

鐵(氫)氧化物粉末在 H_2O_2 /UV 氧化螯合劑中 對於促進氫氧自由基生成所扮演之角色

計畫編號: NSC 89-2211-E-041-005

執行期限: 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人: 廖志祥 副教授 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

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

中文摘要

本研究是 H_2O_2 /UV 程序結合針鐵礦(α -FeOOH), 針對 EDTA 比較不同程序組合 (H_2O_2 /UV / α -FeOOH、 H_2O_2 /UV、 H_2O_2 / α -FeOOH) 之礦化效率、 H_2O_2 利用率、及氫氧自由基($HO\bullet$)生成量多寡。實驗之重要程序參數包括 EDTA 和針鐵礦添加濃度、 H_2O_2 劑量、UV 光強度大小、pH 值高低等。實驗結果顯示, 分別以上述三種程序進行處理時, EDTA 之最大礦化率依序分別為 43%、31%、3%, 意味著於 H_2O_2 /UV 程序中添加針鐵礦(0.8 g/L)時, 可有效將 DOC 之礦化能力提升約 12%。 H_2O_2 / α -FeOOH 程序對於 DOC 礦化效果不佳, 然而增加紫外光照射後, DOC 礦化率隨著照光強度增加 (64、96、128 watts), 礦化率逐漸增加 (36、39、43%)。另外, 於 H_2O_2 /UV 程序中添加針鐵礦時, H_2O_2 利用率有明顯增加的現象, 但 $HO\bullet$ 產量並未相對應地提高。

關鍵詞: 過氧化氫、紫外線、針鐵礦、EDTA

ABSTRACT

This study describes the combination of H_2O_2 /UV process and goethite (α -FeOOH) for evaluation of EDTA degradation, in terms of mineralization and H_2O_2 utilization efficiencies, and the concentration of $HO\bullet$ formed in the reaction mixture for different processes such as H_2O_2 /UV/ α -FeOOH, H_2O_2 /UV and H_2O_2 / α -FeOOH. The important process parameters include initial EDTA concentration, goethite and H_2O_2 dosages, UV intensity, and pH value. Results show that mineralization efficiencies are 43, 31, and 3% for the aforementioned processes, respectively. This indicates that the presence of goethite (0.8 g/L) increases mineralization efficiency by 12%. In addition, the H_2O_2 / α -FeOOH process is poor in the DOC removal. However, the presence of UV irradiation enhances the DOC removal efficiency significantly; the higher the UV intensity (64-128 watts), the higher the DOC removal efficiency (36, 39, 43%).

On the other hand, addition of goethite in the H_2O_2 /UV process increases the utilization efficiency, but the $HO\bullet$ concentration does not increase accordingly.

Keywords: hydrogen peroxide, ultraviolet light, goethite, EDTA

前言

本研究目標污染物之選擇, 是針對與鐵複合能力極強而廣泛被使用於各種產業如: 染色過程中之含氮有機螯合劑, 底片沖洗、印刷電路板製造業、金屬表面處理業等之 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) 螯合劑。在 H_2O_2 /UV 程序中, H_2O_2 對 UV 光 254 nm 波長之吸收係數並不高, 僅有 $19.6 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ [1], 是以, H_2O_2 在程序中之利用效率相對偏低, 以程序反應速率言之, 因受限於光吸收係數偏低之特性, 往往無法在較短時間內達到所要之去除目標。為了提高該程序之處理效率, 本研究嘗試添加針鐵礦(α -FeOOH)於反應溶液中, 如此一來, 整個反應系統將兼具有 H_2O_2 /UV、 H_2O_2 /Fe²⁺(Fenton 反應)、Fe³⁺/UV 等三種途徑 [2, 3], 可以產生超強氧化能力之氫氧自由基($HO\bullet$), 對於程序效率之提升有莫大之幫助。

實驗材料與方法

人工反應溶液之配製

本研究之對象污染物為含 EDTA(乙二胺四

乙酸)之廢水，並於實驗室配製反應溶液。試劑配製為取 0.2923 g 之 EDTA (MERCK) 加 1 公升去離子水，於常溫下攪拌一天，即為濃度 1 mM 之 EDTA，並視實驗條件稀釋至所需濃度。 H_2O_2 (MERCK) 的濃度變化係以濃度為 98 mM 過氧化氫儲備溶液，依實驗設定之 H_2O_2 濃度 (1、3、5 mM)，以 EDTA 廢水稀釋至 2.3 L。氫氧化鐵粉末依實驗設定濃度添加不同劑量之 α -FeOOH (0.2、0.4、0.6、0.8 g/L)。

批次式光反應槽之操作

研究之實驗裝置採用外照式光反應槽，石英材質之圓柱形反應槽容量約為 2.3 L，其外圍纏繞著 16 支低壓汞蒸氣紫外光燈管，每支燈管輸出功率為 8 瓦，輸出波長主要為 254 nm，紫外光強度以燈管數目表示之。

樣品分析

H_2O_2 殘餘濃度之分析，係依 Sella 氏建議^[4]，以草酸鉀鈦($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)酸性溶液與 H_2O_2 產生 Ti^{4+} 之黃色錯合物，再利用分光光度計於 400 nm 波長測其吸收度，並從 H_2O_2 標準檢量線求之。程序中產生之氫氧自由基($\text{HO}\cdot$)濃度大小，則以 GC 分析殘餘正氯丁烷 (n-chlorobutane, BuCl) 濃度大小間接定量之^[5]。

結果與討論

α -FeOOH 添加量之影響效應

本實驗是在 $\text{pH} = 7$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mM}$ 、UV power = 128 watts，比較在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序中，添加不同濃度 α -FeOOH (0.2、0.4、0.6、0.8 g/L) 時，對於 DOC 礦化及 H_2O_2 殘餘情形。由圖 1 中可發現，於 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序中添加 α -FeOOH，其濃度為 0.2~0.6 g/L 時，對於 DOC 之礦化率並沒有

明顯差異。然而，當 α -FeOOH 添加量為 0.8 g/L 時，可發現 DOC 之最大礦化率由 28% 增為 43%，而未添加 α -FeOOH 時，即單純使用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序對於 DOC 之礦化率為 31%。亦即，於 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序中添加 0.8 g/L 之 α -FeOOH，約可提升 DOC 之礦化能力約 12%，若延長反應時間，由圖中之遞減趨勢來看，預期礦化效率之提升程度將可以大幅增加。圖 2 為 H_2O_2 於反應過程中殘餘變化趨勢，由圖中可發現 H_2O_2 隨著 α -FeOOH 添加量增加而有較大的遞減趨勢。綜合圖 1、2 之結果，在 UV 光照射之情形下， α -FeOOH 具有催化 H_2O_2 分解之效應，並由此促進 EDTA 之礦化分解，然而在無 UV 光照射時，由稍後之結果得知，上述因鐵存在而導致之礦化現象則不會發生。

紫外光強度之影響效應

本節將討論在 $\text{pH} = 7$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mM}$ 、 α -FeOOH 添加量為 0.8 g/L 時，不同紫外光照射強度 (64、96、128 watts) 對於 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -FeOOH 程序礦化 DOC 之影響。圖 3 顯示， $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -FeOOH 程序於反應時間 40 分鐘內，對於 DOC 幾乎沒有顯著之去除現象 (最大僅 3%)。然而，於 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -FeOOH 程序中，增加紫外光照射後，DOC 礦化率明顯的提昇，DOC 礦化率隨著紫外線照射強度增加而逐漸增加，其值分別依序為 36 %、39 %、43 %。 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -FeOOH 程序對於 DOC 之礦化效果不佳，其原因應是在反應時間 40 分鐘過程中，鐵離子溶出量不顯著 (僅 3 mg/L)，因此，預期的 Fenton 或 Fenton-like 反應並未有效發生，再者，在無 UV 光照射下， α -FeOOH 與 H_2O_2 之異相反應並不明顯，是以，氫氧自由基無法大量產生，以至於 DOC 礦化效

果不佳。然而，當 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序結合紫外光照射後，隨著照光強度增加，則經光催化後 H_2O_2 分解速率增加(詳圖 4)，產生氫氧自由基速率隨之越大，DOC 去除效率也因而越高。

不同程序之影響效應

根據圖 5 及圖 6 可發現，以 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序進行時， H_2O_2 利用率僅 5 %，且氫氧自由基產生率相對非常微量 (BuCl 僅消耗 10%)。然而，於 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序中添加 $\alpha\text{-FeOOH}$ 時可發現， H_2O_2 利用率明顯增加 (圖 5)，惟氫氧自由基產量並未明顯提高 (圖 6)。由此推論，於 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\alpha\text{-FeOOH}$ 系統中，其比 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序額外消耗之 H_2O_2 ，似乎無助於氫氧自由基之產生，其原因有待進一步之研究來釐清。

結 論

綜合上述實驗結果可發現，於 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序中添加 $\alpha\text{-FeOOH}$ (0.8 g/L) 時，於反應時間 40 分鐘時，可提升 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序之礦化能力約為 12 %。另外，在 UV 光照射下，隨著 $\alpha\text{-FeOOH}$ 添加量增加， H_2O_2 消耗量隨之增加，然而，氫氧自由基產生量，並不隨著 $\alpha\text{-FeOOH}$ 添加量增加而成比例提高，且鐵離子溶出量微少，預期之 Fenton 或 Fenton-like 反應並不顯著，是以， $\alpha\text{-FeOOH}$ 所提昇之礦化能力，乃經由 UV 光激發 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面與 H_2O_2 產生反應，導致額外氫氧自由基之礦化效率。換言之， $\alpha\text{-FeOOH}$ 在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序中是扮演著光激發態之鐵觸媒角色，在無 UV 光照射下， $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序對於 DOC 之礦化效果則不佳。另外，當 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序結合紫外光照射後，隨著照

光強度增加， H_2O_2 分解速率大增，產生氫氧自由基之速率變快，相對地 DOC 去除效率也顯著提升，由此推論，紫外光在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序中扮演 H_2O_2 光分解及鐵觸媒活化之雙重關鍵角色。

參 考 文 獻

1. Baxendale J.H. and Wilson J.A., 1956. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. Trans. Faraday Soc., 53, 344-356.
2. Liao, C.H., Kang, S.F. and Hung, H.P., Simultaneous Removals of COD and Color From Dye Manufacturing Process Wastewater Using Photo-Fenton Oxidation Process, Journal Environ. Sci. Health, Vol. A34, No.4, pp. 989-1012 (1999).
3. Kang, S.F., Liao, C.H. and Hung, H.P., Peroxidation Treatment of Dye Manufacturing Wastewater in the Presence of Ultraviolet Light and Ferrous Ions, Journal of Hazardous Material, B65, pp.317-333 (1998).
4. Sellers R.M., Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide Using Potassium (IV) Oxalate, Analyst, Oct., 105, pp.950-954 (1980).
5. Haag W.R. and Hoigne J., Photo-sensitized Oxidation in Natural Water via HO Radicals, Chemosphere, Vol.14, No.11/12, pp. 1659 - 1671 (1985).

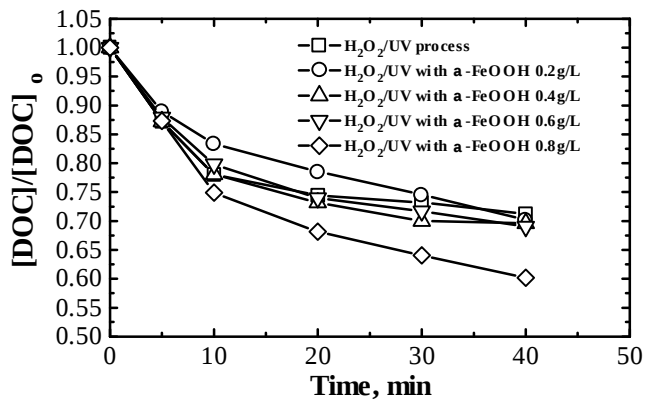


圖 1. 改變 α -FeOOH 添加量對於殘餘 DOC 之變化趨勢($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序): $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$, $\text{EDTA} = 1 \text{ mM}$, $\text{UV power} = 128 \text{ watts}$

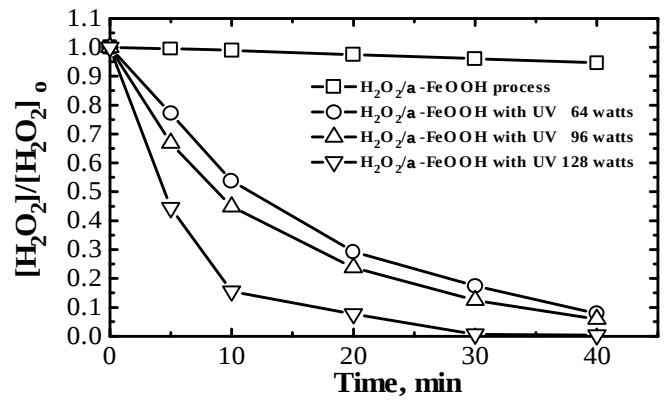


圖 4. 改變 UV 強度對於 H_2O_2 殘餘趨勢 ($\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序)

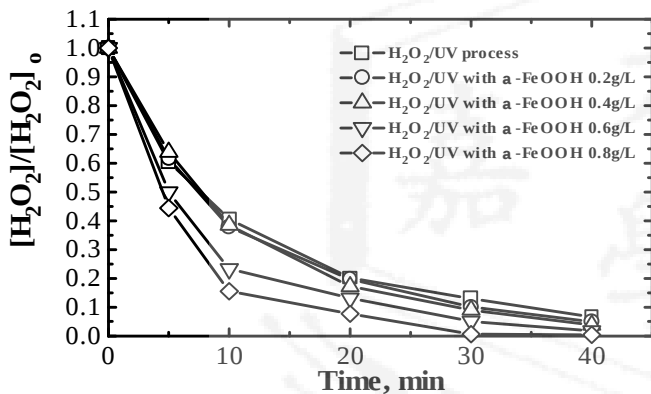


圖 2. 改變 α -FeOOH 添加量 H_2O_2 殘餘變化 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序)

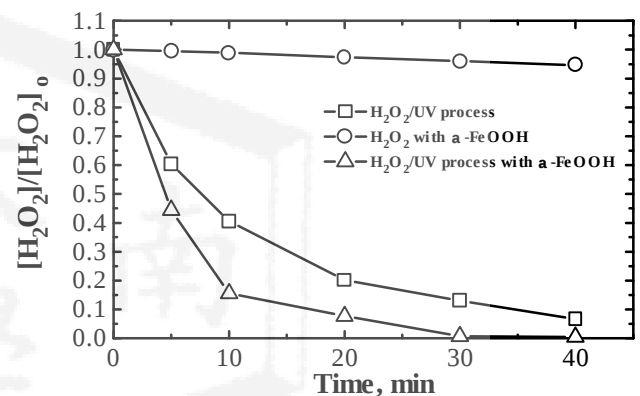


圖 5 不同程序組合之 H_2O_2 濃度殘餘變化趨勢

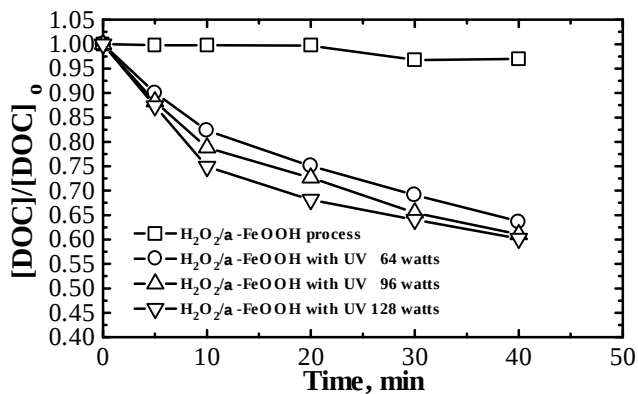


圖 3. 改變 UV 強度對於殘餘 DOC 之變化趨勢 ($\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ 程序): $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$, $\text{EDTA} = 1 \text{ mM}$, $\alpha\text{-FeOOH} = 0.8 \text{ g/L}$

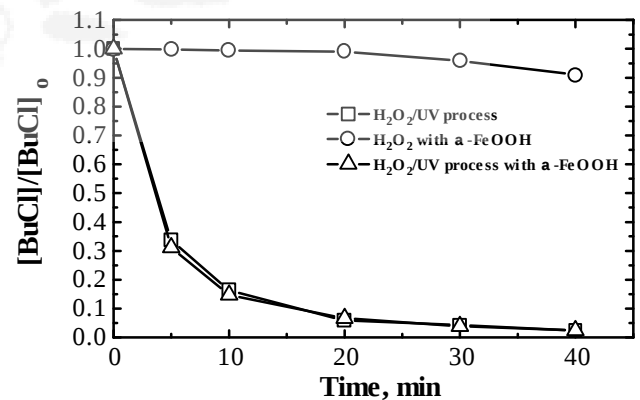


圖 6 不同程序組合之 BuCl 殘留率變化趨勢