

【2021 全國科學探究競賽-這樣教我就懂】

高中 (職) 組 成果報告表單

題目名稱：奈米零價鐵與有機染料反應之分析與再利用研究

一、摘要：

本研究合成奈米零價鐵 (NZVI) 及硫化奈米零價鐵 (SNZVI) ，探討其去除化學染料效率，並針對不同操縱變因進行實驗。Reactive Black 5 (RB5) 的偶氮鍵發色團中含有具致癌性芳香胺，因此我們運用光譜儀測得混合液吸收值並進一步轉換為染料濃度，並透過速率定律式得到反應常數，比較各去除條件的差異。

本研究發現 SNZVI 具有較出色的降解能力，在相同條件下比 NZVI 可多降解了約 20% 的 RB5。在降解完畢後之廢棄水處理方面因可以比例換算得知最佳比例，使其染料濃度低於 30ppm，低於法規排放之標準，而為了使氧化 NZVI 能再利用，我們於探究過程中證實硼氫化鈉可部分還原氧化 NZVI 粒子，以利重複回收利用，阻絕廢棄物質之二次汙染。

二、探究題目與動機

文獻資料指出，「每年約有二十萬噸的紡織用染料殘留於染整廢水」(Sofia Willis, 2020)，而其中有百分之六十到八十的殘留染料含有偶氮鍵，其芳香胺具有致癌性，傳統的廢水處理技術亦難以完整去除水中的化學染料。

我們認為 NZVI 降解化學染料的效果備受肯定且具研究價值。我們首先會分析 NZVI 於化學染料溶液中的反應，以不同操縱變因針對化學染料進行染料去除實驗，最後進行氧化 NZVI 再利用實驗，了解 NZVI 在不同環境下的化學染料去除效果及未來應用。

三、探究目的與假設

(一) 探究目的

1. 以氧化還原法製備 NZVI 及 SNZVI。
2. 運用全光譜法測試 NZVI 對化學染料之反應及去除效率。
3. 比較兩種 NZVI 於不同環境條件與化學染料反應之效率。
4. 了解 NZVI 的再利用性，設計實驗證實之。

(二) 探究假設

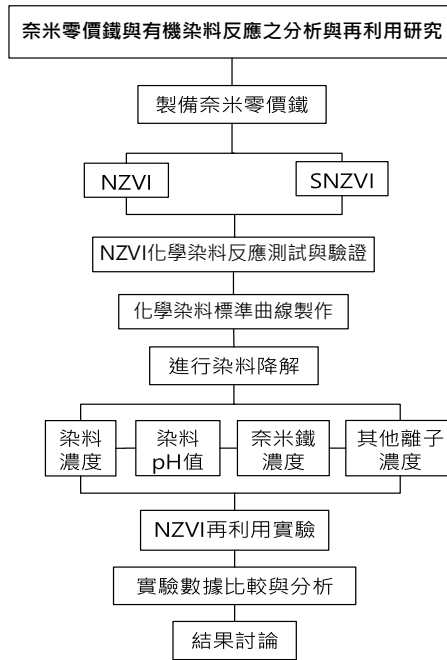
1. NZVI 可降解具偶氮鍵 RB5，使其顏色轉為透明。
2. NZVI 與不具偶氮鍵甲基藍 (MB) 的反應與 RB5 不同。
3. 染料濃度影響去除效率。
4. 氫離子可提升降解效率，鐵濃度及其他離子濃度越高則降低降解效率。

四、探究方法與驗證步驟

(一) 主要探究設備與器材

硼氫化鈉、氯化鐵、四硫化鈉、RB5、MB、甲醇、硝酸鈉。紫外光 / 可見光光譜儀、針筒過濾器 (Nylon、0.22 μ m)

(二) 探究架構圖



(三) 探究原理

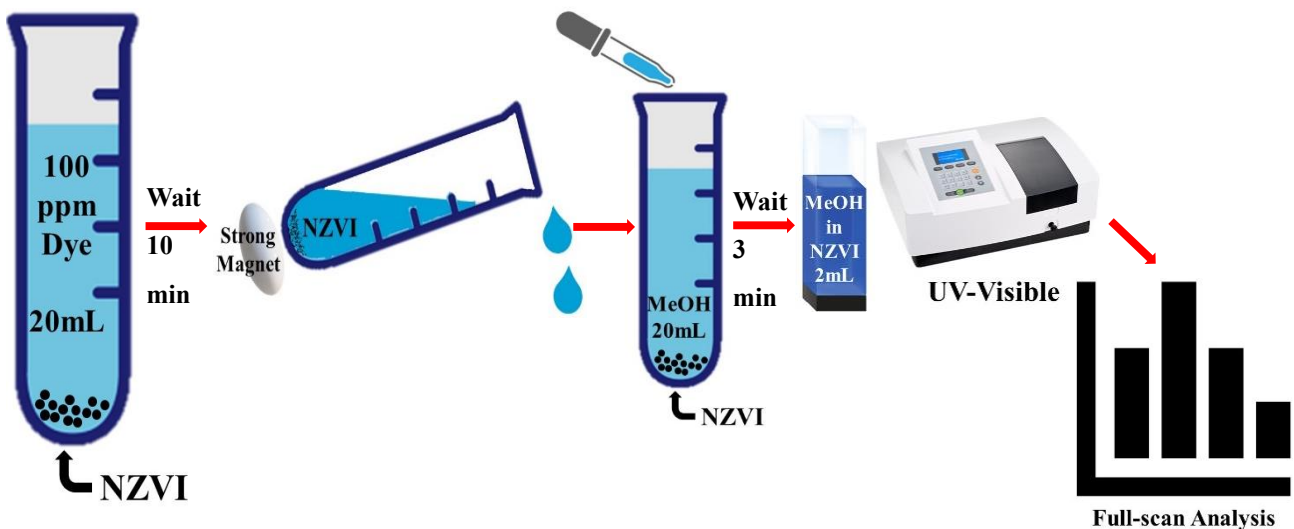
1. NZVI 降解偶氮染料之原理

根據報告指出，零價鐵可透過還原偶氮染料，去除偶氮染料溶液的顏色。偶氮染料發色團中進行表面介導反應 (Surface Mediated Reaction) 使得偶氮鍵斷裂而去除顏色 (Phukan 等, 2015)。「在某些條件下，偶氮鍵的分解會形成胺基基團，這樣的化合物稱為胺。」(Nimkartek Blog, 2015)

(四) 探究實驗過程

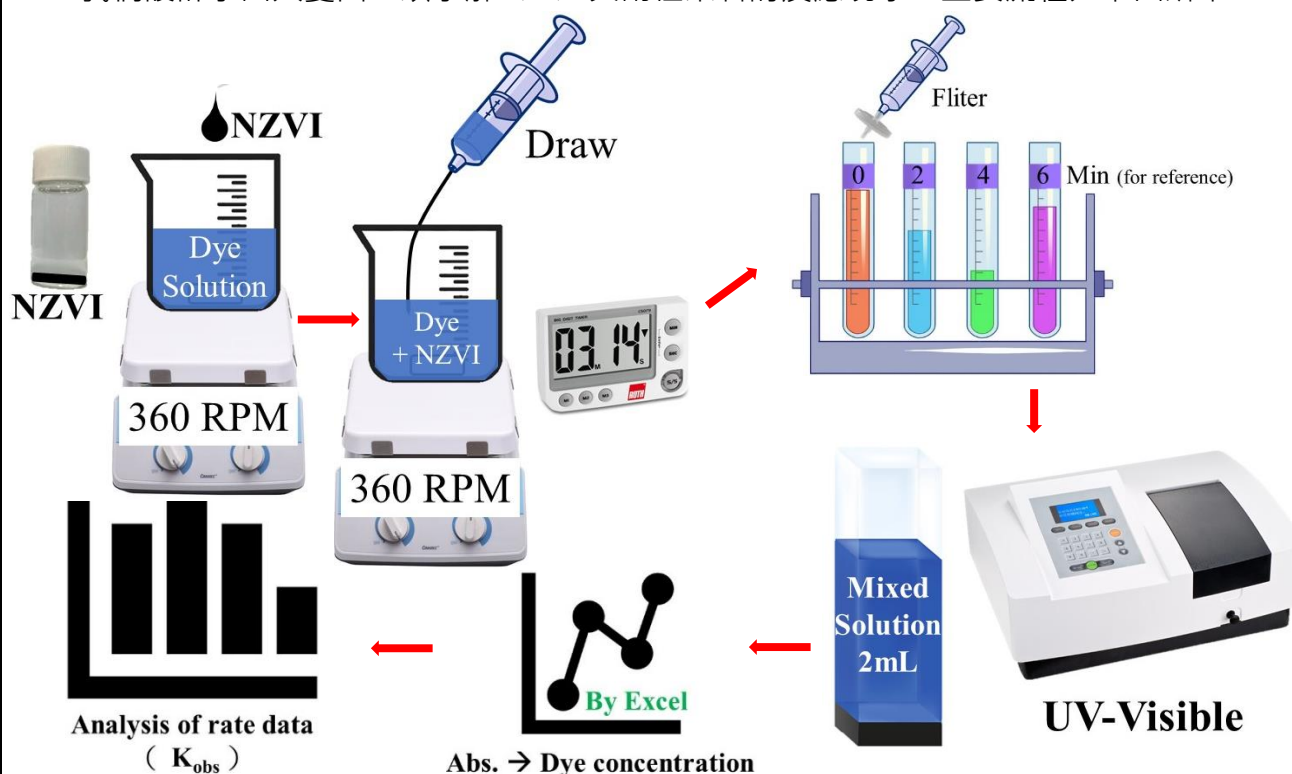
1. NZVI 與化學染料之反應驗證

我們推測 NZVI 與兩種染料的反應不盡相同，因此我們運用甲醇及光譜儀設計以下實驗驗證其理論。



2. NZVI 與不同條件化學染料溶液反應

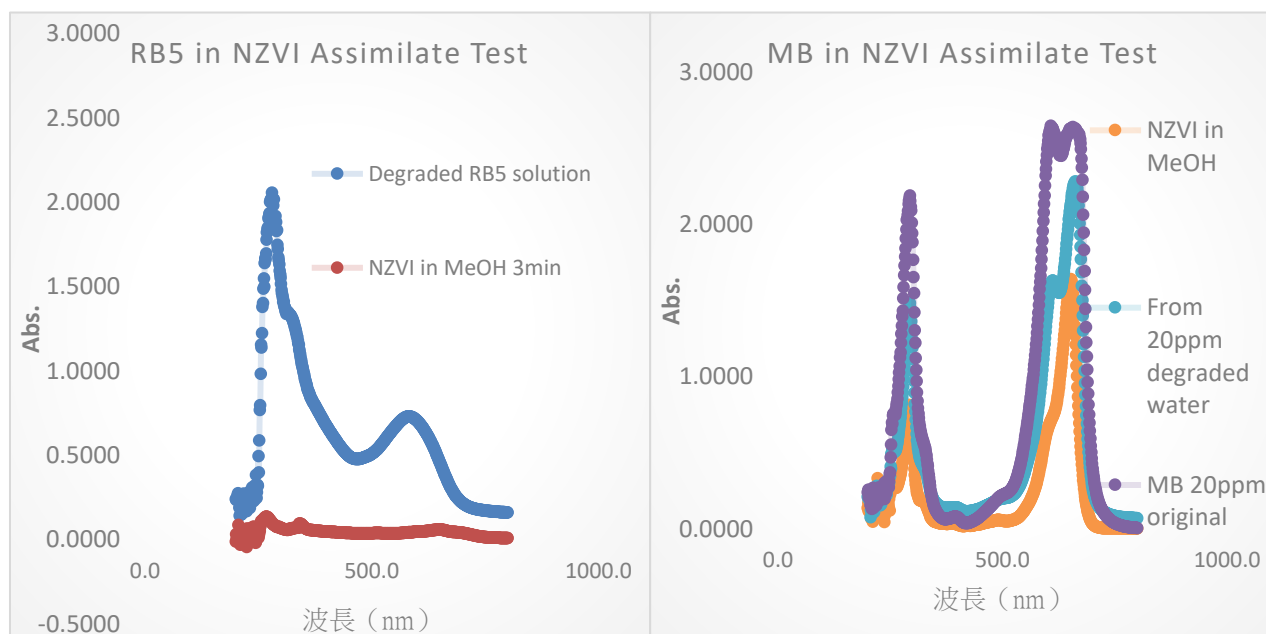
我們設計了四大變因，以了解 NZVI 與兩種染料的反應現象，主要流程如下圖所示。



(四) 探究結果與討論

1. NZVI 與化學染料之反應驗證

由圖二左可發現加入的甲醇內沒有 RB5 溶出，表示 NZVI 與 RB5 為降解反應，透過氧化還原促使偶氮鍵裂解，達到去除的效果；由圖二右可觀察到加入的甲醇內有 MB 溶出，表示 NZVI 與 MB 為吸附反應，故甲醇組的波峰為 MB 的巔峰波長，而其全光譜與原始 MB 溶液沒有相符的原因則是因為 NZVI 未完全去除 MB。



圖二：NZVI 與化學染料反應驗證之全光譜測試圖

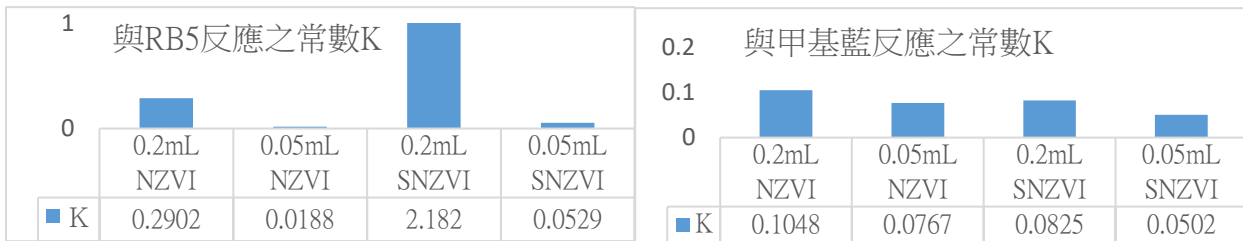
2. 以不同條件降解化學染料

表一：比例濃度與反應常數的計算過程與說明

比例濃度	設 C_0 為染料初始濃度 (ppm)， C_t 為反應經過 t 分鐘後之染料濃度 (ppm)，則比例濃度 (%) = $C_t/C_0 \times 100\%$ 。
反應常數	令 K 為反應常數。文獻指出，「奈米零價鐵降解 RB5 的反應為一級反應」(C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot, and P. Pengthamkeerati, 2009)，因此可使用速率定律式進行計算。 關係式為： $\ln[C_t] = -Kt - \ln[C_0] \leftrightarrow y = mx - b$ (蘇明德，2008)

◇ NZVI 濃度差異

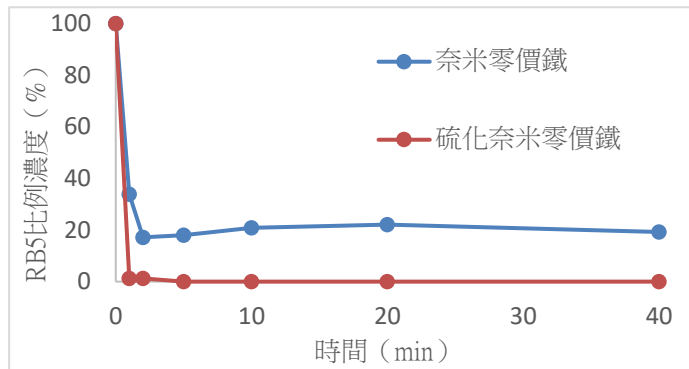
從圖三中，我們發現 NZVI 濃度越高，降解 RB5 的效果就越佳 (MB 為吸附)，SNZVI 亦同。且增加 SNZVI 的濃度，則大大提升其於 RB5 中的去除效果。



圖三：不同濃度 (S) NZVI 與化學染料反應之常數 K 長條圖

◇ NZVI 種類差異

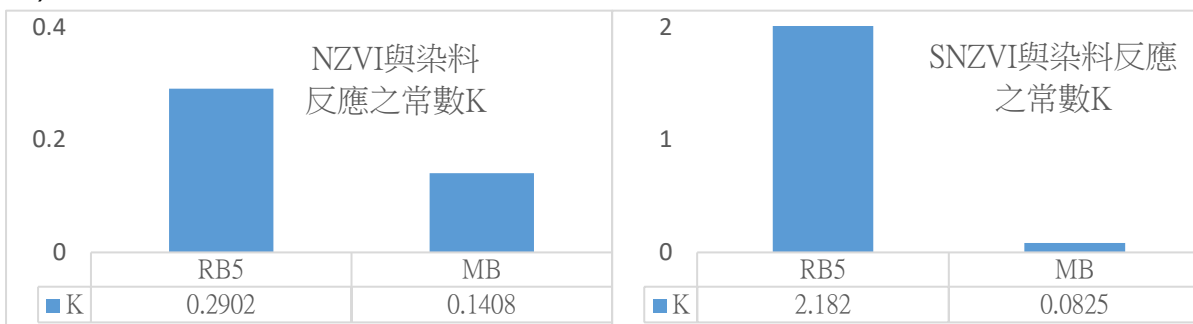
從曲線圖可以計算出，使用 SNZVI 可以比 NZVI 多降解約 20% 的 RB5，其原因為硫化可抑制 Fe^0 與 H_2O 之間的反應，而且「在奈米零價鐵顆粒的表面形成親核區，有利於 β -脫去」。(Yiming Su 等, 2019)。



圖四：相同條件下 NZVI 及 SNZVI 與 RB5 之反應曲線

◇ 化學染料種類差異

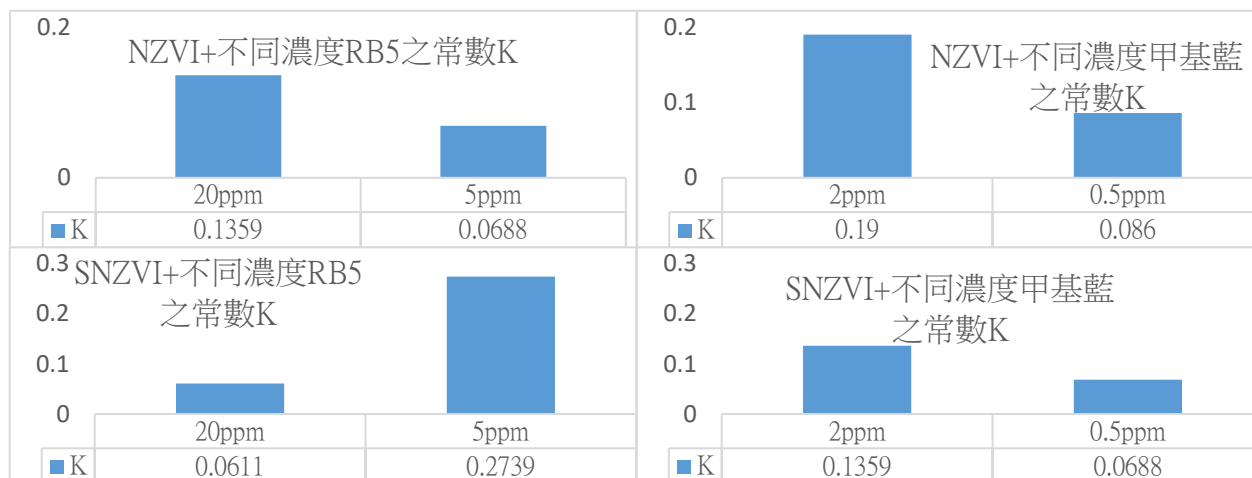
比較常數值的高低後，我們發現 (S) NZVI 去除 RB5 能力較 MB 佳，因此在實際應用上，(S) NZVI 去除 RB5 的效益較高。



圖五：(S) NZVI 與化學染料反應之常數 K 長條圖

◇ 化學染料濃度差異

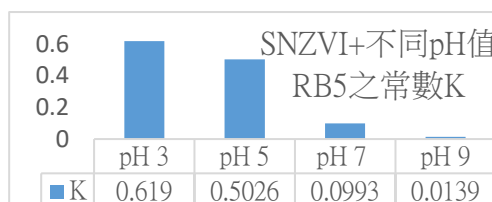
從下方四張長條圖中我們發現，SNZVI 與 RB5 反應時，趨勢和其他樣品不同，我們推測其原因為硫化改變了 NZVI 的電性，於降解過程中又因染料濃度高，導致降解產物不易擴散，阻礙染料與 SNZVI 反應，因而降解速率降低。



圖六：(S) NZVI 與不同濃度化學染料反應之常數 K 長條圖

◇ 化學染料 pH 值差異

從右圖趨勢可看出，在酸性的環境下，可以提升反應效果，去除較多的化學染料。



圖七：SNZVI 與不同 pH 值 RB5 反應之常數 K 長條圖

◇ 染料溶液中其他離子濃度影響

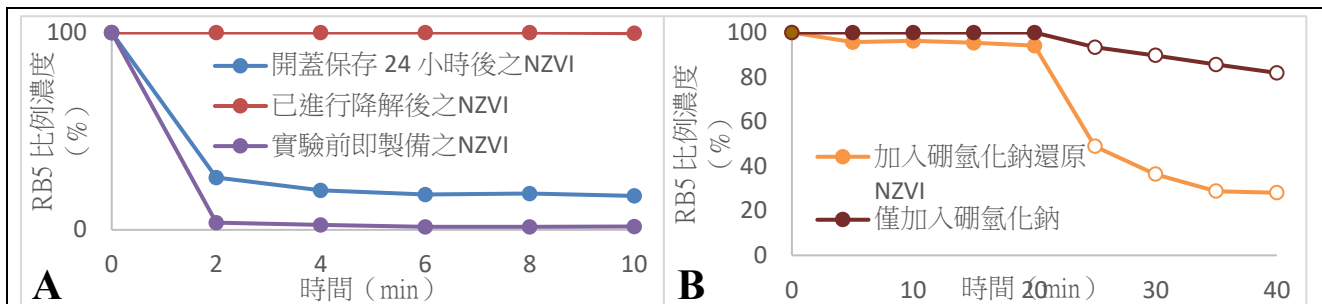
從圖中我們可以看出，加入較多的 NO_3^- 離子，影響反應的程度越多，其原因為 NZVI 的表面帶電，而這些陰離子會影響 NZVI 於染料溶液中的顆粒大小，使其發生絮凝現象，降低反應的效果。



圖八：NZVI 與化學染料 (添加不同濃度之硝酸鈉) 反應之常數 K 長條圖

3. NZVI可再利用性分析實驗

由圖九之B圖得知，反應第20分鐘時在已進行降解後的NZVI - RB5混合液中加入硼氫化鈉，可以使NZVI發生還原反應，部分轉變回降解前的 Fe^0 ，繼續發生降解反應，使RB5濃度下降，而棕色線段為空白實驗，趨勢下降原因為吸收值檢測誤差。



圖九：不同種類NZVI與RB5反應之分布圖 (A)

NZVI可再利用性分析實驗分布圖 (B)

五、結論與生活應用

- NZVI 可降解 RB5，可將 MB 進行吸附，故加入甲醇可使被吸附的 MB 粒子再次析出。
 - 在生活上針對 RB5 應用，成本效益較高。
 - 硫化後會改變 NZVI 的表面電性，降低反應速率。
 - 必須依照染料性質選擇是否將 NZVI 硫化。
 - 增加染料去除效率方法：提高 NZVI 濃度、降低染料 pH 值、去除染料溶液中其他離子。
- 以反應後蒐集之氧化 NZVI 進行更進階的再利用研究，例如奈米磁性藥物載體開發等。
 - 針對落後國家（如印尼）開發低成本高效益之環境化學染料處理方案。
 - 延伸開發家庭使用之小包裝 NZVI，透過簡單方法針對廢水進行前置處理。

參考資料

- (一) Willis, S. (2020, December 15). How Sustainable Dyeing is Changing the Textile Industry. Plug and Play. <https://pse.is/3buswm>
- (二) C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot, and P. Pengthamkeerati (2009) Decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 using nanoscale zerovalent iron. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering Vol:3, No:1, 2009.
- (三) Nimkartek Blog (2015, August 11). ° Banned Amines in Textile and Leather ° 2020 年 8 月 28 日 · 取自 <https://pse.is/wb8rg> °
- (四) Su Y., Lowry G.V., Jassby D., Zhang Y. (2019) Sulfide-Modified NZVI (S-NZVI): Synthesis, Characterization, and Reactivity. In: Phenrat T., Lowry G. (eds) Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3_9
- (五) Meghalim Phukan (2015). Characterizing the ion-selective nature of Fe⁰-based systems using azo dyes: batch and column experiments (master's thesis, University of Melbourne). Retrieved from <https://pse.is/w8kz3>