

利用針鐵礦催化過氧化氫分解氯酚類化合物

Catalytic Degradation of Chlorophenols with Goethite in the presence of Hydrogen Peroxide

計畫編號：NSC 87-2211-E-041-007

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：盧明俊 嘉南藥理學院環境工程衛生系

一、中文摘要

本研究以針鐵礦(Goethite; α -FeOOH)催化過氧化氫分解2-氯酚，研究可分為二個部份討論：首先探討控制因子(Goethite 粒徑、溶液pH值)對分解2-氯酚的影響，再由分解現象尋找主要反應作用機制。實驗結果顯示：Goethite粒徑大小對2-氯酚的去除影響相當大，Goethite粒徑愈小，2-氯酚分解速率愈快。反之則愈慢。並且由Goethite/過氧化氫氧化程序分解2-氯酚，得到最佳反應pH值介於2~3之間。而本系統在酸性條件下，Goethite中鐵離子溶出是以亞鐵離子型態溶出可以表示：



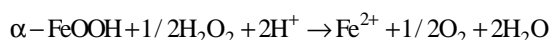
。若進一步尋求其主要作用機制，是由於亞鐵離子的生成，再與過氧化氫作用形成Fenton反應。藉由Fenton反應所產生的氫氧自由基，氧化2-氯酚而達到去除2-氯酚的目的。

關鍵詞：針鐵礦、過氧化氫、氯酚類化合物、高級氧化法

Abstract

Catalytic degradation of chlorophenols has been investigated in the α -FeOOH/ H_2O_2 process. There are two parts in this research. First, controlling factors, such as goethite particle size and pH were investigated. Finally, the reaction mechanism was also proposed. The results are shown as follows: Effect of goethite particle size on the 2-chlorophenol oxidation is very significant; the smaller goethite particle size, the faster 2-chlorophenol oxidation. The rate of 2-chlorophenol oxidation is

highest at pH=2~3. Goethite can be dissolved to produce ferrous ions and the dissolution reaction is shown as follows:



Ferrous ions can produce Fenton reaction with hydrogen peroxide, and hence 2-chlorophenol can be degraded by Fenton reaction.

Keyword: goethite, hydrogen peroxide, chlorophenols, advanced oxidation process

二、計劃緣由與目的

因為針鐵礦(Goethite)於天然土壤存在具無害性，也不易溶出影響水質等優點，而且可以應用在土壤污染及廢水處理等多方面，故本處理程序極有發展潛力。

本研究目的是針對Goethite/過氧化氫處理程序做基礎性研究。先從影響最大的兩個控制因子包括：Goethite粒徑及溶液pH值，了解反應系統分解氯酚的現象後，再由這些分解現象與反應系統中Goethite鐵離子與亞鐵離子的監測，去尋找主要的反應作用機制。

三、結論與討論

(一)控制因子

1. Goethite粒徑之效應

使用標準篩網將Goethite分做四種不同的粒徑。由結果圖1顯示，粒徑大小對2-氯酚的去除影響相當大。在八小時反應，粒徑愈小，系統對2-CP的去除率就愈佳。

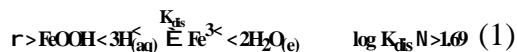
2. 溶液pH值

如圖2所示, 改變初給pH為2、2.5、3、3.5、4及5。圖中可以看出本系統最佳反應pH值是介在2~3之間。這個結果與其他研究Fenton法處理有機物成果相類似⁽¹⁾。本研究結果與Gurol⁽²⁾之研究結果卻有明顯差距。

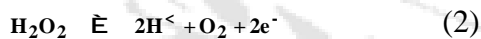
(二) 反應作用機制之探討

1. 鐵離子型態

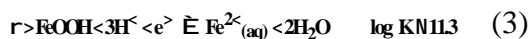
假設溶解反應式可由質子-助長溶解反應式表示⁽³⁾：



其中 K_{dis} 為Goethite溶解平衡常數。由圖3所示。四小時反應中, pH與ORP都有上升的趨勢, 有趨向三價鐵的趨勢。由圖4可以看出亞鐵的生成量相當微量。如此得知, 若不加入有機物與過氧化氫在酸性條件下, 是以溶出三價鐵離子為主。在相同條件下加入Goethite與過氧化氫, 如圖5所示, pH有上升的趨勢而ORP有趨向亞鐵離子的趨勢, 監測系統中亞鐵離子生成量由圖6可得知, 系統隨著時間增加, 亞鐵隨之增加。由下列半反應式⁽⁴⁾：



由上式反應得知過氧化氫提供兩個電子, 如Goethite接受電子轉移, 則溶出即是以亞鐵離子型態存在。Zinder等人⁽⁵⁾指出Goethite若在酸性狀態下(pH<4), 若有還原性物質或電子轉移則會溶出較多的亞鐵離子。所以Goethite溶解反應式應以還原溶解反應(Reductive dissolution reaction)表示⁽³⁾：



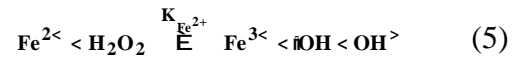
如果(3)式若接受電子轉移則可進一步將(2)式與(3)式兩式合併表示可得下式：



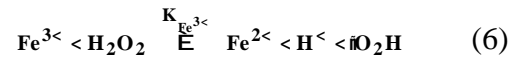
由圖6可以進一步確定。又如圖7~8所示。所測得亞鐵離子相互比較發現亞鐵離子佔總鐵離子濃度有一個很高的比例。可見 $-\text{FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系統溶出的鐵離子型態是以亞鐵離子型式存在。

2. 反應作用機制

吾人假設三個可能參與本反應的機制。第一個為Fenton反應⁽⁶⁾



由於Goethite在本反應系統溶出是以亞鐵型式存在溶液中, 使得亞鐵離子與過氧化氫產生Fenton反應。第二個反應是三價鐵離子的參與反應⁽⁶⁾：



三價鐵離子與過氧化氫會產生氧化力較低的過氧氫自由基, 進一步氧化2-氯酚。第三個可能參與的機制是Goethite的催化反應。在這個系統中的總反應速率常數是每個反應機制的反應速率常數的總和, 可利用下式表示：

$$K_{\text{app}} = \sum R_x K_x \quad (7)$$

其中： K_{app} ：總反應速率

R_x ：反應系統中催化劑所佔比值

K_x ：主要催化劑的反應速率常數

則總反應速率常數可以改變如下式：

$$K_{\text{app}} = R_{\text{FeOOH}} K_{\text{FeOOH}} + R_{\text{Fe}^{3+}} K_{\text{Fe}^{3+}} + R_{\text{Fe}^{2+}} K_{\text{Fe}^{2+}} \quad (8)$$

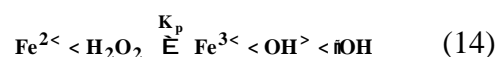
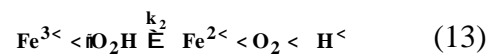
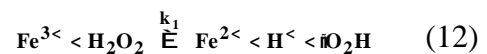
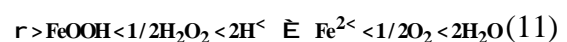
為了了解 $-\text{FeOOH}$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的催化效果, 在反應系統中分別加入 $-\text{FeOOH}$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $-\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}$ 與 $-\text{FeOOH}/\text{Fe}^{3+}$ 做為系統中的催化劑, 其結果可見圖9所示。在圖中可以看出 Fe^{3+} 的催化效率很差, 其 $K_{\text{Fe}^{3+}}$ 很小。故把 Fe^{3+} 的催化機制忽略, 則將(8)式可改變如下：

$$K_{\text{app}} = R_{\text{FeOOH}} K_{\text{FeOOH}} + R_{\text{Fe}^{2+}} K_{\text{Fe}^{2+}} \quad (9)$$

再由圖9可以看出亞鐵的催化效果比Goethite的佳, 其 $K_{-\text{FeOOH}} \ll K_{\text{Fe}^{2+}}$, 所以又可以將(9)式簡化成下式：

$$K_{\text{app}} = R_{\text{Fe}^{2+}} K_{\text{Fe}^{2+}} \quad (10)$$

所以由上述討論可以建立本系統的反應作用機制



式中 Fe^{2+} 隨著時間在改變，並且隨著 Goethite 粒徑大小、pH 值等控制因子而使得亞鐵離子在反應過程持續生成，由上述討論即可了解。由於亞鐵離子的生成，使得與溶液中過氧化氫共同作用進一步造成 Fenton 反應。

四、計畫成果自評

本研究首先嘗試著進行 $\alpha-FeOOH$ 來催化 H_2O_2 分解氯酚類化合物，探討控制因子 (Goethite 粒徑、溶液 pH 值) 對分解 2-氯酚的影響，再由分解現象尋找主要反應作用機制，由於亞鐵離子的生成，再與過氧化氫作用形成 Fenton 反應。藉由 Fenton 反應所產生的氫氧自由基，氧化 2-氯酚。實驗結果這與原計畫的預期目標相符合，可做為相關研究與實際應用的參考。

五、參考文獻

1. 董正欽, 陳秋奴, 王美驊, "利用亞鐵離子催化過氧化氫處理二硝酚水溶液反應行為之研究", 第十九屆 廢水處理技術研討會論文集, 國立成功大學,
2. Lin, S.S. and Gurol, M.D., "Heterogeneous catalytic oxidation of organic compound by hydrogen peroxide", IAWQ Beneficial Conference, Singapore, 1996.
3. Sposito, G., "Chemical equilibria and kinetics in soils", Oxford University Press: New York, pp.118-136, 1994.
4. Schumb, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L., "Hydrogen Peroxide", pp.354-446, 1968.
5. Zinder, B., Furrer, G. and Stumm, W., "The coordination chemistry of weathering: II. dissolution of Fe(III) oxides", Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.50, pp.1861-1869, 1986.
6. Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen and Cheu-Ping Chang, Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide With Fenton's Reagent, Chemosphere, (in press) 1998.

六、圖表

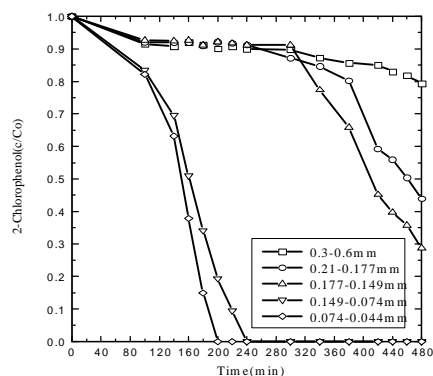


圖 1 不同 Goethite 粒徑，2-CP 殘留比與時間的關係

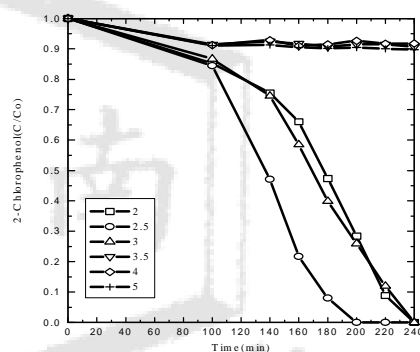


圖 2 不同 pH 值條件下，2-CP 殘留比與時間之關係

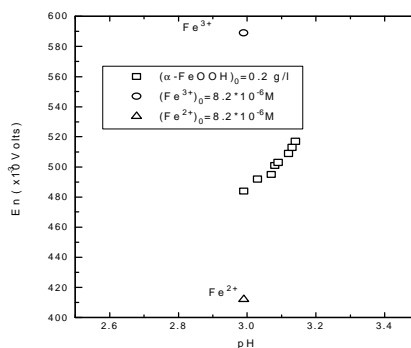


圖 3 反應系統中，氧化還原電位與 pH 值的變化

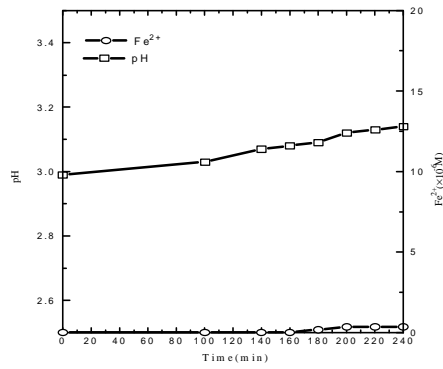


圖 4 反應系統中，pH 值與亞鐵離子隨時間的變化

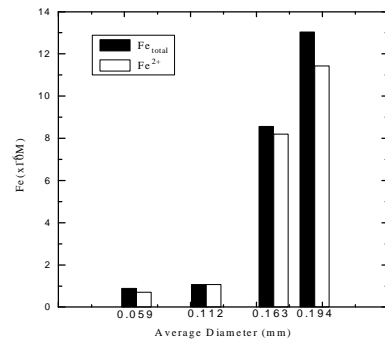


圖 7 不同 Goethite 粒徑大小，240 分鐘總鐵離子與亞鐵離子生成量 之比例

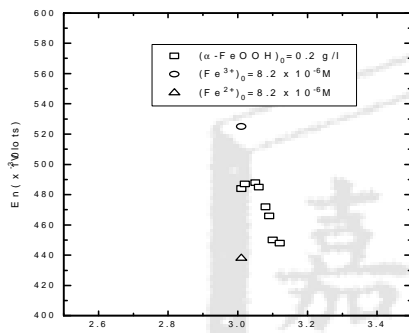


圖 5 反應系統中，氧化還原電位與 pH 值的變化

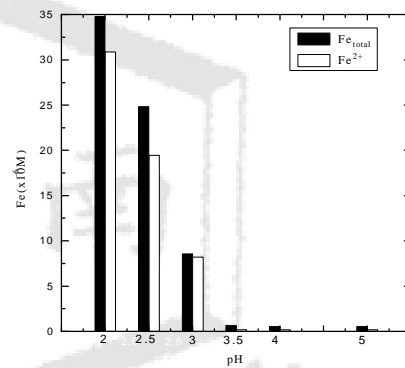


圖 8 不同 pH 值條件下，240 分鐘總鐵離子與亞鐵離子生成量 之比例

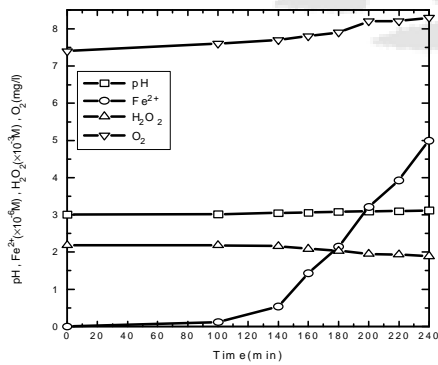


圖 6 反應系統中，pH 值，亞鐵離子濃度，過氧化氫濃度與溶氧隨時間的變化

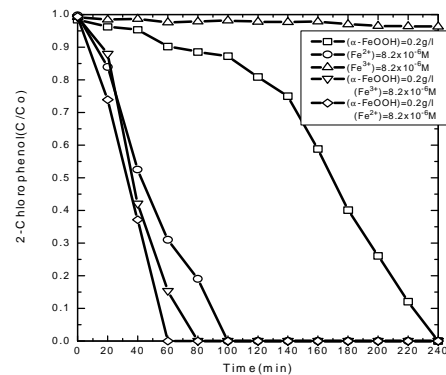


圖 9 添加 Goethite 亞鐵離子三價鐵離子或 Goethite 與三價鐵離子 2-CP 殘留比隨時間的關係