

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

陰離子對 Fenton 程序氧化硝基苯之效應

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV 92-07

執行期間：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

計畫主持人：盧明俊

共同主持人：

計畫參與人員：黃吟燕

執行單位：環境資源管理系

中華民國九十三年二月二十三日

摘要

Fenton 法是高級氧化程序(AOP)的一種，主要是以亞鐵催化過氧化氫產生氫氧自由基，氫氧自由基具有氧化力，可藉此氧化分解有機物。近年來研究指出 Fenton 對於毒性有機化學物質及染料廢水有很好的處理效果。但是廢水中若含有大量的陰離子可能對氧化反應產生影響。所以本研究將探討陰離子對 Fenton 程序去除硝基苯的效應。本研究利用 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 四種不同陰離子和硝基苯搭配，來模擬含有毒性物質之廢水，另外再加入亞鐵離子、雙氧水催化分解硝基苯。實驗方式為採批式恆溫震盪，反應溫度 30°C 、震盪器轉速 125rpm，並使用氣相層析儀來分析水中硝基苯之殘留率，藉此評估各種陰離子的存在，對 Fenton 程序去除苯胺的影響。

實驗結果顯示，Fenton 對陰離子的存在很敏感，對採用的四種陰離子而言， H_2PO_4^- 存在時 Fenton 去除硝基苯的效率最差，最主要抑制 Fenton 氧化能力的原因是 H_2PO_4^- 會和亞鐵及鐵離子產生複合反應，降低亞鐵離子的催化能力，故無法有效去除硝基苯。而 Cl^- 、 H_2PO_4^- 比 ClO_4^- 、 NO_3^- 存在時，對去除硝基苯影響較大。綜合本研究結果，四種陰離子抑制 Fenton 程序去除硝基苯之能力大小為 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$ 。

關鍵詞：硝基苯、亞鐵離子、過氧化氫、高級氧化程序、陰離子

一、前言

硝基苯 (Nitrobenzol) 為一有機物質，是無色至淡黃色的油狀液體，並具有杏仁味。會造成人體頭痛、暴躁、眼花、虛弱、噁心及呼吸急促，更會影響人體血液攜帶能力，若未適當處理，可能會導致死亡。在工業上為合成樹脂、油漆、香水、鞋油、硬化橡膠，以及印刷墨水、布料墨水的原料。就因其使用廣泛而且具有高毒性，所以含硝基苯的廢水也不適合以傳統的生物處理法處理，故選定硝基苯作為研究對象。

Fenton 法最早是由 H.J.H.Fenton⁽¹⁾ 所發現，藉由亞鐵和過氧化氫來氧化分解有機物，因此將這兩種藥劑合稱為 Fenton's reagent。之後，由 Haber 及 Weiss 發現 Fenton's reagent 的氧化能力來自於亞鐵和過氧化氫所產生的氫

氧自由基。整個反應過程有四個步驟，pH 的調整，氧化反應，中和、混凝和沈澱。但污染物的去除是在氧化和混凝這兩個步驟發生⁽²⁾。而 Fenton 法最主要的優點是可以完全分解污染物為無害物質，例如 CO_2 、水和無機物。且因為操作方便及成本較低，又適合處理苯環類的有機物，所以近年來備受重視。然而 Fenton 的反應過程中會受到許多因素的干擾，例如污染物的種類、亞鐵和過氧化氫的加藥量、是否含有陰離子、pH 或反應溫度等因素的影響。pH 會直接影響亞鐵存在反應系統中的型態，當 pH 大於 6 時，亞鐵離子容易變成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈澱，使得催化過氧化氫形成氫氧自由基的能力下降，也降低系統氧化污染物的效果。以陰離子而言，據高氏⁽⁵⁾ 研究指出無機鹽與 Fenton 法主要影響有四：一與有機物競爭氫氧自由基，二與鐵離子錯合，三無機鹽本身與過氧化氫作

用，四陰離子根幫助混凝作用，前三種現象對水體有機物的分解有負面的影響，最後一項則為正面的幫助。在過去研究發現陰離子在 Fenton 反應中會降低其去除效果。由於工業廢水中的化學物質愈來愈複雜，常含有大量的陰離子，所以將 Fenton 法實際應用在工業廢水上，必須考慮到這些因素。在過去研究發現陰離子在 Fenton 反應中會降低其氧化效率，降低其對有機污染物之去除效果，但是研究者大都只局限於單一濃度為主。Lu⁽²⁾用 Fenton 法氧化二氯松，控制離子強度在 0.2M 時，陰離子的影響程度如下： $H_2PO_4^- \gg Cl^- > NO_3^- \sim ClO_4^-$ 。在 Ewa⁽³⁾的研究指出用 Fenton 法去除 4-氯酚，加入不同種類但同濃度的陰離子，發現影響 Fenton 反應的順序為 $HCO_3^- > HPO_4^{2-} \gg Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- \sim ClO_4^-$ ，本研究在此將探討其差異性。故本研究選擇 HPO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 及 ClO_4^- 並改變其濃度，來探討其對硝基苯在 Fenton 反應中氧化行為之影響。

二、實驗方法及步驟

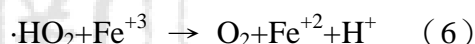
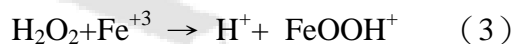
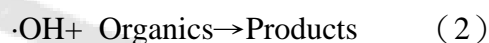
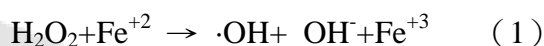
在本研究中皆使用試藥級藥品，以 MERCK 公司製造的硫酸亞鐵($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)和過氧化氫(H_2O_2 , 35%)配製亞鐵和 H_2O_2 儲備溶液。實驗方式採批式恆溫震盪反應，並以氣相層析儀評估不同陰離子存在時，對 Fenton 反應去除硝基苯之影響。本研究使用之氣相層析儀為 HP4890，層析管柱為 HP-5 (15m×0.53 mm×1.5 μm)。

本研究選擇 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 四種不同陰離子為探討對象，並改變各陰離子濃度，濃度有 $1.0 \times 10^{-4}M$ 、 $1.5 \times 10^{-3}M$ 、 $1.0 \times 10^{-3}M$ 、0.2M 四種。由於 Fenton 反應之最佳 pH 範圍約為 2.5~3.0 左右，所以選擇 pH3.0 為實驗條件。進行實驗時，先將含有硝基苯、陰離子及亞鐵離子之溶液，以 $HClO_4$ 調整 pH 為 3.0，再置入反應槽震盪反應均

勻，反應槽溫度維持在 30°C，轉速 125rpm，加入 H_2O_2 後，於特定時間抽取水樣注入試管，且立即於試管中加入 NaOH 調整 pH 於 7.0 以上，終止反應，並以過濾器過濾水樣後，以氣相層析儀分析硝基苯的濃度。

二、結果與討論

在 Fenton 反應中，雙氧水和亞鐵迅速的反應生成鐵及氫氧自由基，鐵和雙氧水作用又再變回亞鐵，而氫氧自由基在連鎖反應下，分解有機污染物，其反應機制如下⁽²⁾：



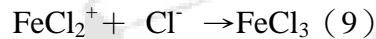
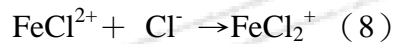
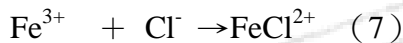
而亞鐵在中性或鹼性溶液下會形成 $Fe(OH)_3$ ，所以 Fenton 反應必須在酸性條件下才能發生，但有些陰離子在水溶液中會產生很高的鹼度，便會干擾 Fenton 反應，有些則會和有機物競爭氫氧自由基，也會降低 Fenton 反應的能力。以下就針對選擇的 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 四種不同陰離子來討論。

1. 氯離子之影響

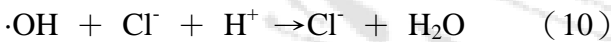
本研究探討氯離子影響之結果（如圖一），當 $[NaCl]=0.2M$ ，在 Fenton 系統中反應 1 分鐘時，系統中硝基苯殘留率並無明顯變化，但在 1 分鐘後至 60 分鐘硝基苯的殘留率隨著反應時間的增加而逐漸下降到 30%。當 $[NaCl]=1.5 \times 10^{-3}M$ 、 $1.0 \times 10^{-3}M$ 和 $1.0 \times 10^{-4}M$ 時，硝基苯的殘留率會隨時間的增加而逐漸減少，直到 60 分鐘時，其殘留率降至 25% 左右。當系統中沒有氯離子存在時，反應最終的硝基苯殘留率為 20%。結果顯示在 Fenton 氧化硝基苯的系統中，氯離子的存在

對硝基苯的去除率影響不大。

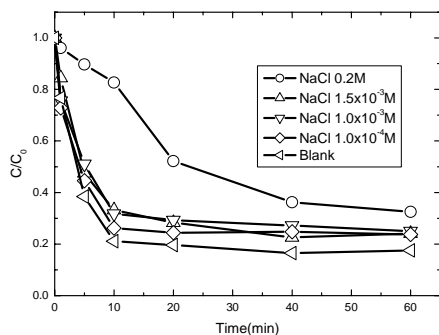
一般來說，當 Fenton 系統中含有高濃度的 Cl^- 存在時，會降低去除污染物的能力。在陳氏⁽⁴⁾以氨水添加不同之氯鹽濃度為水樣，並用 Fenton 法處理，其結果也顯示氯離子存在會使氨氮去除率降低。盧氏以 Fenton 氧化苯胺發現，系統中含有 0.2M 的氯離子會使苯胺去除率降低。會使因 Cl^- 存在而造成 Fenton 法的去除效果不佳之原因為，(1) Cl^- 和 Fe^{3+} 作用產生 Fe^{3+} 複合物，其作用機制如下：



Fe^{3+} 複合物並無法有效和 H_2O_2 作用，阻礙了氫氧自由基的生成。(2) Cl^- 也會和氫氧自由基作用，因而減少有機物和氫氧自由基結合的機會，降低苯胺的去除力。



但在 Fenton 氧化硝基苯的系統中，氯離子的干擾並不如其他系統嚴重，顯示硝基苯較易被氧化，而上述氯離子和亞鐵複合機制在本系統中並不明顯



圖一 不同濃度之 NaCl 對 Fenton 法去除硝基苯的影響

($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4}$

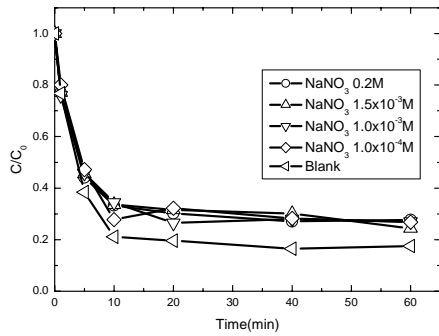
M ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.63 \times 10^{-3} \text{ M}$)

2. 硝酸根之影響

如圖二所示，在含有 NO_3^- 的 Fenton 系統中，當 NaNO_3 濃度分別為 0.2 M、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，所測出的硝基苯殘留率曲線皆沒有明顯的差距；在 1 分鐘時，含不同濃度 NO_3^- 的 Fenton 系統，硝基苯的殘留率約為 80%，之後隨著時間的增加而使苯胺逐漸被去除。另外，反應 60 分鐘後，在 NaNO_3 四個不同濃度系統中的硝基苯殘留率也都降至 30% 左右。在高氏以 Fenton 法處理垃圾滲出水和乙醇的系統中，加入不同的無機鹽類，發現硝酸根的存在對有機物的分解影響不大。由此顯示， NO_3^- 存在時對 Fenton 法去除硝基苯沒有很大的影響。此乃由於 NO_3^- 不會和 Fe^{3+} 產生複合的反應，也就不影響 H_2O_2 和 Fe^{3+} 的作用，故不會對 Fenton 反應造成嚴重之干擾。

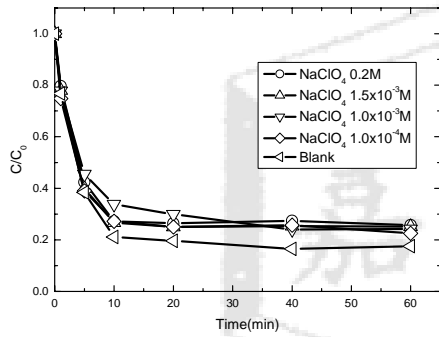
3. 過氯酸根之影響

由圖三顯示， $[\text{NaClO}_4] = 0.2 \text{ M}$ 時，Fenton 反應 60 分鐘後系統中硝基苯的殘留率為 30% 左右，當 NaClO_4 濃度降為 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，反應時間終止後系統中硝基苯的殘留率也約為 30% 左右，表示 NaClO_4 存在時對 Fenton 系統的影響較其他陰離子小。在盧氏以 Fenton 法處理含苯胺廢水，也發現系統中加入過氯酸根，對苯胺的去除率並無影響，推測其主要原因是 ClO_4^- 也和 NO_3^- 一樣，不會與 Fe^{3+} 產生複合的反應，所以不影響 H_2O_2 和 Fe^{3+} 的作用，故不會對 Fenton 反應造成嚴重之干擾。



圖二 不同濃度之 NaNO_3 對 Fenton 法去除硝基苯的影響

($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.63 \times 10^{-3} \text{ M}$)

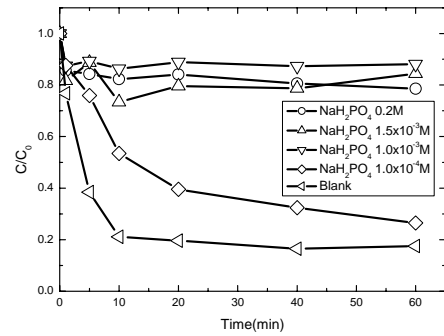


圖三 不同濃度之 NaClO_4 對 Fenton 法去除硝基苯的影響

($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.63 \times 10^{-3} \text{ M}$)

4. 磷酸根之影響

如圖四所示，從實驗結果發現，系統中含有高濃度的 H_2PO_4^- 時，會對 Fenton 反應產生很大的抑制效果。反應 1 分鐘時，當 H_2PO_4^- 的濃度在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 0.2 \text{ M}$ 之間時，發現 Fenton 系統中硝基苯的殘留率都為 80%，而反應 60 分鐘後，只有在 H_2PO_4^- 為 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的情況下，硝基苯的殘留率可降至 30%。但在 H_2PO_4^- 濃度為 0.2 M 及 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 時，硝基苯的殘留率都在 80%~90%，去除效率並不佳。由以上結果顯示變化磷酸二氫鈉的濃度低時，對 Fenton 去除硝基苯的效率影響較小。



圖四 不同濃度之 NaH_2PO_4 對 Fenton 法去除硝基苯的影響

($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.63 \times 10^{-3} \text{ M}$)

根據過去研究陰離子之影響的結果顯示⁽²⁾，磷酸根對 Fenton 法的抑制效果非常顯著，主要原因是磷酸根存在於溶液中的型態會隨著 pH 值改變，在 pH 3.0 時，磷酸根主要是磷酸二氫根 (H_2PO_4^-)，它會與鐵離子及亞鐵離子產生複合反應，反應式如下：



當 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.2 \text{ M}$ 時，

$$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+ / \text{Fe}^{+2} = 112.47$$

$$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{+2} / \text{Fe}^{+3} = 138366.19$$

在 Fenton 反應前加入 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的亞鐵離子，以亞鐵離子及反應中產生的鐵離子分成兩階段，在第一階段時亞鐵離子的濃度只有 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ， $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ 的濃度卻有 $2.49 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，第二階段時，鐵離子的濃度只有 $1.8 \times 10^{-9} \text{ M}$ 的濃度，但 $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{+2}$ 卻有 $2.499 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

當 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-4} \text{ M}$ 時，

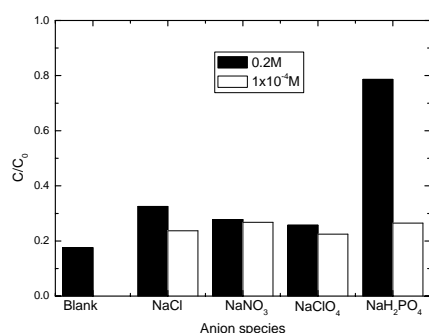
$$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+ / \text{Fe}^{+2} = 0.056$$

$$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{+2} / \text{Fe}^{+3} = 69.18$$

第一階段的亞鐵離子濃度為 2.36×10^{-4} M， $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ 的濃度卻有 1.33×10^{-5} M，第二階段時，鐵離子的濃度為 3.56×10^{-6} M，而 $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ 濃度為 2.46×10^{-4} M。由此可見幾乎所有的亞鐵離子都形成了複合物。 H_2PO_4^- 濃度為 0.2 M 時，硝基苯殘留率仍有 80%，但 H_2PO_4^- 濃度為 1.0×10^{-4} M 時，硝基苯的殘留率可降到 30%，顯示溶液中亞鐵離子的濃度高時，硝基苯會有較好的去除率，而若形成鐵的複合物則會影響到 Fenton 反應的作用。

4. 綜合比較

比較本研究中四種不同陰離子在濃度為 0.2M 和 1×10^{-4} M 時，對 Fenton 系統氧化硝基苯的影響，當系統中的陰離子濃度為 0.2M 時，對 Fenton 系統干擾大小為 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$ ，當系統中的陰離子濃度為 1×10^{-4} M 時，對 Fenton 系統干擾大小為 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \sim \text{ClO}_4^-$ ，再和不加入任何陰離子的空白組比較可發現，除了高濃度的磷酸二氫根對 Fenton 系統影響最明顯，氯離子、硝酸根和過氯酸根的影響並不明顯。



圖五 不同種類之陰離子對 Fenton 法去除硝基苯的影響

($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}] = 1.0 \times 10^{-3}$ M; $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4}$ M;
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.63 \times 10^{-3}$ M)

四、結論

Fenton 法是可以有效處理硝基苯的高級氧化程序，藉由過氧化氫及亞鐵離子產生的氫氧自由基，可用來氧化分解硝基苯，但在加入陰離子後，對於過氧化氫及亞鐵離子會產生不同程度的干擾。本實驗結果發現，高濃度的磷酸二氫根存在時，會影響 Fenton 氧化反應的進行，磷酸二氫根會與鐵及亞鐵離子產生複合反應，以致於能發生催化作用的亞鐵離子濃度降低。而高濃度的氯離子也會使 Fenton 反應效果降低，但不如磷酸二氫根嚴重。至於硝酸根和過氯酸根，因不會和鐵離子產生複合反應，也就不會影響過氧化氫和鐵的作用。因此當其濃度升高時對 Fenton 反應並不會有產生較大的干擾。

五、參考文獻

1. 高思懷、林奮宏、張芳淑，"Fenton 反應中無機鹽之影響"。第 20 屆廢水處理技術研討會論文集 121-126，1995。
2. Kang, Y-W and Hwang, K-Y
3. Lu, M.-C., Chen J.-N., and Chang, C.-P. "Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent", *Chemosphere*, Vol.35No.10,2285-2293,1997.
4. Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., and Harms, S., "Influence of Some Groundwater and Surface Waters Constituents on the Degradation of 4-Chlorophenol by the Fenton Reaction", *Chemosphere*,30(1),9-20,1995.
5. 陳怡誠，"利用 Fenton 法處理垃圾滲出水過程中無機氮的轉換"，淡江大學水資源及環境工程研究所碩士論文，1994。
6. Lu, M.-C., Chen J.-N., and Chang, C.-P., "Oxidation of Dichlorvos with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ions as

Catalyst”, Journal of Hazardous Materials, B65, 277-288,1999.

7. Vella ,P.A. and J.A. Muder , “Toxic Polltant Destruction : A Comparison of Potassium Permanganate Fenton’s Reagent and Chlorine Dioxide on the Oxidation and Toxicity of Substituted Phenols” , Journal of American Chemical Society , Vol.1, No.3, 330 ,1991.
8. 黃汝賢、紀長國、吳春生、何俊杰、尤伯卿,環工化學,台北,三民書局, p.110-128,1997.

