

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

六價鐵於高濃度頑抗有機廢液處理技術之研究  
**Application of ferrate(VI) in the treatment of concentrated organic  
liquid wastes**

計畫編號：992001INER017

受委託機關(構)：財團法人私立大葉大學

計畫主持人：姚品全

核研所聯絡人員：陳昭睿

聯絡電話：04-8511888 ext. 2524

E-mail address：pcyao@mail.dyu.edu.tw

報告日期：99年11月30日

## 目 錄

目 錄 .....	I
中文摘要 .....	1
英文摘要 .....	2
壹、計畫緣起與目的 .....	3
一、現有高濃度有機廢液處理技術 .....	3
(一) Fenton 氧化法 .....	4
(二) 低溫冷凝法 .....	4
(三) 六價鐵法 .....	5
二、高鐵酸鉀的主要合成方法 .....	6
(一) 乾式氧化法 .....	6
(二) 電解法 .....	7
(三) 濕式氧化法 .....	7
三、濕式高鐵酸鉀合成法 .....	9
四、高鐵酸鉀的定性鑑定 .....	10
(一) X-Ray 繞射分析(XRD).....	11
(二) 紅外線(FTIR)光譜 .....	11
(三) 可見光(UV-VIS)光譜.....	12
(四) 熱重分析(DSC-TG) .....	12
(五) 表面形貌觀察與組成分析(SEM-EDX).....	13
(六) 梅斯堡光譜(Mössbauer spectrometry) .....	13
五、高鐵酸鉀的定量分析 .....	14
(一) 高鐵酸鉀固體分析 .....	15

(二) 高濃度之高鐵酸鉀溶液分析 .....	15
(三) 低濃度高鐵酸鉀溶液之濃度測定 .....	16
(四) 六價鐵的穩定度 .....	17
<b>貳、研究方法與過程 .....</b>	<b>22</b>
一、高鐵酸鉀合成.....	24
二、高鐵酸鉀的分析與鑑定 .....	26
(一) 高鐵酸鉀純度分析 .....	27
(二) 高鐵酸鉀的鑑定 .....	28
三、以高鐵酸鉀降解有機分子 .....	28
<b>參、主要發現與結論 .....</b>	<b>30</b>
一、高鐵酸鉀合成.....	30
(一) NaOH 法 .....	30
(二) KOH 法 .....	31
(三) 合成六價鐵試劑之成本分析 .....	33
(四) 合成六價鐵試劑之製備參數探討 .....	37
二、高鐵酸鉀的分析與鑑定 .....	38
(一) 高鐵酸鉀純度分析 .....	38
(二) 紅外線(FTIR)光譜 .....	40
(三) 可見光(UV-VIS)光譜.....	41
三、以高鐵酸鉀降解有機分子 .....	42
(一) 甲醇降解測試 .....	42
(二) 甲苯降解測試 .....	43
(三) 苯降解測試 .....	44
(四) 酚降解測試 .....	44

(五) 氣仿降解測試 .....	45
(六) EDTA 降解測試 .....	45
四、結論 .....	46
<b>肆、參考文獻 .....</b>	<b>48</b>

## 中文摘要

本計畫擬以一種新穎的處理試劑，進行有機廢液之分解處理，作為未來實際處理放射性有機廢液試驗之依據。研究中嘗試以實驗室合成之高鐵酸鉀(potassium ferrate,  $K_2FeO_4$ )作為「六價鐵」試劑，處理實驗室配製之有機廢液樣品，評估高鐵酸鉀（製備方式、用量與純度）對於幾種樣品試劑(酚、甲醇、苯、甲苯、氯仿、EDTA)於不同反應參數(buffer solution pH, 反應溫度與時間)條件下之降解(degradation)效率。

研究結果顯示：高鐵酸鉀對於苯具有最佳的降解效率，最高可達近 100%的降解率，甲醇-高鐵酸鉀系統亦可達到 64%的降解率；甲苯、氯仿-高鐵酸鉀系統降解率低於 15%，而 EDTA 在測試條件下，幾乎不具有反應活性。由以上結果推論：本研究所建立的高鐵酸鉀-有機物緩衝溶液系統，尚無法有效率的分解處理所有的目標反應物。然而，對於特定的目標反應物，例如苯、酚與甲醇，則在適當的處理參數調控下，可以明顯減少其濃度。

**關鍵詞：**高鐵酸鉀、有機廢液、苯、甲醇、降解

## **Abstract**

In this study, an innovated process, based on the “green chemistry” design, is proposed and developed for waste water treatment by ferrate(VI) oxidative degradation. Potassium ferrate has found to be a powerful oxidant over a wide pH range and many studies have proved its role as an effective oxidant in water and wastewater treatment in degradation of many organic contaminants such as phenols and phenolic endocrine-disrupting chemicals, thioacetamide, sulfur-containing and nitrogen-containing pollutants. However, until recently, there have been few reports to evaluate the feasibility of the ferrate(IV) oxidative degradation in the high concentration organic liquid wastes.

The scope of this project includes: (1).An effective and reliable way of ferrate synthesis route is employed for the waste organic removal. (2).The ferrate(VI) salts will be employed to degrade the organic liquid wastes now stored in INER waiting for further treatment. It could be anticipated that the ferrate(VI) salts might be an effective degradation agent for decomposing both the common organic solvent, such as methanol, benzene, etc. and the macromolecule organics such as Triton X-100, EDTA, etc. in the aqueous phase to certain degree.

The results reveal that certain target organics such as methanol, benzene and toluene have relatively high degradation rates. For benzene, nearly 100% degradation could be achieved. In contrast, methanol has degradation efficiency as high as 64%. However, the rest of other target organics such as chloroform and EDTA, the degradation rates were so low that they could be neglected.

**Keywords:** potassium ferrate, organic liquid wastes, benzene, methanol, degradation

## 壹、計畫緣起與目的

行政院原子能委員會核能研究所長期對外接收國內同位素民生應用所產生之低放射性有機廢液，由於現有廢液處理系統係針對無機廢液之處理而建置，無法處理上述有機廢液僅能予以暫貯，其中含多種難分解之有機化合物如苯、甲苯、二甲苯、氯仿、四氯化碳等，不易由市場中傳統之單一方法處理。

本計畫擬開發一種新穎的處理試劑，進行有機廢液之分解處理，作為未來實際處理放射性有機廢液試驗之依據。計畫初期將嘗試以「六價鐵」氧化技術，完成模擬低放射性有機廢液處理之實驗設備組裝，進行各項有機廢液分解處理方法的測試，從學理與實驗中評估各反應系統的可行性，著手建立實驗室級之處理系統，並完成處理效率與成本估算，提供給 INER 作為放大與實際處理的依據。本計畫預定完成工作包括：

- (1)完成六價鐵氧化劑製備，建立完整合成流程，同時對合成之六價鐵氧化劑樣品，進行相關之物化特性鑑定測試。
- (2)進行六價鐵氧化性能測試，依據實驗結果，尋找降解有機廢液之最佳操作參數。
- (3)評估六價鐵氧化劑對於處理高濃度有機廢液的整體效能評估
- (4)完成處理容量為 100L/H 之六價鐵氧化降解單元的成本估算。
- (5)撰寫以六價鐵氧化劑處理高濃度有機廢液之完整書面研究報告。

### 一、現有高濃度有機廢液處理技術

現有高濃度有機廢液處理技術，主要以焚化法為主。若干特殊

產業，例如半導體與光電廠，所排放有機廢液，因含有特定成分，可以蒸餾法等物理分離程序，將具有高附加價值的有機溶劑加以回收再利用。有關含有機物質的廢液處理技術，例如(1).Fenton 氧化法，(2).低溫冷凝法，(3).六價鐵法等，各有較為適宜的處理對象，其中六價鐵氧化劑，是較為新近發展的環保處理技術，與其餘兩種技術最大不同點是六價鐵氧化劑兼具氧化分解與凝聚(coagulation)雙功能。說明如下：

### (一) Fenton 氧化法

主要原理是水溶液中亞鐵離子遇雙氧水產生氧化力僅次於氟分子的氫氧自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )，還原電位 2.33volt。本法優點是加藥劑量遠低於傳統混凝系統，可處理化合物甚為廣泛，包括有機酸、醇類、酮類、醛類、醚類、芳香族、胺類與染料分子等，為國內學者普遍採用，作為污水與廢水處理研究。針對若干特定系統，已有較成熟之 Fenton 商業化技術。不過仍有若干分子較難以 Fenton 處理，包括丙酮、氯仿等。此外，Fenton 氧化法主要以低濃度之水溶液為主，因為氫氧自由基與有機物分子反應，其中間產物必含有中間物自由基，其後之反應途徑有二：逐漸裂解成水與二氧化碳分子(degradation)與自由基覆合(radical recombination)。此二反應彼此競爭，因此欲達到較高的分解比率，必須針對特定分子，尋找最佳反應參數。由此推估，在高劑量且成分複雜的混液系統，很難以 Fenton 法單獨處理。

### (二) 低溫冷凝法

主要原理利用廢液成分的沸點差異，將低沸點分子導入冷凍設備，冷凝析出。本法適合低沸點有機溶劑之回收處理，目前已有成



熟之商業化技術與設備。主要缺點是高濃度餾份，需另外處理。此外，對於低濃度廢液，往往不符運轉之經濟性，因為必須考量回收效益與冷凍設備成本之整體價值。

### (三) 六價鐵法

六價鐵 ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) 是一種較新發展的氧化劑系統，利用其在酸性條件下，高達 2.2volt 的還原電位，成為臭氧與次氯酸等常用處理劑的更佳替代強氧化試劑。研究證實本法可有效處理苯環類化和物 [19]，其餘化合物則有待更進一步的分析研究 [1]。本法缺點是用藥劑量甚高，約與被處理分子莫爾比 1:1 或更多，對於需要使用高劑量六價鐵才能有效處理之有機廢液系統而言，具有潛在成本甚高的可能風險。另外，目前本法大多用於水相系統，可能原因是六價鐵甚難溶於有機相中。

六價鐵化合物呈現多種組成結構，包括： $\text{Cs}_2\text{FeO}_4$ ， $\text{Rb}_2\text{FeO}_4$ ， $\text{K}_x\text{Na}_{(2-x)}\text{FeO}_4$ ， $\text{Li}_2\text{FeO}_4$ ， $\text{BaFeO}_4$ ， $\text{SrFeO}_4$  以及  $\text{Ag}_2\text{FeO}_4$  等。其中，高鐵酸鉀 ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) 是最被廣泛應用的一種氧化劑。本研究將使用高鐵酸鉀，作為主要六價鐵試劑之合成方法。主要原因是高鐵酸鈉溶解度甚高，不容易由水溶液中析出，進行下一階段的純化工作。反之，高鐵酸鉀溶解度較低，可以由過飽和的 KOH 水溶液中析出，純化後的高鐵酸鉀固體，不但穩定性高，而且氧化力較強 [2]，這也是相關技術中，強調氧化劑純度的原因。下表列出高鐵酸鉀與常用氧化劑之還原電位比較。由此可以看出高鐵酸鉀的應用潛力！

表 1 常用氧化劑之還原電位比較[1]

Disinfectant/ oxidant	Reaction	$E^\circ$ , V
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0.954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Dissolved oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20

## 二、高鐵酸鉀的主要合成方法

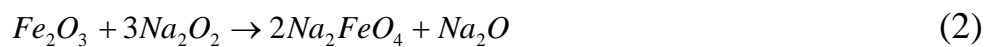
以下略述高鐵酸鉀的主要合成方法。

### (一) 乾式氧化法

乾式氧化法是最早製作六價鐵的方式，產物為液狀。其製作方式是混合氧化鐵與過氧化鈉或過氧化鉀，在 370°C 時進行氧化反應，並且連續不停的提供乾燥的氧氣，此時產物為陰離子狀態的  $\text{FeO}_5^{4-}$ ，然後進行水解，形成紅紫色的離子。此種方式能提高六價鐵的產量，反應式如下所示：

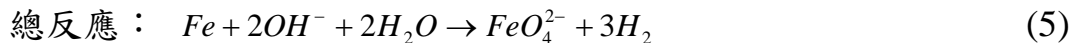
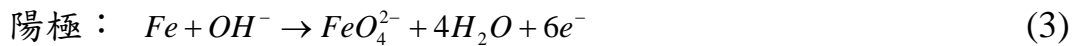


另一種反應為使用氧化鐵在鍍鋅容器中與二氧化鈉反應混合並加熱至 800°C，進而生成高鐵酸鈉，反應式如下：



## (二) 電解法

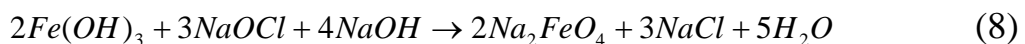
乃利用電化學的氧化還原原理來合成高鐵酸鉀，即以直流電為電源，鐵合金作為陽極，並以氫氧化鉀或氫氧化鈉作為電解液來進行反應，其基本反應式如下：



電解反應的電流密度、陽極成分及電解液條件不同，均會影響高鐵酸鉀的產率。據研究指出，若電流密度為 3 mA/cm<sup>2</sup> 與電解液溫度為 30°C，高鐵酸鉀的產率為 40%。而 14 M 的氫氧化鈉是最佳的電解液條件。

## (三) 濕式氧化法

原理是利用氯氣或是次氯酸根(OCl-)在強鹼下將三價鐵氧化成六價鐵，之後再加入高濃度的氫氧化鉀使固狀的高鐵酸鉀沉澱出來，再脫水乾燥而成[9]。反應方程式如下：



使用不同的鐵鹽先驅物，對於合成時的反應性、產率與粗產物純度均有關鍵性影響。一般而言，使用次氯酸根(OCl-)所得高鐵酸鉀的產率和純度均優於使用氯氣者。此外，目前學術界主要以硝酸鐵 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 為鐵源，因為該先驅物同兼具高反應性（室溫操作即可）與高產率，同時粗產物純度也比氯化鐵佳[9]。最新的文獻

發表顯示，可以直接使用未達飽和的「複合型高鐵酸鉀溶液 (composite ferrate solution, CFS)」，而省略後續之再結晶等純化手續。以此法對於偶氮染料(azo dye, X-3B)，具有良好的 COD 移除率，如下圖所示[10]：

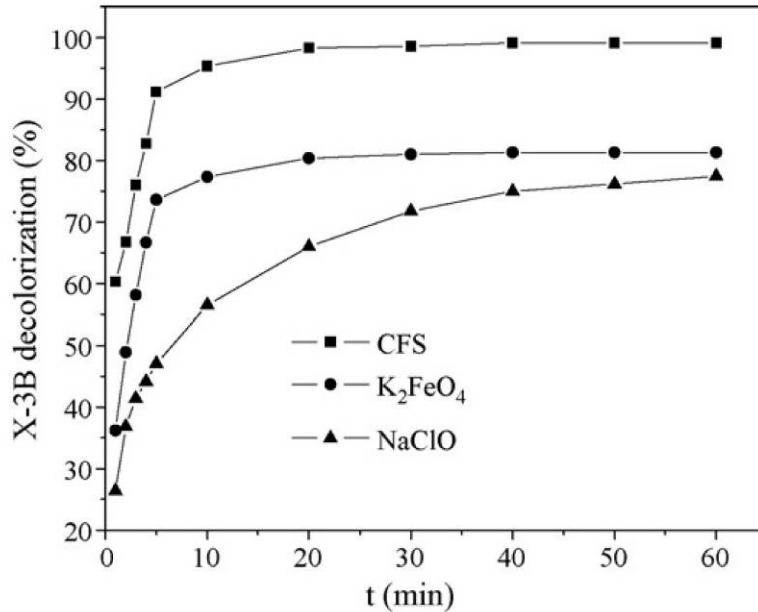


圖 1 以未達飽和的高鐵酸鉀溶液(CFS) 對於偶氮染料(azo dye, X-3B)的 COD 移除率

另一種最新的技術，稱為「高鐵酸鉀微膠囊(microcapsules)」，原理是將囊壁材料(wall materials, WM),例如 ethyl cellulose(0.5 g) and paraffin (2.5g) 加到環己烷溶劑中 cyclohexane (50ml)加熱攪拌，使完全溶解，再加入事先合成好的鐵酸鉀(core materials, CM)，比例約為 CM:WM=1:1~1:3，待冷卻後析出，成為粉狀固體氧化劑。此高鐵酸鉀微膠囊對於目標分解物 dinitro butyl phenol (DNBP)具有良好的 COD 移除率(COD>93% at [microcapsules Ferrate]=1.2 g/L, DNBP=40 mg/L, pH=6.5, reaction time=80min.)。使用高鐵酸鉀微膠囊

主要著眼於保存安定性，如圖 2 所示[16]。

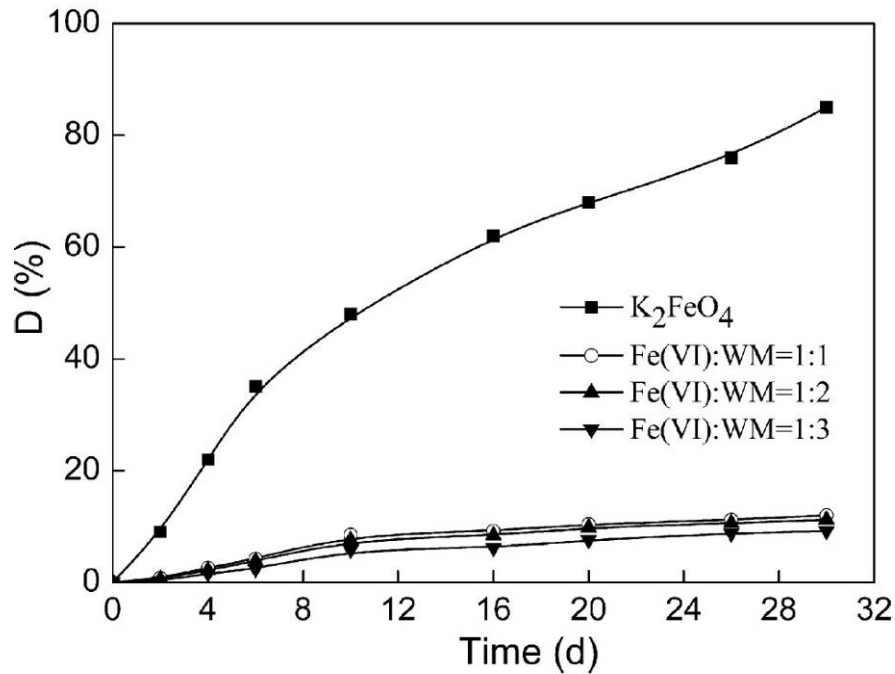


圖 2 高鐵酸鉀微膠囊分解速率比較

### 三、濕式高鐵酸鉀合成法

綜合以上說明，就實際應用觀點而言，濕式高鐵酸鉀法最可行，也是改良式「複合型高鐵酸鉀溶液」與「高鐵酸鉀微膠囊」等技術的基礎。本計畫首先以此作為高鐵酸鉀處理劑合成之基礎，以下列出參考配製步驟[15]：

1. 在 250mL 燒杯中加入 10 mL 純水和 30 mL 4°C 的 NaOCl 溶液 (10~13%)，攪拌均勻。
2. 加入 30 g NaOH，並攪拌至 NaOH 完全溶解。
3. 再加入 70 mL 4°C NaOCl 溶液，攪拌均勻。
4. 再加入 70g NaOH.攪拌至 NaOH 完全溶解(以上所有步驟需控溫在 25~30°C)。

5. 將步驟 4. 含沈澱物的溶液以離心機離心 15 分鐘 (轉速 6000rpm)。倒出離心液至 250ml 燒杯並封口，置入冰箱冷藏 3~4 小時到 5°C 以下。
6. 在冷藏液中，加入 25g 之  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，攪拌 30 分鐘 (控溫在 20°C)。
7. 將步驟 6. 的溶液離心 15 分鐘 (轉速 6000rpm)。
8. 將步驟 7 離心液倒入 250 mL 飽和 KOH 溶液，攪拌 10 分鐘。
9. 將步驟 8. 的溶液以粗玻璃纖維濾紙過濾，得到低純度 potassium ferrate 晶體粉末。
10. 上述低純度粉末以再結晶純化。以 6M KOH 淋洗 2 次，每次 25mL。將淋洗液倒入含 0°C 飽和 KOH 150mL 的燒杯，攪拌至固狀 KOH 完全溶解，並待溫度達 20°C 以上。
11. 將步驟 10. 的溶液以細玻璃纖維濾紙過濾。
12. 在濾紙上之沉澱物，以 3 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$  (苯) 淋洗後，再以含水酒精 500~ 600 mL 淋洗，最後以 50 mL 乙醚淋洗之。
13. 最後產物為高純度高鐵酸鉀，以暗色瓶真空乾燥保存之。

#### 四、高鐵酸鉀的定性鑑定

以濕式氧化法所合成的高鐵酸鉀晶體，必須以各種物理與化學方法鑑定其組成、結構、表面特性等等。以下列出文獻記載的分析結果：

### (一) X-Ray 繞射分析(XRD)

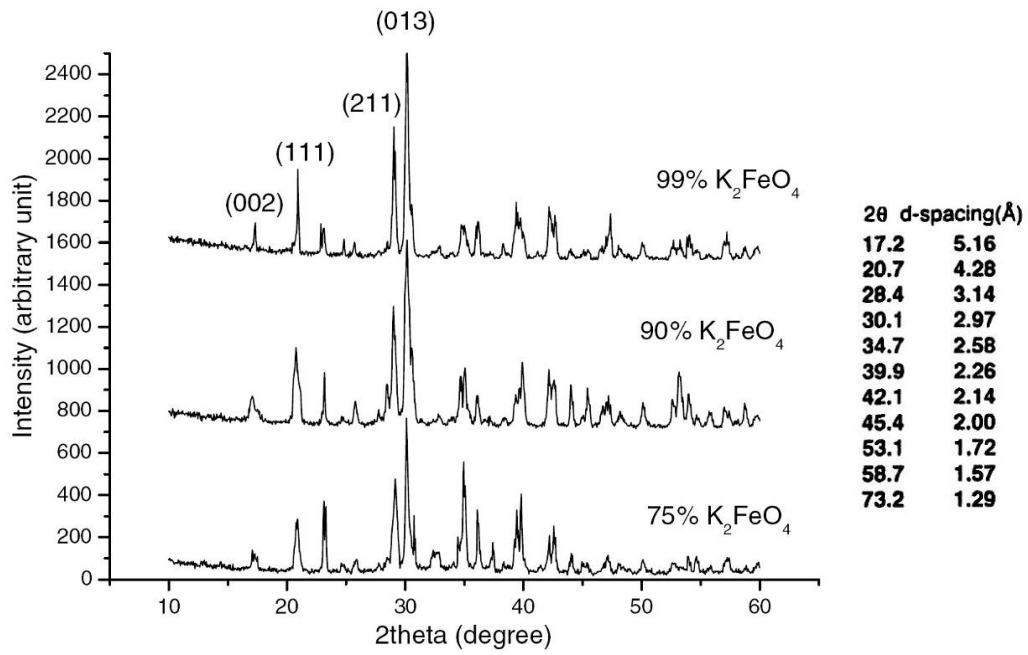


圖 3 不同純度之高鐵酸鉀之 X-ray 繞射譜[4]

### (二) 紅外線(FTIR)光譜

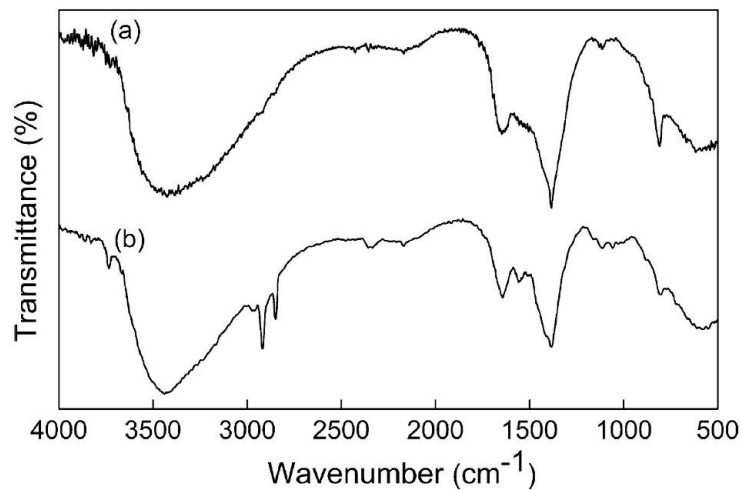


圖 4 高鐵酸鉀(a), 與高鐵酸鉀微膠囊(b)之 FTIR 光譜[16]

### (三) 可見光(UV-VIS)光譜

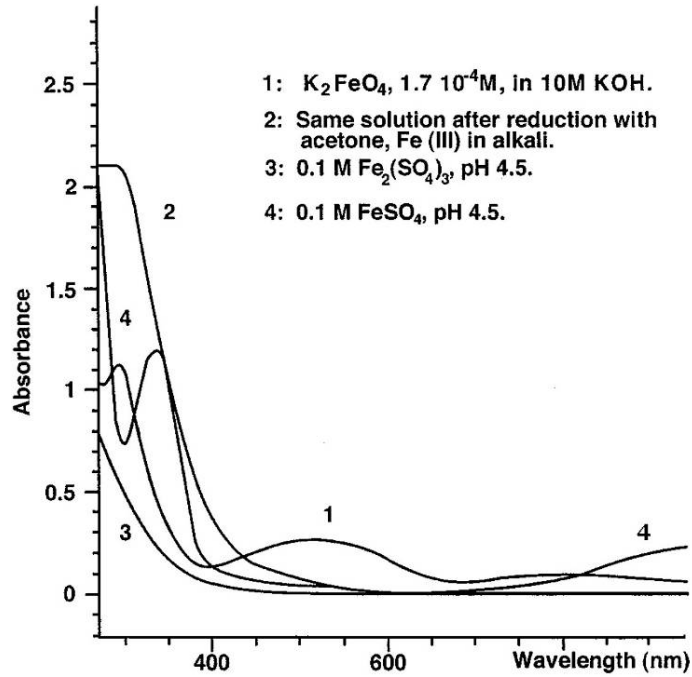


圖 5 不同價態(含高鐵酸鉀)鐵離子水溶液之可見光譜[3]

### (四) 熱重分析(DSC-TG)

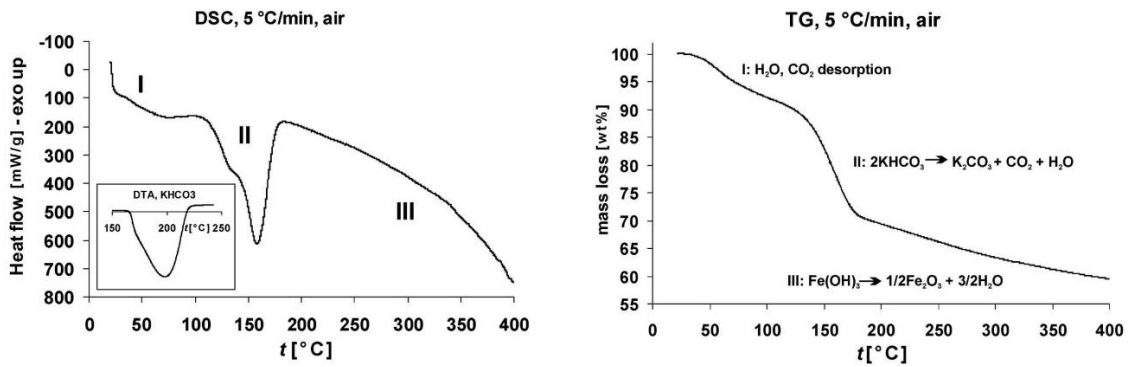


圖 6 高鐵酸鉀固態熱分解(含空氣濕度)之熱分析曲線[18]



### (五) 表面形貌觀察與組成分析(SEM-EDX)

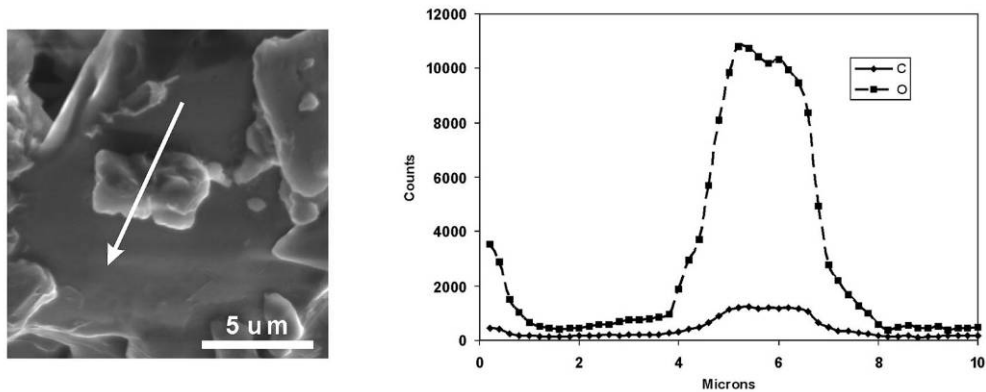


圖 7 高鐵酸鉀固態之表面形貌觀察與組成分析[18]

### (六) 梅斯堡光譜(Mössbauer spectrometry)

一般而言，含鐵化和物的價數，很難以一般化學分析方法加以鑑定，使用梅斯堡光譜(Mössbauer spectrometry)可以有效鑑定與區分 Fe(VI)/Fe(III)價態。梅斯堡光譜是研究不均勻磁性物質的利器，利用物質中特定原子核對於  $\gamma$  射線共振吸收，測量原子核與其核外環境(核外電子、近鄰電子及晶體結構等)之間的相互作用，從而得到核外電子、近鄰原子及晶體結構等信息。

梅斯堡光譜即梅斯堡效應的量測光譜。所謂梅斯堡效應即原子核輻射的無反衝共振吸收。這個效應是由德國物理學家穆斯堡爾於 1958 年首先在實驗中發現。應用穆斯堡爾效應可以研究原子核與周圍環境的超精細交互作用，是一種非常精確的測量手段，其能量解析度可高達  $10^{-13}$ ，並且抗干擾能力強、實驗設備和技術相對簡單、對樣品無破壞。由於這些特點，使梅斯光譜廣泛用於物理學、化學、生物學、地質學、冶金學等領域之材料與和表面鑑定。

理論上，當一個原子核由激發態躍遷到基態，發出一個  $\gamma$  射線光子。當這個光子遇到另一個同樣的原子核時，就能夠被共振吸收。

但是實際情況中，處於自由狀態的原子核要實現上述過程是困難的。因為原子核在放出一個光子的時候，自身也具有了一個反衝動量，這個反衝動量會使光子的能量減少。同樣原理，吸收光子的原子核光子由於反衝效應，吸收的光子能量會有所增大。這樣造成相同原子核的發射譜和吸收譜有一定差異，所以自由的原子核很難實現共振吸收。迄今為止，人們還沒有在氣體和不低黏度液體中，觀察到梅斯堡效應。

梅斯堡光譜可同時鑑定含多種鐵價的化合物。圖 8 為 300K 高鐵酸鉀的梅斯堡光譜[4]與不同鐵價的 isomer shift。左圖中可以明顯看出 Fe(IV)的尖峰(isomer shift=1.0 mm/s)。國內研究機構中，擁有梅斯堡光譜分析設備者，包括台大物理系與中山大學化學系董騰元教授研究室等。

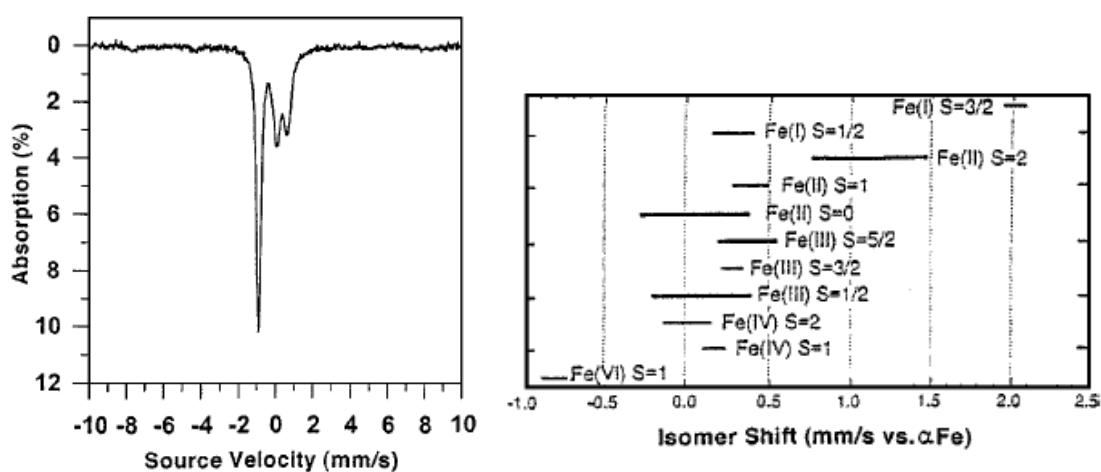


圖 8 300 K 高鐵酸鉀的梅斯堡光譜

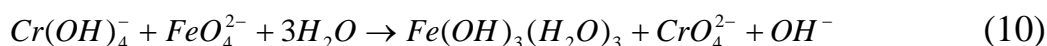
## 五、高鐵酸鉀的定量分析

高鐵酸鉀的定量分析以體積滴定法最常被採用，其原理近似鉻滴定法。由於步驟簡單、分析快速且準確度高，所以本研究擬採用鉻滴定法來進行固體高鐵酸鉀的純度標定及液相中高鐵酸鉀的濃度

測定。以下列出固體試樣、高濃度液體與低濃度液體的定量分析參考步驟。

### (一) 高鐵酸鉀固體分析

1. 精稱 0.15~0.2g 高鐵酸鉀，倒入預先配好的 NaOH 水溶液(720g NaOH in 1 liter H<sub>2</sub>O)，加熱攪拌至完全溶解，高鐵酸鉀的特性紫黑色消失為止。
2. 配製 Cr(III)溶液：16.66g CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入 100mL 水。每 5mlCr(III)溶液加入 5mlH<sub>2</sub>O 與 20ml 的上述預先配好的 NaOH 水溶液，靜置冰浴至完全冷卻。
3. 加入 2ml 二苯胺磺酸鈉(sodium diphenylamine sulfonate)指示劑 (0.5g per 100ml)，以硫酸亞鐵銨(ferrous ammonium sulfate, FAS) 溶液滴定。
4. 當溶液由紫色變綠色即達終點。



$$\text{K}_2\text{FeO}_4(\%)(\text{w/w}) = \frac{100 \times V \times N}{3 \times \frac{m}{198.04}} \quad (11)$$

其中 V=FAS 溶液體積(mL)，N=FAS 溶液當量濃度(N)，m=含高鐵酸鉀樣品的重量(mg)。

### (二) 高濃度之高鐵酸鉀溶液分析

1. 取 5mL 高鐵酸鉀溶液，加入鹼性鉻酸鹽溶液，攪拌完全。
2. 加入 150mL 的水，再加入 65mL1：5 硫酸溶液，再加入 15mL 硫-磷酸溶液，混合均勻。
3. 加入 2mL 二苯胺磺酸鈉指示劑，再以 FAS 溶液，立即滴定。

4. 紫色變綠色即達終點。

$$K_2FeO_4(\text{mole/L}) = \frac{V \times N}{3 \times 5} \quad (12)$$

其中 V=FAS 溶液體積(mL)，N=FAS 溶液當量濃度(N)

※標定硫酸亞鐵銨滴定液濃度

1. 取 0.085N 高錳酸鉀( $K_2Cr_2O_7$ )溶液 25mL，加入 150mL 的水，再加入 65mL 稀釋 5 倍的硫酸溶液，再加入 15mL 硫-磷酸溶液 ( $H_2O:H_2SO_4(95-97\%):H_3PO_4(85\%)=240:60:150$  in ml)，混合均勻

2. 加入 2mL 二苯胺磺酸鈉指示劑，再以硫酸亞鐵銨溶液立即滴定，紫色變綠色即達終點

$$FAS(N) = 0.085 \times \frac{25}{V} \quad (13)$$

其中 V=硫酸亞鐵銨溶液體積(mL)

### (三) 低濃度高鐵酸鉀溶液之濃度測定(UV/VIS 分光光度計分析法)

1. 分析波長設定為 507nm，並以 1cm 之石英槽注入純水作為空白實驗歸零。

2. 測其吸光值：

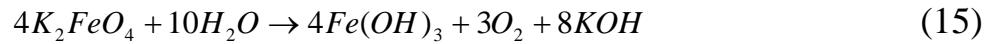
$$A(\text{abs}) : \epsilon = A/bc$$

其中  $\epsilon=1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (莫耳吸收係數)，A=吸光值，b=六價鐵離子濃度 (M)，c=石英槽光徑 (cm)。將以上分析值帶入下列公式：

$$K_2FeO_4(\%) = \frac{A}{1150} \times 0.2 \times \frac{198.04}{\text{Wt. of sample}} \times 100\% \quad (14)$$

#### (四) 六價鐵的穩定度

水溶液中的 Fe(IV)離子在常態下很不穩定，容易從鄰近水分子中搶奪 3 或 4 個電子，生成氧氣、氫氧化鐵及氫氧化鉀，並使自身還原成穩定的 Fe(III)或 Fe(IV)：



然而，固態的高鐵酸鉀，較水溶液中的 Fe(IV)離子更為穩定，因此如果能阻絕與空氣中的水接觸，則可大大減緩高铁酸鉀的自解離速度[5]。研究結果指出：在氮氣中，固態高铁酸鉀分別保存在三種不同溫度下(5, 25, 45°C)，經過 500 天後其純度幾乎沒有下降的趨勢。反之，在 25 °C 下，分別保存於三種不同氣氛(N<sub>2</sub>, HCN, air)。14 天後發現：三種氣氛條件下保存的高鐵酸鉀，其純度降解率均不到 3%。因此高铁酸鉀在一般環境下，只要隔絕水分的滲入即可保存甚久。

於水相中 Fe(IV)的分解速率，會受初始濃度、水中離子種類、水溫、pH 值等的影響，但不受光線影響。實驗指出：低濃度的六價鐵比高濃度的六價鐵更穩定。例如在 25°C 下，初始濃度為 1.9mM 的高鐵酸鉀溶液，靜置 3 小時後其濃度只降解 37.4%；若其濃度提高為 10 mM 時，經過 2.5 小時降解率達 80%。因此水溶液的 pH 值對於高铁酸鉀的穩定性與分解反應速率均有決定性影響。圖 9 顯示：相同含量的高鐵酸鉀(0.01M)，對於不同 KOH 含量的鹼性水溶液之穩定度。

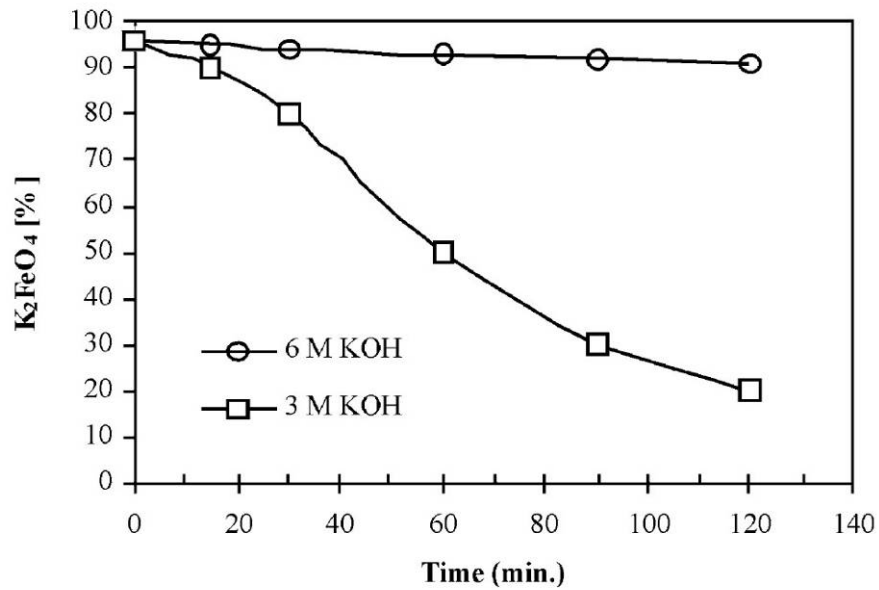


圖 9 高鐵酸鉀(0.01M)的鹼性水溶液之穩定度[10]

由圖 9 可知：若 pH 值越高，則高鐵酸鉀穩定性也會越高。文獻指出[10]：在 2 小時內，高鐵酸鉀在 6 M 的 KOH 中穩定度相當高，幾乎沒有降解的跡象，而在 3 M 的 KOH 當中時，2 小時內降解 80 % 左右。通常當 pH 值範圍在 9.4 和 9.7 之間時，高鐵酸鉀的穩定度會達最高[20]。

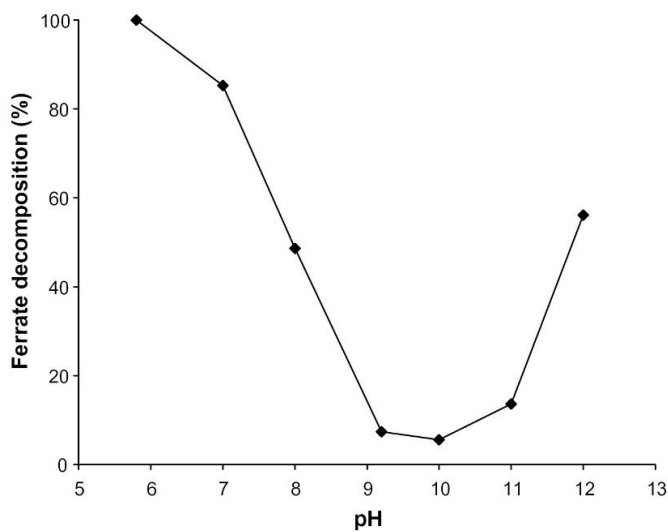


圖 10 高鐵酸鉀(0.25mM)的鹼性水溶液之 10 分鐘分解率[7]

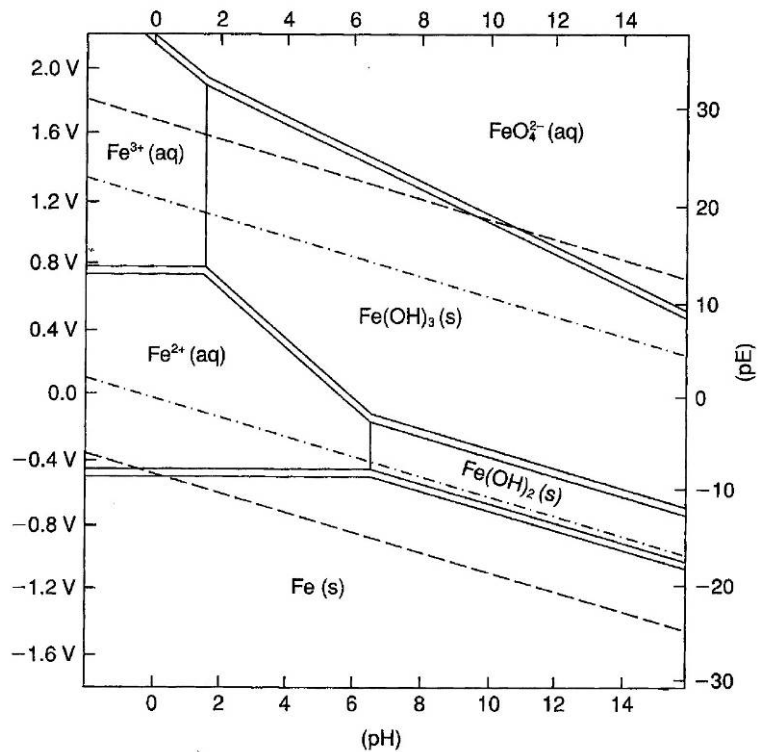
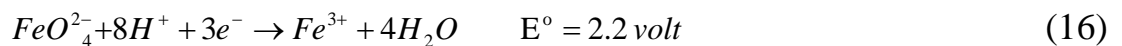


圖 11 鐵離子(1M)的水溶液之 pH vs 還原電位值(Pourbaix diagram)[7]

pH 值對於高鐵酸鉀溶液另一個重要影響是還原電位值，如圖 11 所示。不難看出在酸性環境中，高鐵酸鉀離子具有較高的氧化力，相對的，也較容易還原成三價鐵。因此，高鐵酸鉀離子之氧化反應途徑，與 pH 值相關[5]：

酸性條件：



鹼性條件：



隨著 pH 值的變化，還原電位跟著改變之外，平衡水溶液中離

子物種的分佈比例亦隨之改變。可以圖 12 加以說明。

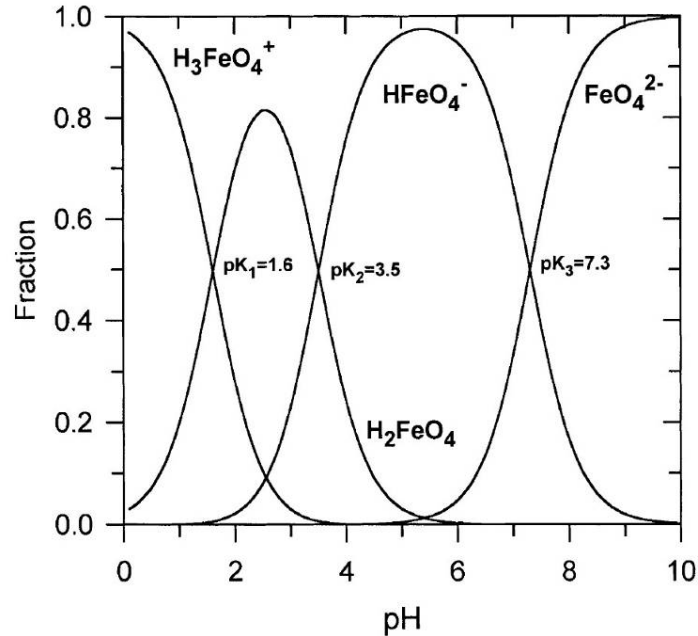
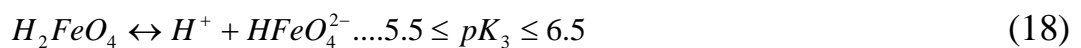


圖 12 六價鐵離子水溶液中的離子成分與 pH 關連圖[2]

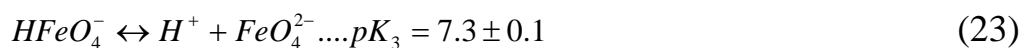
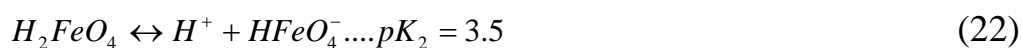
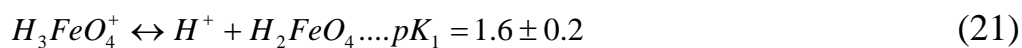
六價鐵至少存在 3 種質子化態(protonated forms) [12]，反應方程式為 (18) 至 (20) 式。



由圖 12 可知：在所有 pH 值的範圍中，有 4 種六價鐵形態存在，而在微鹼的水體中，以 hydrogen ferrate ion( $HFeO_4^-$ )與 ferrate( $FeO_4^{2-}$ ) 為主要離子型態。另外若 pH 值 $>10$ ，ferrate ( $FeO_4^{2-}$ ) 會選擇另一種還原途徑而產生  $Fe(OH)_4^-$  及  $Fe(OH)_6^{3-}$  而使  $Fe(OH)_3(s)$  產生量變少。一般情況下六價鐵於水中分解為一階反應( $pH=3.6\sim7$ , rate



constant= $7 \times 10^4 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ )，在鹼性環境下，六價鐵於水中分解為二階反應(rate constant= $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ )。所有解離過程，可得三個平衡 pKa 值，分別為： $\text{pK}_1=1.6 \pm 0.2$ ， $\text{pK}_2=3.5$ ， $\text{pK}_3=7.3 \pm 0.1$ ，而反應式如下列所示：



六價鐵於水中分解為二階反應(rate constant= $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ )可能反應路徑為雙六價鐵離子(diferrate(VI))生成之平衡反應：



## 貳、研究方法與過程

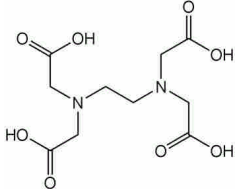
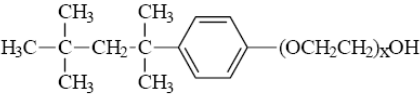
本計畫擬開發可有效完全分解上述有機化合物的廢液處理系統，作為未來實際處理放射性有機廢液試驗之依據。計畫初期將嘗試以「六價鐵」氧化技術，完成模擬低放射性有機廢液處理之實驗設備組裝，進行各項有機廢液分解處理方法的測試，從學理與實驗中評估各反應系統的可行性，著手建立實驗室級之處理系統，並完成處理效率與成本估算，提供給 INER 作為放大與實際處理的依據。

高鐵酸鉀（六價鐵）具有極強氧化力，其酸性之還原電位高達 2.20 伏特，遠高於氯氣的 1.358 伏特，近似於高錳酸鉀的 1.679 伏特。高鐵酸鉀溶於水中能釋放大量的氧原子，可有效的抑菌與抑制微生物成長。與此同時，還原成三價態的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之後，成為極佳的無機混凝劑，可進行水中混凝的作用。因此，高鐵酸鉀可說是一種優良且環保的強氧化劑與無機混凝劑，能有效地除去水中的微細懸浮物、重金屬、及多種的水中污染物[1,11,13]。而由於其強烈的氧化和混凝共同作用，高鐵酸鹽的消毒和除污效果，優於上述含氯消毒劑，且氧化效果比氯、臭氧、高錳酸鉀更佳，混凝效果與明礬、氯化鐵相似[2,6]。更為重要的是，它在整個對水的消毒和淨化過程中，不會產生任何對人體有害的物質[14]。

雖然文獻中現有的六價鐵處理系統，大多針對廢水，或是水中微量有害無機物/有機物的降解處理。然而，仍有少量文獻曾記載非水相系統中，以六價鐵作為有機合成氧化劑[14]，或是配合適當之催化劑，直接用於有機分子的氧化反應[17]。與傳統的有機分子系統氧化劑( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  等)相比，高鐵酸鉀具有氧化力強、環保、活性穩定所以不需嚴格控制反應條件，副反應較少等

優點，在環保氧化劑的使用前提上，甚具競爭優勢與發展潛力。因此，本研究擬以高鐵酸鉀處理高濃度有機廢液，利用文獻發表之現有合成系統，製作六價鐵氧化劑，除謀求提升品質純度與提高產率之外，並測試所合成之高鐵酸鉀處理劑，於不同反應條件下，對於高濃度有機廢液之降解處理能力。為了設計有效處理措施，首先針對模擬廢液組成進行探討，如表 2 所示：

表 2 INER 對外接收有機廢液化學成分表

	化學名	分子式	溶點, °C	沸點, °C	溶解系
1	苯	$C_6H_6$	5.5	80	
2	甲苯	$C_6H_5CH_3$	-95	110.6	
3	甲醇	$CH_3OH$	-97.5	64.6	水
4	四氯化碳	$CCl_4$	-2.3	76.8	
5	氯仿	$CHCl_3$	-63.5	61.17	
6	乙醇	$C_2H_5OH$	-114.1	78.29	水
7	酚	$C_6H_5OH$	42	181.87	水
8	蛋白質				
9	脂肪				
10	EDTA		245 (decomp.)	-	水
11	TRITON X-100		-	-	水

## 一、高鐵酸鉀合成

六價鐵降解處理：主要關鍵在於高純度之高鐵酸鉀合成，傳統的合成法以硝酸鐵加次氯酸鈉反應，再加入 KOH 過飽和析出低純度高鐵酸鉀，再經多道再結晶手續純化[9]而得到產物（參見流程圖 15）。本研究除嘗試以 KOH 替代 NaOH 以外（參見流程圖 16），亦將參考文獻[10]配製 CFS(composite ferrate solution)水溶液：先將硝酸鐵( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )與次氯酸鈉反應，媒介為 5.3mol/L KOH 水溶液，溫度  $65^\circ\text{C}$ ，反應完成後以 G4 漏斗過濾，至於 PE 瓶中冷藏 ( $4^\circ\text{C}$ )。此法高鐵酸鉀純度可達 93%，此一改良式高鐵酸鉀濕式氧化法合成最大關鍵點，在於使用 KOH 而非傳統的 NaOH 作為起始反應物，如此可以大幅提高高鐵酸鉀產物的產率，進而降低六價鐵處理有機廢液的成本。

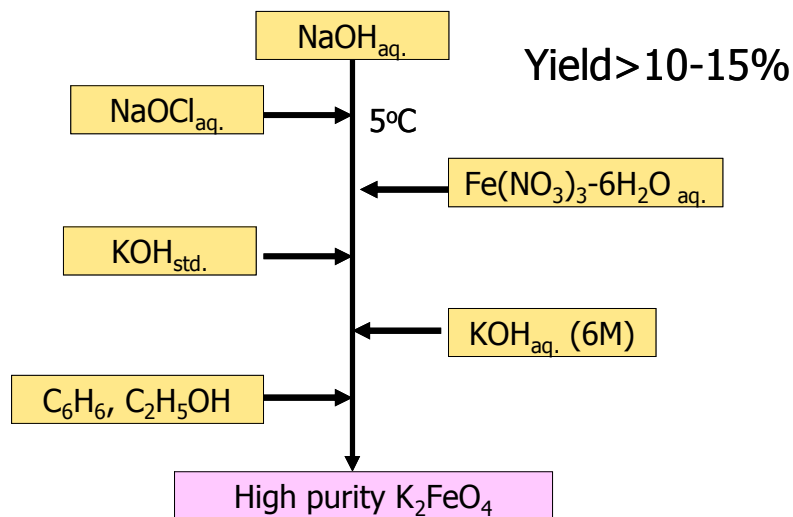


圖 15 實驗室級傳統高鐵酸鉀濕式氧化法合成步驟

表 3 傳統高鐵酸鉀濕式氧化法合成系統比較[9]

Salts of iron (25g)	Oxidizing agent	Yield in grams	Purity, %	Theoretical yield, %	Author
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub>	10.38	14.72	8.3	Schreyer
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOCl	10.74	52.46	30.7	Hrostowski
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	NaOCl	10.43	63.40	50.6	Thompson

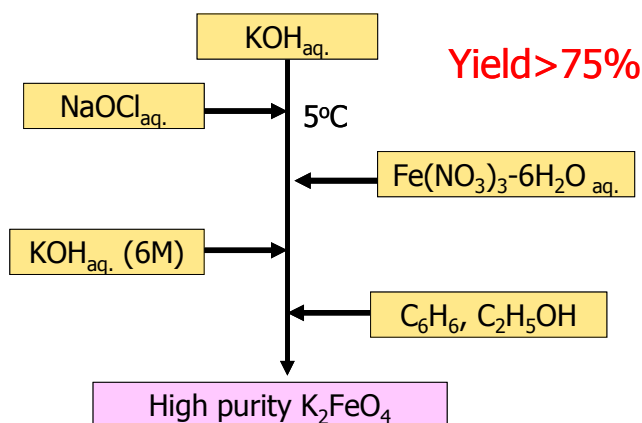


圖 16 實驗室級改良式高鐵酸鉀濕式氧化法合成步驟

不論哪一種高鐵酸鉀濕式氧化法合成，由於過程中，大量使用 KOH 與 NaOH 等強鹼，作為反應物與再結晶純化的溶劑物，因而廢鹼液的產生，反而製造另一個問題。除了增加處理成本，對於資源的利用而言，甚為缺乏效率。有鑑於此，文獻中[1]提到一種利用廢鹼液重新循環使用於高鐵酸鉀濕式氧化法合成的方法，整個流程如圖 17 所示。而圖 18 為整體研究計畫架構：

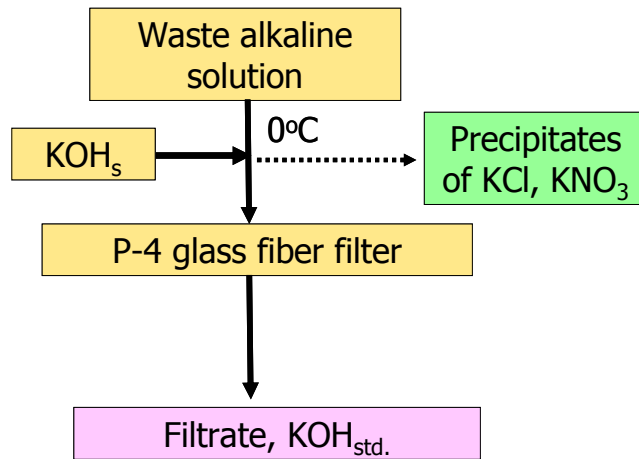


圖 17 利用廢鹼合成高鐵酸鉀濕式氧化法合成步驟

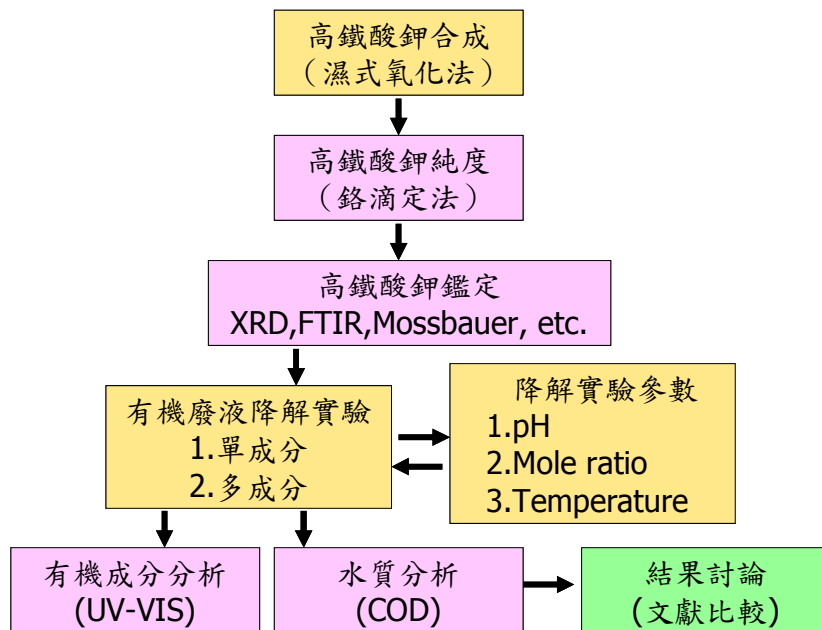


圖 18 高鐵酸鉀處理高濃度廢液實驗流程

## 二、高鐵酸鉀的分析與鑑定

實驗室合成之高鐵酸鉀，在試製階段，必須先對其化學純度、結晶結構，化學鍵結型態等加以分析鑑定，以確認目標物的正確性，方不致得到錯誤的判讀結果，此點至為關鍵。本研究所進行的分析鑑定包含純度分析、XRD、FTIR、UV-VIS 等，分述如後：

### (一) 高鐵酸鉀純度分析

文獻記載高鐵酸鉀純度分析法有兩種：鉻滴定法以及 UV-VIS 光譜分析法[21]。圖 23 為鉻滴定法的分析流程。

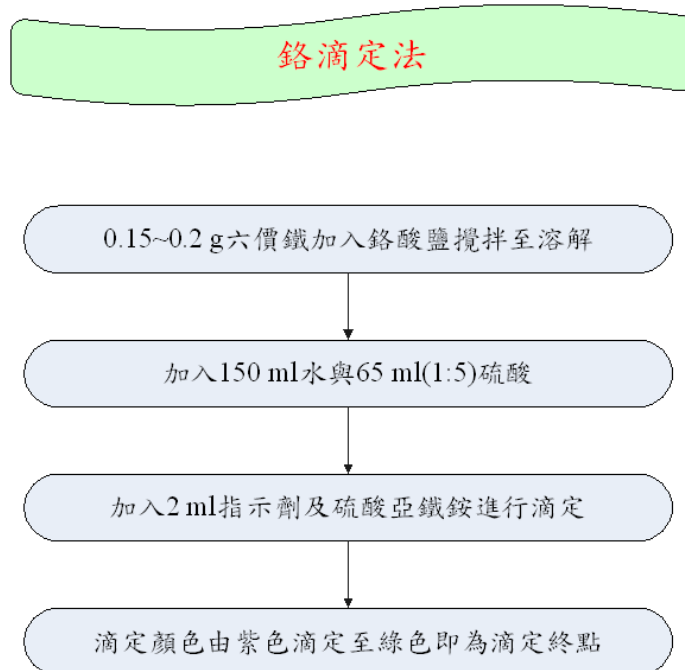


圖 23 鉻滴定法的分析流程

計算公式：

$$K_2FeO_4(\%)(w/w) = 100V N FW / 3m$$

其中：V: FAS(mL) N: FAS(N) ，FW 為  $K_2FeO_4$  分子量 198.04 g/mole ， m: sample mass (mg) 。代入後可以算出樣本 (NF6A1Y0331) 純度 76.51% 。本法不容易準確得到滴定終點值！

UV-VIS 光譜分析法：

依據實際經驗，本法再現性高，因此被採用。下圖為樣本 (NF6A1Y0331) 所製作之校正曲線：

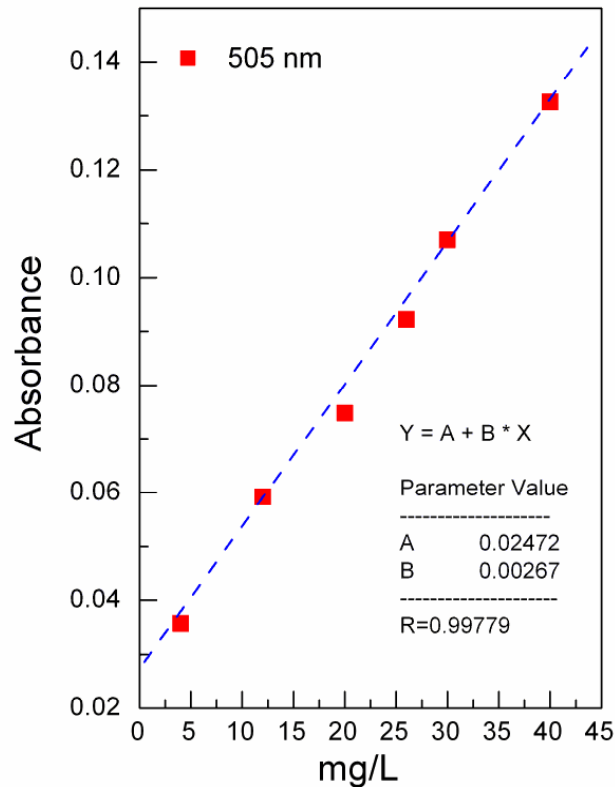


圖 24 UV-VIS 光譜分析法校正曲線

## (二) 高鐵酸鉀的鑑定

本研究所進行的六價鐵固體鑑定包含 XRD、FTIR、UV-VIS 等。XRD 主要確認結晶構造，亦可用於定性判定其純度高低。FTIR 為確認化學鍵結組成，例如 Fe-O 鍵結位置與強度；UV-VIS 為輔助鑑定，可視為產物指紋鑑定的一種。

## 三、以高鐵酸鉀降解有機分子

依照前述核研所提供之現有待處理有機溶劑清單，本研究選取



苯、甲苯、甲醇、氯仿、酚以及 EDTA 等有機分子為標的，進行高鐵酸鉀降解試驗。以下概述整體測試流程：

1. 標定固體高鐵酸鉀的濃度。
2. 以緩衝溶液配製 0.064M 的污染物溶液 50mL，並置於 100mL 之血清瓶中。
3. 將裝有污染物溶液之血清瓶放置在攪拌器上攪拌(500rpm)。
4. 再以飽和的氫氧化鈉溶液與磷酸來調配初始溶液之 pH 值 6~11。
5. 取上述所調好的溶液 1mL，分別加入 19mL 之(1:20)硫酸 19mL 與 0.5N 亞硫酸鈉溶液 19 mL 終止反應，混合均勻後做為反應的初始點(0 分鐘)。
6. 將相對莫耳數比的六價鐵固體加入污染物溶液中，反應 50 分鐘以每 10 分鐘為單位取樣一次，取出的液體重複 5 之動作即可終止反應。註：舊方法將六價鐵固體直接投入有機分子中參與反應；新方法將六價鐵先溶入冰水中，爾後再吸取定量的六價鐵溶液投入有機分子中參與反應。
7. 再以 45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾，所獲取的濾液再以分光光度計測量吸收度。

## 參、主要發現與結論

### 一、高鐵酸鉀合成

綜合以上所述文獻中已發表的高鐵酸鉀濕式氧化合成法，本研究計畫經過評估後，採用兩種不同的合成路徑，並將其結果依照樣品產率與產物純度高低，加以比較。作為實際合成六價鐵試劑時的依據。NaOH 法(圖 21)與 KOH 法(圖 22)之差異在於 NaOH 與 KOH 的溫度-溶解度曲線截然不同，如圖 19 所示。當不同配製溫度時，形成飽和鹼液的需求劑量差異甚大；此外，旁觀離子(spectator ions)，鉀離子與鈉離子對於最後產生之高鐵酸鉀意義不同，因此推估以 KOH 取代 NaOH 會產生不同結果，對於產率與純度都有正面影響。詳細合成步驟分述如後：

#### (一) NaOH 法

1. 在 250mL 燒杯中，加入 10 ml 純水和 36 ml 4°C NaOCl 溶液 (6~14%) 攪拌均勻。
2. 加入 30 g NaOH，並攪拌至 NaOH 完全溶解。
3. 再加入 84 ml 4°C NaOCl 溶液，攪拌均勻。
4. 再加入 70g NaOH 攪拌至 NaOH 完全溶解 (以上所有步驟需控溫在 25~300°C)。
5. 將步驟 4. 含沉澱物的溶液以離心機離心 15 分鐘 (轉速 6000rpm)。倒出離心液至 250ml 燒杯並封口，置入冰箱冷藏 3~4 小時到 50°C 以下，稱為「冷藏液」。
6. 在冷藏液中，加入 25g 之  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，攪拌 30 分鐘 (控溫在 200°C)。

- 7.將步驟 6.的溶液離心 15 分鐘（轉速 6000rpm）。
- 8.將步驟 7 離心液倒入 250 ml 飽和 KOH 溶液，攪拌 10 分鐘。
- 9.將步驟 8.的溶液以粗玻璃纖維濾紙過濾，得到低純度六價鐵 (potassium ferrate)晶體粉末。
- 10.上述低純度粉末以再結晶法純化。以 6M KOH 淋洗 2 次，每次 25ml。將淋洗液倒入含 0°C 飽和 KOH 150ml 的燒杯，攪拌至固狀 KOH 完全溶解，並待溫度達 200°C 以上。
- 11.將步驟 10.的溶液以細玻璃纖維濾紙過濾。
- 12.在濾紙上之沉澱物，以 50ml N-戊烷淋洗後，再以 50ml 甲醇淋洗，最後以 50ml 乙醚淋洗之。
- 13.真空烘乾最後產物為高純度高鐵酸鉀，以暗色瓶真空乾燥保存之。

經過反覆多次測試，以本法製備之高鐵酸鉀具有最高之純度。該產品具良好穩定性且呈現均勻的黑色粉末，如圖 20 所示。

## (二) KOH 法

- 1.將 KOH(120g)加到 200ml 的水冷卻，加入 NaOCl( 300ml)於 0°C 攪拌均勻再加入 KOH(180g)冷卻至 0°C 攪拌均勻。
- 2.過濾出沉澱物，濾液在 ice bath 攪拌並逐次加完  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (75g)於一小時內。
- 3.再攪拌一小時，逐次慢慢加入 KOH(120g)，產生暗紫色泥漿。
- 4.冷卻至 0°C 並用吸力過濾濾液丟棄。
- 5.沉澱物連續(淋)浸出 6 次用 1M 冷的的 KOH 水溶液(50ml)。
- 6.將浸出液集成到含有飽和 KOH 冷凍溶液(600ml)的過濾瓶。

7. 於 0°C 攪拌 20 分再用吸力過濾。
8. 以 n-戊烷(50ml)沖洗濾餅四次，使殘餘水脫出[此步驟重於脫水乾燥]。
9. 迅速用甲醇(50ml)沖洗四次，再用乙醚(50ml)沖洗兩次。
10. 將其溶於 3M 冷的 KOH 水溶液(60ml)並迅速加到冷卻的飽和 KOH 溶液(250ml)。
11. 再於 0°C 攪拌 20 分鐘後用吸力過濾。
12. 其濾餅用 n-戊烷(30ml)沖洗四次再用甲醇(30ml)沖洗四次。
13. 最後用乙醚(30ml)沖洗兩次置於真空烘箱下乾燥。

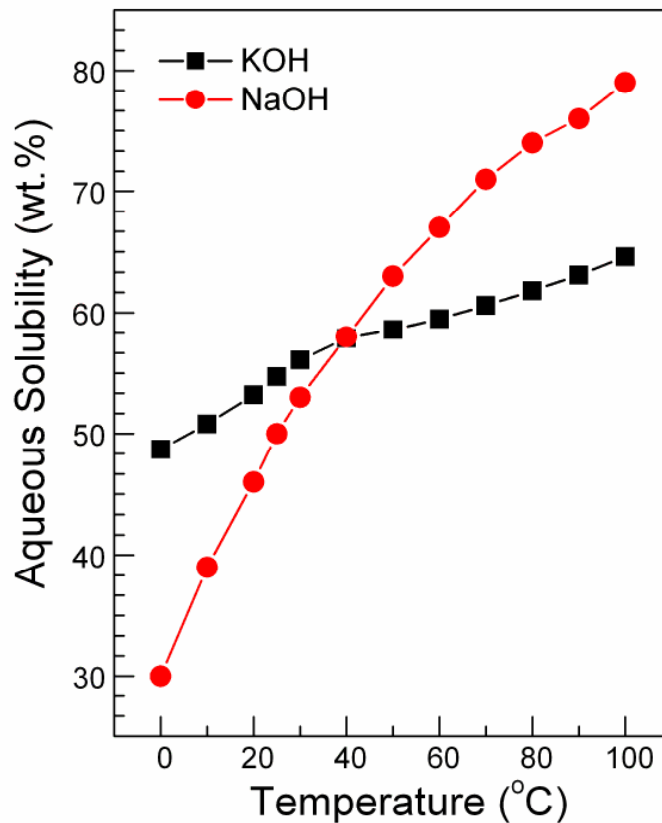


圖 19 Solubility of NaOH and KOH aqueous solution



圖 20 實驗室合成之高純度高鐵酸鉀(NF6A3030C)

### (三) 合成六價鐵試劑之成本分析

為了初步估計合成六價鐵試劑的成本，表 4 列出每一批次實驗室合成時，所需試藥用量及其價格。以每批次約 5g 產品估計，單是試藥成本價格為 268 元/克。此一分析中尚不包含人工、消耗性設備（濾紙）、水電以及廢棄物處理清運處理等。不過，作為一個經驗值，可以此成本的倍數加以估計，應以 1.5~ 2 倍範圍內較為合理，亦即實驗室規模的合成六價鐵試劑的成本介於 402 元/克到 536 元/克之間。

進一步估計以實驗室規模合成的六價鐵試劑，分解廢棄高濃度有機溶劑之成本，先以下列估計值換算：

1. 每一桶廢棄高濃度有機溶劑容量為 20 公升，重量 20 公斤。
2. 以本研究目前技術水平，粗估每 1 克高濃度有機溶劑需要 1 克六價鐵試劑加以處理。
3. 因此，若單獨以實驗室規模合成的六價鐵試劑，處理廢棄高

濃度有機溶劑，其處理成本每桶約需台幣 8 百萬元。

$$20kg \times 1000 \frac{g}{kg} \times 1 \frac{g}{g} \times 402 \frac{NTD}{g} = 8,040,000NTD$$

表 4 合成六價鐵試劑成本分析(NaOH 法，單一批次約 5g 產品估計)

化學式	純度	廠牌	包裝	單價 (元)	批次 用量	成本 (元)
K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	97%	Merck	1 g	6150		
KOH	puriss(85%)	Sigma-Aldrich	1kg	1200	430g	516
NaOH	GR(99%)	Katayama	500g	605	100g	120
NaOCl (6-14%)	GR (6-14% of Cl)	Sigma-Aldrich	500ml	1300	120ml	312
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	ACS puriss (98-101%)	Sigma-Aldrich	250g	1275	25g	128
n-pentane	GR(99%)	Merck	1000ml	3654	50ml	183
Diethyl ether	ACS (99.7%)	Merck	1000ml	1302	50ml	65
methanol	HPLC	J.T.Baker	4000ml	1300	50ml	16
小計						1340

## NaOH製備六價鐵

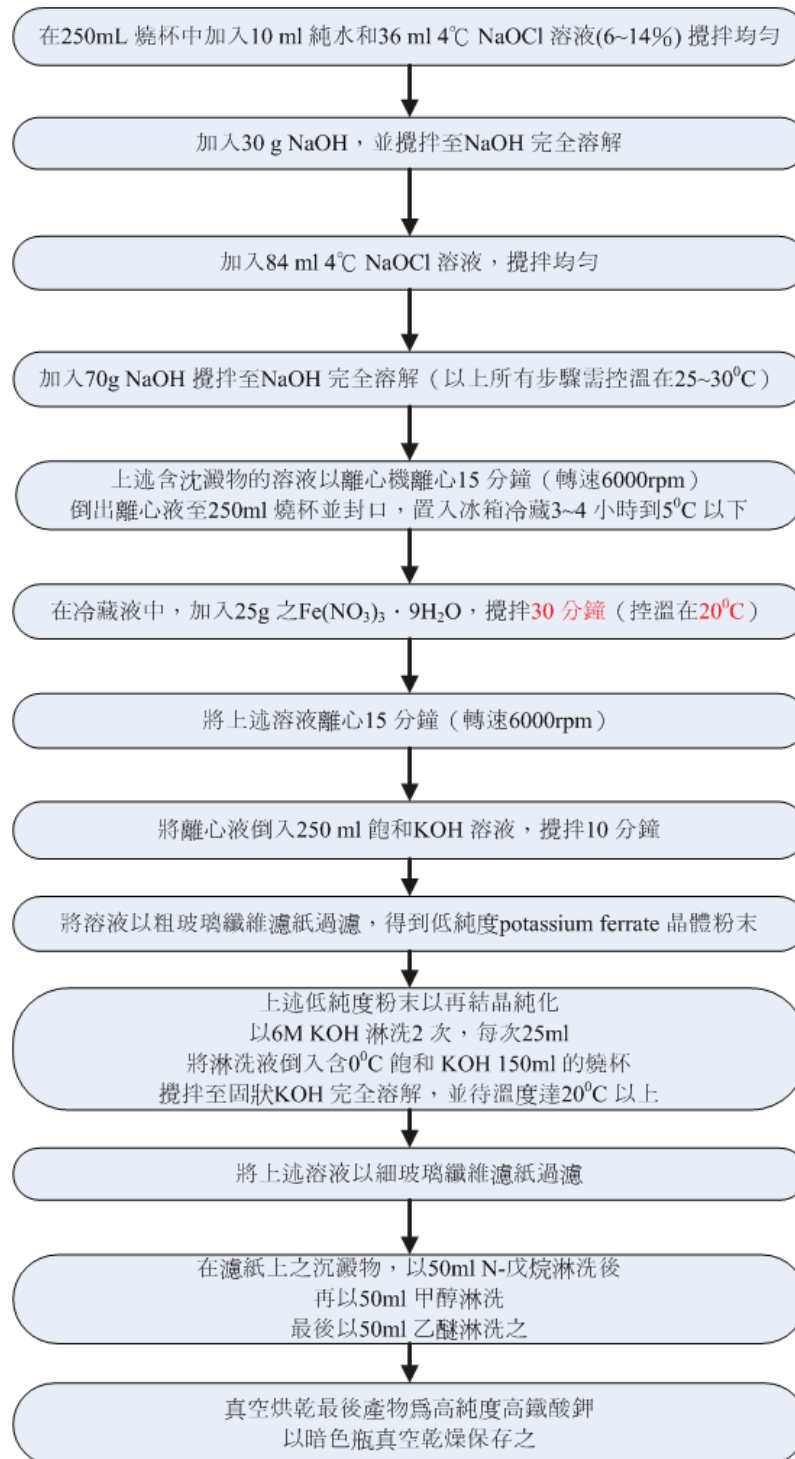


圖 21 高鐵酸鉀濕式氧化合成法流程圖(NaOH)



圖 22 高鐵酸鉀濕式氧化合成法流程圖(KOH)



#### (四) 合成六價鐵試劑之製備參數探討

反應溫度與反應時間是化學反應過程中重要的製程變因，有關六價鐵合成時反應溫度與反應時間影響之探討，著重於產率以及產物的純度的影響，因為上述數值，攸關後續的有機物分解反應，因此本研究針對此兩變因，進行系統化研究，結果如下表 5 與表 6：

表 5 反應溫度對於產率以及產物的純度的影響

樣品	反應溫度， °C	反應時間， min.	產率	純度，%
NF6A0430C	4	30	2.61	34.8
NF6A1030C	10	30	1.03	42.8
NF6A2030C	20	30	2.90	35.7
NF6A3030C	30	30	3.85	93.3
NF6A4030	40	30	<b>8.42</b>	71.6

表 6 反應時間對於產率以及產物的純度的影響

樣品	反應溫度， °C	反應時間， min.	產率	純度，%
NF6A2010	20	10	3.61	56.8
NF6A1Y0331	20	30	4.30	62.8
NF6A2090	20	90	4.42	58.2

## 二、高鐵酸鉀的分析與鑑定

本研究所進行的分析鑑定包含純度分析、XRD、FTIR、UV-VIS 等，分述如後：

### (一) 高鐵酸鉀純度分析

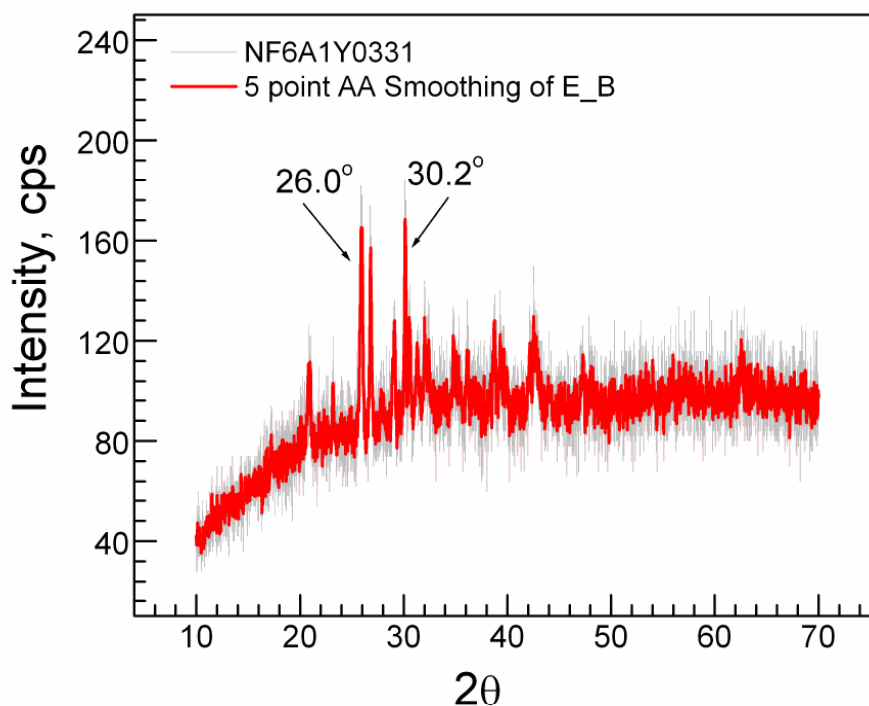
文獻記載高鐵酸鉀純度分析法有兩種：鉻滴定法以及 UV-VIS 光譜分析法[21]。依據實際經驗：UV-VIS 光譜分析法再現性高，因此被採用。下表 7 為各批次合成六價鐵樣本以 UV-VIS 光譜分析法所分析得到的樣品純度值。

表 7 以 UV-VIS 光譜分析法分析樣品純度

樣品	505 吸光度	505 純度%
NF6A1Y0331	0.0659	62.845701
KF6A2N0318	0.0356	33.271029
KF6N0N0327	0.0346	31.91097
KF6B2N0327	0.0407	38.037384
KF6A2N0325	0.0422	39.703946
KF6A2X0422	0.0606	56.260446
KF6A2Y0408	0.0473	43.338832
標準品	0.107	100

### (二) X-Ray 繞射分析(XRD)

下圖 25 列出代表性的樣品之 XRD 分析結果。此樣品 (NF6A1Y0331) 之純度僅 62.8%，因此可以由繞射圖中眾多雜峰看出端倪。



		Wavelength= 1.54056									
		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
K2FeO4											
Potassium Iron Oxide											
Rad.: Fe		17.137*	11	0	0	2	42.029*	10			
λ: 1.9360		17.374*	5	0	1	1	42.422*	28	2	2	2
Filter: MnO Beta Mo		20.590*	30	1	0	2	43.871*	8	3	0	3
d-sp: Diffractometer		20.785*	50	1	1	1	44.855*	3	2	1	4
Cut off:		23.022*	20	2	0	0	45.305*	5	1	0	5
Int.: Diffract.		24.571*	5	2	0	1	46.559*	4	0	1	5
I/Icor.:		25.651*	13	1	1	2	46.788*	1	0	2	4
Ref: Audette, R. et al., J. Solid State Chem., 8, 43 (1973)											
S.G.: Orthorhombic		27.593*	11	2	1	0	46.968*	14	2	2	3
S.G.: Pnma (62)		28.217*	6	1	0	3	47.175*	6	4	0	0
a: 7.705	b: 5.863	28.775*	30	2	0	2	47.887*	5	3	2	1
c: 10.36	A: 1.3142	28.966*	55	2	1	1	47.995*	2	4	0	1
C: 1.7670		29.970*	100	0	1	3	48.293*	3	1	2	4
α:	β:	30.399*	60	0	2	0	48.817*	2	1	3	1
γ:	Z: 4	32.160*	1	1	1	3	49.814*	4	4	1	0
mp:		32.642*	7	2	1	2	49.960*	4	3	0	4
Ref: Ibid.											
		33.731*	3	1	2	1	52.486*	6	2	1	5
		34.590*	18	0	0	4	53.011*	4	4	1	2
		34.798*	18	2	0	3	53.044*	1			
Dx: 2.811	Dm: 2.680	35.093*	9	0	2	2	53.243*	7	2	3	1
SS/FOM: F <sub>30</sub> =14(.062, 35)		35.950*	20	3	0	1	53.886*	14	0	3	3
Color: Violet											
The sample was prepared as described by Audette, R. and Quail, Inorg. Chem., 11, 1904 (1972). Single crystal data (Audette, R. et al., J. Solid State Chem.) determined the average tetrahedral (FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) bond length to be 1.656(6) angstroms. C.D.											
Cell: a=7.705, b=10.360, c=5.863, a/b=0.7437, c/b=0.5659.											
S.G.=Pnma(62), PSC: oP2B, To replace 3-650. Mwt: 198.04.											
Volume[CD]: 468.01.											

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

圖 25 代表性樣品之 XRD 分析結果

## (二) 紅外線(FTIR)光譜

下圖 26 列出代表性的樣品之 FTIR 分析結果 (上) 以及純化前後比較。

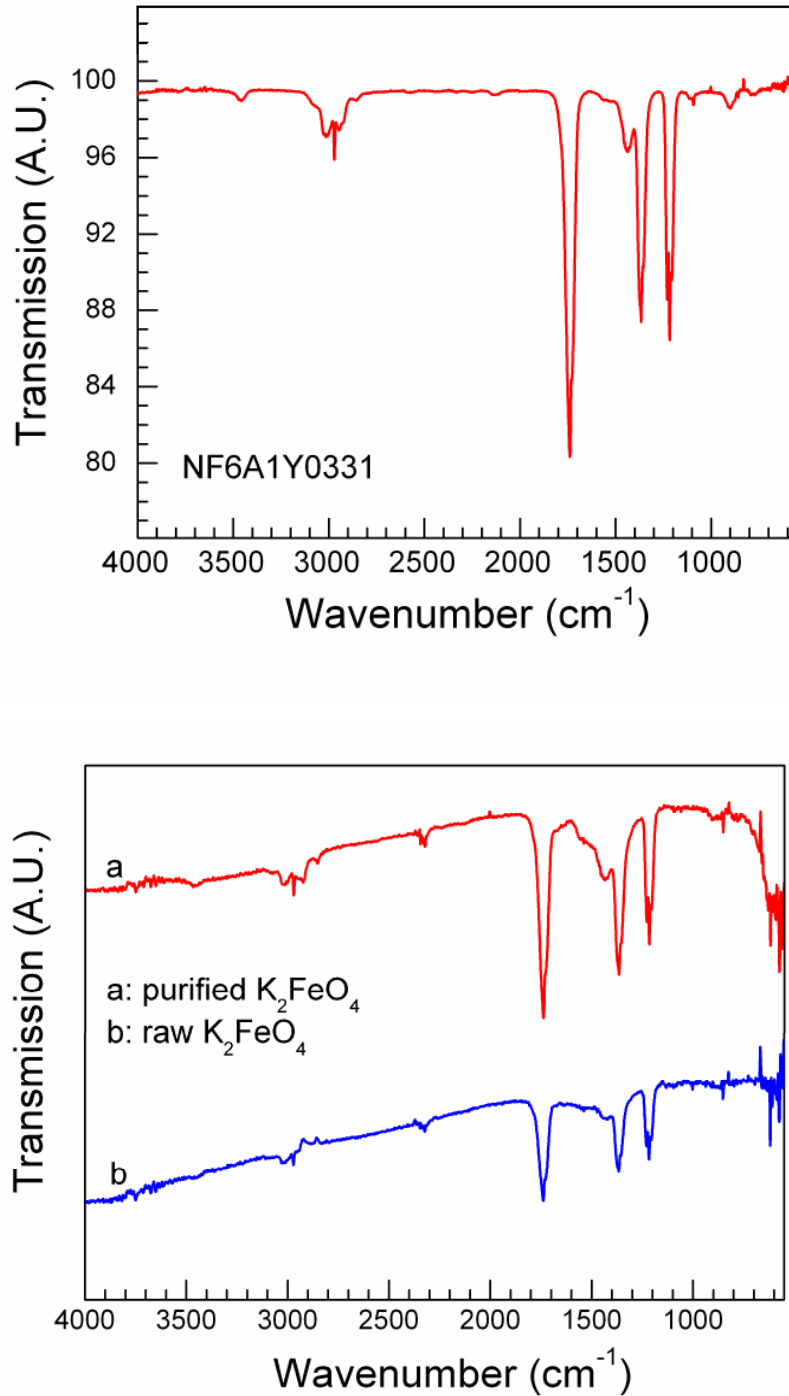


圖 26 代表性樣品之 FTIR 分析結果

### (三) 可見光(UV-VIS)光譜

下圖 27 列出代表性的樣品之 UV-VIS 分析結果 (上) 與標準品之比較 (下)。

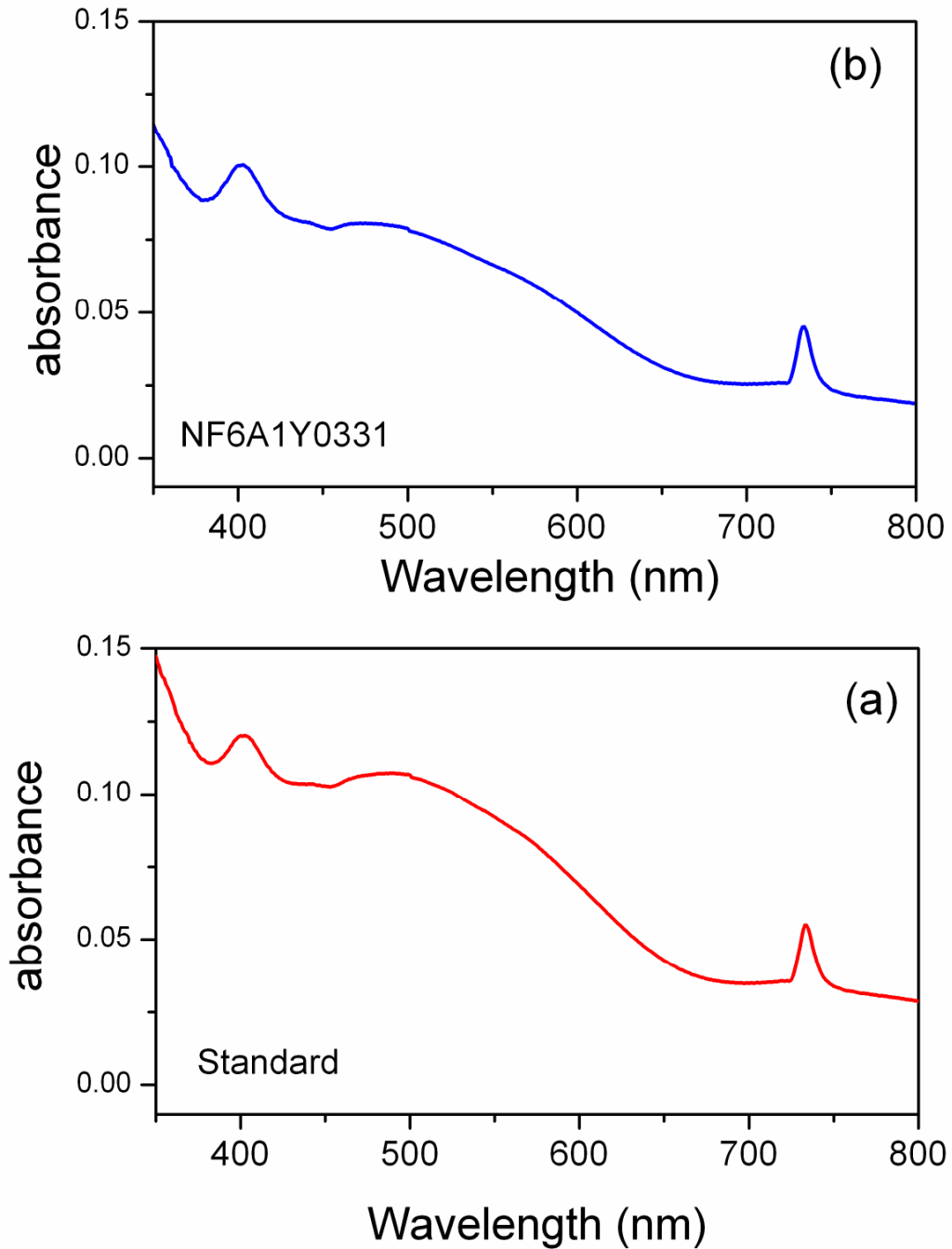


圖 27 代表性樣品之 UV-VIS 分析結果 (上) 與標準品之比較 (下)

### 三、以高鐵酸鉀降解有機分子

研究發現：高鐵酸鉀對於苯、甲苯、甲醇、酚等有機分子具有一定的降解效率，其中以對苯的降解效率最高；反之，高鐵酸鉀對於氯仿以及 EDTA 等有機分子，幾乎沒有活性。以下分別敘述測試結果：

#### (一) 甲醇降解測試

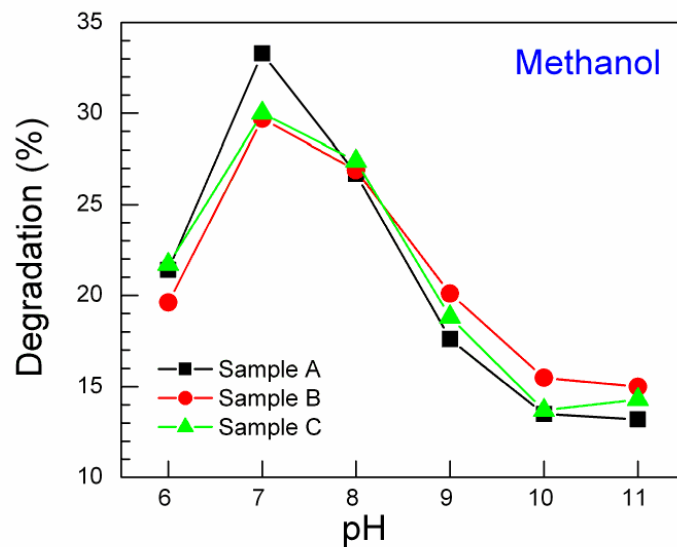


圖 28 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030A (純度 63%)，反應物比例：  
[MeOH]=0.064 M，投藥量[MeOH]：[Ferrate]=1：5，T=25°C

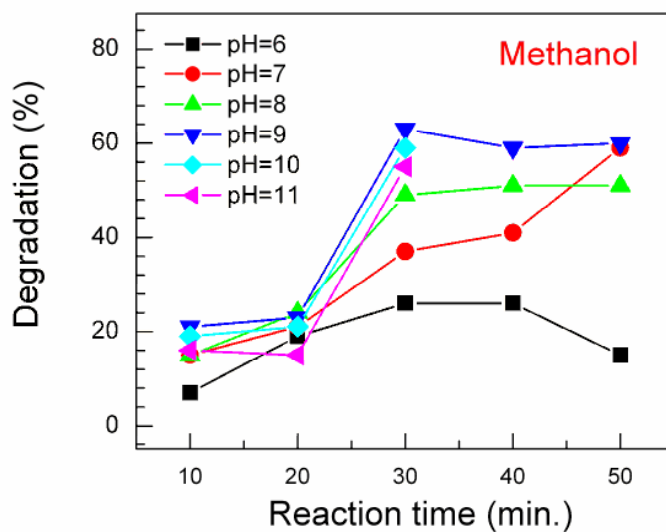


圖 29 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030F (純度 > 80%)，反應物比例： $[\text{MeOH}] = 0.064 \text{ M}$ ，投藥量 $[\text{MeOH}] : [\text{Ferrate}] = 1 : 5$ ， $T = 35^\circ\text{C}$

## (二) 甲苯降解測試

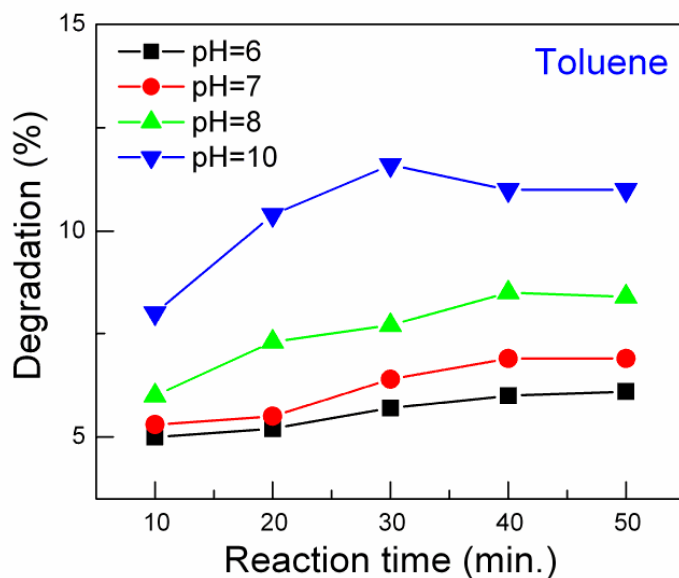


圖 30 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030F (純度 > 80%)，反應物比例： $[\text{Toluene}] = 0.064 \text{ M}$ ，投藥量 $[\text{Toluene}] : [\text{Ferrate}] = 1 : 5$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

### (三) 苯降解測試

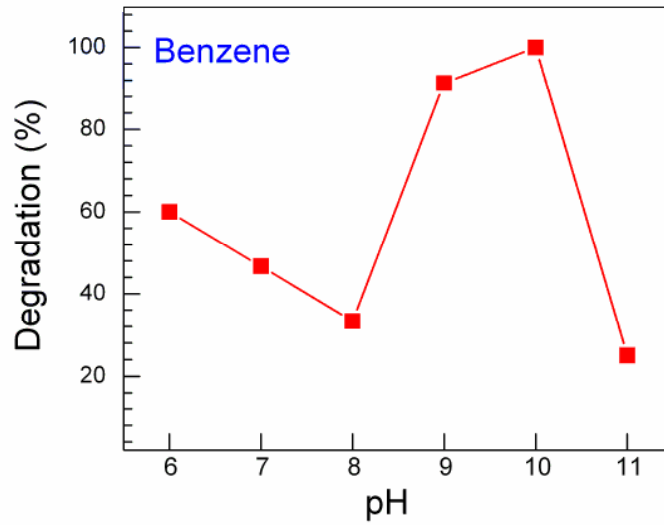


圖 31 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030F (純度 > 80%)，反應物比例：[Benzene]=0.064 M，投藥量[Benzene]：[Ferrate] = 1：5，T=25°C

### (四) 酚降解測試

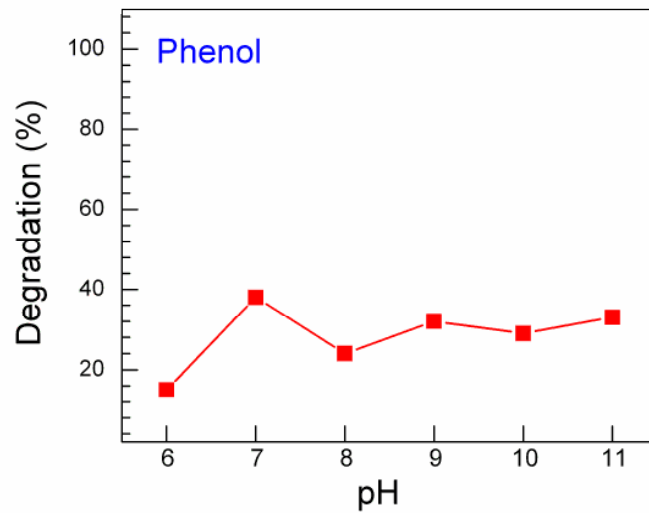


圖 32 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030F (純度 > 80%)，反應物比例：[Phenol]=0.064 M，投藥量[Phenol]：[Ferrate] = 1：5，T=25°C



### (五) 氯仿降解測試

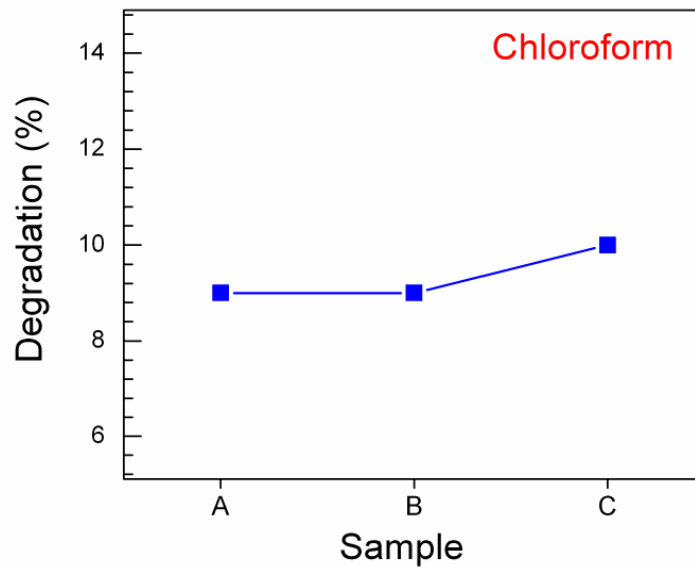


圖 33 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030F (純度 > 80%)，反應物比例： $[\text{Choloform}] = 0.064 \text{ M}$ ，投藥量 $[\text{Choloform}] : [\text{Ferrate}] = 1 : 5$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

### (六) EDTA 降解測試

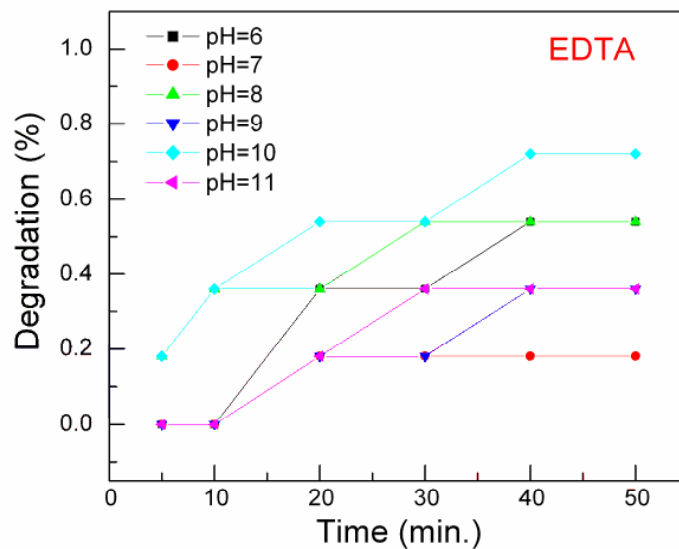


圖 34 使用六價鐵樣品名稱：NF6A3030F (純度 > 80%)，反應物比例： $[\text{EDTA}] = 0.064 \text{ M}$ ，投藥量 $[\text{EDTA}] : [\text{Ferrate}] = 1 : 5$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

#### 四、結論

本計畫擬以一種新穎的處理試劑，進行有機廢液之分解處理，作為未來實際處理放射性有機廢液試驗之依據。研究中嘗試以實驗室合成之高鐵酸鉀(potassium ferrate,  $K_2FeO_4$ )作為「六價鐵」試劑，處理實驗室配製之有機廢液樣品，評估高鐵酸鉀（製備方式、用量與純度）對於幾種樣品試劑(酚、甲醇、苯、甲苯、氯仿、EDTA)於不同反應參數(buffer solution pH, 反應溫度與時間)條件下之降解(degradation)效率。研究結果顯示：

- 1.以 KOH 取代 NaOH 作為濕式氧化合成法之鹼液成分並不可行，結果是 KOH 法所製備的高鐵酸鉀純度較低、產率較低。探其原因，應是製作過程中的先驅物特性之故。以 KOH 法所製備的先驅物粒徑較小，較難過濾，因此純化過程無法完全移除所有雜質。
- 2.溫度與時間對於高鐵酸鉀濕式氧化合成法之影響甚巨，經實驗證實以  $30^{\circ}C$ ，反應 30 分鐘之參數最為適當。
- 3.本研究開發的高鐵酸鉀濕式氧化合成法配方，純度可達 90% 以上（樣品編號：NF6A3030C）。
- 4.高鐵酸鉀對於苯具有最佳的降解效率，最高可達近 100% 的降解率，甲醇-高鐵酸鉀系統亦可達到 64% 的降解率；甲苯、氯仿-高鐵酸鉀系統降解率低於 15%，而 EDTA 在測試條件下，幾乎不具有反應活性。
- 5.由以上結果推論：本研究所建立的高鐵酸鉀-有機物緩衝溶液系統，尚無法有效率的分解處理所有的目標反應物。然而，對於特定的目標反應物，例如苯、酚與甲醇，則在適當的處理參數調控下，可以明顯減少其濃度。

6.初步估計合成六價鐵試劑的成本，介於 402 元/克到 536 元/克之間。若以每桶廢液為單位估計，將高達八百萬台幣以上。

#### 肆、參考文獻

1. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water research* 36 (2002) 1397-1408
2. Potassium ferrate(VI)- an environmentally friendly oxidant, *Advances in Environmental Research* 6 (2002) 143-156
3. Iron(VI) Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant, *Icarus* 147 (2000) 68-78
4. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere* 61 (2005) 537-543
5. Ferrate(VI)- Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant, *Chemosphere* 63 (2006) 1785-1790
6. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant-coagulant in water and wastewater treatment, *Chemosphere* 63 (2006) 212-219
7. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere* 56 (2004) 949-956
8. Mössbauer Characterization and in Situ Monitoring of Thermal Decomposition of Potassium Ferrate(VI),  $K_2FeO_4$  in Static Air Conditions, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4280-4286
9. Preparation and Purification of Potassium Ferrate. VI., *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1379-1381
10. Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1299-1305
11. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 617-623
12. Ferrate(V) oxidation of thiourea- a premix pulse radiolysis study, *Inorganica Chimica Acta* 311 (2000) 40-44

13. The application of potassium ferrate for sewage treatment, *Journal of Environmental Management* 79 (2006) 215-220
14. Oxidation of organic substrates with potassium ferrate (VI) in the presence of the K10 montmorillonite, *Tetrahedron letters* 36 (1995) 8505-8508
15. Potassium Ferrate on Wet Alumina: Preparation and Reactivity, *Tetrahedron letters* 56 (2000) 9365-9373
16. Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate(VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 448-453
17. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI), *J. Org. Chem.* 61 (1996) 6360-6370
18. Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) ( $K_2FeO_4$ ) Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 1060-1067
19. 何冠賢 「以高鐵酸鉀去除苯環類化合物」 碩士論文，嘉南藥理大學 2006 年
20. 林志彥 「以高鐵酸鉀(六價鐵)應用於腐植酸去除之研究」 碩士論文，台北科技大學 2004 年
21. Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization, *J. Power Sources* 101 (2001) 167-176