

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

Photo-Fenton 程序氫氧自由基生成定量化及脫色之研究

(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-032-011-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程系

計畫主持人：李奇旺

計畫參與人員：游非庸、康世芳、林志麟、楊孟怡

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 10 月 17 日

Photo-Fenton 程序氫氧自由基生成定量化及脫色之研究(2/2)

計畫編號：NSC-91-2211-E-032-011

執行期間：91/08/01-92/07/31

計畫主持人：李奇旺 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：游非庸、康世芳、林志麟、楊孟怡

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

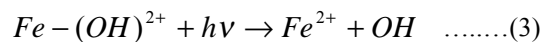
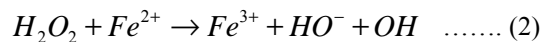
本研究以去離子蒸餾水及 FGF 人工染料廢水為水樣，(1)比較 Photo-Fenton 相關程序染料降解及機制，(2)探討操作因子對 Photo-Fenton 程序之影響，(3)及 Photo-Fenton 程序對染料脫色的探討。研究結果顯示 AOPs 對於 FGF 的降解效率為 Photo-Fenton > H₂O₂/UV □ Fenton > Fenton-like，在 UV-vis 及 FTIR 光譜上，各 AOPs 生成的 OH□會攻擊 -SO₃Na 及 -N(CH₃)₂ 發色團及助色團位置，破壞染料結構，使染料脫色；OH□生成量及降解速率隨 Fe²⁺ 及 H₂O₂ 加藥量增加而增加，並以 H₂O₂ 加藥量較為重要；Photo-Fenton 程序對染料脫色效果可達到 95% 高於礦化效果的 17%。

Abstract (Keywords : AOPs, Photo-Fenton, hydroxyl radical, degradation)

This study evaluates the Photo-Fenton, H₂O₂/UV, Fenton and Fenton-like processes for the degradation and mechanism of the dye. The water samples were distilled and dye-contained waters. The results show that the reaction, the order of removal of dye was Photo-Fenton > H₂O₂/UV □ Fenton > Fenton-like process. According to the UV-vis and FTIR spectra, the OH can react with auxochrome (-SO₃Na) and chromophore (-N(CH₃)₂) substrate, breaking the conjugated bond during discoloration. The concentration of OH and degradation rate increase with the dosages of H₂O₂ and Fe²⁺. It is better to increase the dosage of H₂O₂ than Fe²⁺ to enhance OH production. The efficiency of discoloration was 95% higher than mineralization 17%.

二、緣由與目的

Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) 程序為同相高級氧化程序 (AOPs) 之一，反應是利用 UV 光促進 Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) 程序催化過氧化氫分解成 OH□，即產生 OH□ 的路徑有三種 (Kang et al., 2000)，其中反應式(1)為 H₂O₂/UV 程序，反應式(2)為 Fenton 程序



影響 Photo-Fenton 程序 OH□ 生成的各種因素，包括有亞鐵及過氧化氫加藥量、鐵鹽種類、氧化時間、攪拌速度、反應溫度、pH 值等，本研究乃第 2 年之研究，延續筆者近年來 AOPs 之研究成果 (Kang et al., 1999, 2000, 2002)，以 Photo-Fenton 相關程序為對象，Fast Green FCF (FGF) 反應性染料為污染物，研究目的為(1)比較 Photo-Fenton 及其相關程序 (Fenton、H₂O₂/UV、Fenton-like) 染料降解及機制，(2)探討操作因子對 Photo-Fenton 程序之影響，(3)及 Photo-Fenton 程序對染料脫色的探討。

三、實驗材料及方法

1. 實驗材料

所有試藥均為分析級，無進一步純化步驟，過氧化氫 (H₂O₂、Merck、30% w/w) 配製濃度 100 mM；硫酸亞鐵 (FeSO₄□7H₂O、Merck、96%) 及硝酸鐵 (Fe(NO₃)₃□9H₂O、Merck) 配製鐵濃度 100 mM，並在酸性環境下保存；正氯丁烷 (BuCl、Merck)、正氯戊烷 (PeCl、Merck) 配製飽和溶液，FGF (C.I. : 42053) (Research Chemicals Ltd)，λ_{max} = 640nm、分

子量=807 g/mole, 濃度 90mg/l 時, 色度=22442 ADMI、DOC=45mg/l, 配製濃度 1,000mg/l 備用, 所有藥品均以蒸餾水配製完成。

2. 實驗方法

實驗沿用去年的批次式 UV 照光反應槽, 操作變數為亞鐵及過氧化氫加藥量、鐵鹽種類、氧化時間。水樣使用 2 升去離子水或染料廢水, 視實驗需要添加不同藥劑, 純水水樣中加入 20ml 之飽和的 BuCl 溶液, 利用 HCl 及 NaOH 調整 pH 值, 於所定反應時間採取水樣, 純水水樣立即分析 BuCl, 染料廢水水樣進行終止反應, 分析 color, DOC、染料殘留及 UV-Vis 及 FTIR 光譜等。

3. 水質分析

各項水質分析依 Standard Method 方法(Standard method, 1993), color DOC 與 BuCl 殘留分別採用分光光度計(Hitachi U-2000)、DOC 分析儀 (O.I. Cooperation Model 700) 及 GC(HP4890A), FTIR 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^{-1} , 解析度 4 cm^{-1} ; 染料殘留, 以 HPLC (JASCO 870-UV)測定分析, 特性波長為 300nm。

四、結果與討論

1. Photo-Fenton 相關程序處理染料廢水之比較

(1) 反應速率

以 Photo-Fenton 相關程序處理染料廢水, FGF 濃度為 90mg/l, 比較 Photo-Fenton、Fenton、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 及 Fenton-like 程序, 染料殘留以假一階回歸分析於表 1, 顯示 Photo-Fenton 程序, 不管是在速率及效率上均是優於其他三種程序, 而比較 Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序, 顯示雖然 Fenton 程序反應較快速, 但是在長時間反應下, 效率卻是 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序稍高, 所以代表 Photo-Fenton 程序反應初期進行的是 Fenton 程序, 而整個反應又以反應初期最重要, 所以 Photo-Fenton 程序中 Fenton 程序佔的比例較高(Kang et al., 1999), Fenton-like 程序染料降解最少; 以假一階反應速率常數比較效率, 求得 Photo-Fenton 程序 : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 程序 : Fenton 程序 : Fenton-like 程序=1.3 : 1.05 : 1 : 0.21, 即 Fenton 程序約為 Photo-Fenton 程序的 76%; 此項數據與去年純水系統下, Fenton 程序 OH \cdot 的發生量約為 Photo-Fenton 程序的 76%相近。

(2) UV-vis 光譜

在染料廢水濃度為 90mg/l, Fe^{2+} 及 H_2O_2 添加量皆為 1mM, 照光強度 128 watts 時, 不同 AOPs 氧化反應 10 分鐘後, 其染料 UV-vis 光譜圖形如圖 1 所示, FGF 原廢水的最大吸收波長, 出現在 640、570、420 及 300nm, 經由 AOPs 降解, 不管是何種程序, 最大吸收波長變成 600 及 310nm, 顯示三種 Photo-Fenton 相關程序, 對於染料降解, 具有相同的反應機制, 其中 600nm 的吸收峰, 是因為磷酸根位置被 OH \cdot 攻擊, 破壞了 FGF 的共振結構, 所以吸收峰向短波長移動, 而有脫色效果; 至於 FGF 在 310nm 有一個極大的吸收峰, 推測應是 -N=N- 接在苯環上的結構(Xiong et al., 2001), 雖然原本 FGF 並沒有此種結構, 但因反應過程中分子間作用, 產生此一中間產物。

比較三種 Photo-Fenton 相關程序的效率, 以 600nm 處吸收為準, 吸收度愈低, 降解效果愈好, 順序為 Photo-Fenton (1/1) > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (1/1.18) \square Fenton (1/1.26), 此項結果與表 1, 反應速率常數比值相近。

表 1: Experimental conditions for dye degradation (Fe^{2+} (Fe^{3+}) =1mM, H_2O_2 =1mM, UV = 128 watts) (2hrs)

程序	%of dye degraded	Rate constant	R ²
Photo-Fenton	34%	0.56(hr^{-1})	0.988
Fenton	42%	0.43(hr^{-1})	0.993
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	41%	0.45(hr^{-1})	0.994
Fenton-like	83%	0.09(hr^{-1})	0.992

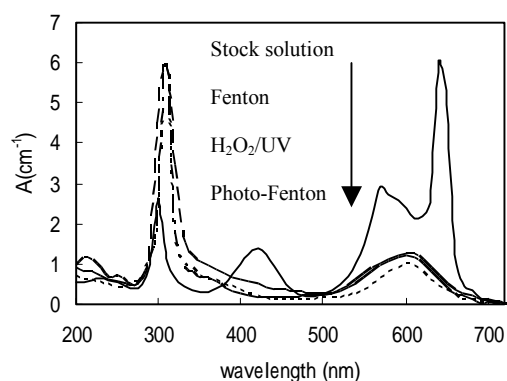


Fig. 1. UV-Vis spectra of FGF during the AOPs (H_2O_2 =1mM, Fe^{2+} =1mM, UV = 128 watts, dye=90mg/l)

(3) FTIR 光譜

比較染料廢水, 經三種 Photo-Fenton 相關程序降解反應 10 分鐘後, 其 FTIR 光譜如圖 2 所示, 在 FGF 染料光譜中, 反應前後的吸收峰不管何種 AOPs, 原有的 1284 cm^{-1}

(-SO₃Na) 及 1334 cm⁻¹ (-N(CH₃)₂)吸收均消失，此即脫色反應被 OH[•]攻擊的位置，除了助色團官能基也包含了發色團官能基。

比較三種 Photo-Fenton 相關程序，顯示 3400 cm⁻¹ (-NH₂) 附近吸收，此為中間產物，雖經反應過程分子重組而成，但因 Photo-Fenton OH[•]生成量較高，故此位置吸收較 Fenton 及 H₂O₂/UV 程序低。

sample
Fenton
H₂O₂/UV
Photo-Fenton

Fig. 2. IR spectrum of FGF during the AOPs (加藥條件如圖 1)

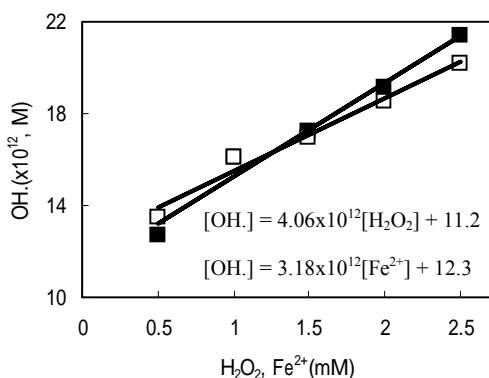


Fig. 3. Effect of hydrogen peroxide and ferrous dosage on the OH produce in pure water (initial)(■ : H₂O₂ , □ : Fe²⁺)

2 過氧化氫及亞鐵加藥量對 Photo-Fenton 程序的影響

(1) OH[•] 生成的影響

沿用去年 OH[•]的計算方法，如方程式(4)，在純水系統中，UV=128watts，固定亞鐵添加量為 1 mM，改變過氧化氫 0~2.5mM 不同添加量；及固定過氧化氫加藥量為 1 mM，改變亞鐵 0~2.5mM 不同加藥量，比較 OH[•]反應初始濃度，顯示增加 Fe²⁺、H₂O₂ 加藥量，都可以增加 OH[•]的生成，如反應式(1)~(2)，以各反應程序的初始濃度作比較，在不同加

藥量下，各程序 OH[•]的生成如圖 3，顯示 OH[•]的生成與 Fe²⁺、H₂O₂ 加藥量成一線性關係，其斜率代表單位 Fe²⁺、H₂O₂ 加藥量改變，OH[•]生成的變化，由兩者斜率比較分別為 3.18、4.06 得知，當 H₂O₂ 加藥量改變時，OH[•]反應初始濃度較 Fe²⁺改變時高，即 Photo-Fenton 程序中，H₂O₂ 加藥量對 OH[•]的生成影響較大。



(2) 處理染料廢水的影響

Photo-Fenton 程序中，FGF 染料濃度=90mg/l，固定亞鐵添加量為 1 mM，改變過氧化氫加藥範圍 0~5mM；及固定過氧化氫加藥量為 1 mM，改變亞鐵加藥範圍 0~5mM，數據分析於表 2，顯示增加 H₂O₂、Fe²⁺ 的加藥量，可以提高染料降解效率，染料降解循假一階反應進行；當 H₂O₂ 加藥量=0 mM 時，此時進行的是 Fe²⁺/UV 反應，但是 UV 光的氧化能力較弱，故染料降解有限，反應 2 小時，染料仍殘留 92%；當 Fe²⁺加藥量=0 mM 時，此時進行的是 H₂O₂/UV 反應，不是 Photo-Fenton 程序，反應 2 小時後，染料殘留 41%，較其他 Photo-Fenton 程序稍高。

表 2: Experimental conditions for dye degradation (UV =128watts、dye=90mg/l)

H ₂ O ₂ (mM)	Fe ²⁺ (mM)	%of dye degraded of 2 hrs	Rate constant	R ²
0	1	92%	0.043(hr ⁻¹)	0.985
1	1	34%	0.56(hr ⁻¹)	0.988
2	1	28%	0.65(hr ⁻¹)	0.989
3	1	23%	0.74(hr ⁻¹)	0.989
5	1	18%	0.88(hr ⁻¹)	0.987
1	0	41%	0.45(hr ⁻¹)	0.994
1	2	33%	0.57(hr ⁻¹)	0.983
1	3	32%	0.59(hr ⁻¹)	0.985
1	5	30%	0.63(hr ⁻¹)	0.99

將表 2，扣除 H₂O₂、Fe²⁺ 的加藥量為 0 mM 不屬於 Photo-Fenton 程序外，其餘各加藥量條件下的反應速率常數與加藥量，所得斜率回歸分析，顯示反應速率常數與 H₂O₂、Fe²⁺ 加藥量成一線性關係，其代表的方程式為

$$k = 0.0797x [H_2O_2] + 0.4883 (R^2 = 0.995) \dots \dots \dots (5)$$

$$k = 0.018 x [Fe^{2+}] + 0.538 (R^2 = 0.986) \dots \dots \dots (6)$$

由兩方程式斜率比較得知，當 H_2O_2 加藥量改變時，其反應速率值較 Fe^{2+} 改變時高，這是因為 Fe^{2+} 的角色為催化劑，當固定 H_2O_2 加藥量時，增加 Fe^{2+} 加藥量，對降解反應幫助不大。即利用 Photo-Fenton 程序處理染料廢水時， H_2O_2 加藥量對降解染料影響較大，這樣的結論與 H_2O_2 加藥量在純水系統對 $OH\cdot$ 的生成影響較大，趨勢相同。

3 染料分解與脫色

Photo-Fenton 程序分解染料廢水， $[H_2O_2]=1mM$ 、 $[Fe^{2+}]=1mM$ 、 $[dye]=90mg/l$ 、 $UV=128watts$ ，色度、染料及 DOC 殘留圖形如圖 4 所示，在色度殘留上，反應 1 分鐘有 58% 殘留率，2 分鐘後殘留率 28%，以假一階反應表示，可求得前 2 分鐘的脫色速率常數 $k_c=38 hr^{-1}(R^2=0.994)$ 。在染料殘留圖形上，反應 1 分鐘有 97% 殘留率，2 分鐘後殘留率 96.5%，反應最終 60 分鐘殘留率為 56%，以假一階反應表示，可求得染料分解速率常數 $k_d=0.56 hr^{-1}(R^2=0.988)$ ，比較染料和色度去除，顯示 $OH\cdot$ 在去除染料污染物時，在時間上是比色度去除慢，也就是 $OH\cdot$ 先攻擊染料助色團位置，破壞染料共軛結構及發色團與助色團鍵結位置，然後再攻擊發色團位置使染料分解。在 DOC 殘留圖形上，反應 1 分鐘有 98.5% 殘留率，2 分鐘後殘留率 98%，反應最終 60 分鐘殘留率為 83%，以假一階反應表示，可求得 DOC 去除速率常數 $k_D=0.17 hr^{-1}(R^2=0.987)$ ，比較色度、染料及 DOC 殘留圖形，顯示 Photo-Fenton 程序在去除染料污染物時，是先破壞染料的共軛結構，此時色度先被去除，然後染料再被分解成中間體及小分子，所以染料殘留率隨著反應的進行，慢慢降低，反應末期因 $OH\cdot$ 濃度較低，氧化能力較弱，所以 DOC 去除效果低。

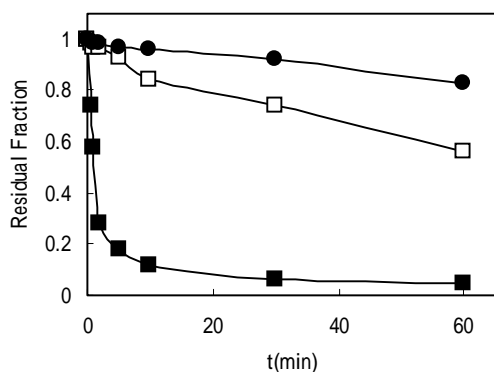


Fig. 4 : Residual profiles of DOC, dye and color in Photo-Fenton process ($H_2O_2=1mM$ 、 $Fe^{2+}=1mM$ 、 $UV=128watts$ 、 $dye=90mg/l$)(■ : color , □ : dye , ● : DOC)

五、結論

- 1.比較 Photo-Fenton 相關程序處理染料廢水時，反應速率常數順序為 Photo-Fenton > H_2O_2/UV □ Fenton > Fenton-like，Fenton 程序約為 Photo-Fenton 程序的 76%，佔主要的地位。且各程序進行的脫色反應，具有相似的反應機構，在 UV-vis 及 FTIR 光譜上可以看出 $OH\cdot$ 會攻擊 $-SO_3Na$ 助色團及 $-N(CH_3)_2$ 發色團位置，破壞染料共軛結構使染料脫色降解。
- 2.在 Photo-Fenton 程序中 $OH\cdot$ 發生量與染料降解的速率常數皆隨 Fe^{2+} 與 H_2O_2 加藥量之增加而提高，欲增加 $OH\cdot$ 發生量，則以增加 H_2O_2 加藥量較為明顯。
3. Photo-Fenton 程序氧化 FGF 染料廢水，脫色效率最高，其次為染料去除，最差為 DOC 去除。

六、參考文獻

1. APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.", 19th Edition (1993)
2. Kang S. F., Liao C. H. and Hung H. P. (1999) Peroxidation Treatment of Dye Manufacturing Wastewater in the presence of Ultraviolet Light and Ferrous Ions. **J. Hazard. Mater.** B65, 317-333.
3. Kang S. F., Liao C. H. and Po S. T. (2000) Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology. **J. Chemosphere** 41, 1287-1294.
4. Kang S. F., Liao C. H. and Chen M. C. (2002) Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by Fenton Process. **J. Chemosphere** 46, 923-928.
5. Xiong Y., Strunk P.J., Xia H., Zhu X. and Karlsson H.T. (2001) Treatment of Dye Wastewater Containing Acid Orange II Using a Cell with Three-Phase Three-Dimensional Electrode. **Wat. Res.** 35, 4226-4230.

七、計畫成果自評

Photo-Fenton 程序反應包含其相關程序 Fenton、 H_2O_2/UV 、Fenton-like 程序，影響 $OH\cdot$ 發生量與處理染料廢水之操作變數多。本精簡報告為第 2 年研究成果之一部分，研究成果於第 28 屆廢水處理技術研究會發表論文，「Photo-Fenton 程序氫氧自由基生成定量化及脫色研究」，然後整合論文投稿於國際期刊(SCI 登錄)；另外第一年的二篇論文，亦準備於近日投稿於國際期刊。

