

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

零價鐵金屬存在下 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序 對自然水之同時脫氮與礦化

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2211-E-041-013

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：廖志祥 教授 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

零價鐵金屬存在下 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序對自然水之同時脫氮與礦化

計畫編號: NSC 89-2211-E-041-013

執行期限: 89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人: 廖志祥 教授 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

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

計畫參與人員: 康世芳、許育維 淡江大學水資源及環境工程系

中文摘要

本研究之重點，在於評估酸性環境下 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序去除 NO_3^- 及 DOC (以正丙醇模擬水中有機物) 之能力。實驗時，使用 Fe^0 之粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ ， NO_3^- 及 DOC 起始濃度分別為 $50\ \text{mg/L}$ 及 $20\ \text{mg/L}$ 。實驗結果顯示， $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序屬於先礦化後脫硝之反應機制，其礦化能力，主要來自 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 所產生之強氧化劑 $\text{OH}\cdot$ ，能有效去除正丙醇。值得注意的是，在反應系統中並無 Fenton 之氧化反應發生。而系統中脫硝能力，來自 Fe^0 的還原反應。在起始 pH 為 4 之情況下，pH 若未加以控制，實驗結果顯示，反應系統將無法有效去除 NO_3^- 。 H_2O_2 初始濃度上升，雖能增加 DOC 的去除速率及去除率，但相對地卻延緩了脫硝反應之起始時間。

關鍵詞: 硝酸鹽、零價鐵、Photo-Fenton、化學脫氮

ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the removal of NO_3^- and DOC using the $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process under acidic condition. The DOC was simulated by using n-propanol. The particulate size of Fe^0 used was $10\ \mu\text{m}$. The initial concentrations of NO_3^- and DOC were 50 and $20\ \text{mg/L}$, respectively. The results showed that the $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process involves two phases of reaction, mineralization in the first phase and NO_3^- removal in the second phase. The capability of this process for mineralization was due to a strong oxidant, hydroxyl radical, which is produced through UV-catalyzed decomposition of H_2O_2 . It was surprising to find that there was no Fenton reaction occurring in the process. On the other hand, the removal of NO_3^- was due

to the reduction reaction of Fe^0 . At the initial pH of 4, the NO_3^- will not be removed effectively if the pH did not remain unchanged. The increase of H_2O_2 concentration leads to the increase of DOC removal rate, however, the starting time point for NO_3^- to disappear was delayed.

Keywords: nitrate, zero-valent iron, chemical denitrification, photo-Fenton.

一、前言

隨著水資源高度開發，地下水利用日趨普遍，因此地下水污染處理技術也日益受到重視。一般地下水源污染，主要包括農藥、硝酸鹽、石油化學物質、含氯有機溶劑、重金屬、氟化物及鹽類等。而造成地下水所含硝酸鹽及亞硝酸鹽濃度升高之人為因素，包括有來自廢水處理場、垃圾場、肥料、化糞池等。硝酸鹽是無機氮進入有機氮的關鍵物質，但過高的濃度將造成對人體健康威脅。飲用水若含高濃度 NO_3^- 和 NO_2^- 會對人體造成兩種潛在性的威脅，一為藍嬰症，另一則是致癌物質亞硝氨的生成。

近年來研究顯示， Fe^0 還原作用可應用於 NO_3^- 之去除，反應會依照環境條件的不同，產生 N_2 或 NH_3 (Siantar et al., 1996; Cheng et al., 1997; Hu et al., 1999; Choe et al., 2000)。為了充分利用所產生之 Fe^{2+} ，本研究於系統中試著加入 H_2O_2 ，並配合 UV 光照，如此即構成 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 之 Photon-Fenton 系統。而零價鐵存在下之 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系統，是否能同時達到礦化及脫硝的效果，乃本研究欲探討之焦點所在。

二、實驗材料與方法

本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 $2.5\ \text{L}$ ，其外圍環繞著 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 $254\ \text{nm}$ 。

本研究之污染物對象為 NO_3^- (起始濃度約 50 mg/L) 及正丙醇 (propanol, 起始濃度約 20 mg/L as DOC), 其原水配製, 乃取經隔夜烘乾 0.1876 g 之 KNO_3 (MERCK) 加入去離子水至 2.3 升, 即為濃度 50 mg/L 之 NO_3^- , 混合均勻後, 置入 20 ml 正丙醇儲備溶液 (DOC = 2300 mg/L)。實驗進行時, 反應溶液之 pH 控制, 亦以 H_2SO_4 適時適量調整之。於 2.3 L 人工原水中, H_2O_2 (MERCK) 的濃度變化係以濃度為 10,000 mg/L 過氧化氫儲備溶液, 依實驗設定之 H_2O_2 濃度 (0、100、400 mg/L) 抽取適量體積 (0 mL、46、92 ml), 攪拌一分鐘, 再加入適當劑量之 Fe^0 (10 μm , MERCK), 最後再打開 UV 燈管, 進行反應實驗。

實驗進行過程中, 線上監測氧化還原電位 (ORP)、溶氧 (DO)、pH (Suntex, SP-701), 並於設定時間點取 50 mL 水樣, 經 0.45 μm 濾紙過濾, 依標準方法分析 NO_3^- 、 Fe^{2+} 、DOC。 H_2O_2 係依 Seller 氏建議, 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 (Seller, 1980) 以定量 H_2O_2 濃度。

三、結果與討論

1. pH 之影響

圖 1(a) 顯示 pH 不控制者, 系統幾無 Fe^{2+} 溶出, 而 pH 控制者, 溶液中 Fe^{2+} 濃度, 於前 25 分鐘內, Fe^{2+} 濃度呈現指數增加之趨勢, 並於 30 分鐘時漸趨飽和之穩定狀態, 此時 Fe^{2+} 濃度約為 225 mg/L。圖 1(b) 清楚顯示, 在 pH 被控制之條件下, 於前 15 分鐘, 殘餘曲線呈現緩緩下降之趨勢, 之後, 斜率才顯著變大, 並於 30 分鐘之時間點, NO_3^- 殘留率幾乎已降至零左右。對於 Fe^0 還原 NO_3^- 之遲滯現象, 亦見諸其他文獻 (Huang et al., 1998)。而 pH 未控制者, NO_3^- 則幾乎沒有被去除的現象。若無 Fe^{2+} 溶出 (圖 1(a)), 即無 NO_3^- 之去除 (圖 1(b))。由許多研究結果顯示, Fe^0 之還原能力屬表面反應, 在反應過程中 pH 會上升, 同時鐵表面也可能會被氫氧化鐵 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) 沉澱物所覆蓋, 而阻礙了還原反應之進行。

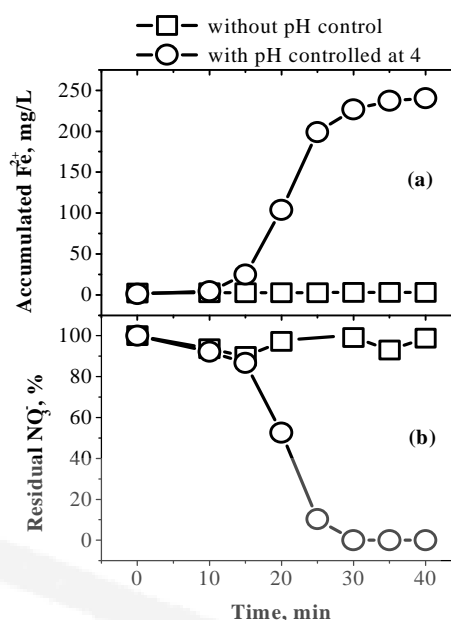


圖 1. 單獨 Fe^0 時, pH 控制與不控制對 (a) Fe^{2+} 溶出及 (b) NO_3^- 去除之影響: initial pH = 4; Fe^0 = 2 g/L; NO_3^- = 50 mg/L; DOC = 0 mg/L

2. H_2O_2 初始濃度之影響

(1) H_2O_2 分解動力

由圖 2(a) 可看出 400 mg/L 初始 H_2O_2 劑量, 經 85 分鐘反應後, 尚有 13 % 的殘留率, 而 100 mg/L 者, 則於 60 分鐘內被完全分解。比較兩者虛擬一階反應動力常數 K , 於 H_2O_2 初始濃度 400 mg/L 條件下, $K = 0.022 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.95$), 而在 100 mg/L 條件下, $K = 0.042 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$), 由此可以看出, H_2O_2 劑量由 100 增至 400 mg/L, 導致 K 值降低。

(2) Fe^{2+} 溶出累積濃度

圖 2(b) 顯示, 不含 H_2O_2 之 Fe^0/UV 系統, Fe^{2+} 約於反應 10 分鐘後開始溶出, 至 85 分鐘後, Fe^{2+} 濃度累積達到 457 mg/L。含 H_2O_2 之 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系統, H_2O_2 初始濃度 100 mg/L 條件下, Fe^{2+} 於 60 分鐘開始溶出, 而 400 mg/L 者, 則於實驗期間皆無 Fe^{2+} 的生成。若對照圖 2(a) 之殘餘 H_2O_2 變化可看出, 當 H_2O_2 存在時, 並沒有 Fe^{2+} 之溶出現象。由此推論, H_2O_2 之分解主要經由 UV 照射, 而非經由 Fenton 之反應。

(3) DO 及 ORP 變化

由圖 2(c)顯示,反應系統初始溶氧皆在 8 mg/L 左右,圖中 DO 之時間變化曲線有以下三種類型,分述如下: 在不含 H_2O_2 條件下,DO 下降較慢,於 30 分鐘後,DO 降至 0.1 mg/L 以下;而其 DO 之消耗,主要來自與 Fe^0 所釋出之電子產生反應所致 (Gregory et al.,1997)。在 H_2O_2 初始劑量為 100 mg/L 條件下,反應系統於 10 分鐘時,DO 即已降至 0.1 mg/L 以下;由前述可知, H_2O_2 存在時,並無 Fe^0 釋出電子之反應,是以,DO 之消耗乃經由其他途徑所導致,其可能原因為, H_2O_2 經 UV 照射形成氫氧自由基,當水中有有機物(正丙醇)與 $\text{HO}\cdot$ 反應產生有機自由基($\text{R}\cdot$)時,該自由基再與 O_2 反應形成 $\text{ROO}\cdot$ (Baxendale and Wilson, 1956)。在 H_2O_2 初始劑量為 400 mg/L 條件下,經 10 分鐘後,DO 由 8 mg/L 降至 0 mg/L 左右,之後,DO 持續升高,於實驗結束時,DO 高達 29.2 mg/L 之過飽和現象;此現象之原因,乃過量 H_2O_2 在光解反應中所產生 O_2 (Baxendale and Wilson, 1956)之累積速率,遠超出 O_2 經由與 $\text{R}\cdot$ 反應之消耗速率。

對照圖 2(a)之 H_2O_2 殘餘曲線,圖 2(d)顯示,於 H_2O_2 初始濃度為 100 及 400 mg/L 條件下,前 60 分鐘 H_2O_2 尚未被完全消耗,ORP 維持在 400 mV 左右,反應系統屬於氧化狀態,待系統中 H_2O_2 完全消失後,ORP 即開始急速下降,而轉趨還原狀態。然而,在不含 H_2O_2 之 Fe^0/UV 系統中,ORP 曲線於前 10 分鐘時段,約略維持不變,之後,開始急速下降,在 50 分鐘時 ORP 降為 -450 mV,一直至反應終了,反應溶液處於還原狀態。由此預測, NO_3^- 之還原反應在較低(負值愈大)之 ORP 時,其去除效果應愈佳,詳如下一節所述。

(4) NO_3^- 殘餘變化

圖 2(e)顯示,在不含 H_2O_2 之 Fe^0/UV 系統條件下,於 40 分鐘內,即能達到 100 % 脫硝,其餘在含 H_2O_2 者(100 及 400 mg/L),於 85 分鐘內,可以觀察到最多 35% 之去除率。附帶說明的是,根據本研究,實驗室配製相同初始 NO_3^- 濃度時,經量測

出來的值,有隨 H_2O_2 初始濃度增加而上升的情形,經直線迴歸結果顯示,每增加 1 mg/L 之 H_2O_2 ,將導致 0.047 mg/L NO_3^- 分析之誤差增量。換言之,當 H_2O_2 因 UV 照射分解而逐漸降低濃度時,將間接造成 NO_3^- 分析上之下降趨勢。是以,若考慮 H_2O_2 造成這種分析上之干擾因素,於 H_2O_2 存在時之系統,上述 NO_3^- 之去除率實際上並不存在。而 H_2O_2 初始濃度為 0 mg/L 條件下, NO_3^- 殘餘率之時間曲線,於前 20 分鐘時,殘餘率緩慢下降至約 97 %,之後,其下降幅度急遽變大,在接下來的 20 分鐘內, NO_3^- 殘留率由 97 % 下降至 0 %。由上述結果顯示, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系統並無法同時脫硝與礦化。因在系統中有 H_2O_2 存在時,僅能藉著 UV 照射產生 $\text{HO}\cdot$ 進行有機物氧化反應,在這同時, H_2O_2 之存在卻抑制了 Fe^0 釋出電子或溶出 Fe^{2+} 之反應,因而無法進行所謂的 Fenton 氧化反應。再則,由圖 2(a)(b)(e)相互比較可發現, NO_3^- 明顯去除之時間點與 Fe^{2+} 開始溶出時間點相同,同時此時間點也正是 H_2O_2 完全被分解之時間點。亦即, Fe^{2+} 之溶出發生於 H_2O_2 完全分解之後。

(5) DOC 殘餘變化

由圖 2(f)顯示,殘餘 DOC 於反應過程中,皆呈現先上升後下降之奇怪現象。值得注意的是,DOC 最大濃度出現之時間,隨 H_2O_2 初始劑量增加而縮短。而 DOC 去除成效也隨 H_2O_2 初始濃度增加而漸趨顯著。比較不同 H_2O_2 初始濃度對 DOC 去除之影響,100 mg/L 者,反應終了之 DOC 反而比起始值還大,但 400 mg/L 者,DOC 去除率則約為 69%。殘餘 DOC 先升後降之現象,推測其原因,可能為正丙醇與 $\text{HO}\cdot$ 反應初期所產生之中間產物,屬於不易氧化分解之化合物,然而,隨著反應時間之增加或相對較高 $\text{HO}\cdot$ 濃度之情況下,才得以在反應後期達到礦化之程度。另外,在沒有 H_2O_2 之情況下,亦即 Fe^0/UV 系統,因為該系統屬於 Fe^0 釋出電子之還原反應,所以從圖形顯示,並未見有 DOC 去除之現象發生。

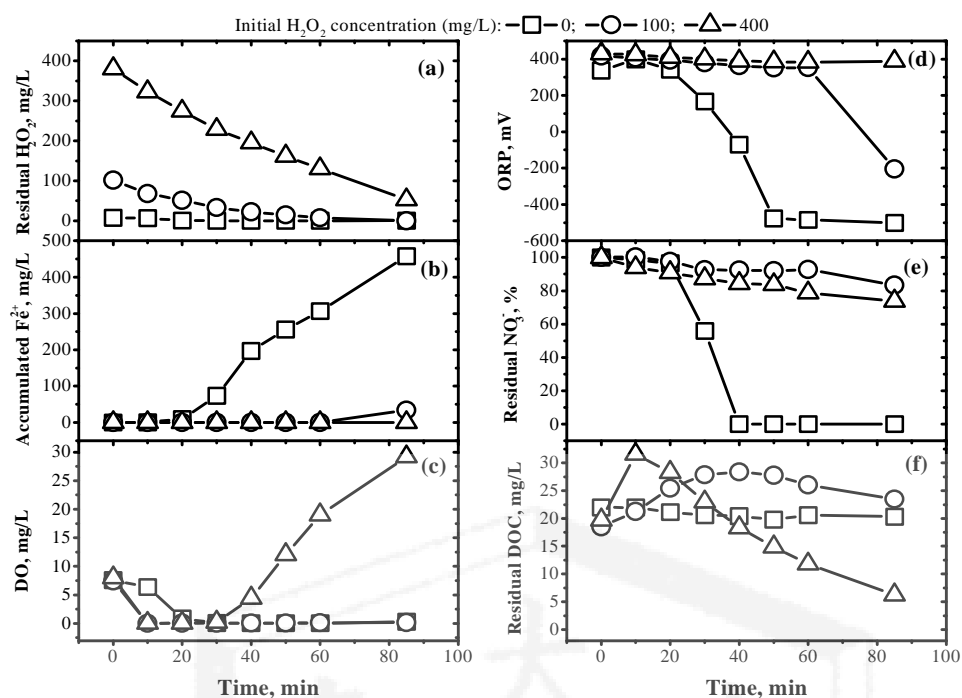


圖 2 不同 H_2O_2 初始劑量，(a) 殘餘 H_2O_2 濃度、(b) Fe^{2+} 溶出濃度、(c) DO、(d) ORP、(e) 殘餘 NO_3^- (f) 殘餘 DOC 隨著反應時間之變化 ($\text{Fe}^0 = 2 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 4$; $\text{DOC} = 20 \text{ mg/L}$; $\text{NO}_3^- = 50 \text{ mg/L}$; UV power = 64 watt)

四、結論

H_2O_2 存在時造成 Fe^0 釋出電子之抑制效應，此時，反應系統並無脫硝能力，僅有產生 $\text{HO}\cdot$ 之氧化能力。換言之， $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序屬於先礦化後脫硝之反應機制，其脫硝反應依靠 Fe^0 之還原能力，並開始於 H_2O_2 完全消耗後。另外， pH 若未經控制將無法產生有效之脫硝反應。而增加 H_2O_2 初始濃度，將增加對 DOC 之去除成效。

五、參考文獻

- Baxendale J.H. and Wilson J.A.(1956). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.*, 53, 344-356.
- Cheng I.F., Muftikian R., Fernando Q. and Korte N. (1997). Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-valent Iron, *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695.
- Choe S., Chang Y. Y., Hwang K.Y., and Khim J. (2000). Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, 41,

1307-1311.

- Gregory D. S., Guanrong Y., Maoxiu W., and Margaret J. K. (1997) DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.*, 31(12), 3448-3454.
- Hu H.Y., Iwasaki M., Fujie K., Goto N., Kasakura T., He Y.M. and Tsubone T. (1999). Chemical Reduction of Nitrate and Nitrite in Aquatic Solution by Zero-Valent Metals, *Proceedings, Asian Waterqual'99 - 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference*, 553-558, Oct. 18 - 20, 1999, Taipei, Taiwan.
- Huang C.P., Wang H.W. and Chiu P.C.(1998). Nitrate reduction by metallic iron. *Wat. Res.*, 32(8), 2257-2264.
- Siantar D. P., Schreier C. G., Chou C. S., and Reinhard M. (1996). Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. *Wat. Res.*, 30(10), 2315-2322.
- Sellers R.M. (1980). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium () oxalate. *Analyst*, 105, 950-954.