

# Photo-Fenton 程序氫氧自由基生成定量化及脫色之研究(1/2)

計畫編號：NSC-90-2211-E-032-004

執行期間：90/08/01-91/07/31

計畫主持人：康世芳 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：游非庸、賴來彬、廖志祥

## 一、中文摘要(關鍵字：Photo-Fenton、高級氧化程序、氫氧自由基、染料、脫色)

本研究以去離子蒸餾水及人工染料廢水為水樣，(1) 比較 Photo-Fenton 相關程序 OH· 發生量，(2) 探討 Fenton、程序分解染料之動力學。研究結果顯示 AOPs 分解 BuCl 為兩階段反應，氧化時間於 15 秒後之 BuCl 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速率皆符合假一階反應，BuCl 假一階反應速率常數 K<sub>B1</sub> 值及 OH· 發生量皆隨 Fe<sup>2+</sup> 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量之增加而提高。Fenton 程序之 BuCl 分解率與 OH· 發生量約為 Photo-Fenton 之 80%，意味著 Fenton 程序 OH· 發生量為 Photo-Fenton 程序之關鍵。Fenton 程序分解染料之動力學之結果顯示，BuCl 於染料廢水中之分解速率低於蒸餾水中，OH· 脫色速率甚大於染料分解速率，染料分解速率符合假一階反應，增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量對提高染料分解較增加 Fe<sup>2+</sup> 加藥量有效。Fenton 分解染料時，中間產物 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度隨 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量增加而增加，由 FTIR 光譜圖可得知 -NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>Na 助色團會分解，意味 OH· 攻擊的染料官能基位置。

**Abstract** (Keywords : Photo-Fenton, advanced oxidation process, hydroxyl radical, dyestuff, decolorization)

This study evaluates the Photo-Fenton and Fenton processes for the production of hydroxyl radical (OH·) and kinetic study on the degradation of dye. The water samples were distilled and dye-contained waters. The results show that the degradation of BuCl by AOPs divided two steps (before and after 15 sec). The degradation rate after 15 sec followed pseudo-first order reaction and its reaction constant defined as K<sub>B1</sub>. Both K<sub>B1</sub> values and OH· production increase with the increase of dosages of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup>. Moreover, BuCl degradation rate and OH· production in the Fenton process was about 80% of

that in the Photo-Fenton process. This result implies that OH· production in the Fenton process is an key in the Photo-Fenton process. Furthermore, BuCl degradation rate in dye-contained water was less than that in distilled water. Decolorization rate was much larger than dye degradation rate and dye degradation rate followed pseudo-first order reaction. It is better to increase the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> than Fe<sup>2+</sup> to enhance dye degradation rate. The intermediates of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> increase with the increase of H<sub>2</sub>O dosage. Based on the FTIR analysis, it implies that the degradation of auxochrome of -NH<sub>2</sub> and -SO<sub>3</sub> is attacked by OH·.

## 二、緣由與目的

高級氧化程序衍生之 OH· 因具強氧化能力，可有效地分解毒性污染物或色度物質，故近年來於廢水高級處理漸受重視。Photo-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV) 程序為同相反應之 AOPs 之一，操作時依添加鐵鹽、UV 照光與否等因素，可形成 Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)、Fenton-like (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 及 Photo-Fenton。AOPs 程序分解污染物效果之關鍵取決於 OH· 發生量，許多研究由污染物殘留率(或分解率)檢討操作因子對 AOPs 程序之影響，對 OH· 發生量之探討則較少，筆者先前研究指出可依 (1) 式間接定量 OH· 發生量，式中 K<sub>p</sub> 為平衡常數(Kang et al., 2000; Lindsey et al., 2000)。



AOPs 程序中 OH· 發生量、操作因子條件與污染物等三者間相互關係之探討，有助於得知 AOPs 程序 OH· 發生量與分解污染物之最佳化操作條件。本研究乃 2 年期之研究，延續筆者近年來 AOPs 之研究成果(Kang et al., 1999,

2000, 2002; Liao et al., 2001), 以 Photo-Fenton 相關程序為對象, 反應性染料為污染物, 由於 Photo-Fenton 程序反應途徑包含 Fenton 程序, 第 1 年先以探討 Fenton 程序為主, 研究目的為 (1) Photo-Fenton 相關程序 OH·發生量之比較、(2) 操作因子對 Fenton 程序 OH·發生量之影響、及 (3) Fenton 程序分解染料與脫色之動力學。

### 三、實驗材料及方法

#### 1. 實驗材料

為探討 Photo-Fenton 相關程序理論 OH·發生量, 以去離子之蒸餾水為水樣, 比較 Photo-Fenton 相關程序 OH·發生量, 並以 pH、過氧化氫與鐵鹽加藥量、鐵鹽種類、及反應時間為操作因子, 探討其對 Fenton 程序 OH·發生量之影響。Fenton 程序染料與脫色之探討則採用反應性染料 Blue 19 (C.I. No. 為 61200) 配製 30 mg/L 之人工廢水, 其色度與溶解性有機物(DOC)分別為 960 ADMI 單位與 13 mg/L。

#### 2. 實驗方法

Photo-Fenton 相關程序 OH·發生量實驗採用批次式 UV 光照反應槽, 於水樣中添加 1.48 mg/L 正氯丁烷(BuCl)以間接測定 OH·發生量(Kang et al., 2000)。Fenton 程序分解染料與脫色之動力學實驗, 則含色度人工廢水 100 mL 水樣裝入 250mL 錐形瓶, 置於恆溫震盪器中進行反應, 溫度維持在 30°C。於適當的反應時間取水樣, 分析水樣中殘留之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fe<sup>2+</sup>、BuCl、DOC、色度、染料及其中間產物 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>與 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。此外, 亦分析水樣之 UV-VIS 與 FTIR 光譜。

#### 3. 水質分析

各項水質分析依 Standard Method 方法, 以 HPLC (JASCO 870-UV) 測定染料殘留, 其特性吸收峰波長為 288 nm。BuCl、色度與 DOC 殘留分析分別採用 GC(HP4890A 或 Shimadu GC-14A)、分光光度計(Hitachi U-2000)與 DOC 分析儀 (O.I. Cooperation Model 700)。IR 光譜是利用 JASCO FT/IR-5300 搭配光導偵檢器(MCT)測定之, 掃描波數從 4,600~400 cm<sup>-1</sup>, 解析度 4 cm<sup>-1</sup>。

### 四、結果與討論

#### 1. Photo-Fenton 相關程序 OH·發生量之比較

##### (1) BuCl 殘留率之比較

依 (1) 式 OH·可分解 BuCl, BuCl 殘留率愈低則 OH·發生量愈高。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與 Fe<sup>2+</sup> 加藥量皆 20 mg/L、UV 光照強度 128 W、氧化時間 600 秒 且 pH 3 時, Photo-Fenton 相關程序 BuCl 殘留率之比較如圖 1 所示。於氧化時間 60 秒時,

Photo-Fenton、Fenton、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 與 Fenton-like 之 BuCl 殘留率分別為 0.16、0.32、0.70 與 0.83, 顯示 Photo-Fenton 程序 OH·發生量最高, 且 Fenton 之 BuCl 分解率於 Photo-Fenton 程序中佔比例 81%(0.68/0.84=0.81)。同圖 1 所示 BuCl 殘留率之變化, 本研究以反應時間 0-15 秒為初期反應, 15 秒以後之 BuCl 殘留率變化符合假一階反應, 其分解速率常數 (K<sub>B1</sub>) 如表 1 所示, Photo-Fenton 程序 K<sub>B1</sub> 值約為 Fenton 程序 K<sub>B1</sub> 值的 2 倍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 假一階分解速率常數(K<sub>H1</sub>) 亦約 2.2 倍。

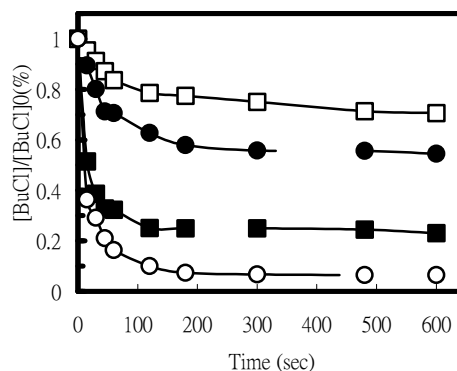


圖 1 Photo-Fenton 相關程序 BuCl 殘留率之比較 (pH = 3, Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> = 20 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 20 mg/L, UV = 128 watt, BuCl = 14.8 mg/L; ■Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, □Fe<sup>3+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ●H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, ○Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV)

表 1 Photo-Fenton 相關程序 OH·生成量比較

程序	k <sub>B1</sub> (sec <sup>-1</sup> )	k <sub>H1</sub> (sec <sup>-1</sup> )	[OH·](M)*
Photo-Fenton	12×10 <sup>-3</sup>	3.6×10 <sup>-3</sup>	14×10 <sup>-12</sup>
Fenton	6.0×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	3.1×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.1×10 <sup>-12</sup>
Fenton-like	1.8×10 <sup>-3</sup>	0.5×10 <sup>-3</sup>	0.9×10 <sup>-12</sup>

\*反應初期之 OH 生成量, 實 驗 同

##### (2) OH·發生量之比較

依 (1) 式 BuCl 分解速率 R<sub>p</sub> 與 [OH·] 及 [BuCl] 之關係, 可以 (2) 式表示之, 若測得某反應時間間隔內之 BuCl 分解速率, 則可各時間 OH·發生量可依 (3) 式計算 (Lindsey et al., 2000), 相對於圖 1 之 OH·發生量之比較如圖 2 所示, 反應初期 Fenton 程序 OH·發生量為 Photo-Fenton 程序之 0.79 (11/14=0.79), 與前述 BuCl 分解率比值 0.81 相近, 因此控制 Fenton 程序 OH 發生量為 Photo-Fenton 程序之關鍵。

$$R_p = K_p [OH \cdot] [BuCl] \quad (2)$$

$$[OH \cdot] = R_p / K_p [BuCl] \quad (3)$$

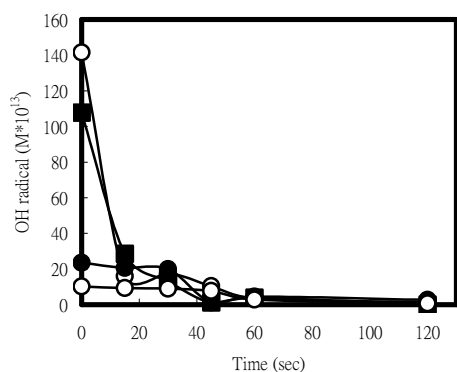


圖 2 Photo-Fenton 相關程序初期 OH· 生成量之比較  
(實驗條件相同與圖 2)

## 2 操作因子對 Fenton 程序 OH· 發生量之影響

### (1) pH 與鐵鹽種類之影響

Fenton 程序於  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量皆 20 mg/L、氧化時間 600 秒且 pH 控制於 3、4、5 及 7 時，結果顯示 OH· 發生量與 BuCl 分解率於 pH 3、4 皆高於 pH 5、7，最適 pH 範圍為 3-4，本研究後續實驗 pH 控制於 3。

### (2) $\text{Fe}^{2+}$ 與 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加藥量之影響

依 Fenton 程序理論可知增加  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量皆能提高 OH· 發生量，固定  $\text{Fe}^{2+}$  1 mM (改變  $\text{H}_2\text{O}_2$  0-2.5 mM) 或固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 mM (改變  $\text{Fe}^{2+}$  0-2.5 mM)， $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量對初期 OH· 發生量之影響如圖 3 所示，顯示初期 OH· 發生量與  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量呈線性增加，欲增加初期 OH· 發生量，以增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量較  $\text{Fe}^{2+}$  加藥量增加為佳。

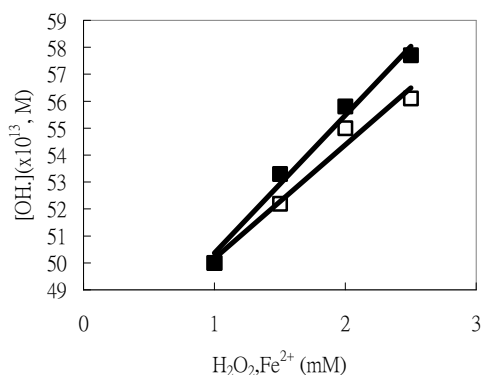


圖 3  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量對初期 OH· 發生量之影響 ■ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、□ :  $\text{Fe}^{2+}$

## 3 Fenton 程序分解染料與脫色之動力學

### (1) Fenton 程序分解染料與脫色

Fenton 程序分解染料廢水於氧化時間 60 分鐘時，色

度、染料、DOC 及 BuCl 殘留率如圖 4 所示。顯示氧化時間 2 分鐘時 BuCl 殘留率為 65%，與於蒸餾水水樣中殘留 25% 之結果相異，此乃因染料有機物與 BuCl 競爭 OH·，OH· 被消耗於分解染料。此外，當氧化時間 30 分鐘時 DOC、BuCl、染料與色度殘留率分別為 85、28、35 與 5%，顯示 OH· 不易礦化 DOC、且脫色速率甚大於染料分解速率。OH· 分解染料污染物時，先破壞染料的環狀共軛結構，破壞發色團即達脫色，但染料之環狀共軛結構可能仍以單鍵結構而尚未斷鍵為分子量較小之中間體，故染料分解率慢。圖 4 中數據之色度、染料與 DOC 之分解速率以假一階反應速率表示時，一階反應速率常數分別  $2.55 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.96$ )、 $0.02 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.97$ )、 $0.0008 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.88$ )。

### (2) $\text{Fe}^{2+}$ 與 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加藥量之影響

Blue 19 染料 90 mg/L、固定  $\text{Fe}^{2+}$  1mM 且改變  $\text{H}_2\text{O}_2$  1-25mM 改變、或固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  1mM 且改變  $\text{Fe}^{2+}$  1-25mM，一階分解速率常數( $K_d$ )值與  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量相關性之多重回歸為： $K_d = 1.22[\text{H}_2\text{O}_2]_0^{0.31}[\text{Fe}^{2+}]_0^{0.26}$ ，故增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量對提高染料分解較增加  $\text{Fe}^{2+}$  加藥量有效。

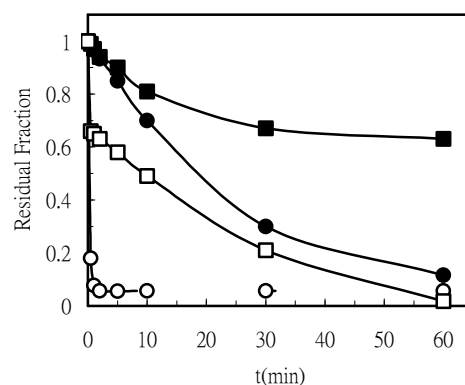


圖 4 Fenton 程序中 DOC、BuCl、染料及色度殘留率

( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1\text{mM}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1\text{mM}$ 、 $[\text{dye}]_0=30\text{mg/L}$ )

■ : DOC, ● : dye, □ : BuCl, ○ : Color

### (3) $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 與染料殘留濃度之變化

Fenton 程序產生的 OH· 具有高活性，會攻擊染料發色團及助色團，RB19 中具有磺酸根及氨基二種助色團官能基，脫色反應時會被 OH 取代，氧化產生  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{NO}_3^-$  (Koch et al., 2002)。  $[\text{Fe}^{2+}]_0=1\text{mM}$ 、氧化時間 10 分鐘及  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0-3.0 \text{ mM}$  時，染料殘留、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{NO}_3^-$  的濃度變化如圖 5 所示，顯示增加過氧化氫的加藥量，染料殘留濃度會隨著減少， $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{NO}_3^-$  的濃度會隨著增加，且  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度比  $\text{NO}_3^-$  高，主要是因為染料結構中，磺酸根比氨基多的緣故。

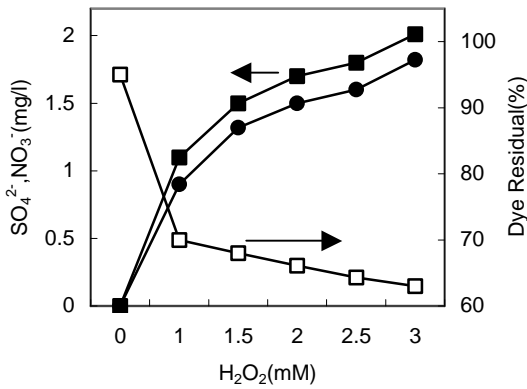


圖 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量對 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 與染料殘留之影響

■ : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ● : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> □ : dye

#### (4) 染料光譜與 FTIR 圖形

RB19 中主要的發色團有 >C=C<、>C=O、>C=NH 等，而主要的助色團則有 -NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H 等。Fenton 程序氧化 RB19 染料廢水，氧化反應 10 分鐘前後其 UV-VIS 光譜圖形變化，顯示最大吸收波長 590nm 吸收峰迅速下降，推測 OH· 先攻擊 RB19 染料助色團(-SO<sub>3</sub>Na)位置，破壞 RB19 中發色團與助色團的鍵結，所以能迅速脫色。此外，反應前後 FTIR 圖譜變化如圖 6 所示，原有 -NH<sub>2</sub> 吸收(3447)及 -SO<sub>3</sub>Na 吸收(1186)消失，而這二個官能基就是 RB19 的助色團，所以代表被 OH· 攻擊後，會打斷發色團與助色團的鍵結，使得染料脫色。

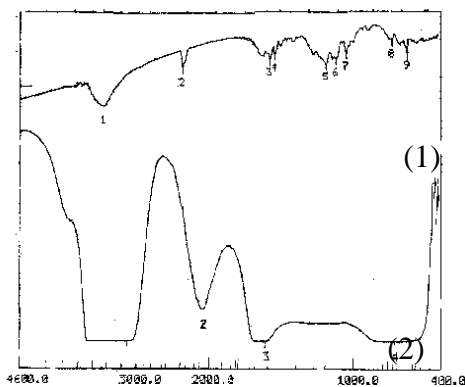


圖 6 Fenton 程序氧化染料前後 FTIR 圖譜之變化

(1) 氧化前 sample, (2) 氧化 10 min 後

([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1mM、[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 1mM、[dye]<sub>0</sub> = 30mg/l)

#### 五、結論

1. Fenton 程序之 BuCl 分解率與 OH· 發生量約為 Photo-Fenton 之 80%，意味著 Fenton 程序 OH· 發生量為 Photo-Fenton 程序之關鍵。

2. Fenton 程序 OH· 脫色速率甚大於染料分解速率，染料分解速率符合假一階反應，增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量對提高染料分解較增加 Fe<sup>2+</sup> 加藥量有效。
3. Fenton 分解染料時，RB19 具有磺酸根及氨基官能基，會被 OH· 取代，由 UV-VIS 光譜圖之最大吸收波長會降低，可得知達到脫色的目的。
4. Fenton 分解染料時，產生 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度隨過氧化氫加藥量增加而增加，且濃度大小為 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。
5. 由 FTIR 光譜圖可得知 -NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>Na 助色團會分解，意味 OH· 攻擊的染料官能基位置。

#### 六、參考文獻

- 1 Kang S.F., Liao C.H. and Hung H.P., "Peroxidation Treatment of Dye Manufacturing Wastewater in the Presence of Ultraviolet Light and Ferrous Ions", *J. Hazardous Material*, B65, 317-333, 1999
- 2 Kang S.F., Liao C.H. and Po T.S., "Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology", *J. Chemosphere*, 41(8), 1287-1294, 2000
- 3 Kang S.F., Liao C.H. and Chen M.C., "Pre-oxidation and Coagulation of Textile wastewater by the Fenton Process", *J. Chemosphere*, 46(6), 923-928, 2002
- 4 Liao C.H., Kang S.F. and Wu F.A., "Hydroxyl Radical Scavenging Role of Chloride and Carbonate Ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process", *J. Chemosphere*, 44(5), 1193-1200, 2001
- 5 Lindsey M. E. and Tarr M.A., "Quantitation of hydroxyl Radical During Fenton Oxidation Following a Single Addition of Iron and Peroxide". *J. Chemosphere*, 41(3), 409- 417.
- 6 Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G. and Kettrup A. (2002) Ozonation of Hydrolyzed Azo Dye Reactive Yellow 84 (CI). *J. Chemosphere*, 46 (1), 109-113.

#### 七、計畫成果自評

Photo-Fenton 程序反應包含其相關程序 Fenton、Fenton-like、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV，影響 OH· 發生量知之操作變數多。本精簡報告為第 1 年研究成果之一部分，研究成果於第 27 屆廢水處理技術研究會表發二篇論文，「Fenton 程序 OH· 發生量之研究」與「Fenton 程序分解染料與脫色之動力學」，然後再整合二篇論文投稿於國際期刊(SCI 登錄)。