

鐵鹽促進 H₂O₂/UV 氧化程序之操作最佳化

OPERATION OPTIMIZATION OF IRON SALT-ENHANCED H₂O₂/UV OXIDATION PROCESS

計畫編號: NSC87-2211-E-041-003

執行期限: 86 年 8 月 1 日至 87 年 7 月 31 日

主持人: 廖志祥 副教授 嘉南藥理學院環境工程衛生係

E-mail address: seanliao@ms17.hinet.net

一、中文摘要

本研究報告乃以 Photo-Fenton (H₂O₂/UV/ Fe²⁺)高級氧化程序作為研究對象,並使用於實驗室中合成之染整廢水,探討該程序之操作參數 (H₂O₂ 及 Fe²⁺ 劑量、UV 光強度)及水質參數 (pH、COD、Cl⁻)對於 OH•穩定濃度之影響效應,並由此獲得最佳之程序操作值。由實驗結果得知,雖然氫氧自由基濃度隨著過氧化氫、亞鐵添加量、UV 照光強度之增加而增加,但在較高劑量之條件下,OH•濃度高低之差異並不明顯。在酸性環境下(pH = 3、4、5)之 OH•濃度均較諸中性環境下 (pH = 7)為高,其中又以 pH = 4 時為最高。而氯離子或背景有機物存在時,對於 OH•濃度均具有明顯之抑制作用。

關鍵字: 過氧化氫、紫外線、亞鐵離子、Photo-Fenton、氫氧自由基

ABSTRACT

This research report describes the effects of Photo-Fenton process parameters such as H₂O₂, Fe²⁺, UV dosages as well as pH, COD, Cl⁻ on the steady-state concentration of OH• for the purpose of optimizing the process operation. The textile wastewater was simulated in the laboratory and used as the reaction mixture. As a result, the steady-state OH• concentration was observed to increase with the increasing dosages of H₂O₂, Fe²⁺ and UV light, but to a less degree when the relatively higher dosages were applied. The OH• concentration under acidic conditions of pH = 3, 4, and 5 was found much higher than that under neutral condition of pH = 7. Among those acidic pH values, the highest OH• concentration was at pH = 4. In the presence of COD and Cl⁻, both exhibit significant inhibition of OH• formation.

Keywords: hydrogen peroxide, ultraviolet light, ferrous ions, Photo-Fenton, hydroxyl radical

二、前言

根據文獻, Photo-Fenton 程序能有效地礦化或分解含氯、硝基之酚類化合物^[1-4]、pyridine^[5]、四氯化碳及六氯乙烷^[6]等有機污染物。其有效性主要是因在程序中,經由下述之反應途徑形成超強氧化劑 OH•所致^[7-10]: (1)H₂O₂ 在 UV 光照射下

形成兩個 OH•; (2)當三價鐵離子存在時, Fe³⁺ 之水合反應產物 Fe(OH)⁺²、三價鐵有機錯合物、或 Fe³⁺ 與 H₂O₂ 之反應產物 FeOOH⁺², 在 UV 光照射下,將產生 OH•或 HO₂•,並促使 Fe³⁺ 還原成 Fe²⁺; (3)上述之 Fe²⁺ 將與 H₂O₂ 快速反應並產生 OH•, 此即著名的 Fenton 反應。

由上述文獻之瞭解, OH•乃是所有高級氧化程序效率之重要指標,反應程序中 OH•之存留時間極為短暫,其濃度之測定,只能以間接方法來測定,本研究選用正氯丁烷 (n-chlorobutane, BuCl) 作為 OH•探測化合物,主要是因為 BuCl 在 UV 燈管單獨照光下不易裂解,同時亦不會被過氧化氫所氧化,BuCl 之去除主要是經由與 OH•反應所造成,其反應速率常數為 3*10⁹ M⁻¹s⁻¹ ^[11]是以,由 BuCl 在程序中之去除動力,可間接計算 OH•反應濃度大小。

本研究主要著眼於程序操作參數(例如: H₂O₂、Fe²⁺、UV 等劑量)及水質特性(例如: pH、COD、Cl⁻)在不同情況下,對 OH•穩定濃度之影響效應,由此所獲得之資訊,將可提供該程序最佳操作條件之設定。

三、實驗部分

本研究使用聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)漿料模擬 COD,以藍色 R94H 反應性染料模擬色度,最後並以 NaCl 加入樣品中,模擬廢水中的氯離子,所配製之水樣品,其色度值約為 3000 ADMI 單位 COD 225 mg/L 及 Cl⁻為 2000 mg/L。實驗室配製之人工原水,其水質條件基準值為 COD = 225 mg/L、ADMI = 3000、Cl⁻ = 2000 mg/L,而操作條件基準值為 H₂O₂ = 100 mg/L、Fe²⁺ = 20 mg/L、UV = 64 W、pH = 4。藉由變化上述各基準值,可組合出不同的實驗條件,如此可得到在不同參數條件下,反應程序中氫氧自由基濃度之變化情形。

反應裝置採外照式光反應槽,其組成為石英材質之圓柱形反應槽 (內徑 9.5 cm, 高 35 cm,

總體積約 2500 ml)、外圍環繞 16 支低壓汞蒸氣紫外光燈管，每支燈管輸出功率為 8 W，輸出波長主要為 254 nm，紫外光強度以燈管數目多寡表示。實驗進行時，利用 H_2SO_4 及 $NaOH$ 調整 pH 值，並加入 2 ml 濃度為 740 ppm 的 $BuCl$ 後，在反應時間為 0、1、5、10、30、60 分鐘時取樣，取出適量之水樣放入已事先裝入 12 N $NaOH$ 的試管中，以終止 Fenton 反應。上述樣品經過濾後進行 COD、 $BuCl$ 及 $ADMI$ 殘留等水質分析實驗。

COD 之分析是根據 Standard Method 第 19 版(5220-B.)^[12]，採用重鉻酸鉀迴流法。 $ADMI$ 色度值之方析分法，乃是將已終止反應之水樣酸化後，經 $0.45 \mu m$ 濾紙過濾後，根據 Standard Method 第 19 版(2120-E)^[12]，利用分光光度計 (Hitachi U-2000) 與個人電腦連接，在分光光度計中 700 - 400 nm 波長間掃描，每 10 nm 測其透光度，並利用計算軟體計算 $ADMI$ 值。

H_2O_2 殘留之分析方法，依 Sella 氏建議^[13]，以草酸鉀鈦 ($K_2TiO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$) 酸性溶液與過氧化氫產生四價鈦之黃顏色錯合物，利用分光光度計於 400 nm 測其吸收度，並從 H_2O_2 標準檢量線計算樣品中 H_2O_2 之殘餘濃度。

進行 $BuCl$ 殘留量分析時，取出已終止反應水樣 20 ml 置入 30 ml 棕色瓶中，再加入 0.08 ml 之正氯戊烷 (n-chloropentane, $PeCl$) 做為內部標定化合物(internal standard)，再以附有紅綠開關 (紅-關，綠-開) 的鐵氟龍蓋子轉緊，隔絕瓶子內外之氣體。將棕色瓶置入溫度 $85 (\pm 5)$ 水中水浴 50-60 分鐘後，待棕色瓶內達到氣-液平衡時，以 1000μ / 針筒抽取 1000μ / 氣體注入氣相色譜暨火焰離子偵測器分析儀 (GC/FID)，進行 $BuCl$ 在不同反應時間殘餘濃度之量測。

四、結果與討論

因篇幅所限，本精簡報告僅就部分參數 (H_2O_2 、UV 劑量、pH、背景有機含量) 之實驗結果說明討論詳如以下所述，而未述及之其餘程序參數，其影響效應則於結論中概略陳述之。

Photo-Fenton 程序基準值實驗

根據圖 1，由基準值實驗所得到結果，發現反應發生 10 分鐘時色度之殘留率為 20%，而 COD 的殘留率為 80%，以去除速率而言，色度的去除遠較 COD 去除來的迅速，於反應終了 60 分鐘時，COD 之進一步去除有限，其最終殘餘為 65% 左右。而色度之去除，於 30 分鐘時殘餘

值降為 10% 左右，而在反應末了 60 分鐘時，色度殘餘有些微增加之趨勢，其可能原因是亞鐵加藥量過剩，殘留的溶解性鐵鹽或其錯合物帶有顏色所導致^[11]。再則，由圖 2 可看出色度殘留曲線恰好與 $BuCl$ 殘留曲線趨勢一致，顯示持續產生的氫氧自由基同步將溶液中之色度氧化去除，但 COD 於反應後期之去除，則較不明顯。

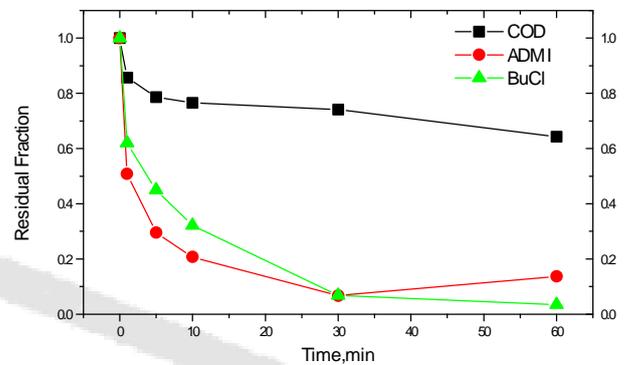


圖 1 基準值實驗中 COD、ADMI、 $BuCl$ 殘留率隨時間之變化： $H_2O_2 = 100 \text{ mg/L}$ 、 $Fe^{2+} = 20 \text{ mg/L}$ 、 $pH = 4$ 、 $UV = 64 \text{ W}$ 、 $COD = 225 \text{ mg/L}$ 、 $Cl = 2000 \text{ mg/L}$

$BuCl$ 在圖 1 中之殘留變化，經統計分析計算結果，氫氧自由基之濃度隨著時間之變化，可繪出詳如圖 2 所示。由該圖可看出，初始反應之氫氧自由基濃度，迅速地趨向穩定狀態 (steady-state)，約在反應 5 分鐘後，氫氧自由基產生濃度即維持在一穩定值。

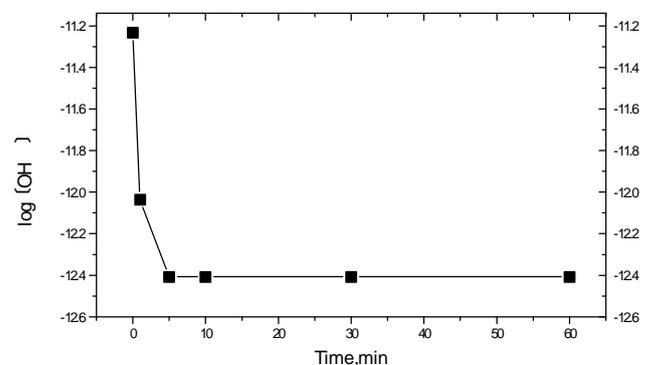


圖 2 基準值實驗氫氧自由基隨反應時間之變化起始過氧化氫濃度之影響

過氧化氫添加量之影響

有關過氧化氫起始濃度變化對氫氧自由基產生濃度之影響，詳如圖 3 所示。當過氧化氫加藥量為 50 及 100 mg/L 時，於初始反應，氫氧自由基產生濃度呈現急遽下降之趨勢，並在反應時

間 5 分鐘左右，其濃度即維持穩定不再改變，而穩定值之大小，後者明顯地大於前者。當過氧化氫加藥量分別增加至 125 及 150 mg/L 時，氫氧自由基產生濃度，約在反應時間 10 分鐘後維持一穩定狀態，有趣的是，上述二劑量所造成之穩定值大小並無明顯差異。換言之，氫氧自由基在程序中之穩定濃度，隨著過氧化氫加藥量之增加而增加，但是，當加藥量超出某一臨界值，氫氧自由基之穩定值即不再增加。由此顯示，過量的過氧化氫加藥量，並不必然增加氫氧自由的產生濃度。

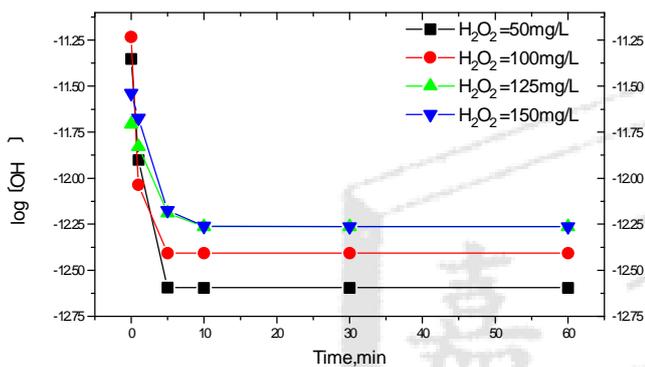


圖 3 不同 H_2O_2 加藥量，氫氧自由基產生濃度隨時間之變化

UV 燈管照射強度之影響

UV 照射強度之影響效應，其結果繪於圖 4。一般言之，UV 照射強度對於氫氧自由基之產生，與上述 H_2O_2 之添加類似，具有正面之促進效果。由圖 4 約略可看出，照光強度為 32 W 時，氫氧自由基產生量比未照光之情況所產生的量略多，但照光強度從 32 W 增加至 64 W 時，氫氧自由基穩定濃度有大幅增加的趨勢。而照光強度再增加為 96 W 時，其氫氧自由基產生濃度只有些微增加，並不似照光強度由 32 W 增加至 64 W 時的增加幅度。奇怪的現象是，當照光強度由 96 W 增加至 128 W 時，氫氧自由基穩定濃度，又有大幅增加之趨勢。從 COD 及色度去除實驗結果(篇幅所限，未呈現於本論文中)對照觀之，照光強度為 96 W 及 128 W，兩者所造成之去除率大小差異並不顯著，是以，上述之奇怪現象，實乃肇因於 BuCl 殘餘數據，因較大之實驗誤差，導致迴歸分析之結果有較大之偏差。因此，氫氧自由基穩定濃度隨著 UV 照射強度之增加而增加，但是當強度超出某一限值，如同添加 H_2O_2 一樣，其效益漸漸呈現遞減趨勢。

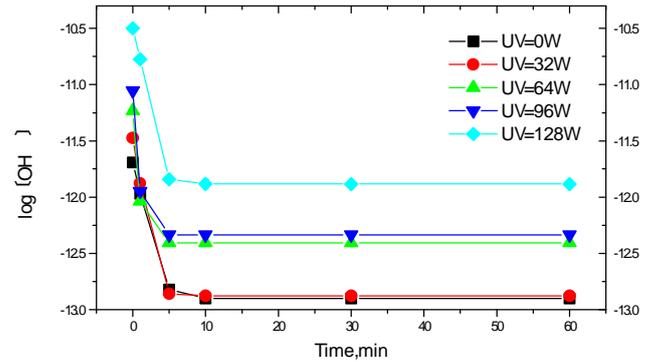


圖 4 不同 UV 照光強度，氫氧自由基產生濃度隨時間之變化

起始 pH 值之影響

圖 5 顯示在不同 pH 值條件下(3、4、5、7)，氫氧自由基濃度隨著時間變化之結果。由該圖可明顯發現，氫氧自由基產生量在酸性環境下遠較諸中性環境多。pH = 7 時，氫氧自由基產生濃度較諸其他三個 pH 值 3、4、5 低許多之原因，可由亞鐵與氫氧根之溶度積($K_{sp} = [Fe^{+2}][OH]^{-2}$)來解釋。例如，增加一個 pH 單位，將造成亞鐵離子濃度變為原來濃度之百分之一，而亞鐵離子因濃度之急遽下降，也間接地減緩了氫氧自由基之產生速率。

氫氧自由基穩定濃度之比較，單就酸性環境而言，其大小有如下之關係: $pH = 4 > pH = 3 > pH = 5$ 。這種結果顯示，在 Photo-Fenton 程序中，針對人工配製之染整廢水處理，最適 pH 值應維持在 4，而在一些對 pH 變化敏感之 Fenton 氧化程序，在相關文獻報告中，亦述及 pH = 4 具有最佳之處理效果^[15]。

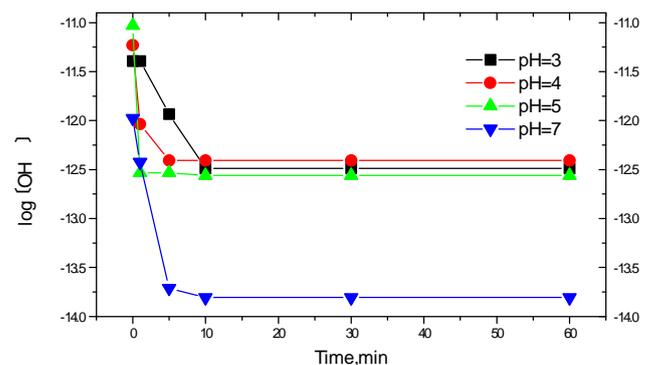


圖 5 不同 pH 值，氫氧自由基產生濃度隨時間之變化

水中有機物之影響

圖 6 顯示在 150、225、385、650 mg/L 四種

不同含量背景有機物之條件下，氫氧自由基濃度隨反應時間變化之關係圖。由該圖可明顯看出，當背景有機物濃度增加至 650 mg/L 時，其氫氧自由基穩定濃度遠較背景有機物濃度為 150、225 及 385 mg/L 之情況為少。由此可知，用來配製人工廢水所使用之 PVA 及 R94H，其有機物含量多寡，對氫氧自由基之捕捉有顯著之影響效應，而其影響與上述無機氯離子不同之處，乃是該有機含量愈多時，對氫氧自由基穩定濃度產生加乘性之抑制作用，亦即，氫氧自由基穩定濃度將隨之大幅下降。推測其可能原因是，增加 COD 含量，增加捕捉氫氧自由基之有機物含量，並且增加遮光之效應，導致氫氧自由基產生之遲緩現象，這種雙重抑制效應，亦見諸處理自然水中腐植質之文獻中^[16]。

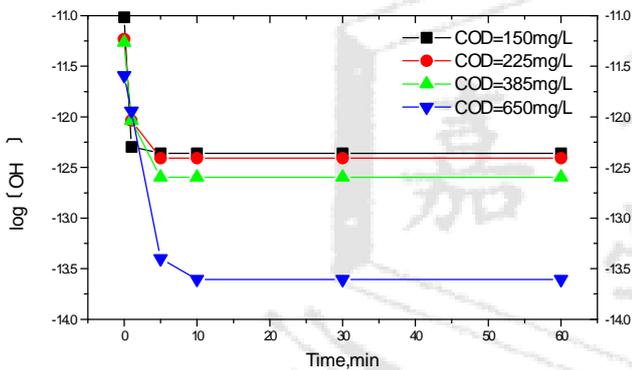


圖 6 不同有機物含量，氫氧自由基產生濃度隨時間之變化

五、結論

綜合上述之實驗結果得知，在 Photo-Fenton 程序反應中，影響氫氧自由基穩定濃度高低，主要隨著過氧化氫、亞鐵添加劑量、照光強度、pH 值、水中氯離子及有機物含量多寡等而異。隨過氧化氫、亞鐵添加劑量及照光強度之增加，氫氧自由基穩定濃度亦隨著增加，但三者均存在一最有經濟效益之條件值。有關 pH 值對氫氧自由基穩定濃度之影響，由實驗發現在 pH = 4 時有最佳之效果。至於，水中含無機氯離子及有機成份等背景物，均對程序效率產生明顯之抑制效應，而前者含量多寡，其抑制程度差異較小，但後者之抑制程度卻有極大之不同。

六、參考文獻

- Ruppert G., Bauer R. and Heisler G., "The Photo-Fenton Reaction – an effective photochemical wastewater treatment process", *J. Photochem. Photobiol. A: Cehm*, 73, 75-78 (1993).
- Ruppert G., Bauer R., Heisler G., and Novalic S., "Mineralization of Cyclic Organic Water Contaminants by the Photo-Fenton Reaction – Influence of Structure and Substitutes", *Chemosphere*, 27, 8, 1339-1347 (1993).
- Trapido M., Veressinina Y., and Munter R., "Advanced Oxidation Processes for Degradation of 2,4-Dichloro- and 2,4-Dimethylphenol", *J. of Environmental Engineering*, 690-694, August 1998.
- Kiwi J., Pulgarin C., and Peringer P., "Effect of Fenton and Photo-Fenton Reactions on the Degradation and Biodegradation of 2 and 4-nitrophenols in Water Treatment", *Applied Catalysis B: Environmental* 3, 335-350 (1994).
- Yang M., Hu J. and Ito K., "Characteristics of Fe²⁺/H₂O₂/UV Oxidation Process", *Environmental Technology*, 19, 183-191 (1998).
- Huston P.L. and Pignatello J.J., "Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalate-generated Carboxylate Radical Preceding Mineralization by the Photo-Fenton Reaction", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3457-3463 (1996).
- Baxendale J.H. and Wilson J.A., "The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities". *Trans. Faraday Soc.*, 53, 344-356(1956).
- Zepp, R.G., Faust B.C. and Hoigne J., "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction", *Environ. Sci. & Technol.*, 26, 2, 313-319(1992).
- Zuo Y. and Hoigne J., "Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes". *Environ. Sci. Technol.*, 26(5), 1014-1022 (1992).
- Faust B.C. and Hogine J., "Photolysis of Fe(III)-Hydroxy Complexes As Sources of OH Radicals in Clouds, Fog, and Rain". *Atmospheric Environment*, 24A, 1, 79-89 (1990).
- Haag W. and Hoigne J., "Photo-sensitized Oxidation in Natural Water via OH Radicals", *Chemosphere*, 14, 11/12, 1659-1671 (1985).
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA (1995).
- Sellers R.M., "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide Using Potassium (IV) Oxalate", *Analyst*, Oct., 105, 950-954 (1980).
- Kang S.F. and Chang H.M., "Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent", *Wat. Sci. Tech.*, 36(12), 215-222 (1997).
- Bishop D.F., Stern, G., Fleischman, M. and Marshall, L.S., "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters", *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 7, 1, 110-117 (1968).
- Liao C.H. and Gurol M.D., "Chemical Oxidation by Photolytical Decomposition of Hydrogen Peroxide", *Enviro. Sci. & Technol.*, 29, 12, 3007 - 3014 (1995).