

2013 臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

作品編號	120014
參展科別	環境科學科
作品名稱	聚丙烯酸應用於 Fenton 淨水法
得獎獎項	二等獎

就讀學校 國立政治大學附屬高級中學

指導教師 張一知、姚月雲

作者姓名 楊承祐

關 鍵 字 PPA、Fenton 法、汙水處理

作者簡介



楊承祐，目前就讀政大附中數理實驗班，從小有閱讀大量課外書的習慣，藉此了解不少過去科學家們的學思歷程，他們引領時代的思想、面對挫敗的勇氣，啟發我走向科展這條路，在這條路上感謝教授、學長們的陪伴，及在背後默默支持的父母。

摘要

利用鐵離子(Fe^{3+})催化過氧化氫(H_2O_2)產生高活性自由基，並利用自由基降解污染物的方法稱為 Fenton 法，然而傳統 Fenton 法中的鐵離子為液相催化劑，會隨降解後的污水排放，環保署公告的廢水放流標準規定鐵離子濃度必須小於 10 ppm，為了符合標準，廢水必須加入凝集劑排除鐵離子，造成大量氫氧化鐵汙泥，造成氫氧化鐵汙泥的二度公害，且不符合綠色化學中充分利用原料及將耗損降低的主張。

因上述缺點，本研究將傳統 Fenton 法中的液相催化劑，改利用聚丙烯酸(PPA)錯合鐵離子形成的固相催化劑，改善鐵離子會隨降解後污水排放的缺點。實驗發現固相的鐵離子催化劑降解速率較液相鐵離子催化劑慢，但在降解後的污水中，固相催化劑降解的污水驗出微量鐵離子，較傳統 Fenton 法鐵離子會隨降解後污水排放的現象，減少大量鐵離子耗損。

Abstract

Fenton's method is a method that uses active free radicals, produced by catalyzing hydrogen peroxide with iron ions, to degrade contaminants or effluents. However, the iron ions used in traditional Fenton's method is a liquid phase catalyst, which would be discharged with the degraded contaminants. According to the effluent standard announced by the Dept. of Health, iron ion concentration in effluents must be less than 10ppm. In order to satisfy the standard, coagulant is added into the discharged effluent to remove iron ions, only to result in mass quantity of iron hydroxide sludge, causing second public nuisance. Furthermore, it does not satisfy the advocates of green chemistry to maximize materials use and minimize waste.

Due to these aforementioned flaws, the research aimed to replace liquid phase catalyst in traditional Fenton's reagent with solid phase catalyst, formed by complexing polyacrylic acid (PPA) with iron ions, in order to improve the shortcoming of discharging iron ions with degraded effluents. The experiment discovered that the degradation rate of solid iron catalyst was slower than the liquid iron catalyst; however, only minor iron ions were present in the effluent degraded by solid phase catalyst, which significantly reduced the iron catalyst waste present in traditional Fenton's method.

壹、前言

由於經濟及社會的蓬勃發展，產生了大量的工業及民生廢水，其中的有害物質，若不經處理排放，將對環境產生嚴重的危害，因此處理污染物成為重要的研究項目。過氧化氫利用分解時產生的高活性自由基殺菌或降解污染物，氧化分解後的產物只有水及氧氣，對環境無污染，但活化能過高，降解污染物的效率不佳。利用 Fe^{2+} 催化過氧化氫降解污染物(稱為 Fenton 法)， Fe^{2+} 催化過氧化氫分解時氧化成 Fe^{3+} ，部分鐵離子(主要為 Fe^{3+})會與污染物形成有污染性的化學污泥，雖能藉此凝集污染物並沉澱排除，但降解速率下降，須持續添加鐵鹽維持降解效率，此外液相鐵離子催化劑會隨降解後污水排出，而環保署公告的污水放流標準鐵離子僅能有 10 ppm，必須加入鹼性溶液或凝集劑加以排除。

為了改善傳統 Fenton 法中鐵離子催化劑耗損嚴重的情形，並簡化 Fenton 法淨水流程，使污染較低的 Fenton 法能普及使用，本研究希望以聚丙烯酸(PPA)錯合鐵離子形成固相催化劑，避免鐵離子耗損，並製成管住反應器，過氧化氫及污染物通過後，便能有效降解。

貳、研究原理及儀器介紹

一、Fenton 淨水法

1894 年 Henry John Horstman Fenton 發現亞鐵離子可促進過氧化氫氧化酒石酸的能力，雖然過氧化氫有很高的氧化力，但活化能過高，需要鐵離子催化，產生高氧化性的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，其氧化能力如(表 1)，氫氧自由基可分解水中生物無法分解的有機物，將大分子分解為小分子，並破壞發色基團之鍵結，進而降低水體色度，另外，亞鐵離子(Fe^{2+})會氧化成鐵三價離子(Fe^{3+})，與氫氧根(OH^-)結合混凝沉澱，並藉此凝集污染物而排除，但也因此

產生大量化學污泥，有可能造成二度公害，且液相的鐵離子催化劑會隨降解後污水排除，而環保署公告放流污水中只能含有 10 ppm 的鐵離子，因此還需加入鹼性溶液或凝集劑加以排除。

亞鐵離子催化過氧化氫分解，並形成化學污泥反應式：

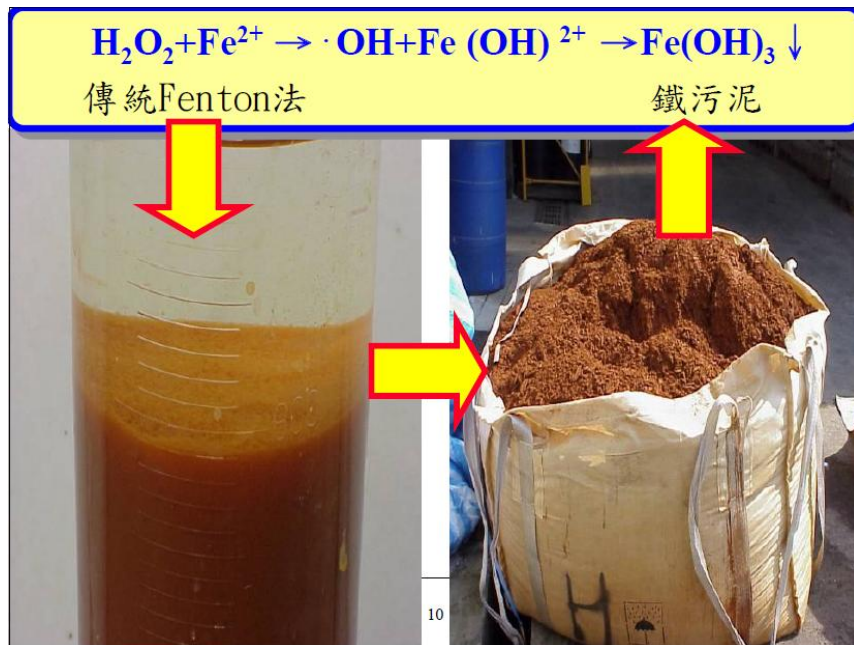


圖 2-1 圖片來源:工研院綠能所 梁德明研究員製作之 PPT

表 1-1 氧化劑氧化力對照表

氧化劑	相對於氯的氧化力
氯	2.23
氫氧自由基(·OH)	2.00
臭氧	1.55
過氧化氫	1.31
過錳酸根	1.24
二氧化氯	1.15
次氯酸	1.10
氯	1.00
氯	1.31
氫氧自由基(·OH)	1.24

數據來源：張博筭 2004, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 化學氧化法處理反應性染料 Black B

之研究 22-33 頁

二、聚丙烯酸(PPA)

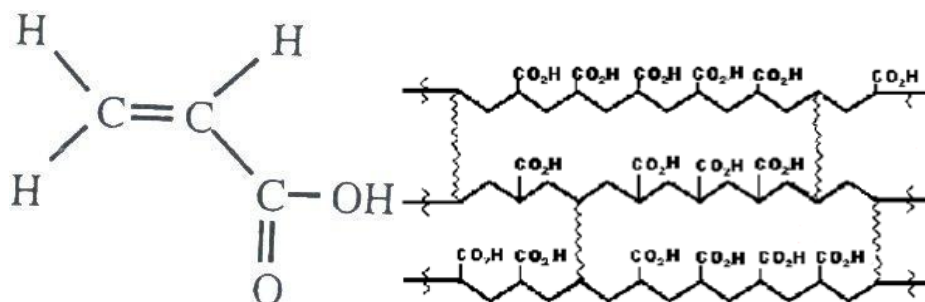
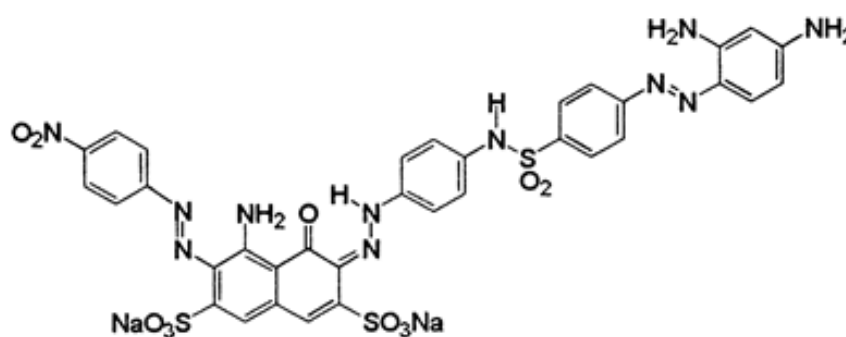


圖 2-2 圖片來源:2010 年台灣國際科展環境科學科大會獎一等獎

聚丙烯酸是一種吸水性高分子，藉由分子結構中的羧基(R-COOH)解離後，羧酸基(R-COO⁻)電荷互斥，使聚丙烯酸膨脹，並由於輕微交聯的結構不會遇水崩解，與水形成氫鍵，吸附大量的水分子。

由於分子結構在遇水解離後的羧酸基(R-COO⁻)可做為配位基螯合離子，因此聚丙烯酸的衍生物多應用於水處理，如：**聚丙烯酰胺**用於陽離子凝集、**聚丙烯酸鈉**用於陰離子凝集。

三、染料 Reactive Black AB



(圖 2-3 Reactive Black AB 結構式)圖片來源: [World dye variety](#)

Reactive Black AB 為反應性染料中的偶氮類及蒽類的結合，主要用於棉及混紡纖維，可與纖維形成牢固的共價鍵，結構中具有苯環及氮雙鍵，結構穩定具有抗光解、抗氧化、抗生物氧化的特性，因此需要 Fenton 法等高級氧

化法降解，避免造成環境污染。

四、聚丙烯酸(PPA)結合鐵離子應用於 Fenton 降解污染物

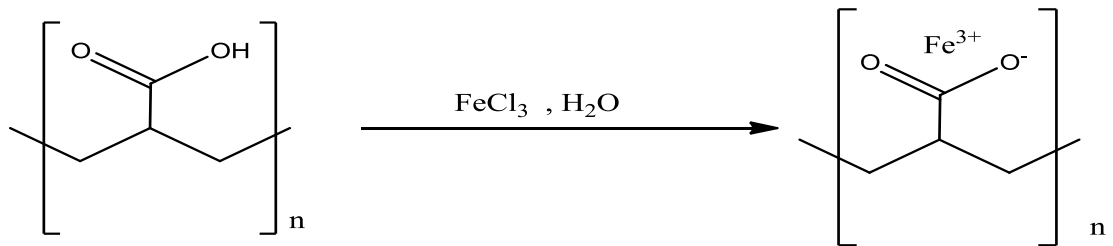


圖 2-4 聚丙烯酸錯合鐵離子)

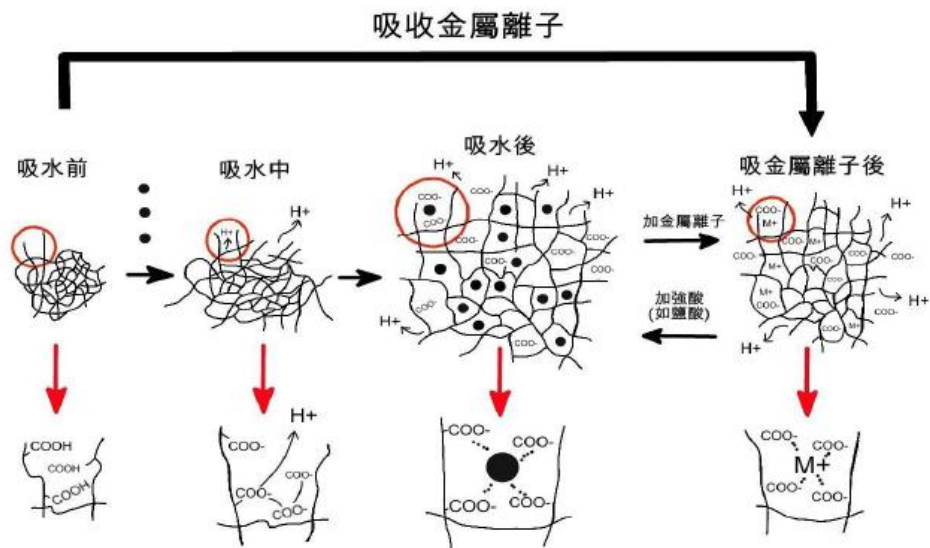


圖 2-5 聚丙烯酸錯合鐵離子示意圖

圖片來源: :2010 年台灣國際科展環境科學科大會獎一等獎

將鐵離子與聚丙烯酸錯合，由於羧酸基(R-COO^-)的配位基強度大於氫氧根(OH^-)，鐵離子不會再降解過程中消耗，且降解後廢水能輕易的與固相催化劑分離，並由於立體障礙及高分子交連結構，較羧酸基(R-COO^-)錯合能力強的配位基，也不易與鐵離子產生混凝作用，使鐵離子能不斷催化過氧化氫，產生自由基降解污染物。

五、器材介紹：分光光度計

分光光度計的測量，利用型號為 HP-8453 Diode Array 紫外/可見光吸收光譜儀，所有化合物均溶在去離子水中。

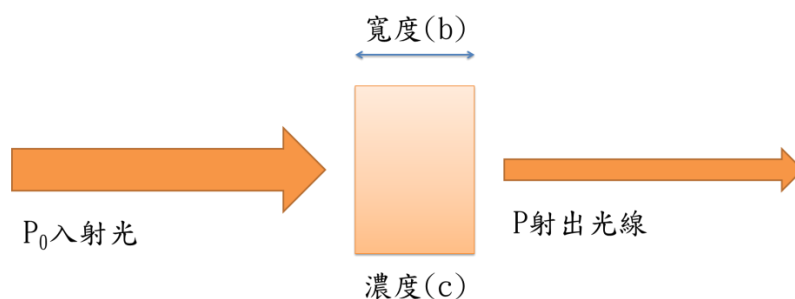


圖 2-6

莫爾吸收係數(ϵ : molar extinction coefficient)測量依據比爾定律(Beer's Law)

$$T = P_0/P \%$$

$$\text{吸收度 } A = -\log_{10} T$$

$$A = \epsilon * b * c$$

A：吸收度，b：樣本瓶寬度(皆為 1 cm)，c：化合物體積莫爾濃度，在已知濃度的情況下可藉由測量不同重量百分濃度的溶液，並繪製檢量線，用以回推溶液中化合物濃度。

參、研究設備及藥品

一、實驗設備及儀器

(一) 分光光度計

(二)烘箱

(三)抽氣過濾裝置

(四)電子 pH 計

(五)超音波震盪器

(六)離心機

二、實驗藥品

表 1

學名	供應商	化學式
Iron(III) chloride	ACROS	FeCl ₃
Polyacrylic Acid	First Chemical	(C ₃ H ₄ O ₂) _n
Hydrogen peroxide , 35 %	ACROS	H ₂ O ₂
Hydrochloric acid , ≥ 37 %	SIGMA-ALDRICH	HCl
Sodium hydroxide , 97 %	SHOWA	NaOH
Potassium Thiocyanate , 99 %	NSI	KSCN

肆、研究步驟及方法

一、人工染料廢水

本研究以活性染料 Reactive Black AB 模擬有機廢液，秤取 5 g Black AB 容於 500 mL 的去離子水中以容量瓶準確劑量，配製成濃度為 1 % Black AB 標準溶液。

1. 以 1 % Black AB 標準溶液配製 0.001 %、0.002 %、0.003 %、0.004 %、0.005 % Black AB 溶液，測量吸收光譜，利用最高吸收峰之吸收度繪製檢量線。

2. 將 pH=3、4、5、6、7、8、9 溶液 5 mL 加入 0.004 % Black AB 溶液 5 mL 均勻混和後測量吸收光譜。
3. 將 0.01 % Black AB 染料 50 mL 加入與 10 % 過氧化氫 50 mL 均勻混和，取適量以分光光度計分析吸收光譜。

二、傳統 Fenton 法對 Black AB 降解

1. 配製濃度為 60、70、80、90、100 μM 的 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 溶液，測量波長 $\lambda=447\text{ nm}$ 的吸收度，並繪製修正曲線。
2. 10 % H_2O_2 25 mL 將加入 1 % Black AB 25 mL，並加入 10^{-2} M FeCl_3 1 mL 均勻攪拌後，每 5 分鐘從中取少量液體加入 KSCN 形成血紅色的 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 以分光光度計定量，了解鐵離子耗損情形。
3. 10 % H_2O_2 25 mL 將加入 1 % Black AB 25 mL，並加入 10^{-3} M FeCl_3 1 mL 均勻攪拌後，每 5 分鐘取少許以分光光度計測量 Black AB 在波長 $\lambda=614$ 吸收度變化，了解降解速率變化。

三、聚丙烯酸(PPA)吸附 Fe^{3+} 能力測定

1. 吸附 Fe^{3+} 能力測量：將 0.5 g PPA 加入 50 mL FeCl_3 0.1 M 溶液，以磁石攪拌器反應 5 分鐘後抽氣過濾，改變反應時間 10、15 分鐘，將濾液加入過量 KSCN，形成 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 呈血紅色，已知消光係數 $\epsilon=1100\text{ L/mole}\cdot\text{cm}$ ，以分光光度計定量。

四、PPA-Fenton 催化過氧化氫降解 Black AB

1. 將 2 g PPA 加入 0.1 M 100 mL 氯化鐵溶液中，反應 15 分鐘，抽氣過濾後烘乾，上述步驟重複 4 次。
2. 將 KSCN 晶體加入濾液，再利用分光光度計測量波長 $\lambda=614\text{ nm}$

的吸收度，了解 PPA 吸附 Fe^{3+} 莫爾數。

3. 取備製完成 PPA- Fe^{3+} 固相催化劑 5 g 加入管柱，每 5 分鐘加入過氧化氫濃度為 5 % Black AB 濃度為 0.5 % 的混合溶液。

五、過氧化氫降解 Black AB 降解在 PPA 管柱中進行

1. 將 2 g PPA 加入玻璃管柱中，每 5 分鐘加入過氧化氫濃度為 5 % Black AB 濃度為 0.5 % 的混合溶液 10 mL，重複上述步驟 25 分鐘。
2. 紀錄管柱流出液體時間，及 25 分鐘內流出液體量。
3. 將流出液體已去離子水稀釋 100 倍，了解降解前後差異。

伍、結果與討論

一、染料基本性質測定

(一) 不同濃度 Black AB 吸收光譜變化

為了解 Black AB 的吸收光譜及適合做為定量依據的波段，下圖為染料 Reactive Black AB $\lambda=190\sim1100\text{ nm}$ 的吸收譜全圖， $\lambda=400\sim700\text{ nm}$ 為可見光區，在 $\lambda=400\text{ nm}$ 之前的紫外光區，由於大部分的物質容易吸收該波段的光，故不適合用於染料定量之依據，此外分光光度計的可準確測量吸收度只達 1.0，故超過的部分必須稀釋再測量。

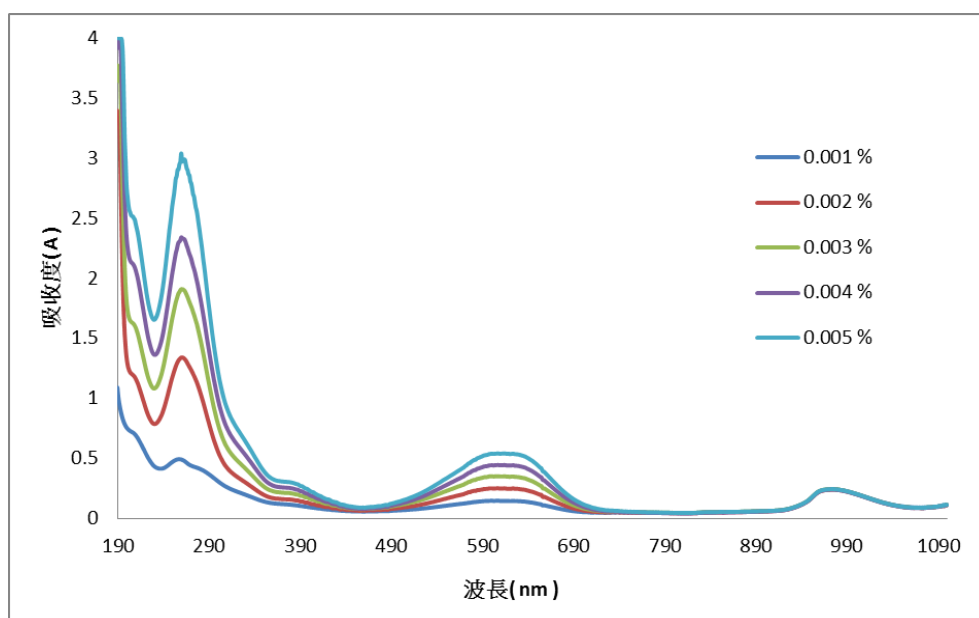
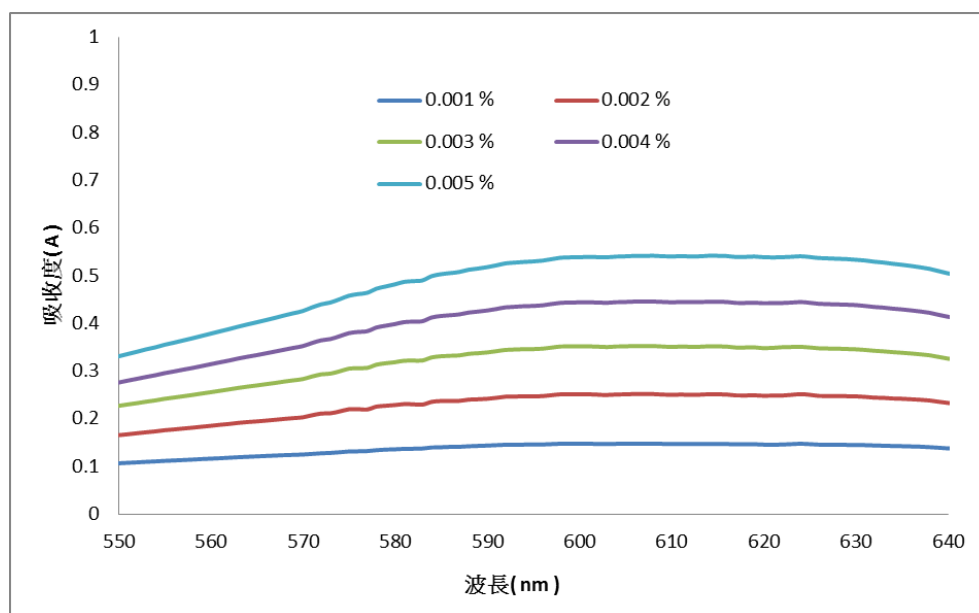


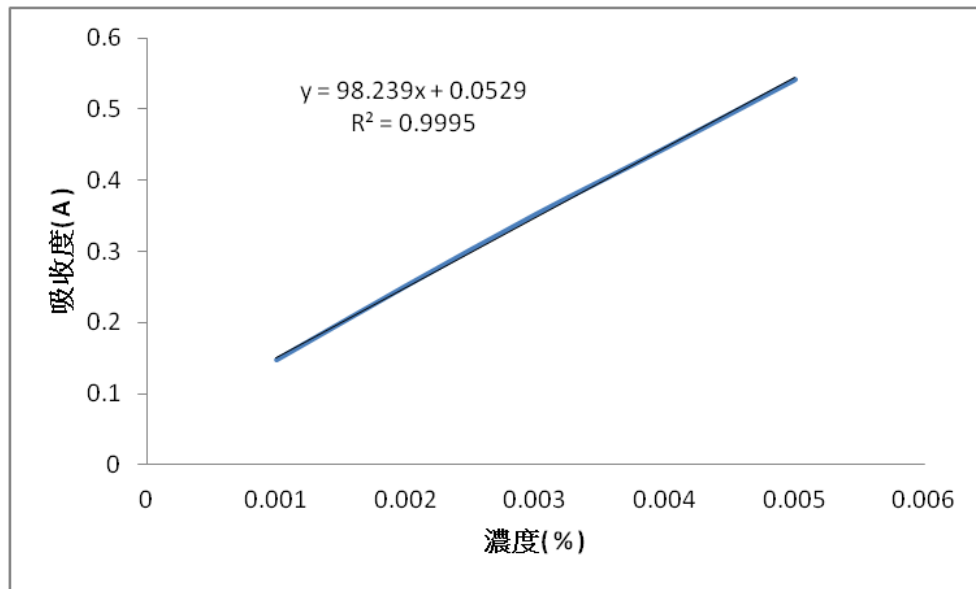
圖 3-1 不同濃度 Black AB 染料吸收光譜

在圖中 $\lambda = 550 \sim 640 \text{ nm}$ 之間存在明顯的吸收峰局部放大圖如下:



(圖 3-1 局部放大圖)

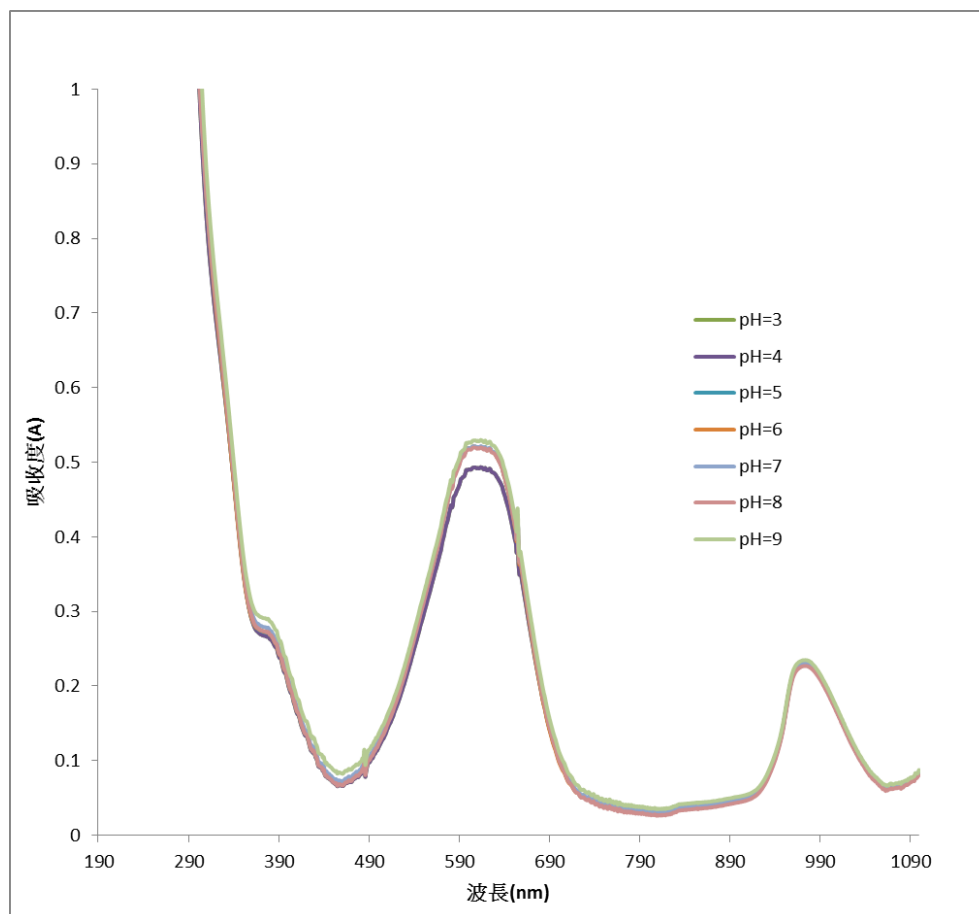
經分光光度計測量後，以 Black AB 0.001 % ，的最高吸收峰 $\lambda =$
614 nm 繪製檢量線，如下圖:



(圖 3-2)Black AB 染料檢量線

(二)Black AB 在不同 pH 值下的吸收光譜

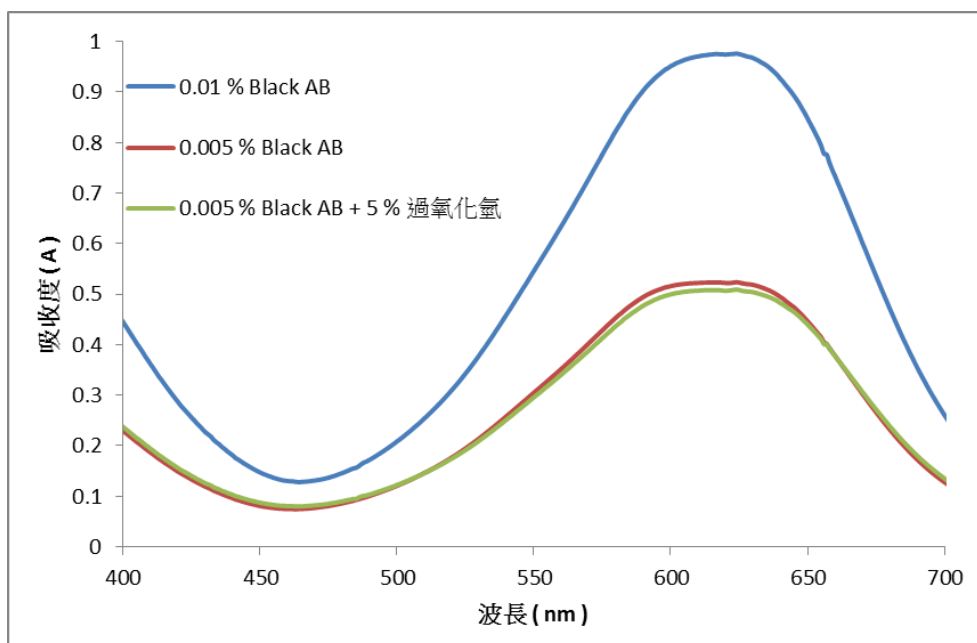
某些染料會因 pH 值改變會有明顯的變化，例如酸檢指示劑、酸性染料，(圖 3-3)為 pH 值改變對 Black AB 吸收光譜的影響。從圖中可以了解 pH 值對 Black AB 的影響不大，加入弱酸性的過氧化氫或低濃度的鐵離子，不會對染料的吸收光譜造成明顯的影響，在進行染料降解時，不會因 pH 值改變造成定量上的誤差。



(圖 3-3)Black AB 在不同 pH 值下的吸收光譜變化

(三) 過氧化氫對 Black AB 吸收光譜的影響

某些染料如亞甲基藍，有氧化態及還原態的區別，為了解 Black AB 染料在過氧化氫溶液中是否會形成氧化態造成定量誤差，下圖為過氧化氫與染料的混和溶液，及同濃度染料溶液的吸收光譜比較：



(圖 3-3-1) Black AB 染料在過氧化氫溶液中的吸收光譜變化)

圖中 Black AB 水溶液及 Black AB 過氧化氫溶液，利用分光光度計分析後，吸收光譜曲線幾乎重合，沒有氧化態及還原態的區別，不會造成定量上的誤差。

二、傳統 Fenton 法降解 Black AB 染料

(一) 過氧化氫與過氧化氫加鐵(Fenton 法)降解 Black AB 比較

文獻中提到鐵離子會催化過氧化氫產生高活性自由基降解污染物，為了瞭解過氧化氫直接降解與傳統 Fenton 降解的差異，做了 Fenton 法背景實驗，實驗步驟如下:為了方便觀察將 0.01 % Black AB 25 mL 與 10 % 過氧化氫 25 mL 均勻混合後，加入一定濃度不同體積的氯化鐵溶液，取少量至分光光度計樣本瓶，以分光光度計每分鐘自動分析一次光譜，反應 3 小時。

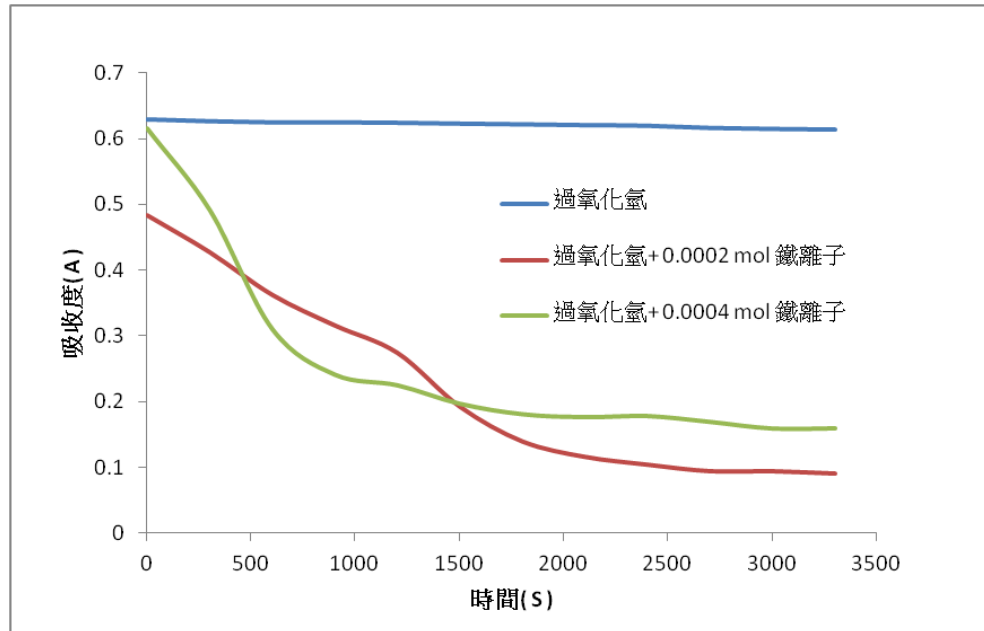
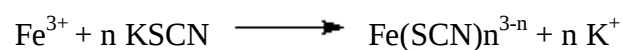


圖 3-4 傳統 Fenton 法與過氧化氫降解 Black AB 比較圖，測量染料在 $\lambda=614\text{ nm}$ 得吸收度。

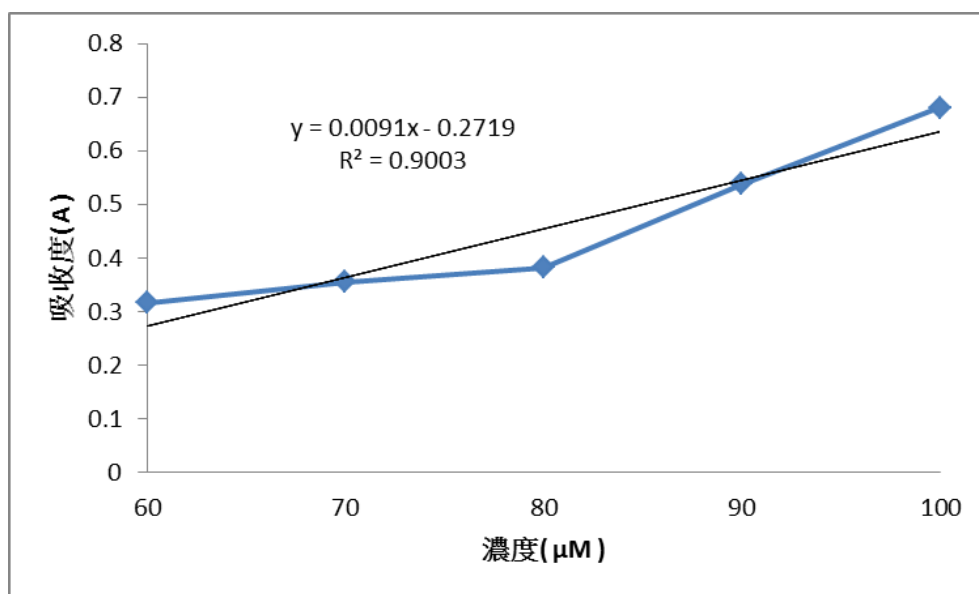
如圖，發現加入鐵離子及過氧化氫的樣本，降解速率明顯提高，但加較多氯化鐵溶液的樣本初期降解速率較快，但兩個樣本在 2000 秒後，染料吸收度停止下降，加較多鐵離子的樣本最終吸收度反而較高，推測鐵離子催化過氧化氫產生自由基後，可進行降解污染物反應，及自身結合生成氧氣反應，互為競爭，加入過多的鐵離子，造成自由基產生過快，將不利污染物降解。

(二) Fe^{3+} 在 Fenton 法降解 Black AB 的耗損

為了瞭解鐵離子在 Fenton 法中的耗損，將含有鐵離子溶液加入硫氰化鉀形成血紅色的硫氰化鐵，容易以分光光度計定量，離子反應式如下：



已知最高吸收峰 $\lambda_{\text{Max}} = 447\text{ nm}$ ，消光係數 $\varepsilon = 1100\text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。



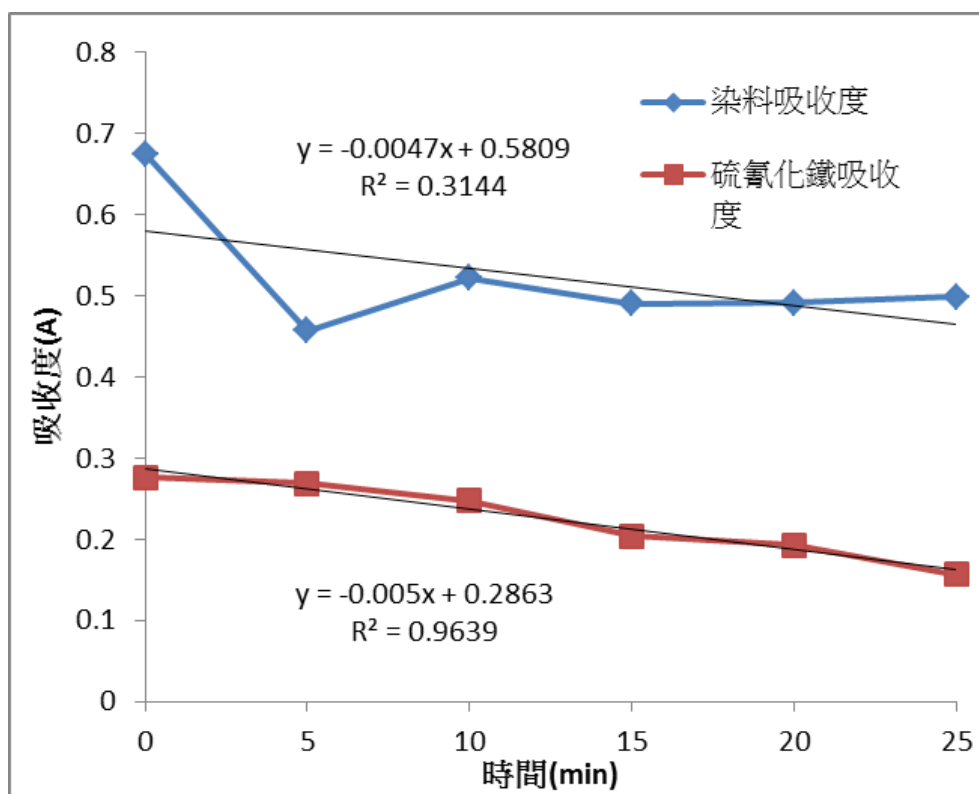
(圖 3-5)硫氰化鐵檢量線

不同濃度的硫氰化鐵吸收度，做趨勢線的到最適值線公式如下：

$$\lambda = 447 \text{ nm} \quad A = 0.0091(\mu\text{M}) - 0.2719$$

藉由此公式可以快速得知溶液中鐵離子濃度。

在傳統 Fenton 法反應時，會有部分鐵離子與氫氧根(OH)結合沉澱，失去催化能力，在(圖 3-6)中鐵離子加入硫氰化鉀，定量後的吸收度緩慢下降，在 25 分鐘內下降了 33 %，而染料在初期的消耗速度大，推測由於加入氯化鐵溶液後，為均勻混合搖晃所至，並由於原始溶液濃度較大，在稀釋 1000 倍後已分光光度計定量造成標準差較大，由於濃度為影響反應的重要因素，在定量實驗中不適合將樣本稀釋後以分光光度計定時監測。



(圖 3-6)傳統 Fenton 降解，與鐵離子耗損比較圖

三、PPA 吸附 Fe^{3+}

聚丙烯酸(PPA)，藉由解離後產生的羧酸基(R-COO^-)電荷互斥，並與水形成氫鍵，造成大幅的膨脹，在與鐵離子錯合後，鐵離子與羧酸基(R-COO^-)的結合能力大於水，所以 PPA 吸附鐵離子後不會大幅膨脹，為了解，PPA 吸附鐵離子能力及吸附後的型態變化，做了吸附能力的測量，及吸附數與反應時間的關係，下圖為 PPA 吸附水及鐵離子的不同型態：

(一) PPA 吸水與吸附鐵離子的差別



圖 3-7 0.5 g PPA



圖 3-8 0.5 g PPA 吸收 20 mL 去離子水



圖 3-9 吸附鐵離子的 0.5 g PPA

從(圖 3-7)到(圖 3-8)可以看到,PPA 吸水後會膨脹,最大可達 800 倍,(圖 3-9) 中 PPA-Fe³⁺ 顆粒分佈較大是均勻鋪排所致,PPA 吸附鐵離子後只有少量膨脹。

備至出 PPA-Fe³⁺ 顆粒後反覆以去離子水沖洗,沖洗後的水加入硫氰化鐵維持透明,沒有變為血紅色,由此可知,鐵離子牢固的在 PPA 中,不會被去離子水沖走,在做為改良 Fenton 法中的固相催化劑時,能有效分離,降解後汙水及催化劑,不會造成傳統 Fenton 法,鐵離子會隨降解後汙水排放的缺點。

(二) PPA 吸附鐵離子能力測量

PPA 吸附鐵離子後,抽氣過濾之濾液,稀釋 1000 倍,加入硫氰化鉀,經分光光度計測量 $\lambda=447\text{ nm}$ 的吸收度,實驗設計三種不同的反應時間,濾液加入硫氰化鉀後的吸收度變化不大,從(圖 3-9)中可以了解 PPA 中大部分的羧酸基在前 5 分鐘與鐵離子結合,推測錯合反應發生極快,所以備製 PPA-Fe³⁺ 固相催化劑不需要浸泡鐵離子溶液過久就能產生效果。另外為了瞭解鐵離子的吸收與 PPA 的重量是否有比例關係,多做了 0.1 g PPA 的數據,從上圖中顯示沒有明顯的比例關係,推測由於 PPA 在水中解離所產生的 pH 值改變會影響 PPA 吸附鐵離子的能力,過多的 PPA 釋放氫離子,阻止鐵離子與羧酸基錯合。

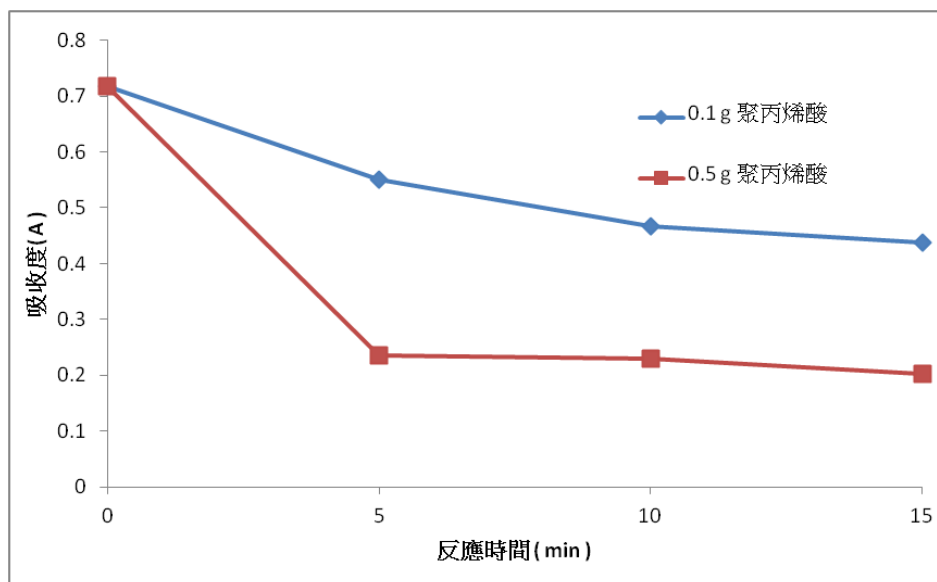


圖 3-10 不同反應時間對氯化鐵溶液加入硫氰化鉀後在 447 nm 的吸收度變化

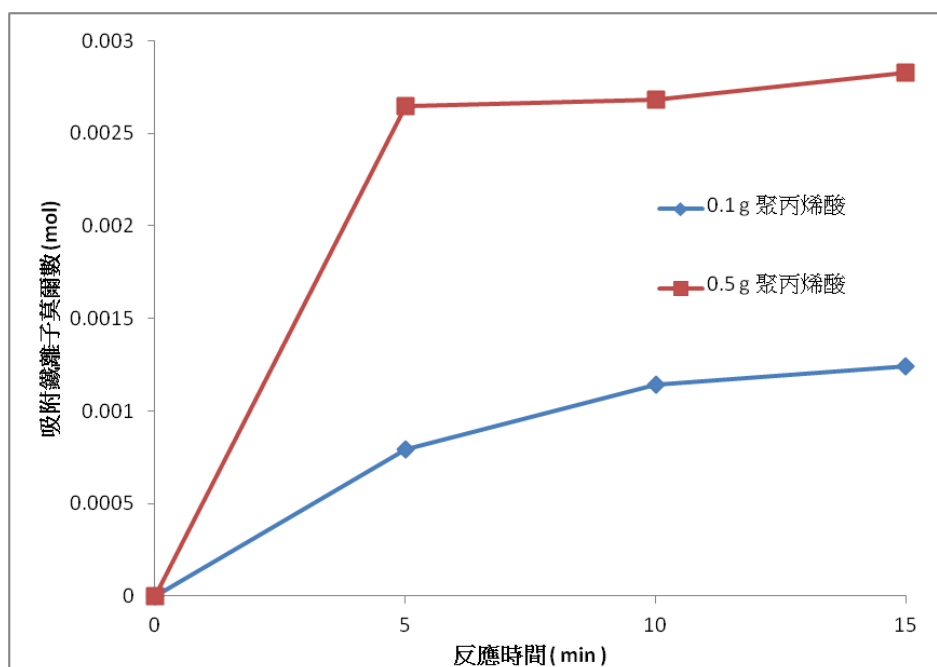


圖 3-11 換算後不同重量 PPA 吸收的鐵離子莫耳數

在圖 3-12 中可以看到，加入 PPA 重量與吸附的鐵離子數有比例關係，PPA 為聚合物，分子量、密度、解離後 pH 值沒有固定的數值，只有粗略的範圍，推測每個樣本有較大的差異，是因試藥的純度不佳造成，但不影響應用於改良 Fenton 法固相催化劑的催化效果，儘在吸附鐵離子量上無法精準預測。

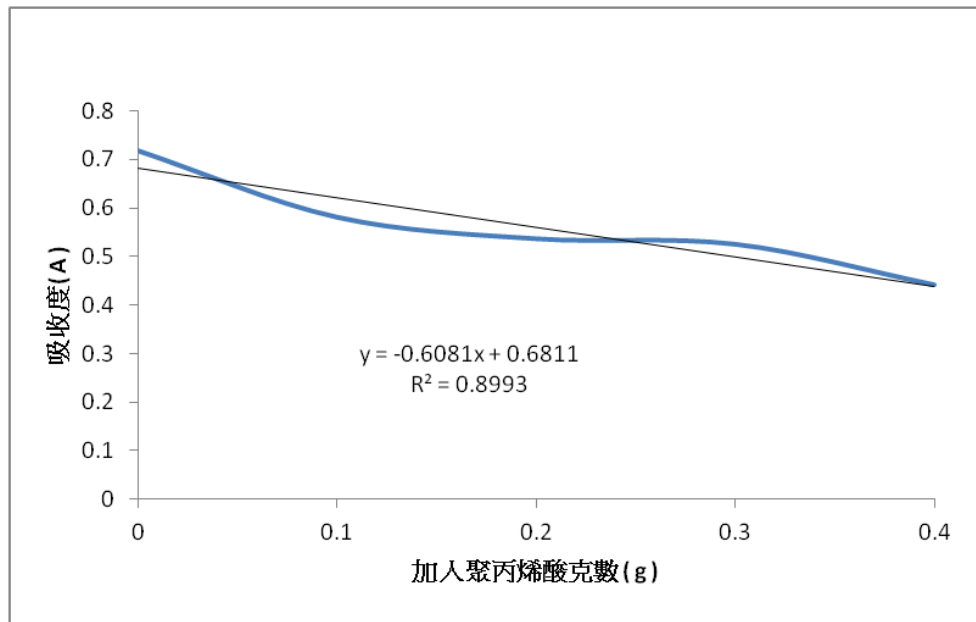


圖 3-12 以不同聚丙烯酸的量吸附鐵離子之相關性

四、PPA-Fe³⁺應用於 Fenton 法降解 Black AB

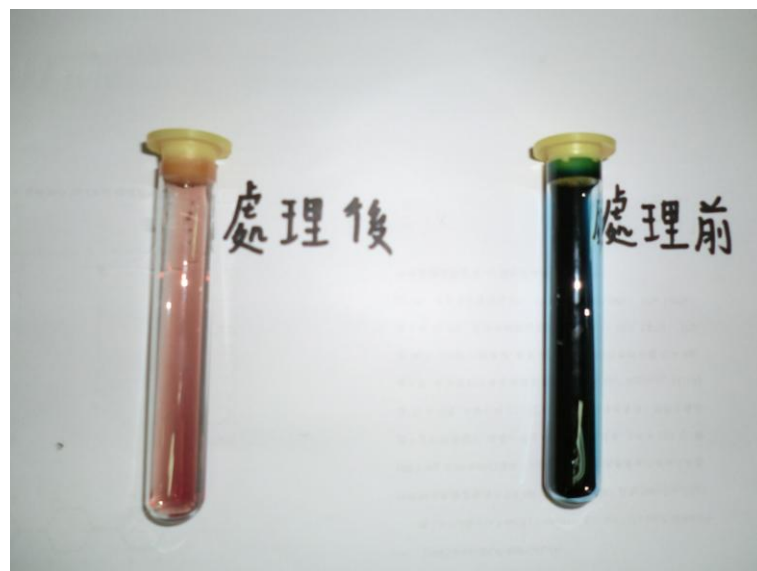
為了統一 PPA-Fe³⁺ 顆粒條件，並使氯化鐵溶液中的鐵離子大部分被 PPA 吸附，減少備製中的鐵離子浪費，將 2 g PPA 加入 0.1 M 100 mL 氯化鐵溶液中，反應 15 分鐘，上述步驟重複 4 次，每 1 g PPA-Fe³⁺ 中含有 0.002085 mol 鐵離子，取產物 5 g 加入管柱，每 5 分鐘加入過氧化氫濃度為 5 % Black AB 濃度為 0.5 % 的混合溶液，如下圖：



(圖 3-13)PPA-Fe³⁺管柱催化實驗

(一)降解前後污水比較

加入污染物後 3 分鐘滴出液體，在 30 分鐘內降解 23 mL 的 Black AB 溶液，下如為降解前 Black AB 溶液及降解後溶液之比較：



(圖 3-14)處理前後之 Black AB

處理後污水明顯較為透光，且顏色偏紅色，與降解前的 Black AB 溶液明顯不同，將上圖兩溶液直接由分光光度計測吸收光譜如下：

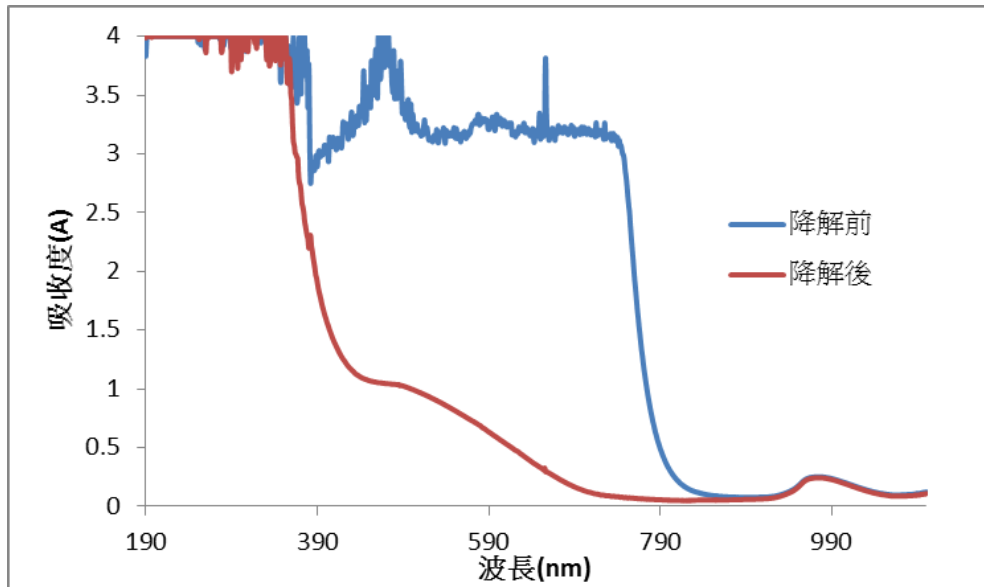


圖 3-15 處理前後光譜圖

圖中處理 lack AB 溶液 $\lambda=614\text{ nm}$ 的吸收度超出可信範圍 1，需稀釋再定量，而降解後污水 $\lambda=614\text{ nm}$ $A=0.571113$ ，較降解前 Black AB 吸收度明顯下降。

因降解前 Black AB 溶液超出可信值，將兩溶液稀釋 100 倍後做比較，圖 3-16 為降解前、後溶液稀釋 100 倍後與去離子水的比較：

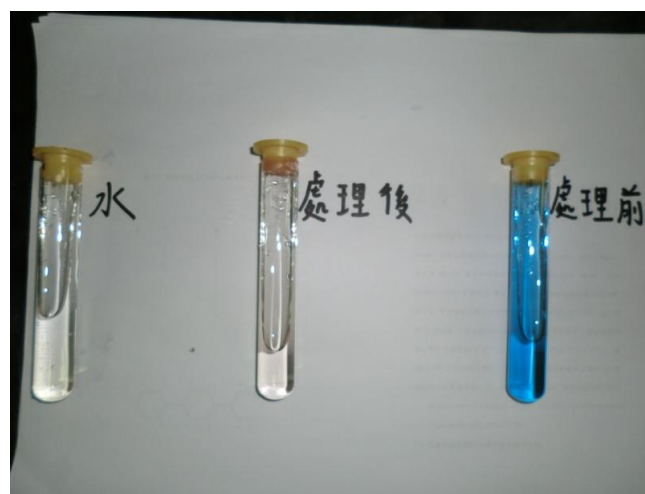


圖 3-16 處理前後液體及水的比較圖

圖中處理後污水稀釋 100 倍後，目測與去離子水無異，而處理前的

Black AB，仍具有明顯的藍色，為了精確了解 Black AB 的降解情況，將上述溶液稀釋 100 倍後以分光光度計測量，結果如下：

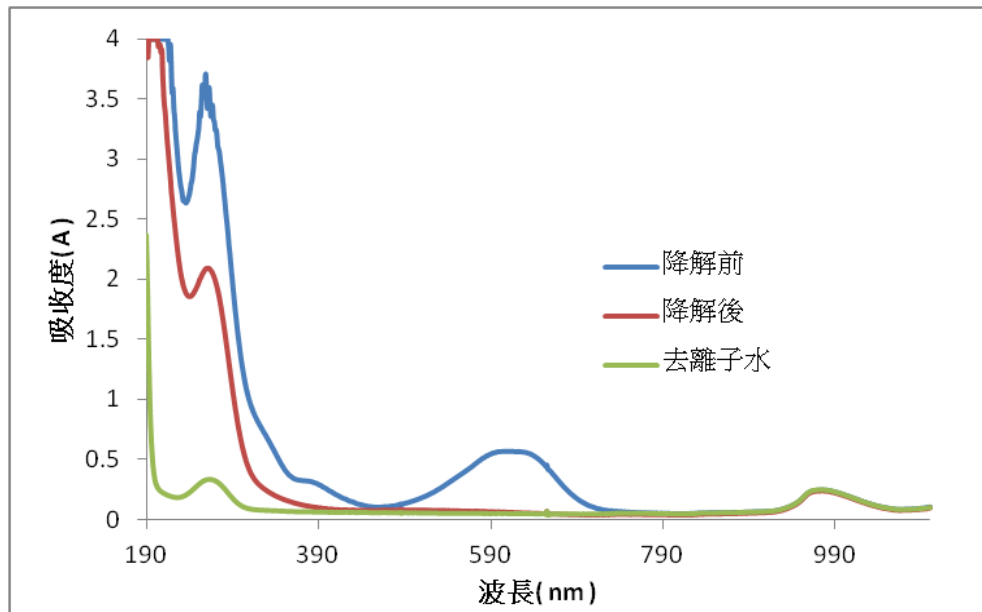
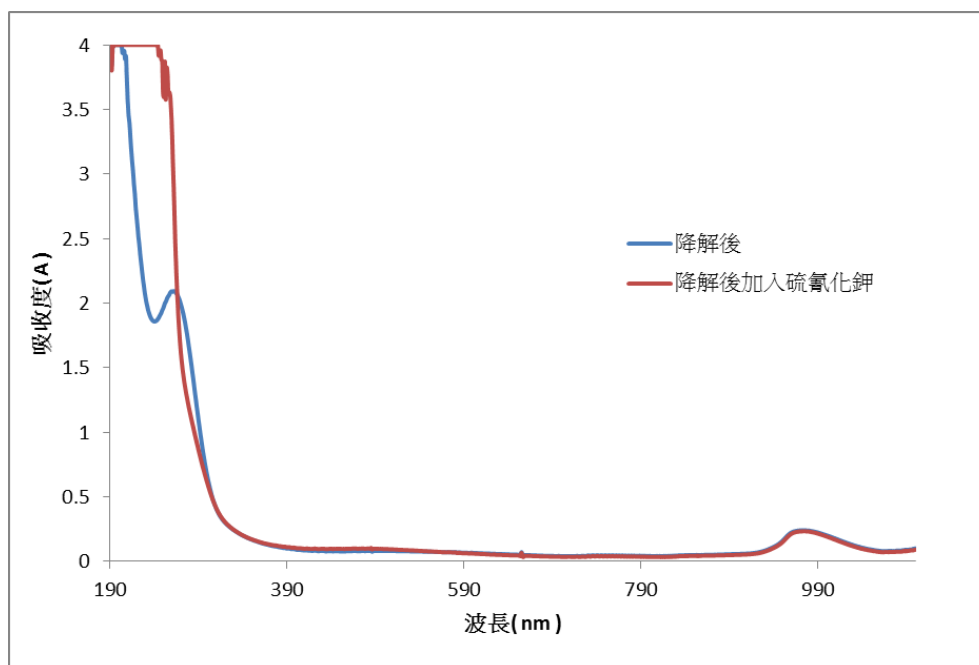


圖 3-17 處理前後液體及水的光譜圖

圖中降解前 $\lambda = 614$ $A = 0.568919$ 降解後 $A = 0.0629311$ ，下降了 90 %，幾乎完全降解，從流入 PPA- Fe^{3+} 管柱催化劑到流出只經過了三分鐘，便能有 90 % 的高降解率。

(二) PPA- Fe^{3+} 固相催化劑耐久度

傳統 Fenton 法中液相鐵離子催化劑會隨降解後污水排出的，造成催化劑的浪費，為改善此缺點利用 PPA 吸附鐵離子，證明固相 PPA- Fe^{3+} 顆粒在過氧化氫及 Black AB 混合溶液不會溶出鐵離子，及固相催化劑有較高的耐用度，測量 20~30 分鐘、50~60 分鐘、80~90 分鐘流出管柱 PPA- Fe^{3+} 催化劑液體中的鐵離子及 Black AB 濃度，其中測量降解後污水中的鐵離子溶液需要加入硫氰化鉀，以利定量，但加入後發現 $\lambda = 447$ 加入硫氰化鉀與沒加入相差不大，以下為加入硫氰化鉀與否的吸收光譜比較：



(圖 3-18)加入硫氰化鉀對降解後污水吸收光譜變化

圖中沒加硫氰化鉀 $\lambda = 447$ $A = 0.0792694$ ，加入硫氰化鉀的樣本 $A = 0.098125$ ，差距不到 0.02，經由硫氰化鐵檢量線公式：

$A = 0.0091(\mu\text{M}) - 0.2719$ ，換算後濃度差距在 30 μM 左右，吸收光譜的變化有一部份將歸於染料與硫氰化鉀的作用，且 Black AB 與可能存在的鐵離子濃度都極低，故可能沒有鐵離子溶出或存在極小的溶出量。

為了進一步證明鐵離子並沒有溶出，造成反應速率變化不大，測量 20~30 分鐘、50~60 分鐘、80~90 分鐘流出管柱 PPA- Fe^{3+} 催化劑液體中 Black AB 濃度，結果如下：

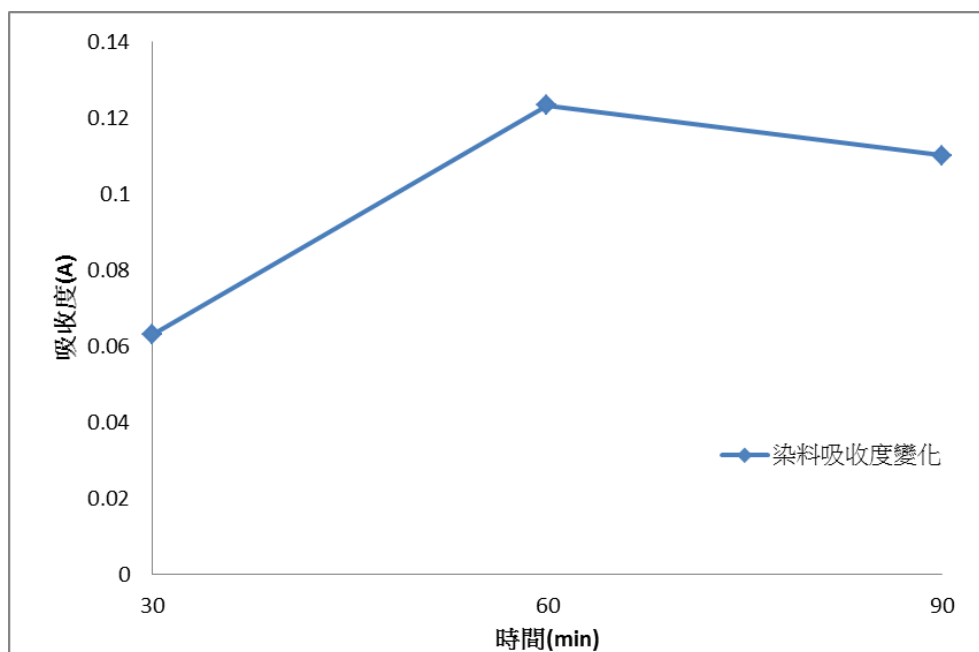


圖 3-19 Black AB 染料在不同時間的殘餘量

在圖 3-19 中 20~30 分鐘所收集的液體，殘餘染料濃度最小，在 50~60 分鐘收集的液體，較前一數據略高，但 80~90 分鐘所收集的液體，殘餘染料反而降低，推測是因為管柱較長，過氧化氫及 Black AB 混合溶液到入管柱時，易殘留在管壁上，然而降解染料比率接在 90 % 左右，故能確性鐵離子幾乎沒有溶出，證明 PPA-Fe³⁺ 顆粒在過氧化氫及 Black AB 存在的環境下，具有高耐用性。

陸、結論

- 一、傳統 Fenton 法，添加過多的鐵離子將造成降解效率下降，若過少，則反應速率較慢，但利用 PPA-Fe³⁺ 固相催化劑的 PPA-Fenton 法不會有上述問題，在 3 分鐘後便能有降解率達到 90 % 的液體流出。
- 二、傳統 Fenton 法中的液相鐵離子會與降解後汙水排出的缺點，在 PPA-Fenton 法中幾乎不會出現，不需傳統 Fenton 法，最後加入鹼性溶液或凝集劑排除過多鐵離子的步驟，大幅縮短作業流程，節省該技術複雜度及操作難度。
- 三、由於錯合鐵離子的羧酸基(R-COO-)強度大於氫氧根(OH-)，改良 PPA-Fenton 法觀察不到傳統 Fenton 法中，鐵離子與氫氧根結合沉澱的現象，雖減少傳統 Fenton 法鐵離子與汙染物混凝並排除的優勢，但節省鐵離子的消耗，並維持降解效率。

柒、未來展望

本研究在減少鐵離子消耗上有所進展，符合綠色化學中的原子經濟最大化的原則，但相較於發展已久的傳統 Fenton 法，缺乏工業處理的流程，希望接下來能為 PPA-Fenton 法建立一套標準作業流程，以用於實際工廠廢水降解，此外，在研究中使用染料做為模擬廢水，希望未來能以實場廢水做為降解目標。

捌、參考文獻

1. 張博荀 2004 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 化學氧化法處理反應性染料 Black B 之研究
22-33 頁
2. 李嘉祐、鄭楚玄 2010 , 台灣國際科展 2010 年作品 應用吸水高分子螯合重金屬離子及奈米銀的製備 2-3 頁
3. 維基百科 http://en.wikipedia.org/wiki/Fenton%27s_reagent
4. 李怡賢 2002 , 以 Fenton 法與 Fered-Fenton 法處理螢光染料顯影廢水之研究
P.2-23 頁
5. 工研院 梁德明 研究員製作之 PPT 2011 , 廢水高級處理技術

評語

將聚丙烯酸應用於傳統 Fenton 法來處理水中之染料，有效提昇其處理效率，節省處理之時間。後續若能進行更完整之實驗，將可獲致更具說服力之成果。