

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以電解芬頓技術處理苯環類化合物

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-041-011-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

計畫主持人：盧明俊

共同主持人：黃耀輝

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 19 日

以電解芬頓技術處理苯環類化合物

計畫編號：NSC93-2211-E-041-011

執行期間：93年8月1日至94年7月31日

主持人：盧明俊 嘉南藥理科技大學環境資源管理系教授

摘要

本研究以苯胺及硝基苯為處理對象研究其氧化行為如眾皆知傳統芬頓法會因為亞鐵離子轉換為三價鐵離子而使得系統反應效率降低因此增加增加亞鐵離子之再生效率為技術發展之關鍵本研究選擇電芬頓程序做為再生催化劑之方法結果顯示電芬頓程序可以增加苯環類化合物之氧化效率其中硝基苯遠比苯胺更容易分解在 $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2}$ M, $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2}$ M, $[H_2O_2]=1.90$ M, pH=2.0 and 電流密度 = 33.33 A/m² 之條件下氧化苯胺使用 5.40×10^{-3} 亞鐵離子與氧化硝基苯使用 1.43×10^{-3} M 效果相同。此外由實驗結果得知，過多的過氧化氫會抑制氧化反應

關鍵詞：電解芬頓法、苯環類化合物、亞鐵離子、過氧化氫

英文摘要

Aminobenzene and nitrobenzene were the target compounds for comparing their oxidation behavior in this study. As we know traditional Fenton's method is considerably slowed down after conversion of ferrous from ferric ion in overall oxidation process. Therefore, increasing the regeneration rate of ferric ion to ferrous ion is worthy to study. Electro-Fenton process, which is efficient in the regenerating of iron catalyst, was selected to investigate the treatment process in this study. Results show that combination of electricity and Fenton's reagent increased the oxidation efficiency of benzene compounds, and nitrobenzene is easier to be oxidized than aminobenzene. Under the conditions of $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2}$ M,

$[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2}$ M, $[H_2O_2]=1.90$ M, pH=2.0 and current density = 33.33 A/m², nitrobenzene can be totally oxidized by using 1.43×10^{-3} M of ferrous ion but aminobenzene needed 5.40×10^{-3} M of ferrous ion to reach the efficiency. Based on the observation from the experiments, too much hydrogen peroxide was inhibited the oxidation reaction

Key word: electro-Fenton processes, benzene compound, ferrous ions, hydrogen peroxide

一、前言

化學氧化處理法中，電化學處理技術及高級氧化處理程序 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 因具有對色度、難分解性 COD 及毒性污染物質具有良好的氧化分解或礦化作用、反應時幾乎可將有機污染物質完全分解，形成二氧化碳及水等最終產物，因原理簡單，故常被使用於處理富含有機物的廢水，使得廢水之高級氧化處理程序的發展及應用，長久以來頗受重視。但傳統 Fenton 法在實際操作時，需在系統中添加大量的亞鐵離子及過氧化氫，易造成放流水中殘留受放流水水質標準管制的鐵離子，及提高操作成本與污泥產量等問題發生。目前，以電化學技術處理，較常見的陰極種類有鉛、不鏽鋼、鈦及石墨等材質，並由文獻中得知不鏽鋼材質陰極比其他種類陰極具有較高的起始電流效率，亦即不鏽鋼材質陰極可在電解氧化反應過程中，快速將系統中的三價鐵離子還原，提供反應系統較大的亞鐵離子濃度^[1]，以解決傳統 Fenton 程序之高操作成本與污泥產量等問題，因此本研究中選用為不溶性鈦

基 RuO₂/IrO₂ 陽極與不鏽鋼陰極，添加鐵鹽及過氧化氫於酸性環境下反應，形成大量氫氧自由基，並觀察其在不同操作條件下對污染物之氧化破壞效能。

二、實驗材料及方法

2-1 電解裝置

本研究之實驗設備裝置如圖 1 所示，各單元之規格與功能詳述如下。電解槽長 21cm、寬 15cm、高 20cm，槽頂共五個極版插槽，各極版間距 1.5cm，包含兩個陽極板，使用鈦基 RuO₂/IrO₂ 材質；三個陰極不鏽鋼板，有效面積各為 1200cm²。整流器採用 Topward 33010 D 型整流器，電流電壓輸出範圍為 10.0A、30.0V。

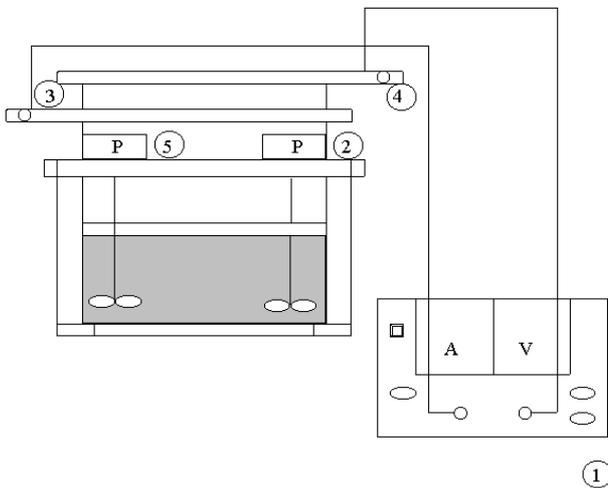


圖 1 實驗設備裝置圖

(註：1. 整流器 2. 電解槽 3. 陽極 4. 陰極 5. 攪拌馬達)

2-2 藥品及分析儀器

a. 藥品

本研究使用的藥品皆為試藥等級，硫酸亞鐵 (FeSO₄ · 7H₂O)、過氧化氫(H₂O₂：35%)、過氯酸(HClO₄)、苯胺(C₆H₅NH₂)。

b. 分析儀器

(1) 氣相層析儀 (GC/FID)

氣相層析儀型號 HP4890，層析管柱 15m×0.53mm×1.5 μm，載動氣體超高純度氮氣，分析條件為注射口溫度：250°C、偵測器溫度：250°C、層析管流速：14.6ml/min、注射體積為 1 μL。

(2) 總有機碳測定儀 (TOC)，Elementar-liqui

TOC (Germany)，IR-detector。

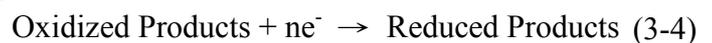
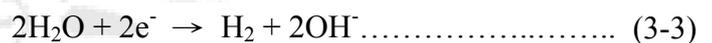
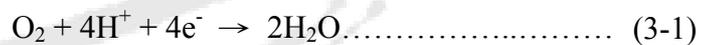
(3) 離子層析儀 (IC)，DIONEX DX-120。

(4) 分光光度計 (UV)，SHIMADZU UV-1201。

三、結果與討論

3-1 直接電解氧化試驗

electro-Fenton 法是以電流配合傳統 Fenton 氧化法，去除廢水中的有機污染物質，故在進行改變各項操作因子試驗之前，需先對硝基苯與苯胺溶液進行直接電解氧化試驗，以釐清系統內單獨藉由陽極的電子轉移反應，氧化吸附在電極表面之有機污染物質的能力。如式(3-1)~(3-6)所示，在直接電解氧化反應中，污染物的主要分解途徑可分為：一、與陽極接觸後所發生的電子轉移反應，將吸附在陽極表面的有機物予以氧化破壞，如式(3-6)所示，二、存在於原水溶液中的少部分溶氧，可使得系統在陰極發生氧氣還原生成過氧化氫反應，進而氧化系統中之有機污染物質，反應如式(3-2)所示及三、輔助電解質提供的間接氧化反應。在酸性水溶液中，氧氣被電解還原成過氧化氫，在陰極板上發生下列反應：



在陽極板上則發生下列氧化反應：



圖 1 為直接電解氧化試驗結果，可將其配合陰電性的觀點說明。陰電性是描述一個原子吸引電子的能力，陰電性大者較陰電性小者易吸引鄰近的電子與其發生反應，又因氧的陰電性 3.5 大於氫的陰電性 2.1，可說明硝基苯因具含氧結構官能基，比苯胺的含氫結構官能基更易在電解系統中

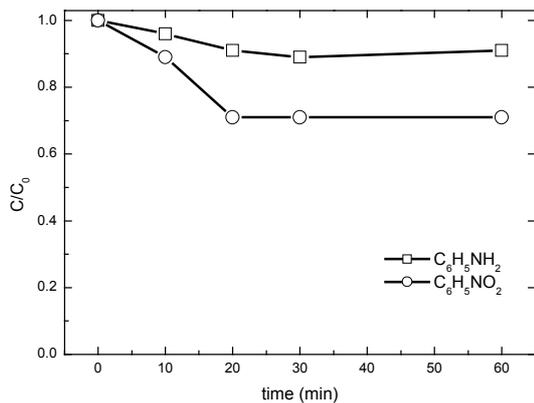


圖 1 直接電解氧化試驗

(反應條件： $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

吸引電子與其進行直接電解氧化反應，使得硝基苯在反應 60 分鐘後可去除 29%，苯胺在則只能去除 9%。此外，過去曾有文獻提及直接電解氧化污染物，易在陽極表面形成一層膠狀的中間產物，使得陽極表面上的有效反應面積減少，造成處理效率不佳^[2]。

3-2 亞鐵離子濃度影響效應

若系統中所添加的亞鐵離子濃度太低，會降低過氧化氫的分解速率，使可氧化分解污染物之氫氧自由基濃度不足，直接對處理效果造成影響；但若添加過高濃度的亞鐵離子，則會造成亞鐵與有機物競爭氫氧自由基，造成污染物之去除效率降低及藥劑浪費，並使電流效率降低，對系統產生非常重大的影響^[3]。

圖 2 為亞鐵離子濃度對硝基苯去除率之影響，發現在亞鐵離子濃度 $3.60 \times 10^{-4} M \sim 1.43 \times 10^{-3} M$ 之間，硝基苯的去除率有隨著亞鐵劑量的升高而上升的趨勢，其中亞鐵離子濃度在 $1.43 \times 10^{-3} M$ 時，硝基苯於本系統中，可於 5 分鐘內完全分解。此即顯示若廢水中的亞鐵離子濃度夠高，且系統內具足量的過氧化氫時，可於單位時間內產生較多的氫氧自由基，增加系統之氧化能力。

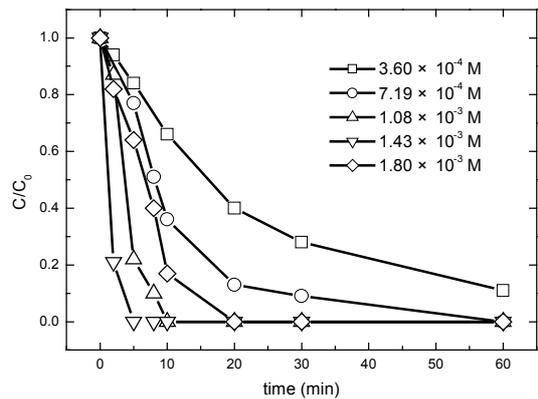


圖 2 亞鐵離子濃度對硝基苯去除率之影響

(反應條件： $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

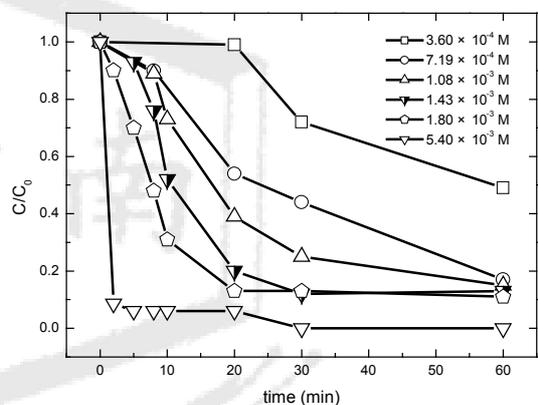


圖 3 改變亞鐵離子濃度對苯胺去除率之影響

(反應條件： $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

圖 3 為改變亞鐵離子濃度對苯胺去除率之影響，發現在亞鐵離子濃度 $3.60 \times 10^{-4} M \sim 5.40 \times 10^{-3} M$ 之間時，苯胺的去除率會隨著亞鐵劑量的升高而上升。但在苯胺反應系統中，當亞鐵離子濃度為 $1.80 \times 10^{-3} M$ 時，並無法如硝基苯系統將污染物完全氧化分解，在反應 60 分鐘時，仍殘留 11% 的苯胺，故提高亞鐵離子濃度至 $5.40 \times 10^{-3} M$ ，可將污染物於 30 分鐘內完全分解。

3-4 electro-Fenton 與 Fenton 反應之相異性試驗

本節實驗之主要目的為探討 electro-Fenton 反應程序與傳統 Fenton 反應對硝基苯與苯胺去除效能的差異度。

圖 4 為 electro-Fenton 與 Fenton 反應中硝基苯去除率之變化情形，如圖所示，當反應經過 10 分鐘時，硝基苯在 electro-Fenton 系統中之去除率已達 83%，但在 Fenton 反應系統中卻只有 45%。

由前幾節中所探討的苯胺氧化分解特性可知，electro-Fenton 系統氧化苯胺所提供的氧化還原電位高於硝基苯，顯示苯胺在 Fenton 反應程序中，應比硝基苯更需藉助電流將污染物分解去除。

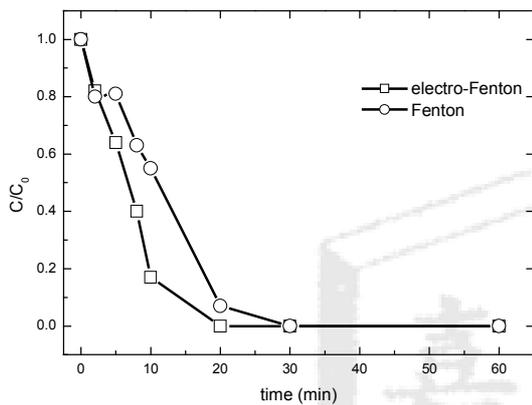


圖 4 electro-Fenton 與 Fenton 反應中硝基苯去除率之變化情形

(反應條件： $[C_6H_5NO_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[Fe^{2+}]=1.80 \times 10^{-3} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

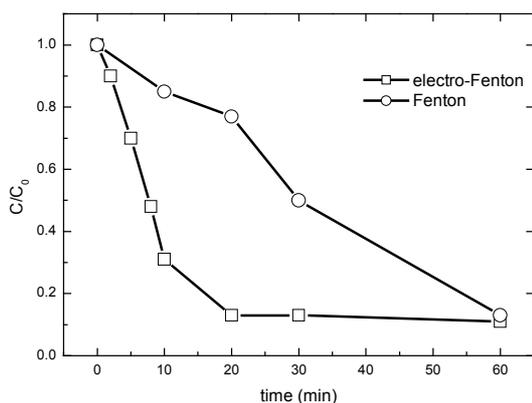


圖 5 electro-Fenton 與 Fenton 反應中苯胺去除率之變化情形

(反應條件： $[C_6H_5NH_2]=1.0 \times 10^{-2} M$ ； $[Fe^{2+}]=1.80 \times 10^{-3} M$ ； $[H_2O_2]=1.90 M$ ； $pH=2.0$ ；電流密度 $=33.33 A/m^2$)

圖 5 即為 electro-Fenton 與 Fenton 反應中苯胺

去除率之變化情形，如圖示苯胺於傳統 Fenton 反應中的氧化效果明顯低於 electro-Fenton，當反應進行 20 分鐘後，苯胺在 electro-Fenton 系統中的去除率已達 88%，但在 Fenton 反應系統中卻只有 20%，顯示此結果與硝基苯氧化系統相同，電流均可有效促進 Fenton 法氧化分解污染物之速率。

四、結論

本研究將 electro-Fenton 法應用於含氮類苯環化合物之氧化破壞上，探討各種不同操作條件對去除率之影響。歸納本研究之實驗結果，可得到以下之結論與建議：

1. 硝基苯較苯胺更易於在電解系統中，吸引電子與其發生進行直接電解氧化反應。
2. 當亞鐵離子的濃度為 $1.43 \times 10^{-3} M$ 時，便已足夠將硝基苯氧化分解，但於苯胺系統，廢水中的亞鐵離子濃度需至 $5.40 \times 10^{-3} M$ 才可將苯胺完全分解。
3. 電流確實可有效增進硝基苯與苯胺於 Fenton 系統氧化分解污染物之速率。

五、參考文獻

1. Chou, S., Huang, Y. H., Lee, S. N., Huang, G. H., Huang, C. H., "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method", *Water research*, 33(3): 751-759, 1999.
2. 謝長原，"電解催化氧化氯酚之研究"，國立成功大學環境工程研究所，碩士論文，2002。
3. Tang, W. Z., Huang, C. P., "Stoichiometry of Fenton's reagent in oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants", *Environmental technology*, 18(1): 12-23, 1997.
4. Weiss, J., "The free radical mechanism in the reaction of hydrogen peroxide", *Advances in catalysis*, 5: 343-365, 1952.
5. Lu, M. C., Chen, J. N., Chang, C. P., "Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Journal of hazardous Materials*, B65: 277-288, 1999.