

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 探討溶出現象對針鐵礦催化過氧化氫氧化有機物之影響

Effect of Goethite Dissolution on the Oxidation of Organic Pollutants in the Presence of Hydrogen Peroxide

計劃編號：NSC 88-2211-E-041-11

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：盧明俊 嘉南藥理學院副教授

### 一、中文摘要

本研究主要目的在探討以水化後針鐵礦(goethite;  $\text{-FeOOH}$ )來催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解氯酚類化合物時, 相關的影響因子及反應機制之研究。先著手氯酚類化合物在不同影響因子下的分解情形, 再去探討主要的反應機制是由於 $\text{-FeOOH}$ 中的鐵離子溶出催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 或是由於 $\text{-FeOOH}$ 的表面進行催化作用所致。實驗結果發現: 本系統對於2-氯酚和4-氯酚的去除效果最佳, 相對地, 對於2,4-二氯酚和2,4,6-三氯酚的去除效率就較差。在所探討的幾個影響因子中, 發現pH值對於反應的進行影響很大。而有關係統內部因子方面,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度越高時, 處理效果越佳。 $\text{-FeOOH}$ 水化後溶出是以 $\text{Fe}^{3+}$ 為主, 因此就同相應部份而言, 主要是進行Fenton-like反應。將水化後 $\text{-FeOOH}$ 顆粒及其濾液分別進行實驗時, 可以定量表面催化的大小, 但以濾液來進行同相應時的去除效率還是比異相的表面反應來得快。此外, 本研究並以自行合成的針鐵礦作一對照比較, 兩者最大的差異在於合成的針鐵礦在酸性條件下並沒有鐵離子的溶出現象發生, 因此該系統對於pH值的敏感度也就大為降低。

關鍵詞：氯酚類化合物、Fenton法、過氧化氫、針鐵礦

### Abstract

The main objective of this research was to explore the related effect factors and kinetics of catalytic degradation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of hydrous goethite. We first study the decomposition of chlorophenols under different experimental conditions, then explore the main reaction mechanism. The removal efficiencies were better for 2-chlorophenol and 4-chlorophenol, but 2,4-Dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol were hardly decomposed. The solution pH made a deep influence on the oxidation process. As far as the homogeneous reaction was concerned, it proceeded Fenton-like reaction. To analyze the catalytic capability of goethite surface, solution containing hydrous goethite was separated to be hydrous goethite granule and its filtrate. The removal efficiency of homogeneous reaction due to the filtrate was better than heterogeneous reaction due to the hydrous goethite granule. Besides, this study also compared the effect of goethite made by Aldrich Co. with that synthesized in our laboratory. The goethite synthesized in this study was not effected by pH, which is different from the commercialized goethite.

Key words: chlorophenols, Fenton, hydrogen peroxide, goethite

### 二、計劃緣由與目的

對於傳統的Fenton法而言, 一般多應用於有機性廢水的處理, 由於其反應快且操作簡易, 因此廣為工業界所採用。然而, 額外添加的亞鐵離子不但增加反應成本, 更有使放流水中的鐵離子超過排放標準之虞; 且處理後所可能產生的污泥亦會增加後續處理階段的成本<sup>(1)</sup>; 另外, 傳統Fenton法的最佳反應pH為2~3之間<sup>(2-6)</sup>, 亦是限制其發展的阻力。在水溶性污染物的去除方面, Fenton法的確扮演著相當重要的角色。然而, 對於顆粒性或是吸附性的污染物而言, 根據Watts<sup>(7)</sup>的研究中指出, 以Fenton法的去除效率並不佳, 若是改用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{-FeOOH}$ 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<sup>(7-15)</sup>, 可以利用土壤中含量頗豐的針鐵礦( $\text{-FeOOH}$ )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 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解有機物的效果。因為 $\text{-FeOOH}$ 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 $\text{-FeOOH}$ 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。

針對栗氏<sup>(11)</sup>研究的結果發現: 主要的反應機制是由於 $\text{-FeOOH}$ 在反應系統中溶出亞鐵離子, 而進一步造成Fenton反應, 甚至於改變 $\text{-FeOOH}$ 表面特性而使反應加快。Tyre等人<sup>(15)</sup>認為 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{-FeOOH}$ 的反應機制主要有兩種可能, 一是經由 $\text{-FeOOH}$ 在水溶液中先溶解出一些鐵離子或是亞鐵離子, 進而催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解產生 $\cdot\text{OH}$ , 而對有機物產生氧化分解; 一是 $\text{-FeOOH}$ 表面的催化作用。所以, 若能夠讓 $\text{-FeOOH}$ 先於水溶液系統中進行水化一段時間, 不但有可能增強其對於有機物催化分解的能力; 且 $\text{-FeOOH}$ 於水化過程中也會有一些鐵離子的溶出, 更可以加快反應的速率。因此, 以水化後 $\text{-FeOOH}$ 來進行催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解氯酚類化合物將會是一個值得探討的嶄新技術。

### 三、實驗材料與方法

$\text{-FeOOH}$ 的來源有兩種: 一由Aldrich Chemical Company所生產, 二為以水解硝酸鐵鹽溶液的方式來合成, 也就是在以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 型式存在的三價鐵鹽溶液中, 藉由添加鹼(KOH)的程序來達成水解作用

(Hydrolysis), 使得圍繞在中心鐵離子周遭的 6 個水分子脫離, 進而經由單核鐵離子的聚合作用結晶形成針鐵礦, 兩者直徑均介於 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  $-\text{FeOOH}$  靜置水化 4 天。4 天後再先後加入氯酚及  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 於一定的時間時取出 4~6mL 的水樣, 並加入適量的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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。利用 AA(Hitachi Model Z-8100, 火焰式) 分析鐵離子濃度。

#### 四、結論與討論

##### (一) 影響因子

###### 過氧化氫濃度之效應

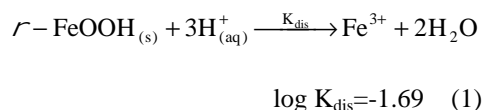
$\text{H}_2\text{O}_2$  於系統中充當反應的氧化劑, 但是僅存在  $\text{H}_2\text{O}_2$  時, 對氯酚類化合物的分解很小, 如圖 1 所示。所以需要添加  $-\text{FeOOH}$  當催化劑, 以達到氧化去除氯酚類化合物的目的。圖 2 是描述添加四組不同濃度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  時, 2-氯酚殘留比與時間的關係。當加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 2.2mM、6.6mM 及 11mM 時, 均可以於 50 分鐘內將 2-氯酚完全去除。而當  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 1.1mM 時, 其在 60 分鐘內則僅有 85.6% 的去除率。由圖 2 中可以看出 2-氯酚去除率隨著  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量增加而增加。

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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, 如圖 3 所示。

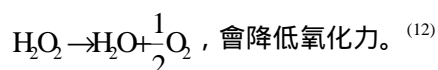
對於三種不同氯酚而言, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 1.1mM 及 11mM 來進行反應時的去除率差值, 由大至小分別是: 4-氯酚 > 2,4-二氯酚 > 2,4,6-三氯酚, 可見得提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加藥量, 對於 4-氯酚來說, 去除率的提升最為明顯; 而對於 2,4,6-三氯酚來說, 由於  $\text{H}_2\text{O}_2$  所產生的  $\cdot\text{OH}$ , 對於 2,4,6-三氯酚的氧化去除效率並不佳, 故提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加量, 對於去除率的提升並不顯著。

###### 溶液 pH 值之效應

不同 pH 值, 對於 Aldrich 公司所製的  $-\text{FeOOH}$  表面鐵離子的溶出具有極大的影響, 在酸性條件下, 其存在鐵離子的溶出現象, 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: <sup>(16)</sup>



由(1)式中可以得知  $[\text{H}^+]$  濃度越大時, 依據勒沙特列原理,  $-\text{FeOOH}$  的鐵溶出將會越大。pH 控制著系統中鐵離子的型態 <sup>(1)</sup>, 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。因為鐵離子的型態決定連鎖反應自由基再生行為。另外, pH 值亦控制著  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 若  $\text{pH} > 10$  時, 則



為了要探討 pH 之效應, 改變不同的初始 pH 值, 如圖 4 所示。由圖中可以發現: 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。

圖 5 是本研究中自行合成的針鐵礦在 pH3-7 的範圍中對 2-氯酚氧化分解反應的影響, 由圖中可看出 2-氯酚在此系統中的去除效率不受 pH 值的影響, 由於反應過程中三組溶液都沒有溶出的鐵離子被檢測出, 因此可確定此一系統為一完全的異相催化程序, 其氧化分解有機物的能力受溶液中 pH 的影響遠較同相的 Fenton 或 Fenton-like 反應小。

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, 如圖 6 所示。由圖 6 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。

##### (二) 反應作用機制之探討

###### 分別以 $-\text{FeOOH}$ 顆粒及其濾液來進行反應

本研究的反應系統中, 主要的氧化力來源有二: 一是  $-\text{FeOOH}$  於水化 4 天時溶出鐵離子, 再與加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成 Fenton 或是 Fenton-like 反應。一是由於水化後  $-\text{FeOOH}$  的表面催化反應所致。為了要區分此兩種作用機制而做以下的研究。

為了驗證  $-\text{FeOOH}$  的表面是否具有催化有機物分解的能力, 吾人設計了一組實驗, 即將水化後的  $-\text{FeOOH}$  水溶液, 採用真空過濾的方式, 將  $-\text{FeOOH}$  顆粒及其濾液加以分離, 再分別去進行反應, 來觀察其個別的去除率。如此便可將同相與異相的反應加以區別。

在圖 7 及圖 8 中, 是分別以水化後的  $-\text{FeOOH}$  顆粒及其濾液, 於 pH 值為 2、3、4 及 5 時, 分解  $3.89 \times 10^{-4}\text{M}$  的 2-氯酚時所得到的結果。在圖 8 中, 是以  $-\text{FeOOH}$  水化 4 天後的濾液來進行反應, 由於溶液中無電子予體存在時,  $-\text{FeOOH}$  在酸性條件下的溶出是以  $\text{Fe}^{3+}$  的型態存在的, 因此, 當於此濾液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  時, 將會進行 Fenton-like 反應, 所得到的結果與 Fenton 法有類似的效應, 即在 pH 值為 3 時, 反應速率最快, 處理效果也越佳。當 pH 值在 2 時, 雖然總鐵離子的溶出量最高, 然而過高的鐵離子會與產生的  $\cdot\text{OH}$  反應, 反而會降低對有機物的分解去除效率。當 pH 值為 4 及 5 時, 偵測到的總鐵離子濃度均很小, 故不易與  $\text{H}_2\text{O}_2$  反應產生  $\cdot\text{OH}$ , 就失去了氧化分解有機物的能力。而在圖 7 中, 是以  $-\text{FeOOH}$  顆粒來進

行氧化去除 2-氯酚的反應，可以發現當 pH 值為 3 時的去除率依舊最高，約有 30% 左右，而當 pH 值為 2、4 及 5 時的去除率都在 10% 以下。在圖 9 中，是比較僅含  $-FeOOH$  顆粒、濾液及  $-FeOOH$  顆粒含濾液的氧化去除率大小情形，從圖中的柱狀圖大小可以得知同相、異相及混合時所得到對 2-氯酚的去除率大小。

#### 反應過程中鐵離子溶出量

$-FeOOH$  於反應過程中的鐵離子溶出受到許多因子的影響，其中影響較大者有溶液中的 pH 值及溫度，另外，不同的  $H_2O_2$  濃度及不同的背景離子都會影響  $-FeOOH$  中鐵離子的溶出。

在圖 10 中，為水化後  $-FeOOH$  分別於 1.1mM、2.2mM、6.6mM 及 11mM 的初始  $H_2O_2$  濃度條件下的總鐵離子溶出情形，由圖中可以發現：越高的  $H_2O_2$  添加量，所得到的總鐵離子濃度越大，這是因為  $H_2O_2$  會在本反應系統中提供電子，進而促進  $-FeOOH$  的鐵離子溶出。

在圖 11 中，為水化後  $-FeOOH$ ，分別於 pH 值為 2、3、4 及 5 時的總鐵離子溶出情形，由圖中可以發現：當 pH 值越低時，總鐵離子的溶出量越大，在 pH 值 2 的這一組實驗中，於反應第 60 分鐘時，鐵離子濃度甚至可以達到 12.7mg/L；而在 pH 值為 4 及 5 時的總鐵離子濃度則僅分別達到 0.12mg/L 及 0.13mg/L。可見得 pH 值的高低，對於  $-FeOOH$  中鐵離子的溶出具有很大的影響力。

#### 五、計畫成果自評

本研究首先嘗試著進行以水化後的  $-FeOOH$  來催化  $H_2O_2$  分解氯酚類化合物的實驗，所得到的結果較之未水化的  $-FeOOH$  進行反應時快；而將水化後的  $-FeOOH$  顆粒及其濾液加以分離以進行催化實驗時，發現  $-FeOOH$  表面也具有催化  $H_2O_2$  分解氯酚類化合物的能力，這與原計畫的預期目標相符合。在本實驗中發現：本系統主要的反應包含了同相的溶液反應及異相的表面催化反應，兩者在溶液中是同時存在、同時進行，且都遵循著假一階反應。此外，本研究已著手進行針鐵礦的合成，並確定針鐵礦/過氧化氫程序之異相催化反應在中性 pH 條件下對 2-氯酚確有相當的分解效果。

#### 六、參考文獻

1. 張芳淑、高思懷，“Fenton 法之原理與應用”，*工業污染防治*，第 56 期，pp. 192-204，1995。
2. M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello, and N. Serpone, “Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton’s Reagent”, *Chemosphere*, Vol. 16, pp. 2225-2237, 1987.
3. 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.
4. B. K. Aldershof, R. M. Dennis, C. J. Kunitsky,

- “Study of the Decomposition of Four Commercially Available Hydrogen Peroxide Solutions by Fenton’s Reagent”, *Water Environment Research*, Vol. 69, No. 5, pp. 1052-1056, 1997.
5. S. W. Leung, R. J. Watts, and G. C. Miller, “Degradation of Perchloroethylene by Fenton’s Reagent: Speciation and Pathway”, *J. Environ. Qual.*, Vol. 21, pp. 377-381, 1992.
6. C. D. Dong, and C. P. Huang, “Catalytic Oxidation of 2-Chlorophenol by  $H_2O_2$  in the Presence of  $Fe^{2+}$ ”.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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。
12. M. A. Khan, and R. J. Watts, “Mineral-Catalyzed Peroxidation of Tetrachlorethylene”, *Water, Air, and Soils Pollution*, Vol. 88, pp. 247-260, 1996.
13. 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.
14. 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。
15. 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.
16. G. Sposito, “Chemical Equilibria and Kinetics in Soils”, Oxford University Press: New York, pp.118-136, 1994.

六、圖表

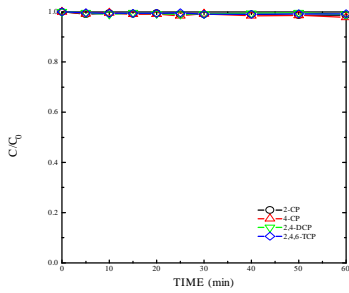


圖 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對 2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚及 2,4,6- 三氯酚之氧化能力

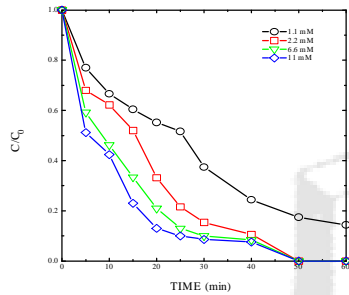


圖 2 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度條件下，2-氯酚殘留比與時間之關係

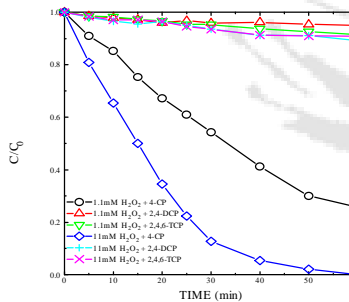


圖 3 初始 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度分別為 1.1mM 及 11mM 時，3.89×10<sup>-4</sup>M 的 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6- 三氯酚氧化殘留比與時間之關係

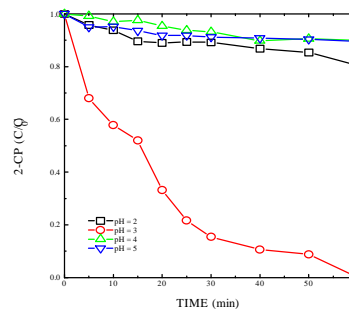


圖 4 不同初始 pH 條件下，2-氯酚殘留比

與時間之關係

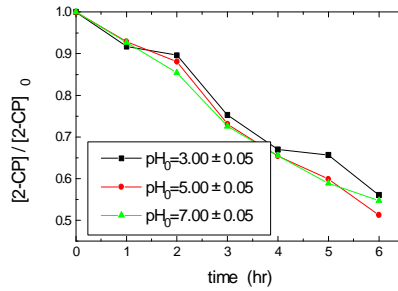


圖 5 不同 pH 值條件下，自行合成針鐵礦的系統中 2-氯酚殘留比與時間之關係

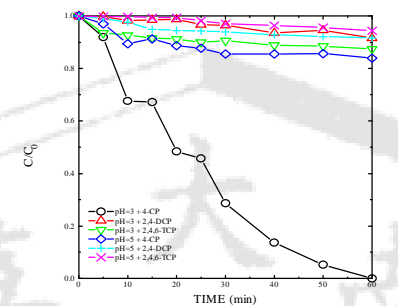


圖 6 於溶液初始 pH 值分別為 3 及 5 時，3.89×10<sup>-4</sup>M 的 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚的氧化殘留比與時間之關係

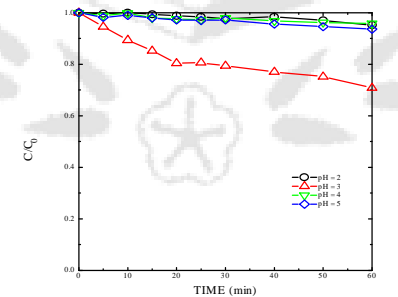


圖 7 水化後 -FeOOH 顆粒，於不同 pH 條件下，2-氯酚殘留比與時間之關係

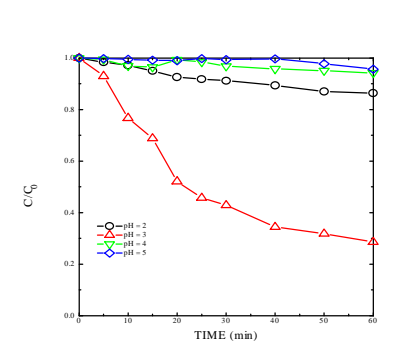


圖 8 水化後濾液於不同 pH 條件下，2-

氯酚殘留比與時間之關係

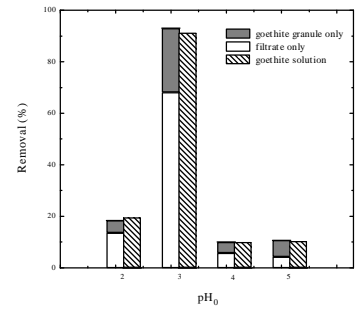


圖 9 不同初始 pH 值條件下，分別以 -FeOOH 顆粒、濾液及 -FeOOH 顆粒含濾液來進行反應時的去除率比較圖

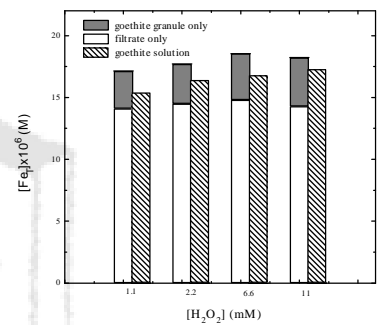


圖 10 不同初始 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度條件下，分別以 -FeOOH 顆粒、濾液及 -FeOOH 顆粒含濾液來進行反應時的總鐵離子溶出量

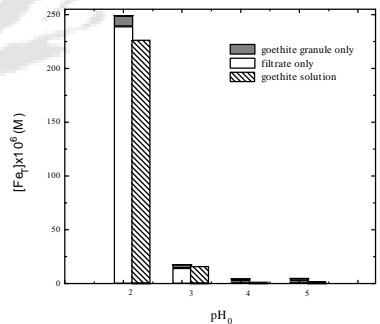


圖 11 不同初始 pH 值條件下，分別以 -FeOOH 顆粒、濾液及 -FeOOH 顆粒含濾液來進行反應時的總鐵離子溶出量