

新穎的類 Fenton 法—奈米級施威特曼石催化過氧化氫

A novel Fenton-like Process: Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nanoscale Schwertmannite

王智龍 博士/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

新穎的類 Fenton 法主要係將過去經常使用之鐵氧化物 (例如：針鐵礦、纖鐵礦及磁鐵礦)，改以新穎之奈米級施威特曼石進行取代。施威特曼石係由 Bigham et al. (1990) 首次發現存在於富含鐵硫酸根及氧化反應的酸性礦場廢排水 (Acid Mine Drainage) 中的一種羥基硫酸高鐵礦物，其化學式為 $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y]$ ，其中 $x = 8 - 2y$ 及 $1 < y < 1.75$ ，其適合生成 pH 值為 2.5-4 (Wang et al., 2013)。此礦物於 1994 年獲得「國際礦物學協會新礦物及礦物命名委員會」同意認定為新礦物且將其命名為“Schwertmannite” (Bigham et al., 1994)，後來，由黃蘊慧等人 (1999) 將該礦物中文名稱譯為「施威特曼石」，又稱「施氏礦物」。許多研究 (Bigham et al., 1996; Regenspurg et al., 2004; Schwertmann and Carlson, 2005) 發現，施威特曼石會隨著 pH 值升高而轉化為針鐵礦 (α -FeOOH)，因而釋放出大量 H^+ ，改變環境中的 pH 值。Schwertmann and Carlson (2005) 研究顯示，施威特曼石於 pH = 7.2 的去離子水中，需要 100 天以上才能完全轉化為針鐵礦，但若存在於 pH = 6 的酸性礦場廢排水中，即使經過 543 天，仍無法完全轉化為針鐵礦 (Jönsson et al., 2005)。

近 10 餘年來，許多學者採用化學合成方法來合成施威特曼石，例如： FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之水解法 (Bigham et al., 1996; Šubrt et al., 1999; Loan et al., 2005)，及亞鐵鹽 (例如： FeSO_4) 的過氧化氫氧化法 (Regenspurg et al., 2004)。過去，許多處理水中重金屬的相關研究指出，施威特曼石具有 175-225 m^2/g 的比表面積 (Bigham et al., 1990; Regenspurg et al., 2004)，且含有大量的羥基及硫酸根等官能基團，故可以吸附及共沉澱許多重金屬離子，並使其發生去活化現象 (Jönsson et al., 2005; Waychunas et al., 2005)，進而亦可用以控制水體中有毒重金屬之溶解及遷移 (Bigham et al., 1990; Schwertmann et al., 2005; Swedlund and Webster, 2001; Fukushi et al., 2003; Casiot et al., 2005; Jönsson et al., 2005)。

直到 2013 年，Wang et al. 的研究指出，自行合成之奈米級施威特曼石於含酚污染物之高鹽分廢水中，其溶出的 Fe^{3+} 可催化過氧化氫產生 $\text{OH}\cdot$ 來降解酚污染物，其去除效果遠勝於奈米級針鐵礦，且重複使用後，奈米級施威特曼石會因結構崩塌而轉化成奈米級針鐵礦，得以延長其使用壽命，且繼續進行類 Fenton 反應。2014 年楊金鐘等人首次利用奈米級施威特曼石催化過氧化氫去除河川底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染的瓶杯試驗中，於 5 日反應時間後，河川底泥中之鄰苯二甲酸二丁酯 (DnBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (DiNP) 及乙醯胺酚 (ACE) 去除率分別可達到 94%、56%、53% 及 100%，於 2016 年 (Yang et al.) 利用電動力法輔助新穎的類 Fenton 法，應用於典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類的新穎組合式整治技術開發，亦成功將底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類予以降解，整治 28 日期程之去除率分別為 70-99% 及 100%。

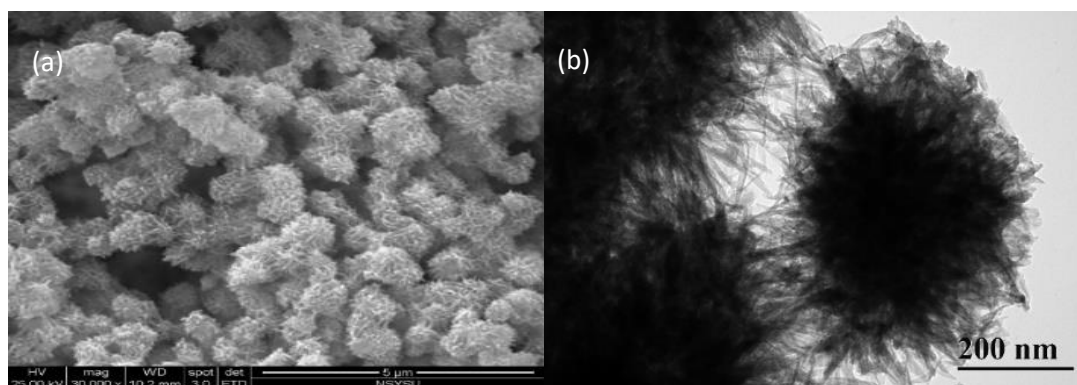


圖 1 (a) 化學合成之奈米級施威特曼石其 ESEM 影像；(b) 化學合成之奈米級施威特曼石其 TEM 影像 (楊金鐘等人，2014)

審稿者：黃建二 博士/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

參考文獻：

- Bigham, J. M., L. Carlson, and E. Murad, "Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhasalmi, Finland and other localities" *Mineralogical Magazine*, Vol. 58, pp. 641-648 (1994).
- Bigham, J. M., U. Schwertmann, and G. Pfab, "Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage" *Applied Geochemistry*, Vol. 11, pp. 845-849 (1996).
- Bigham, J. M., U. Schwertmann, L. Carlson, and E. Murad, "A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, pp. 2743-2758 (1990).
- Casiot, C., S. Lebrun, and G. Morin, "Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage" *Science of the Total Environment*, Vol. 347, pp. 122-130 (2005).
- Fukushi, K., M. Sasaki, and T. Sato, "A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump" *Applied Geochemistry*, Vol. 18, pp. 1267-1278 (2003).
- Jönsson, J., P. Persson, and S. Sjöberg, "Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: Phase transformation, sulfate release and surface properties" *Applied Geochemistry*, Vol. 20, pp. 179-191 (2005).
- Loan, M., W. R. Richmond, and G. M. Parkinson, "On the crystal growth of nanoscale schwertmannite" *Journal of Crystal Growth*, Vol. 275, pp. e1875-e1881 (2005).
- Regenspurg, S., A. Brand, and S. Peiffer, "Formation and stability of schwertmannite in acid mining lakes" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, pp. 1185-1197 (2004).
- Schwertmann, U. and L. Carlson, "The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C" *Clay Minerals*, Vol. 40, pp. 63-66 (2005).
- Šubrt, J., J. Boháček, V. Štengl, T. Grygar, and P. Bezdička, "Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of Fe₂(SO₄)₃ with urea" *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, pp. 905-914 (1999).

- Swedlund, P. J. and J. G. Webster, "Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite" *Applied Geochemistry*, Vol. 16, pp. 503-511 (2001).
- Wang, W. M., J. Song, and X. Han, "Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by H₂O₂" *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 262, pp. 412-419 (2013).
- Waychunas, G. A., C. S. Kim, and J. F. Banfield, "Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms" *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 7, pp. 409-433 (2005).
- Yang, Gordon C.C., Sheng-Chih Huang, Chih-Lung Wang, Yu-Sheng Jen, "Degradation of phthalate esters and acetaminophen in river sediments using the electrokinetic process integrated with a novel Fenton-like process catalyzed by nanoscale schwertmannite" *Chemosphere*, Vol. 159, 282-292 (2016).
- 黃蘊慧、蔡劍輝及曹亞文，「新礦物 (1994.1 - 1994.12)」，*岩石礦物學雜誌*，第 18 卷，第 1 期，第 50-64 頁 (1999)。
- 楊金鐘、王智龍、黃聖智及任于昇，「利用奈米級施威特曼石催化過氧化氫去除河川底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染之研究」，2014 (第 4 屆) 新興污染物論壇論文集，第 97 - 105 頁，10 月 17 日，高雄市，台灣 (2014)。