

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以零價金屬及雙金屬組合對地下水中五氯酚之去鹵還原處理(I): 反應機制之探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2313-B-041-007-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：余光昌

計畫參與人員：賴慧琳 劉聰德 龔佩怡

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 9 月 19 日

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告

以零價金屬及雙金屬組合對地下水中五氯酚之去鹵還原處理(I):  
反應機制之探討

Reductive dehalogenation of pentachlorophenol in groundwater  
by zero valent metals and bimetals (I): reaction mechanisms

計畫類別：個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC-91-2313-B-041-007

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

主持人：余光昌 教授

研究助理：賴慧琳、劉聰德 龔佩怡

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中華民國九十二年七月三十一日  
行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以零價金屬及雙金屬組合對地下水中五氯酚之去氯還原處理(I):  
反應機制之探討

Reductive dehalogenation of pentachlorophenol in groundwater  
by zero valent metals and bimetallics (I): reaction mechanisms

計畫編號：NSC-91-2313-B-041-007

執行期限：91年08月01日至92年07月31日

主持人：余光昌

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系 教授

研究助理：賴慧琳、劉聰德、龔佩怡

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系 學

生

## 1、中文摘要

本研究係以批次試驗探討零價金屬及雙金屬組合對水中五氯酚(PCP)之去氯還原處理之效果及動力學研究。結果顯示，添加 $\text{Fe}^0$ 顆粒於含PCP水溶液中，其pH值隨著時間的增加而增加，直到pH值達9.0左右而趨於穩定。添加 $\text{Zn}^0$ 顆粒或 $\text{Zn}^0$ (顆粒)/ $\text{Pd}^0$ (粉末)於含PCP水溶液中，其pH值則隨著時間的增加而緩慢增加，且增加幅度很小，pH值僅達7.0左右。氯酚類化合物與 $\text{Fe}^0$ 及 $\text{Zn}^0$ 顆粒之反應時，氯酚類化合物吸附在 $\text{Fe}^0$ 顆粒及 $\text{Zn}^0$ 顆粒的含量以反應初期最高，隨後逐漸降低。 $\text{Fe}^0$ 顆粒對水溶液中PCP似乎沒有去氯還原的效果， $\text{Zn}^0$ 顆粒對水溶液中PCP之去氯還原的效果則非常顯著，其去氯反應可由動力試驗結果看出其依序去氯之反應途徑。以雙金屬組合( $\text{Zn}^0$ 顆粒/ $\text{Pd}^0$ 粉末)，來探討對PCP之去氯還原的效果時，水溶液中氯酚類化合物依序去氯之變化更為明顯，PCP的減少速率也加快。吸附在 $\text{Fe}^0$ 顆粒表面之PCP比其在水溶液中容易被去氯還原。吸附在 $\text{Zn}^0$ 顆粒之氯酚類化合物被去氯還原之速度比在 $\text{Fe}^0$ 顆粒表面為快，也比與 $\text{Zn}^0$ 反應後水溶液中氯酚類化合物之去氯還原反應為快。吸附在零價金屬顆粒之氯酚類化合物雖較少，但其被去氯還原之效率比其在水溶液中時為高。

**關鍵詞：**零價金屬，五氯酚，去氯還原，雙金屬組合。

## Abstract

The aim of this study is to explore the dechlorination effects and kinetics on

pentachlorophenol (PCP) by using zero valent metals (ZVM) and bimetallics via batch tests. Results indicate that the pH of the solution with PCP and  $\text{Fe}^0$  (granular) increased with increase of

time until the pH had steadied at around 9.0 whereas the pH of the solution with PCP and  $\text{Zn}^0$  (granular) or PCP with  $\text{Zn}^0$  (granular)/ $\text{Pd}^0$  (powder) increased slowly with time and finally steadied at around 7.0. After reacting with  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Zn}^0$  or  $\text{Zn}^0/\text{Pd}^0$ , it can be found that there was about 30% of initial absorption of chlorophenols onto the surface of  $\text{Fe}^0$  or  $\text{Zn}^0$  and then gradually decreased with time.  $\text{Zn}^0$  and  $\text{Zn}^0/\text{Pd}^0$  showed a higher reductive dechlorination effect on chlorophenols in solution than  $\text{Fe}^0$  did. On the basis of kinetics, a pathway of sequential reductive dechlorination could be found in the system of  $\text{Zn}^0$  or  $\text{Zn}^0/\text{Pd}^0$  in reaction with PCP. The rate constant of PCP loss in the system of  $\text{Zn}^0/\text{Pd}^0$  with PCP was 60% higher than that of  $\text{Zn}^0$  with PCP, which reveals that maybe the catalysis of  $\text{Pd}^0$  could enhance the loss of PCP. PCP absorbed onto the surface of  $\text{Fe}^0$  was more dechlorinated than that in solution after a long reaction time.  $\text{Zn}^0$  also had a higher dechlorination effect on the absorbed PCP than that in solution.

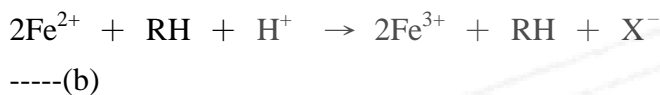
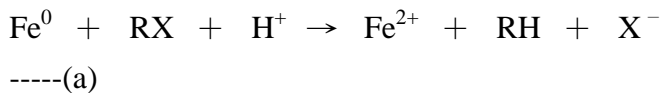
**Keywords:** zero valent metal, pentachlorophenol, reductive dechlorination, bimetallics.

## 2、緣由與目的 (Introduction)

近幾年來，零價金屬已廣泛應用於廢水或地下水中有機鹵化物或氧化態金屬離子 (oxidized metal ions) 之還原處理。此外，也可應

用於透水性反應牆現地處理地下水污染物，是一種較經濟且有別於傳統"抽出處理"之整治技術。

零價金屬應用於有機鹵化物之研究，在一些揮發性有機鹵化物去鹵還原作用(reductive dehalogenation)之效果顯著。例如，三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)或四氯化碳之去鹵還原反應後形成乙烯、乙烷或甲烷之研究已經很多[1-10]。在 $Fe^0$ - $H_2O$ 系統可能有三個途徑引起揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用，包括下列三式：



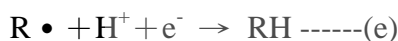
$Fe^0$ 、 $Fe^{2+}$ 及 $H_2$ 扮演還原劑角色，將揮發性有機鹵化物還原。而 $Fe^{2+}$ 及 $H_2$ 則是零價鐵( $Fe^0$ )在水中腐蝕之產物。

含氯有機化合物氯烷類之還原脫氯反應為一多步驟之還原反應[11]，第一步驟為單電子轉換，形成一烷類自由基，其反應如下：

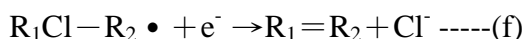


第二步驟可分為三個途徑：

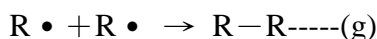
◎ 第一途徑為氫取代反應(hydrogenolysis)



◎ 第二途徑為雙氯原子之消除反應(dichloro-elimination)



◎ 第三途徑為偶合反應(coupling)



然而，以零價金屬去鹵還原鹵化環狀有機物(例如氯酚、多氯聯苯、DDT等)之研究卻很少[12、13]，而且效果也不一。對五氯酚(PCP)之去鹵還原作用效果很差，而對DDT、DDD、DDE等殺蟲劑成份之效果則視有無加入界面活性劑(Triton X-114)而定，有加入Triton X-114，則效果明顯較好。因此，如何來改進反應之材料與操作條件，進而有效地處理鹵化環狀有機物，便成為非常值得探討之課題。

在揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用上，有一些金屬材料被使用，包括鐵( $Fe^0$ )、鋅( $Zn^0$ )、銅( $Cu^0$ )、鎳( $Ni^0$ )及雙金屬(Bimetals)，如 $Fe^0/Ni^0$ 、 $Fe^0/Pd^0$ 、 $Zn^0/Ni^0$ 、 $Zn^0/Pd^0$ 等。研究發現[9]， $Zn^0$ 對揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用效果比 $Fe^0$ 好，雙金屬對揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用效果比單一零價金屬之效果好。可是，零價金屬對鹵化環狀有機物(如PCP)之去鹵還原效果遠不如對揮發性有機鹵化物之效果，而且，雙金屬對五氯酚之去鹵還原效果也不如單一零價鐵之效果[11]。上述零價金屬或雙金屬對PCP之去鹵還原效果不佳可能緣於下列原因：(1)PCP與反應性 $H_{2(g)}$ 對零價金屬或雙金屬表面之競爭吸附，(2)吸附對腐蝕之效應，(3)pH變化對PCP及較少氯之酚化物行為及其被吸附之影響。然而，前面已提及 $H_2$ 可還原揮發性有機鹵化物。因此，到底多少產氫量最有利於揮發性有機鹵化物之還原，也將是一個非常值得研究之課題。此外，有一些文獻[14、15]也指出以零價金屬對鹵化有機物去鹵還原處理之效果取決於鹵化有機物在零價金屬表面之吸附量，而且約有50%之鹵化有機物是被吸附去除。因此，零價金屬或雙金屬之比表面積是去鹵還原速率之重要決定因子。所以，本研究也將就研究材料方面來探討如何提升零價金屬或雙金屬之比表面積。

鹵化環狀有機物在零價金屬或雙金屬之去鹵還原過程中之反應機制也是非常值得探討之課題。在揮發性有機鹵化物或硝基苯去鹵還原過程之反應機制、反應過程及速率之研究已相當多[4、5、6]。可是，鹵化環狀有機物之去鹵還原過程之反應機制、反應途徑及速率之研究則相當缺乏，值得進行研究探討。

為了去除或降低鹵化環狀有機物在水中的毒性，如PCP已有各種不同的方法來處理，其中常用者有：以生物方式分解水中PCP，其速度不僅太慢且分解較不完全[16]。若以化學強氧化之藥劑如高錳酸根離子，在鹼性環境下能將PCP完全氧化，但此技術不僅不符合生態需求且不符合經濟效益[17]。五氯酚氧化反應通常反應是以OH來取代Cl，分解後的生成物變

成 hydroquinone 或 benzoquinone[18]，此種結果可能不僅未將水中毒性降低反而增加其毒害性，但若能氧化完全則產物為較無毒害之 HCl、CO<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub>O。還原反應可降低水體中 PCP 毒害性是以依序去氯方式，達成氯數減少而降低毒性之效果。以電化學方法配合 Fenton's reagent 在水溶液中將 PCP 還原分解，失去氯離子形成毒性較低的四氯酚，甚至更少氯數的三氯酚等之去氯反應(dechlorination)[19]即是。Kim and Carraway[12]曾以零價金屬進行五氯酚之去氯反應，發現有 50% 以上之 PCP 係由金屬吸附而自水中去除，但中間產物僅探討至四氯酚而已。

因此，本研究係以批次試驗(batch test)探討零價金屬及雙金屬組合對 PCP 之去氯還原處理之效果、中間產物、反應可能途徑及動力學之探討。

### 3、材料與方法 (Materials and Methods)

#### 一、動力試驗

秤取 10mg PCP 溶於 10mL 甲醇中，再加入 990mL 二段水來配製濃度為 10ppm 之 PCP 溶液，然後再分裝入棕色樣本瓶中，每瓶各倒入 25mL PCP 溶液。接著，將秤好之不同零價金屬(Fe<sup>0</sup>(顆粒): 10-50mesh、未酸洗、1g; Zn<sup>0</sup>(顆粒): 10-50mesh、未酸洗、1g; Zn<sup>0</sup>(顆粒)/Pd<sup>0</sup>(粉末): 未酸洗、1g/0.1g)，分別配製成三組動力試驗所需的序列樣品。動力試驗於恆溫振盪器中進行(轉速 120rpm)，並分別於反應進行後 1h、7h、24h、48h、72h、96h、120h、144h 及 168h 進行採樣，以利後續各項化學分析。

#### 二、化學分析

每次採樣後，取上澄液分別倒入 3 瓶乾淨的血清瓶中。將每一組樣品調整 pH 值至 1~2 之間，分別進行萃取步驟：將樣品倒入分液漏斗中，加入 60mL 二氯甲烷(分三次加入；第一次 20mL 先用來洗裝上澄液的血清瓶，再倒入分液漏斗中)。蓋子蓋緊，劇烈搖晃 1~2min，一邊搖晃一邊洩氣。靜置，待有機物層與水層分開後，收集下層液(再重複上述步驟 2 次)。接著，進行濃縮步驟。濃縮前先將樣品倒入濃縮瓶

中，再用二氯甲烷清洗血清瓶中的殘留液。接著進行濃縮。濃縮完後之樣品倒於吹氮定量瓶中，先以少量的二氯甲烷清洗濃縮瓶中的殘留液，在吹氮過程中需使用二氯甲烷淋洗吹氮瓶內壁，吹氮定量至 1mL，將樣品以玻璃吸管吸取置於小玻璃瓶中，接著以 GC-ECD 及 GC-FID 進行分析，求出溶液中各種氯酚類化合物之濃度。各種氯酚類化合物分別為五氯酚(PCP)、總四氯酚(TeCP)(含各種異構物)、總三氯酚(TCP)(含各種異構物)、總二氯酚(DCP)(含各種異構物)、一氯酚(MCP)及酚。此外，殘餘金屬顆粒以下列程序進行分析附著在零價金屬顆粒上之各種氯酚類化合物濃度：加入 5mL 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化、震盪 30min、靜置、取上澄液、液相萃取、濃縮吹氮至 1mL，接著以 GC-ECD 及 GC-FID 分析。

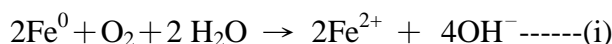
氯酚類化合物之分析條件如下：GC-ECD(Hewlett)，管柱為 Supelco DB-5 (ID: 30m× 0.25mm× 0.25 μm)，分析條件：Inj. : 250 °C; Det. : 320 °C; Sample flow : 1 μL; splitless mode injection; oven temperature program: 5min at 40 °C , 8 °C/min to 300 °C, hold 5min; carrier gas (N<sub>2</sub>) flow rate : 1mL/min。

酚之分析條件如下：GC-FID，管柱為 J&W DB-5 (ID: 30m× 0.25mm× 0.25 μm)，分析條件：Inj. : 250 °C; Det. : 320 °C; Sample flow : 1 μL; splitless mode injection; oven temperature program: 5min at 40 °C , 8 °C/min to 300 °C, hold 5min; carrier gas (N<sub>2</sub>) flow rate : 1mL/min。

### 4、結果與討論 (Results and Discussion)

#### 一、反應後溶液 pH 值之變化

零價金屬顆粒與 PCP 溶液反應後，溶液 pH 值隨著時間變化的趨勢如圖一所示。含 Fe<sup>0</sup> 顆粒之 PCP 溶液，其 pH 值隨著時間的增加而增加，直到 144h 後，pH 值達 9.0 左右而趨於穩定。此現象與 Fe<sup>0</sup> 顆粒表面腐蝕作用的氧化還原反應有關：



Fe<sup>0</sup> 顆粒在水中或含溶氧之水中，Fe<sup>0</sup> 易氧化而形成 Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> 並釋出 OH<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> 及 H<sub>2(g)</sub>，使得溶液 pH 值逐漸升高，容易形成沉澱物沉積於金屬表面

或多量之氫氣累積於金屬表面時阻礙去氯還原反應，因而間接促使  $\text{Fe}^0$  降低去氯還原的活性[20]。然而，含零價鋅( $\text{Zn}^0$ )顆粒及含  $\text{Zn}^0$ (顆粒)/ $\text{Pd}^0$ (粉末)之 PCP 溶液，其 pH 值則隨著時間的增加而緩慢增加，且增加幅度很小，於 168h 後，pH 值僅達 7.0 左右。由此可看出， $\text{Zn}^0$  顆粒及含  $\text{Zn}^0$ (顆粒)/ $\text{Pd}^0$ (粉末)在水中或含溶氧的水中，不易被氧化而釋出  $\text{H}_2(\text{g})$  及  $\text{OH}^-(\text{aq})$ ，因而 pH 值僅隨著時間的增加而緩慢增加。

## 二、反應後氯酚類化合物之分佈

各種零價金屬與 PCP 溶液反應後，溶液中 PCP 的減少可能有兩個反應途徑。一種係經去氯還原而轉變為含氯數較少之氯酚類化合物，另一種為吸附至零價金屬顆粒上，然後再進行去氯還原反應。本研究的反應動力試驗，於不同時間下，氯酚類化合物在溶液中及金屬顆粒上之分佈如表一所示。結果顯示，氯酚類化合物與  $\text{Fe}^0$  顆粒反應時，氯酚類化合物吸附在  $\text{Fe}^0$  顆粒上的比例以反應初期最高(31%)，隨後逐漸降低，到試程結束時，已無氯酚類化合物吸附在  $\text{Fe}^0$  顆粒上。而氯酚類化合物與  $\text{Zn}^0$  顆粒反應後，吸附至  $\text{Zn}^0$  顆粒之比例與吸附至  $\text{Fe}^0$  顆粒之比例相當，也是在反應初期可達總氯酚類化合物濃度之 30% 左右，隨後也逐漸降至 10~15% 左右，直到試程結束。若是  $\text{Zn}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應中加入  $\text{Pd}^0$ (粉末)做催化劑時，則於整個試程中沒有氯酚類化合物吸附在金屬顆粒上。

## 三、反應後溶液中氯酚類化合物之變化

水溶液中氯酚類化合物濃度的變化可能有兩種途徑，其一為金屬表面主導(surface-mediate)，直接接收來自金屬釋出之電子，另一種為與水溶液中由金屬腐蝕所伴隨產生之  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  與  $\text{H}_2(\text{g})$  反應而導致。 $\text{Fe}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應後，水溶液中氯酚類化合物濃度隨時間之變化如圖二所示。 $\text{Fe}^0$  顆粒對 PCP 似乎沒有去氯還原的效果，PCP 濃度沒有什麼變化，因而總四氯酚(TeCP)、總三氯酚(TCP)、總二氯酚(DCP)及一氯酚(MCP)的濃度都很低，甚至沒有被檢測出來。此外，酚也沒有在水溶液中被檢

測出來，顯示 PCP 並沒有去氯轉變為酚。相反地， $\text{Zn}^0$  顆粒對 PCP 之去氯還原的效果則非常顯著，此乃因為  $\text{Zn}^0$  擁有較大之標準還原電位(-0.763V)，而  $\text{Fe}^0$  為 -0.44V。因此， $\text{Zn}^0$  較易釋電子來還原含氯有機物[20]。此外， $\text{Zn}^0$  也擁有很高之發生氫氣的過電壓(hydrogen overvoltage)(0.7V)，僅次於水銀。高氫氣過電壓代表著該金屬會妨礙氫氣的產生，除了可使得較多量的原子態氫集結於金屬表面，增進金屬去氯還原的能力之外，也減少氫氣累積於金屬表面時阻礙去氯還原反應之可能性[20]。由圖三可看出，當 1g 的  $\text{Zn}^0$  顆粒與 10ppm 的 PCP 溶液反應後，溶液中 PCP 濃度會隨著時間的增加而顯著減少至試程結束時，PCP 濃度已降至很微量。而溶液中 TeCP 濃度則在反應後立即隨之增加，在 48h 後即達到穩定，TeCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值可達 0.6 左右。而溶液中 TCP 濃度則於反應後緩慢增加，至 168h 試程結束時，TCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值可達 0.4 左右，而且仍有繼續上揚之趨勢。溶液中 DCP 出現的時間則比 TCP 更慢，於 48h 後 DCP 濃度才緩慢增加，於 96h 達最大濃度後，再隨著時間而逐漸降低濃度，於 120h 後已很微量。溶液中 MCP 的濃度於整個試程都沒有被檢測出來，顯示去氯還原反應尚無法將其降解至 MCP。此外，酚也沒有在水溶液中被檢測出來，顯示 PCP 也沒有被去氯轉變為酚。 $\text{Zn}^0$  顆粒對 PCP 之去氯還原的效果明顯地比  $\text{Fe}^0$  顆粒好很多，去氯反應也可由動力試驗結果看出其依序去氯之反應途徑： $\text{PCP} \rightarrow \text{TeCP} \rightarrow \text{TCP} \rightarrow \text{DCP}$ 。PCP 減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時( $r^2=0.98$ )，可得出反應半衰期( $t_{1/2}$ )為 25h，反應速率常數為  $2.43 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。

若於  $\text{Zn}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應中加入  $\text{Pd}^0$ (粉末)做催化劑，以雙金屬組合來探討對 PCP 之去氯還原的效果(如圖四所示)。結果顯示，水溶液中氯酚類化合物依序去氯之變化更為明顯。溶液中 PCP 濃度隨著時間增加而顯著減少，至試程結束時，PCP 濃度如同僅添加  $\text{Zn}^0$  顆粒之試驗一般，已降至很微量。而溶液中 TeCP

濃度則在反應後也立即隨之顯著增加，在 48h 後即達到最高濃度，TeCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值可達 0.7 左右，然後再逐漸降低，至試程結束時，此比值已降至 0.2 左右。溶液中 TCP 濃度則於反應後緩慢增加，在 96h 後達到最高濃度，TCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值可達 0.35 左右，然後再逐漸降低，至試程結束時，此比值已降至 0.05 左右。而溶液中 DCP 出現的時間則比 TCP 更慢，於 96h 時 TCP 濃度達到最高之後才出現，並立即顯著增加，於 120h 後達高峰，並持續穩定至試程結束，比值皆維持在 0.5~0.6 之間。溶液中 MCP 的濃度則隨著反應時間增加都沒有被檢測出來，顯示雙金屬組合之去氯還原反應也無法使 PCP 降解至 MCP。此外，酚也沒有在水溶液中被檢測出來，顯示 PCP 也沒有被去氯轉變為酚。此試驗中，也可發現當含較多氯之氯酚化物濃度達高峰後，於逐漸下降之際，少一個氯之氯酚化物濃度則逐漸上升，顯示其依序去氯之變化也相當明顯。PCP 減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時( $r^2=0.93$ )，可得出反應半衰期( $t_{1/2}$ )為 17.5h，反應速率常數(95%信賴區間)為  $3.88 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，此反應速率常數比僅添加  $\text{Zn}^0$  顆粒之試驗時高出約 60%，半衰期也縮短，顯示出  $\text{Zn}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應中，若加入  $\text{Pd}^0$ (粉末)做催化劑時，PCP 的減少速率將加快。

本研究針對氯苯環類之 PCP 進行去氯處理之效果，若與文獻中零價金屬及雙金屬組合處理氯烯類化合物與氯烷類化合物之效果[8、21、22]相比較，可以發現 PCP 以零價金屬及雙金屬組合進行還原去氯處理之速度較慢，而且脫氯也比較不完全，很難降解至無害或資源性之產物。反觀氯烯類化合物與氯烷類化合物，可於數分鐘(氯烯類化合物或四氯化碳)或數小時內(三氯甲烷)脫氯形成甲、乙烷。

#### 四、反應後零價金屬顆粒吸附之氯酚類化合物之變化

$\text{Fe}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應後， $\text{Fe}^0$  顆粒吸附之氯酚類化合物之變化如圖五所示。結果顯

示，被吸附的 PCP 於 120h 前，並沒有明顯之去氯現象。但於 120h 後則有劇烈的變化，PCP 濃度降至無法檢出，取而代之的是 TeCP 及 TCP。被吸附的 TeCP 含量於 144h 時上升至最高，約佔  $\text{Fe}^0$  顆粒從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總合之 70%，但隨後也於試程結束時降低至無法檢出。而被吸附的 TCP 含量於 120h 後逐漸升高，於 144h 時約佔  $\text{Fe}^0$  顆粒從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總合之 30%，至 168h 則佔 100%。由此結果可看出，吸附在  $\text{Fe}^0$  顆粒表面之 PCP 比在水溶液中容易去氯還原，但也需相當長時間(120h 後)之反應。而且，被吸附的 PCP 之去氯還原反應可由 PCP, TeCP, TCP 依序之含量消長看出其反應途徑。

$\text{Zn}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應後， $\text{Zn}^0$  顆粒吸附之氯酚類化合物之變化如圖六所示。結果顯示，被吸附的 PCP 於反應開始後，即沒有在顆粒上被發現，發生此現象有兩種可能，一種是 PCP 反應後立即去氯還原為其他氯酚類化合物，另一種是 PCP 不易吸附在  $\text{Zn}^0$  顆粒上，應該以前一種較有可能。此外，被吸附的 TeCP 的含量於反應後立即呈現逐漸下降之趨勢，但被吸附的 TCP 的含量則逐漸增加，於 24h 時，約佔  $\text{Zn}^0$  顆粒從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總合之 85%，並大約持續維持此一比例至試程結束。結果也顯示，即使在試程初期，TCP 即已大量形成，但卻無法繼續去氯還原為含氯較少之氯酚類化合物(DCP 或 MCP)。若與反應後水溶液中氯酚類化合物之變化相比較，可看出吸附在  $\text{Zn}^0$  顆粒上之氯酚類化合物被去氯的速度比較快，因為水溶液中 TCP 的含量於試程後期才逐漸增加，而且整個試程中 TeCP 的含量佔大部份。

## 5、結論 (Conclusions)

(1) 添加  $\text{Fe}^0$  顆粒於含 PCP 水溶液中，其 pH 值隨著時間的增加而增加，直到 pH 值達 9.0 左右而趨於穩定。添加  $\text{Zn}^0$  顆粒或  $\text{Zn}^0$ (顆粒)/ $\text{Pd}^0$ (粉末) 於含 PCP 水溶液中，其 pH 值則隨著時間的增加而緩慢增加，且增加幅度很小，pH 值僅達 7.0 左右。

- (2) 氯酚類化合物與  $\text{Fe}^0$  及  $\text{Zn}^0$  顆粒反應後，氯酚類化合物吸附在  $\text{Fe}^0$  顆粒及  $\text{Zn}^0$  顆粒的含量以反應初期最高，隨後逐漸降低。
- (3)  $\text{Fe}^0$  顆粒對 PCP 似乎沒有去氯還原的效果，而  $\text{Zn}^0$  顆粒對水溶液中 PCP 之去氯還原的效果則非常顯著，並可由動力試驗結果看出其依序去氯之反應途徑。PCP 減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時 ( $r^2 = 0.98$ )，可得出反應半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 為 25h，反應速率常數為  $2.43 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。
- (4) 以雙金屬組合 ( $\text{Zn}^0$  顆粒/ $\text{Pd}^0$  粉末)，來探討對 PCP 之去氯還原的效果時，水溶液中氯酚類化合物依序去氯之變化更為明顯。PCP 減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時 ( $r^2 = 0.93$ )，可得出反應半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 為 17.5h，反應速率常數 (95% 信賴區間) 為  $3.88 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，此反應速率常數比僅添加  $\text{Zn}^0$  顆粒之試驗時高出約 60%，半衰期也縮短，顯示出  $\text{Zn}^0$  顆粒與 PCP 溶液反應中，加入  $\text{Pd}^0$  粉末做催化劑時，PCP 的減少速率將加快。
- (5) 吸附在  $\text{Fe}^0$  顆粒表面之 PCP 比在水溶液中容易被去氯還原，但也需相當長時間 (120h) 反應之後。而且，被吸附的 PCP 之去氯還原反應可由 PCP, TeCP, TCP 依序之含量消長看出其反應步驟與途徑。
- (6) 吸附在  $\text{Zn}^0$  之氯酚類化合物被去氯還原的速度比其在  $\text{Fe}^0$  顆粒表面時為快，也比與  $\text{Zn}^0$  反應後水溶液中氯酚類化合物被去氯還原的速度為快。
- (7) 吸附在零價金屬顆粒之氯酚類化合物較少，但其被去氯還原之效率較高。

## 6、參考文獻 (References)

1. Scott W and Gillham RW, "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using  $\text{Fe}^0$ ", *Environ. Sci. Technol.*, 30: 66-71, 1996.
2. Johnson TL, Scherer MM and Tratnyek PG, "Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2634-2640, 1996.
3. Gillham RW and O'Hannesin SF, "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron", *Ground Water*, 32:958-967, 1994.
4. Hung HM, Ling FH and Hoffmann MR, "Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound", *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1758-1763, 2000.
5. Arnold WA, Ball WP and Roberts AL, "Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control", *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 183-200, 1999.
6. Roberts AL, Totten LA, Arnold WA, Burris DR and Campbell TJ, "Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals", *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2654-2659, 1996.
7. Burris DR, Campbell TJ and Manoranjan VS, "Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system", *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2850-2855, 1995.
8. Muftikian R, Fernando Q and Korte N, "A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water", *Wat. Res.*, 29: 2434-2439, 1995.
9. Cheng SF and Wu SC, "The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals", *Chemosphere*, 41:1263-1270, 2000.
10. Farrell J, Kason M, Melitas N and Li T, "Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene", *Environ. Sci. Technol.*, 34: 514-521, 2000.
11. Vogel TM, Criddle CS and McCarty PL, "Transformation of halogenated aliphatic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 21: 722-736, 1987.
12. Kim YH and Carraway ER, "Dechlorination of pentachlorophenol by zero-valent iron and modified zero-valent irons", *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2014-2017, 2000.
13. Sayles GD, You G, Wang M and Kupferle MJ, "DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron", *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3448-3454, 1997.
14. Matheson L and Tratnyek P, "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2045-2053, 1994.
15. Sivavec TM, Horney DP and Baghel SS, "Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal and iron sulfide minerals", *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Special Symposium of American Chemical Society. September 17-20, Atlanta, GA., 1995.*
16. Muller JG, Middaugh DP, Lantz SE and Chapman PJ, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57:1227, 1991.
17. Beattie JK, De Martin JA, Kennedy BJ, *Aust. J. Chem.*, 47:1074, 1994.
18. Nagata Y, Nakagawa M, Okuno H, Mizukoshi Y, *Ultrason. Sonochem.*, 7:115-120, 2000.



19. Oturan MA, Oturan N, Lahitte C, Trevin S, J. Electro.Chem., 507:96-102, 2001.
20. Cheng SF and Wu SC, "The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals", Chemosphere, 41: 1263-1270, 2000.
21. Wang CB and Zhang WX, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", Environ. Sci. Technol., 31: 2154-2156, 1997.
22. Fennelly JP and Robert AL, "Reaction of 1, 1, 1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants", Environ. Sci. Technol., 32: 1980-1988, 1998.

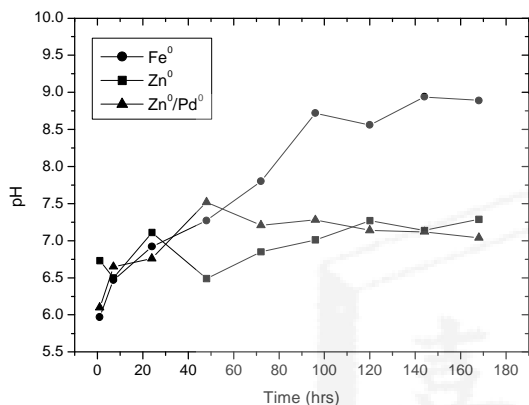


Fig 1. Variation of pH in the solution during the reactions of ZVMs with PCP.

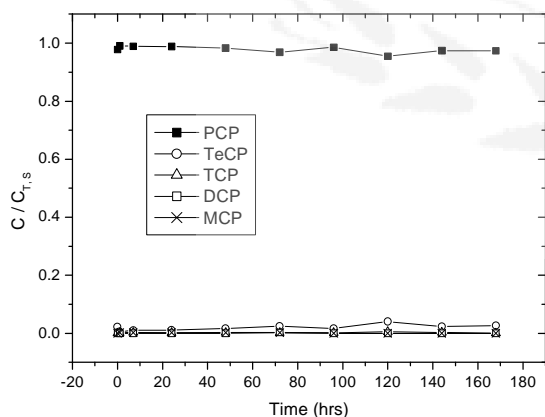


Fig 2. Variation of chlorophenols in solution in reaction with granular Fe<sup>0</sup>. (C<sub>T, s</sub>: total concentration of

chlorophenols in solution)

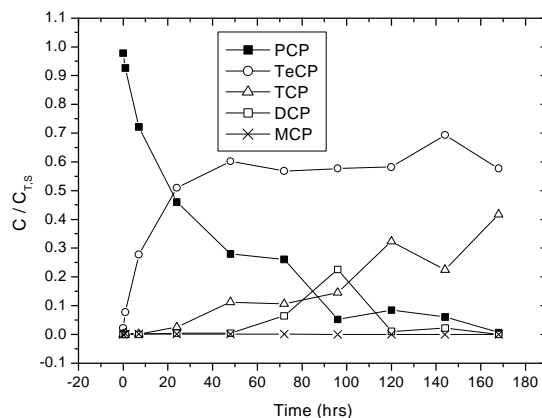


Fig 3. Variation of chlorophenols in solution in reaction with granular Zn<sup>0</sup>. (C<sub>T, s</sub>: total concentration of chlorophenols in solution)

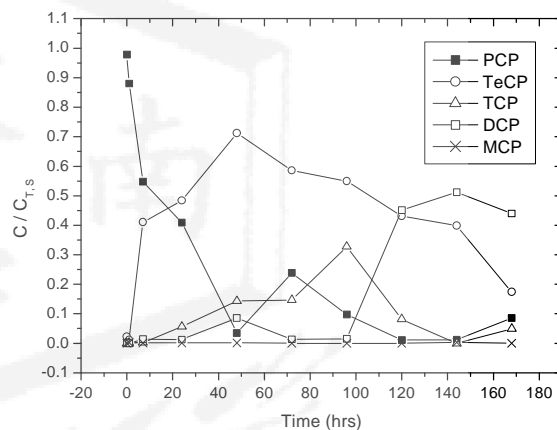


Fig 4. Variation of chlorophenols in solution in reaction with granular Zn<sup>0</sup>/Pd<sup>0</sup>. (C<sub>T, s</sub>: total concentration of chlorophenols in solution)

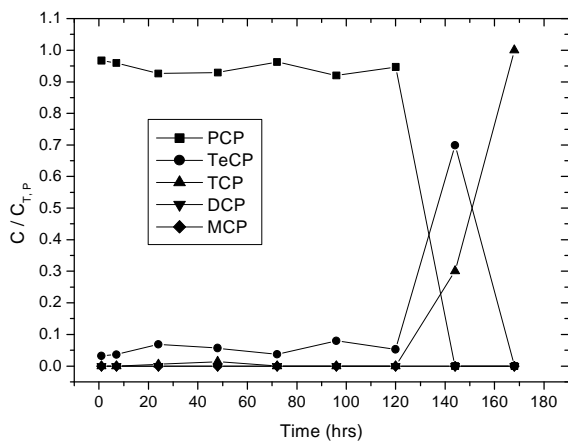


Fig 5. Variation of chlorophenols absorbed onto Fe<sup>0</sup> surface.  
(C<sub>T,P</sub>: total content of chlorophenols absorbed onto Fe<sup>0</sup> surface)

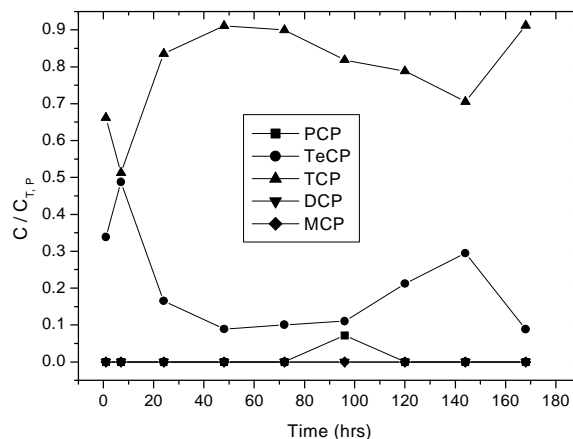


Fig 6. Variation of chlorophenols absorbed onto Zn<sup>0</sup> surface.  
(C<sub>T,P</sub>: total content of chlorophenols absorbed onto Zn<sup>0</sup> surface)

Table 1 各種零價金屬及雙金屬組合與 PCP 溶液反應後，  
氯酚類化合物在溶液中及金屬顆粒上之動力分析

Time (hr)		1	7	24	48	72	96	120	144	168
Fe <sup>0</sup>	C <sub>T,S</sub> /C <sub>T</sub> <sup>a</sup>	0.69	0.69	0.85	0.74	0.75	0.83	0.74	0.99	1.00
	C <sub>T,P</sub> /C <sub>T</sub> <sup>b</sup>	0.31	0.31	0.15	0.26	0.25	0.17	0.26	0.01	0.00
Zn <sup>0</sup>	C <sub>T,S</sub> /C <sub>T</sub>	0.70	0.68	0.86	0.87	0.85	0.84	0.85	0.85	0.89
	C <sub>T,P</sub> /C <sub>T</sub>	0.30	0.32	0.14	0.13	0.15	0.16	0.15	0.15	0.11
Zn <sup>0</sup> /Pd <sup>0</sup>	C <sub>T,S</sub> /C <sub>T</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C <sub>T,P</sub> /C <sub>T</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

<sup>a</sup>: 溶液中氯酚類化合物濃度總合與總氯酚類化合物濃度之比值

<sup>b</sup>: 金屬顆粒從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總合與總氯酚類化合物濃度之比值

