar Bhattacharjee, Basab Chaudhuri., “Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction”., *Journal of Hazardous Materials B84*, 57-71(2001)
15. Kyung-Duk Zoh, Michael K. Stenstrom “Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)”., *Water Research.*, Vol. 36, pp. 1331-1341(2002)