

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

硫代硫酸鈉對 Fenton 除去 Acrylonitrile 之影響

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNAC93-04

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫主持人：林彰泰

共同主持人：劉孟春

計畫參與人員：

執行單位：醫藥化學系

中華民國 94 年 02 月 28 日

## 摘要

本研究以 Fenton 法處理含丙烯腈(Acrylonitrile)溶液，探討硫代硫酸鈉(Sodium thiosulfate)添加量對 Fenton 法處理丙烯腈廢液的影響。研究結果顯示 Fenton 法對 AN 之處理在固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4$  濃度下，硫代硫酸鈉添加量 800ppm 的添加濃度下，其去除效果最好，去除率可達 65% 左右。

**關鍵詞：**丙烯腈(Acrylonitrile)、硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate)、過氧化氫 (Hydrogen peroxide)

## 一. 前言

最近這些年來，各種高科技產業蓬勃發展，隨之而來造成很多的毒性物質，若不加以適當的控管處理而隨意地排放且散佈於周遭的生活環境中，即對地球上所有生態將造成重大損害，因此接踵而來的環境污染問題是不容忽視的。在石化工業上，丙烯腈是一種重要的有機化工原料，主要用於製造壓克力纖維、ABS 樹脂、腈橡膠(nitrile rubber)等，其常用於生活上到處可見的日常用品上，其中 ABS 樹脂原料佔全球總生產量之 28%<sup>(1)</sup>，其所產生的廢水量必然不能忽視。而丙烯腈已被認為含生物毒性或抑制殘留性質以及致癌性<sup>(2)</sup>，傳統處理含丙烯腈之廢水的方法及效率仍有更進一步發展的空間，而尋求一種高效率、又經濟可行之操作程序來處理，此乃是驅使我們投入該實驗進行研究的動機與冀望達成的目標。

本研究目的為探討硫代硫酸鈉添加量對 Fenton 法處理丙烯腈廢液的影響。另外以 GC/MS 或 MS 分析改良式 Fenton 反應後之生成物。

## 二. 研究方法

### 實驗儀器設備

1. 高效能液相層析儀 (High Performance Liquid Chromatography, 簡稱 HPLC; HITACHI)
2. 酸鹼度計 (pH Meter): SUNTEX SP-2200
3. 高速離心機 (HITACHI-CF15D) Max: 15000rpm
4. 電導度計 (Conductivity Meter): SUNTEX SC-17A
5. 氣相層析儀 (Gas Chromatography, SHIMADZU GCMS-QP2010)
6. 質譜儀 (Mass Spectrometer, SHIMADZU GCMS-QP2010)

### 實驗藥品

1. 過氧化氫 Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), GR 級, Merck。
2. 丙烯腈 Acrylonitrile ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ , 簡稱 AN), GR 級, Merck。
3. 硫酸亞鐵( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), GR 級, Merck。
4. 硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), GR 級, Merck。

## 實驗步驟

1. 加入 AN 於反應槽攪拌。
2. 加入不同濃度的硫代硫酸鈉於反應槽。
3. 加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  0.402g 於反應槽中。
4. 加入 1.2mL 的過氧化氫，開始反應並記錄 pH、濁度、電導度和取樣。
5. 將樣品過濾離心。
6. 以高效能液相層析儀分析上述處理後之含 AN 樣品，測 AN 去除效率。

## 三.結果與討論

### AN 去除率

Fenton 法處理丙烯腈廢溶液加入硫代硫酸鈉對 AN 去除率之影響，見圖一。由圖可知，固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4$  濃度之下，硫代硫酸鈉添加量的提高，AN 的去除率亦提高；800ppm 的添加濃度下，AN 去除率可達 65%。而反應時間的增長，AN 去除率並無太大的改變。若添加濃度超過 800ppm 則 AN 去除率反而有下降的現象。以 5000ppm 為例，AN 的去除率僅有 11% 左右，比 300ppm 的 AN 去除率更低。因此以 Fenton 法處理 AN 廢水，硫代硫酸鈉的添加量若大於 900ppm 則會有明顯的回饋抑制（Feedback inhibition）反應發生。另外添加量如太低，以 100ppm 為例，對於 AN 去除率的提升毫無影響，與未添加硫代硫酸鈉之 AN 去除率相同，約為 20%。

### 濁度值

Fenton 法處理丙烯腈廢溶液加入硫代硫酸鈉時濁度值之變化。未添加硫代硫酸鈉時，AN 去除率僅約 20%，溶液濁度值大約 325NTU 左右。而隨加入硫代硫酸鈉濃度的提高，發現溶液的濁度值，在添加濃度 300~800ppm 間，隨硫代硫酸鈉添加濃度的增加而降低，如與圖一比較發現 AN 去除率同時提升，此乃因為硫代硫酸鈉有將  $\text{Fe}^{3+}$  還原成  $\text{Fe}^{2+}$  的功能，而降低了系統中  $\text{Fe}^{3+}$  濃度，減少  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之生成機率，使反應槽內之鐵離子循環再利用，也達到鐵污泥減量之附加效果。

### 電導度

Fenton 法處理丙烯腈廢溶液加入硫代硫酸鈉時，電導度之變化情形。電導度在反應初期有明顯上升情形。反應進行 10 分鐘後，電導度隨時間之增長並無太大之改變。如與圖一比較，在 300~800ppm 間，硫代硫酸鈉添加濃度愈高，電導度愈高。

### pH 值

硫代硫酸鈉添加量對 pH 值之影響。添加硫代硫酸鈉之濃度大於 900ppm

時，pH 值有明顯上升之情形，此時之 pH 值大於一般 Fenton 法之 pH 值約在 3~4 的反應條件<sup>(17)</sup>，如與圖一比較得知 pH 值愈高，AN 的去除率愈低。

#### GC/MS 分析

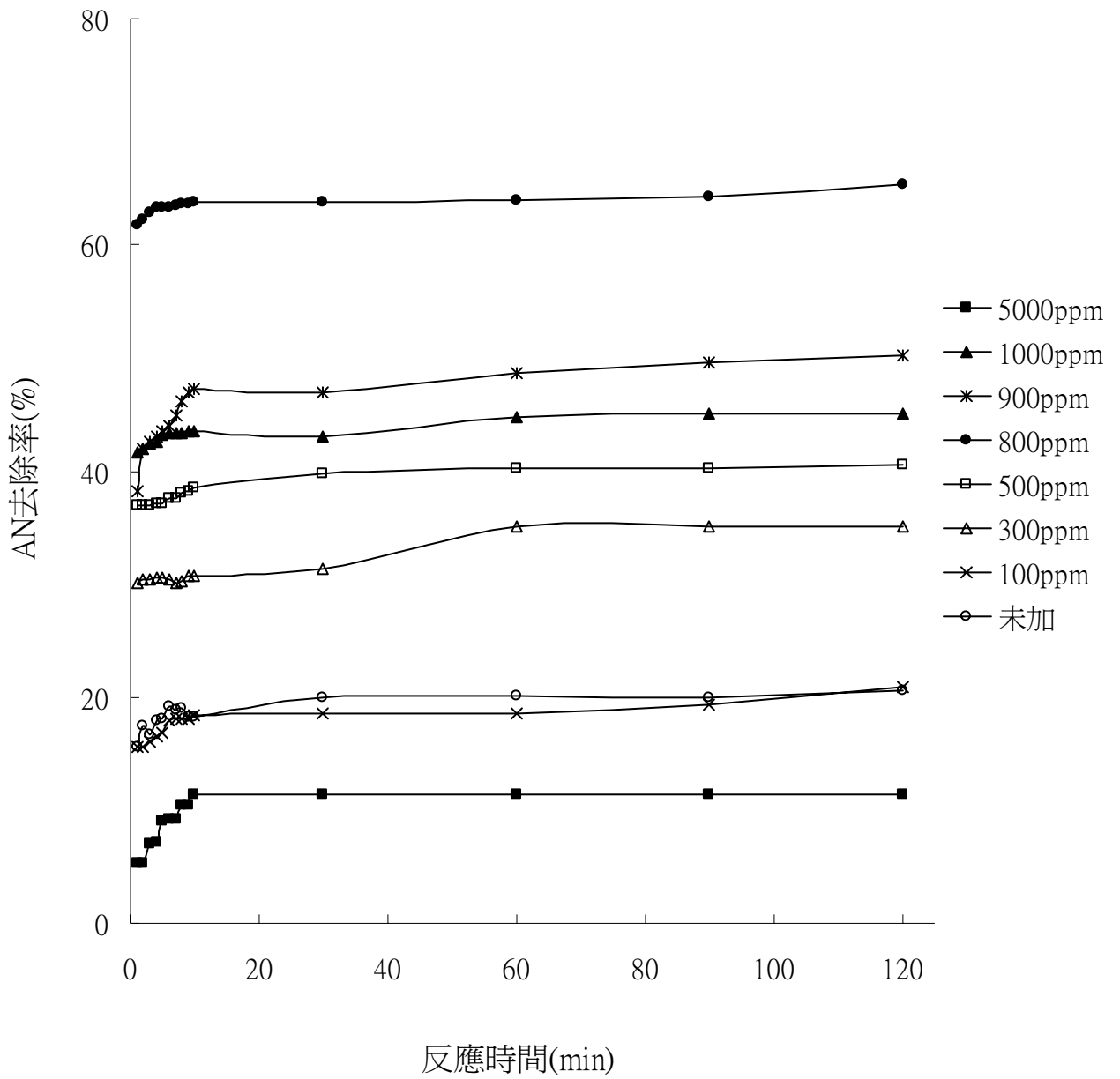
吾人由 GC 層析圖二，觀察到四個吸收峰，經與 MS 質譜圖比對結果發現，四個波峰分別為丙炔酸(R.Time : 3.558)、丙酮(R.Time : 4.150)、丙烯腈(R.Time : 5.283)、乙醛(R.Time : 6.267)，其中丙酮的吸收峰來自所用的溶劑，雖然可觀察到丙炔酸的波峰，但是一個較寬廣的訊號。另外一個則是乙醛的吸收峰。

#### 四 結 論

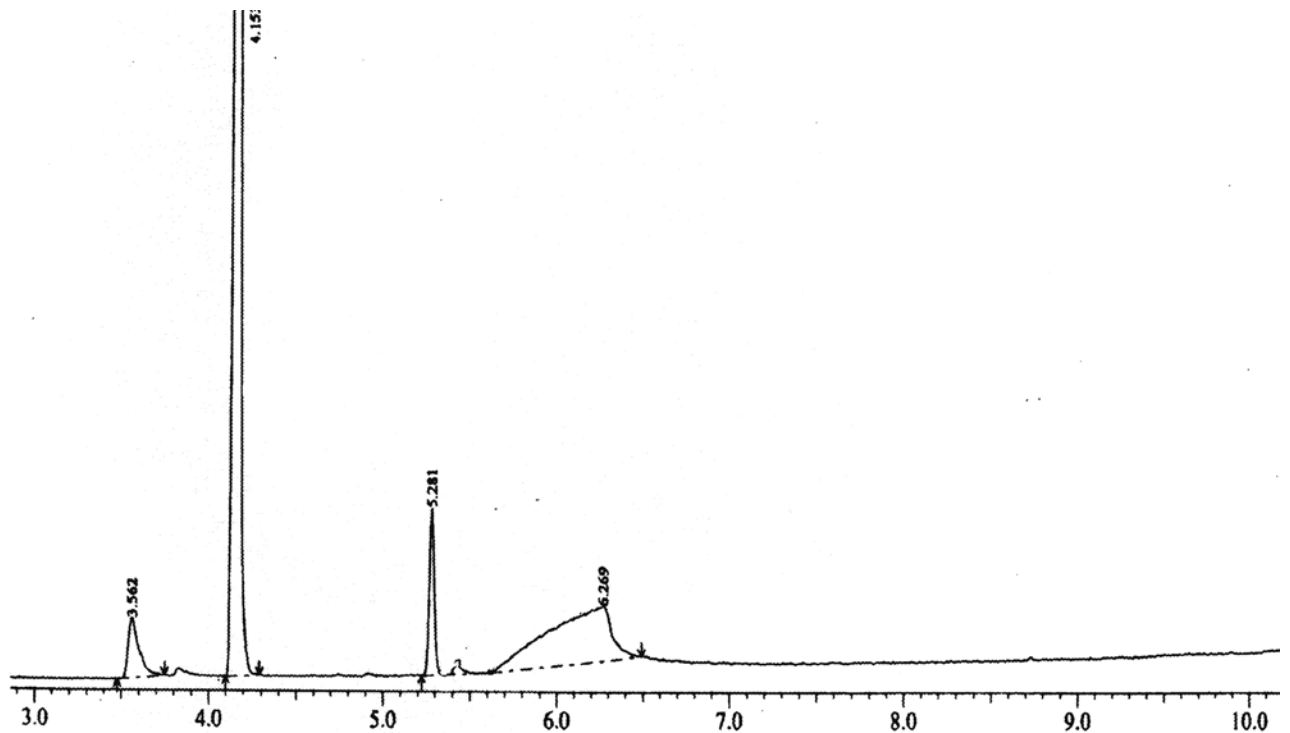
- 甲、Fenton 法處理丙烯腈廢溶液，在硫代硫酸鈉 300~800ppm 濃度時，去除率依加入量而提高。硫代硫酸鈉的加入量 800ppm 時，AN 去除率最高可達 65%。若高於 800ppm 時，AN 去除率卻反而下降。低於 300ppm，則 AN 去除率與未添加時 AN 去除率相同。
- 乙、Fenton 法處理丙烯腈廢溶液，在硫代硫酸鈉濃度 300~800ppm 時，濁度值和硫代硫酸鈉添加量成反比，濁度值越低，AN 去除率越高。
- 丙、Fenton 法處理丙烯腈廢溶液，依加入硫代硫酸鈉濃度越大，電導度也越大。
- 丁、Fenton 法處理丙烯腈廢溶液過程中，在硫代硫酸鈉 300~800ppm 濃度，其 pH 幾乎在 3 左右。
- 戊、以氣相層析質譜儀(GC/MS)分析反應產物發現 Fenton 法處理丙烯腈廢水除丙烯腈以外，有丙炔酸、乙醛的生成，但並無丙烯醯胺及丙烯酸生成。

#### 五 誌 謝

本研究能順利完成特別感謝李建霖同學協助及成大貴儀中心賴麗娜小姐在於 GC/MS 的解譜與操作上之協助。



圖一 硫代硫酸鈉添加量對Fenton/AN溶液去除率之影響



圖二、Fenton/AN 溶液反應產物之氣相層析圖

#### 六、參考文獻

- 1.鄭幸雄，李季眉，“丙烯腈氧化及脫硝分解功能評估”，第二十二屆廢水處理研討會論文集，pp.448~455，1997。
- 2.王振乾等人，“以 Fenton 法處理溶液中 Acrylonitrile 生成物之探討”，第二十五屆廢水處理研討會論文集，pp.399~402，2000。
- 3.Walling, C.,“Fenton’s reagent revisited”, *Accounts Chem. Res.*, 8, pp.125–131, 1975.
- 4.Sedlak D.L. and Andren A.W., “Oxidation of chlorobenzene with Fenton’s reagent” *Environ. Sci. Technol.*,25, pp.777–782, 1991.
- 5.Ewa, L.K., “Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction”, *Chemosphere*, 22, pp.529–536, 1991.
- 6.Kuo, W. G., “Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent”, *Water Res.*, 26, pp.881–886, 1992.
- 7.高思懷，詹益臨，“Fenton 法處理染整原廢水之研究”，第十八屆廢水處理技術研討會論文集，pp.851-886，1993。
- 8.張芳淑，Fenton 法最適化操作因子之探討，淡江大學水資源及環境工程研究所博士論文，1995。

- 9.K. Gilomin,et. al., Chromatrgraphia, 41 ( 7/8 ) ,488, 1995。
- 10.廖正宇等人，“硫酸亞鐵加藥量對 Fenton 法處理丙烯酸腈溶液之影響”，嘉南學報，2002。
- 11.莊智仁等人，“次硫酸甲醛氫鈉添加濃度對 Fenton 法處理 Acrylonitrile 之影響”，專題研究報告，2002。
- 12.危害性化學物質災害緊急處理手冊，環保通訊雜誌社，台灣，pp.18-30，1991。
- 13.Maryadele J. O’Neil Ed., “The Merck Index”, Merck & Co., NJ, 13<sup>th</sup> Ed, 2001.
- 147.物質安全資料表，IOSH 勞工安全衛生研究所，CAS.NO.00050-00-0。
- 15.化學物質毒理資料庫，行政院環保署，編號：SHN-164。
- 16.Ming-Chen Lu. , Jong-Nan Chen.,Cheu-Ping Chang., “Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ions as catalyst”, Journal of Hazardous Materials, B65, pp.277-288, 1999。
- 17.黃國豪，“家族廢水高級氧化處理技術”，工研院環安中心。

