

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以氧化鐵/過氧化氫整治受污染之地下水

計畫編號：CNEM 94-02-1

主持人：盧明俊 環境資源管理系

摘要

本研究主要針對以水化後的 α -FeOOH 來去除不同的氯酚類化合物時，相關的一些影響因子的研究。本實驗分別選取了 2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚四種化合物來探討其在不同的影響因子下的反應行為。所選定的影響因子中，包括有初始氯酚類化合物的濃度、 H_2O_2 的濃度、 α -FeOOH 的添加量、溶液的 pH 值、溶液的背景離子種類和溶液的溫度等六項。實驗結果發現：溶液的 pH 值和溫度對於反應速率的影響最大，當 pH 值為 3 時的反應速率最快；而溫度的升高，對於反應速率也有相當明顯的提高。而越低的初始氯酚濃度，可以得到越高的反應去除率； H_2O_2 濃度的提高，會增加反應進行的速率； α -FeOOH 的添加量越高時，反應速率越快，但是當添加量在 0.8g/L 時，反應會受到抑制，反應速率反而下降；添加不同的背景離子種類時，發現當背景離子為 $NaClO_4$ 時，反應速率最快，而當背景離子為 NaH_2PO_4 時，反應的進行明顯地受到了抑制，反應速率最慢。

關鍵詞：氯酚類化合物、過氧化氫、針鐵礦

一、研究緣起與目的

傳統 Fenton 法對於有機性廢水具有良好的去除效果，且反應快、操作容易，尤其對於水溶性污染物的去除更扮演著舉足輕重的角色。然而，對於顆粒性或是吸附性的污染

物而言，根據 Watts⁽¹⁾ 的研究中指出，以 Fenton 法的去除效率並不佳，若是改用 H_2O_2 / α -FeOOH 的方法時，將可以得到良好的去除效果。鑑於此，國內外皆有文獻指出^(2~10)，可以利用土壤中含量頗豐的針鐵礦(α -FeOOH)來作為取代亞鐵離子的催化劑。經由實驗的結果發現，其亦具有催化 H_2O_2 分解有機物的效果。因為 α -FeOOH 在水中會有三價鐵離子的溶出，因此可以形成 Fenton-like 反應，而進行催化分解的作用。由於 α -FeOOH

在土壤中天然存在，對於利用它來進行土壤復育而言，不必額外添加催化劑，可以節省反應成本，更不會有造成污染的危機，所以為一值得研究的嶄新技術。

而在粟氏⁽⁹⁾研究的結果中發現：主要的反應機制是由於 α -FeOOH 在反應系統中溶出亞鐵離子，而進一步造成 Fenton 反應。故本實驗嘗試以水化後 α -FeOOH 來催化分解氯酚類化合物，並研究各個不同的影響因子對於此一反應系統的影響情形，並探討其反應動力及反應動力常數。所選取的氯酚主要有 2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚四種化合物；所探討的影響因子有初始氯酚類化合物的濃度、 H_2O_2 的濃度、 α -FeOOH 的添加量、溶液的 pH 值、溶液的背景離子種類和溶液的溫度等六項。希望藉由以上的實驗，能夠建立起以此一系統來分解氯酚類化合物時的相關影響因子之資料。做為受污染地下水處理之參考。

二、實驗材料與方法

α -FeOOH 是由 Aldrich Chemical Company 所生產的，直徑介於 0.3~0.6mm 之間，而且所有使用的藥品皆為試藥級。首先配製離子強度 $\text{NaClO}_4=0.1\text{M}$ ，調整 pH 值為 3，加入 α -FeOOH 靜置水化 4 天。4 天後再先後加入氯酚及 H_2O_2 ，於一定的時間時取出 4~6mL 的水樣，並加入適量的 Na_2SO_3 以中止反應，再去分析各個項目。使用 HPLC(Waters LC Module 1)來分析氯酚殘留濃度。依照同樣的程序，在進行不同影響因子的探討時，分別改變不同的操作條件來重複以上的試驗。最後，再針對各個不同的影響因子條件下，改變不同的氯酚類化合物，來進行不同氯酚時的效應。

三、結果與討論

氯酚類化合物濃度之效應

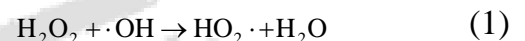
當初始 2-氯酚濃度越低時，於反應 60 分鐘內的去除率越高，分解越提早結束。當 2-氯酚濃度為 $1.94\times 10^{-4}\text{M}$ 及 $3.89\times 10^{-4}\text{M}$ 時，2-氯酚在 60 分鐘內均可完全分解。當初始濃度由 $1.94\times 10^{-4}\text{M}$ 提高 10 倍至 $1.94\times 10^{-3}\text{M}$ 時，去除率由 100% 降至 58.8%。由此可了解本反應系統對於高濃度 2-氯酚的去除效率較差。將實驗所得的結果以假一階反應來模擬，發現可以得到良好的迴歸值。

再將 2-氯酚分別改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，並取其初始濃度為 $3.89\times 10^{-4}\text{M}$ 和 $7.78\times 10^{-4}\text{M}$ 來重複以上實驗，可得到這三種氯酚類化合物在這兩組初始濃度下的去除情形。很明顯地看出： $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -FeOOH 反應系統對於同濃度的 4-氯酚之去除效率，遠較 2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚好得多。以 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=2.2\text{mM}$ 和 $[\alpha\text{-FeOOH}]_0=0.2\text{g/L}$

對 $[\text{4-氯酚}]_0=3.89\times 10^{-4}\text{M}$ 和 $[\text{4-氯酚}]_0=7.78\times 10^{-4}\text{M}$ 進行分解去除時，分別可以達到完全去除和 90% 的去除率。相反地，對於 2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚的去除率卻分別僅有 12.2%、6.7% 及 8%、8%。

H_2O_2 濃度之效應

添加四組不同濃度的 H_2O_2 時，2-氯酚殘留比與時間的關係。當加入 H_2O_2 濃度為 2.2mM、6.6mM 及 11mM 時，均可以於 50 分鐘內將 2-氯酚完全去除。而當 H_2O_2 濃度 1.1mM 時，其在 60 分鐘內則僅有 85.6% 的去除率。由圖中可以看出 2-氯酚去除率隨著 H_2O_2 添加量增加而增加。然而，加入過量的 H_2O_2 可能會與反應系統中已經產生的 $\cdot\text{OH}$ 結合，形成氧化力較低的 $\cdot\text{HO}_2$ ；或是經由兩個 $\cdot\text{OH}$ 結合而再形成 H_2O_2 ，反而降低了 2-氯酚的分解效率，其反應如(1)式及(2)式所示。(10)



將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別取 H_2O_2 濃度為 1.1mM 和 11mM 來重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖。對 4-氯酚而言，當加入的 H_2O_2 濃度分別為 1.1mM 及 11mM 時，分別可以達到完全去除及 74.2% 的去除率。對 2,4-二氯酚而言，以 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1.1\text{mM}$ 和 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=11\text{mM}$ 來進行反應時，去除率卻分別在 5% 及 10.8% 以下。而對於 2,4,6-三氯酚而言，去除率分別僅有 8.6% 及 9.2%。

α -FeOOH 添加量之效應

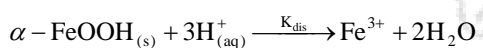
在不同 α -FeOOH 添加量下，催化 2.2mM 的 H_2O_2 時，所得到的 2-氯酚殘留比

與時間的關係。可以發現：在 α -FeOOH 添加量為 0.4g/L 這一組的反應速率最快，在反應的第 50 分鐘時已可達到完全的去除，甚至要比 0.8g/L 這組快。可見得越高的 α -FeOOH 添加量，未必能達到越好的去除效果。造成此一現象的可能原因是 α -FeOOH 在高濃度時的鐵溶出會受到抑制，而使得水溶液中的亞鐵離子反而減少，而無產生氫氧自由基，以致於反應速率減慢。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別取 α -FeOOH 添加量為 0.1g/L 和 0.4g/L 來重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖。添加 0.4g/L 的 α -FeOOH 時，對於 4-氯酚而言，與 2-氯酚同樣可於 50 分鐘時達到完全去除；相對地，對於 2,4-二氯酚而言，則分別僅有 11.6% 及 10.9% 的去除率。

溶液 pH 之效應

不同的 pH 值，對於 α -FeOOH 的鐵離子溶出具有極大的影響。 α -FeOOH 在酸性條件下，會有鐵離子的溶出，而在中、鹼性下則僅有少量的鐵出現。其鐵離子溶出機制如下式所示：⁽¹²⁾



$$\log K_{\text{dis}} = -1.69 \quad (3)$$

由(3)式中可以得知 $[\text{H}^+]$ 濃度越大時，依據勒沙特列原理， α -FeOOH 的鐵溶出將會越大。pH 控制著系統中鐵離子的型態⁽¹³⁾，而鐵離子的型態則會決定 Fenton 反應系統中 $\cdot\text{OH}$ 消長的行為。另外，pH 值亦控制著 H_2O_2 的分解，若 $\text{pH} > 10$ 時，則 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ，會降低氧化力。⁽⁷⁾

為了要探討 pH 之效應，改變不同的初始 pH 值。可以發現：本反應系統在 pH 值 3

時才有最佳的反應效率，而當 pH 值為 2 時，雖然鐵離子的溶出量相當的高，但是由於鐵離子也會參與 $\cdot\text{OH}$ 的競爭，所以反而使得反應效率下降；當 pH 值為 4 及 5 時，由於系統中存在的鐵離子過少，所以不易產生同相的 Fenton-like 反應，因此反應效率很差。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別在 pH 值為 3 及 5 時重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖，可以發現：只有當 pH=3 時，對於 4-氯酚才有良好的分解效率，可以於 60 分鐘的反應時間內將之完全去除。其他組的條件下，則去除率均在 20% 以下。但可以得到一個結論是：對同一種氯酚而言，在 pH=3 時的去除率要比 pH=5 時來得高。甚至對 4-氯酚而言，在 pH=5 時的去除率，要比 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚在 pH=3 時來得高。

背景離子種類之效應

在本組實驗中，嘗試著加入 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 及 H_2PO_4^- 四種背景離子，來探討其對於本反應系統氧化有機物效率的影響。由於添加高濃度(0.1M)的背景離子於反應系統中，故可以將溶液中存在的一些微量陰離子的影響忽略。添加此四種不同背景離子所得到的 2-氯酚氧化殘留比與時間之關係。由結果可以發現：當背景離子為 ClO_4^- 時，可以於反應 60 分鐘時達到完全去除；而背景離子為 NO_3^- 時，也可達到 91.2% 的去除率。但當換為 Cl^- 時，就只剩下 48% 的去除率。而當背景離子為 H_2PO_4^- 時，則反應的去除率最小，僅有 8.2%。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和

2,4,6-三氯酚，分別在背景離子為 NaClO_4 及 NaH_2PO_4 時重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖。由結果可以發現：當加入的背景離子為 NaClO_4 時，對 4-氯酚的去除率可於反應 60 分鐘時達到 100%。但當背景離子改換成 NaH_2PO_4 時，則去除率大幅降低，僅剩下 0.9%。對於 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚而言，不論是加入 NaClO_4 或是 NaH_2PO_4 當背景離子，所得到的去除率均不高，都在 10% 以下。可見得本異相反應系統對於 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚的分解效率並不佳。

溫度之效應

在一般的化學反應中，溫度升高會增加分子間有效碰撞的頻率，而同時加快正逆反應的反應速率，並加速有機物的分解速率。而在本研究的系統中，由於 $\alpha\text{-FeOOH}$ 會有 Fe^{3+} 的溶出，而溶出受到溫度的影響很大，因此，不同的溫度對於反應速率的影響就更顯重要。若取四種不同溫度，分別為 10°C 、 20°C 、 30°C 與 40°C ，結果發現溫度越高時，對 2-氯酚的去除率越大、反應越快。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別在反應溫度為 10°C 及 40°C 時重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖，溫度在 40°C 時，不論是對 4-氯酚、2,4-二氯酚或是 2,4,6-三氯酚而言，反應去除率都比溫度在 10°C 時高。當溫度在 40°C 時，對 4-氯酚而言，於反應的第 50 分鐘時就可以達到完全去除；然而，對 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚而言，雖然溫度設定在 40°C 的高溫下，所得到的去除率卻依舊不高，分別僅有 18.5% 及 13.4%。

四、結論

1. 當有機物初始濃度越高時，若反應是以假一階來進行，則可以發現反應速率雖

然略增，但去除率卻反而下降，反應半衰期增加，因此處理效率反而不佳。

2. H_2O_2 濃度增加時，反應速率會加快。過高的 H_2O_2 濃度可能會造成競爭 $\cdot\text{OH}$ 而減低反應效率，然而在本實驗中並未有此一現象，可見得添加濃度未超過最高限制。
3. $\alpha\text{-FeOOH}$ 的添加量有最高限制，當加入 0.4g/L 時，得到最佳的處理效果；而當添加量為 0.8g/L 時，所得到的去除率反而降低，這主要與 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的鐵離子溶出量有關。結合 H_2O_2 濃度與 $\alpha\text{-FeOOH}$ 添加量得到 2-氯酚反應速率表示式如下：

$$-\frac{d[2\text{-CP}]}{dt} = 0.0824[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.267}[\alpha\text{-FeOOH}]^{0.458}[2\text{-CP}]$$

其中 [2-CP]: 2-氯酚濃度 ($\times 10^{-4}\text{M}$)

$[\text{H}_2\text{O}_2]$: H_2O_2 濃度 (mM)

$[\alpha\text{-FeOOH}]$: $\alpha\text{-FeOOH}$ 濃度 (g/L)

t: 反應時間 (min)

4. 在 pH 值為 3 時，反應才有最佳的處理效率。當 pH 值為 2 時，雖然有較高的鐵離子溶出，但也會迅速地消耗 $\cdot\text{OH}$ ，故反而降低了反應速率。而在 pH 值為 4 及 5 時，由於 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的鐵離子溶出量極少，故不易與 H_2O_2 進行反應產生 $\cdot\text{OH}$ ，故反應效率減低。
5. 在不同背景離子時，所得到的去除率差異頗大。其對於去除率影響程度大小依序為 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{NaClO}_4$ 。
6. 溫度的提升，會加快反應進行的速率。推求 2-氯酚分解速率與溫度之反應方程式為：

$$-\frac{d[2\text{-CP}]}{dt} = 1.71 \times 10^{13} \times \exp(-10138/T)[2\text{-CP}]$$

其中[2-CP] : 2-氯酚濃度($\times 10^{-4}$ M)

T : 溶液中溫度(K)

t : 反應時間(min)

參考文獻

1. R. J. Watts, M. D. Udell, P. A. Rauch, and S. W. Leung, "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent", *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 335-343, 1990.
2. R. J. Watts, M. D. Udell, R. M. Monsen, "Use of Iron Minerals in Optimizing the Peroxide Treatment of Contaminated Soils", *Water Environment Research*, Vol. 65, No. 7, pp. 839-844, 1993.
3. S. S. Lin, and M. D. Gurol, "Heterogeneous Catalytic Oxidation of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 9, pp. 57-64, 1996.
4. C. Larpent, and H. Patin, "Oxidation of Alkanes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Iron Salts or Iron Oxide Colloids in Reverse Microemulsions", *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 72, pp. 315-329, 1992.
5. J. X. Ravikumar, and M. D. Gurol, "Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 3, pp. 394-400, 1994.
6. B. W. Tyre, R. J. Watts, and G. C. Miller, "Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide", *J. Environ. Qual.*, Vol. 20, pp. 832-838, 1991.
7. M. A. Khan, and R. J. Watts, "Mineral-Catalyzed Peroxidation of Tetrachlorethylene", *Water, Air, and Soils Pollution*, Vol. 88, pp. 247-260, 1996.
8. R. L. Valentine, and H. C. Ann Wang, "Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 124, pp. 31~38, 1998.
9. 粟華新, "利用針鐵礦催化過氧化氫分解 2-氯酚", 第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, 1997。
10. 周珊珊、黃志彬, "以顆粒化鐵氫氧化物觸媒催化過氧化氫氧化苯甲酸之研究", 第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, 1997。
11. G. Sposito, "Chemical Equilibria and Kinetics in Soils", Oxford University Press: New York, pp.118-136, 1994.
12. 張芳淑、高思懷, "Fenton 法之原理與應用", *工業污染防治*, 第 56 期, pp. 192-204, 1999。

