

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以奈米級零價金屬及雙金屬顆粒進行地下水中五氯酚之去  
氯還原處理

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2313-B-041-001-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：余光昌

共同主持人：李美貴

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 94 年 9 月 20 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以奈米級零價鐵金屬及雙金屬顆進行地下水中五氯酚之去氯還原處理效果

Study of reductive dehalogenation of pentachlorophenol in groundwater by nanoscale zero-valent metals and bimetallics

計畫編號：NSC- 93-2313-B-041-001

執行期限：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

主持人：余光昌 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

共同主持人：李美貴 嘉南藥理科技大學職業安全衛生系 副教授

研究助理：劉聰德 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 碩士班研究生

潘文捷 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 四技部學生

陳冠宇 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 四技部學生

賴慧如 國立屏東科技大學環境工程與科學系 二技部學生

## 1、中文摘要

本研究係以批次試驗探討商用微米級之  $Fe^0$  粉(100 及 325 mesh)及自製奈米級( $Fe^0$ 、 $Fe^0/Ni^0$ )粉末對水中五氯酚(PCP)之去氯還原處理之效果及動力研究。結果顯示，奈米級  $Fe^0/Ni^0$  粉末對 PCP 之去氯還原效果明顯比奈米級  $Fe^0$  粉和兩種商用奈米級  $Fe^0$  粉佳，PCP 減少速率也較快。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： $PCP \rightarrow TeCP \rightarrow TCP \rightarrow DCP$ ，只有奈米級  $Fe^0/Ni^0$  粉末對 PCP 之去氯還原效果可達到生成 DCP。吸附在商用微米級之  $Fe^0$  粉(100 及 325 mesh)表面上之氯酚類化合物比存在水溶液中少，但其被去氯還原之效率較高，所需反應時間約 120 hrs。

**關鍵詞：**奈米級、零價金屬、五氯酚、去氯作用

## Abstract

The aim of this study is to explore both effect and kinetics of dechlorination of pentachlorophenol (PCP) by commercial microscale iron powder (100 and 325 mesh) and nanoscale iron ( $Fe^0$  and bimetallic  $Fe^0/Ni^0$ ). Nanoscale bimetallic  $Fe^0/Ni^0$  had more significant effect on the dechlorination of PCP than other irons and

the decrease of PCP. The reaction pathway of PCP dechlorination could be revealed as follows:  $PCP \rightarrow TeCP \rightarrow TCP \rightarrow DCP$ . Smaller part of PCP was adsorbed on the surface of commercial microscale iron powder (100 and 325 mesh), but could be dechlorinated easier than the larger part of PCP in the bulk solution.

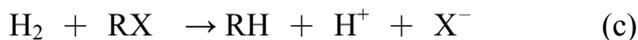
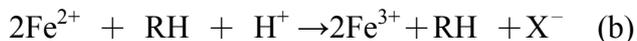
**Key words:** nanoscale, zero-valent iron, pentachlorophenol, dechlorination

## 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(organohalides)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(halogenated VOCs)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：





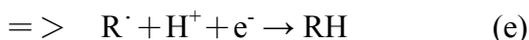
$\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{H}_2$ 扮演還原劑角色，將揮發性有機鹵化物還原。而 $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{H}_2$ 則是零價鐵在水中腐蝕之產物。

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：

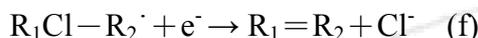


第二步驟可分為三個途徑：

◎ 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( $\text{Fe}^0$ )、鋅( $\text{Zn}^0$ )、銅( $\text{Cu}^0$ )、鎳( $\text{Ni}^0$ )及雙金屬(Bimetals)，如 $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ 、 $\text{Fe}^0/\text{Pd}^0$ 、 $\text{Zn}^0/\text{Ni}^0$ 、 $\text{Zn}^0/\text{Pd}^0$ 等。研究發現[9]， $\text{Zn}^0$ 對揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用效果比 $\text{Fe}^0$ 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(五氯酚(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五氯酚之去鹵還原效果不佳可能緣於下列原因：(1)PCP與反應性 $\text{H}_2(\text{g})$ 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(lesser

chlorinated phenols)行為及其被吸附之影響。然而，前面已提及 $\text{H}_2$ 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，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，而且約有百分之五十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(nitrobenzene)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(reaction mechanism)、反應途徑(reaction pathways)及速率(reaction rates)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，如五氯酚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五氯酚，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，在鹼性環境下能將五氯酚完全氧化，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 $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}_2$ 與 $\text{H}_2\text{O}$ 。還原反應可降低水體中五氯酚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在水溶液中將五氯酚還原分解，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。

在眾多的奈米技術中，奈米零價鐵金屬應用土壤與地下水復育或許是最早研究及最為成熟的技術之一。Wang and Zhang[20]於1997年

最早提出奈米零價鐵技術。Wang and Zhang [20] 指出，奈米級零價鐵在低金屬溶液比 (2-5g/100mL) 下，即可較快速地將直鏈狀有機物 (如 TCE) 及 PCBs 混合物完全去氯。若以奈米級 Pd/Fe 雙金屬顆粒進行處理時，速率更快，效果更好。Zhang *et al.* [21] 也指出合成數種奈米級雙金屬顆粒 (Pd/Fe, Pd/Zn, Pt/Fe, Ni/Fe) 針對含氯溶劑 (如 PCE, TCE, DCE, VC) 等進行去氯還原處理時，效果比微米級顆粒效果好很多，尤其 Pd, Pt 可扮演催化劑的角色來幫助零價金屬進行去氯還原。

Choe *et al.* [22] 曾以奈米級零價鐵處理含 TCE, chloroform, nitrobenzene, nitrotoluene, dinitrobenzene, dinitrotoluene 等之水溶液時，在數分鐘內可將這些化合物快速轉換為其他較簡單之化合物。Lien and Zhang [23] 以奈米級 Pd/Fe 雙金屬顆粒 (金屬溶液比為 5g/L) 處理六種含氯乙烯化合物 (濃度為 20mg/L) 時，可在 90 分鐘內完全去氯還原。Elliot and Zhang [24] 曾以奈米級 Pd/Fe 雙金屬顆粒投入地下水污染區 (污染物為 TCE 及一些含氯直鏈狀有機物) 進行現場去氯還原處理的評估，結果與實驗室的數據相吻合。

連興隆與張偉賢 [25] 也進一步歸納奈米零價鐵金屬的優勢為：(1) 高的表面積。表面積的增加代表反應活性位置的增加，由此可顯著提高反應的活性。(2) 減少毒性副產物的生成。利用奈米零價鐵金屬可顯著降低還原脫氯反應過程中毒性中間產物之生成，特別是當存在催化金屬如鈀 (Pd) 之奈米複合金屬時，其效果特別顯著。(3) 操作的機動與便利性。由於奈米顆粒粒徑極小，可藉由地下水井直接注入受污染之地下水中，在含水層中形成現地透水性反應牆，以達復育之效果。同時，奈米金屬顆粒直接可針對污染源 (hot spot) 進行整治，或依現場實際需要調整注入位置。

因此，本研究係以批次試驗 (batch test) 針對商用零價鐵 (100 及 325 mesh) 和自製奈米級金屬 ( $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ ) 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進行探討。

### 3. 材料與方法 (Materials and Methods)

#### 3.1 動力試驗

秤取 10 mg PCP，先溶解於 10 mL 之甲醇中，再加入二段水稀釋至 1L，來配製濃度為 10 mg/L 之 PCP 溶液。然後，此 PCP 溶液再分裝入棕色樣本瓶中，每瓶各倒入 25mL PCP 溶液。接著，將秤好各 1g 之兩種商用零價鐵金屬  $\text{Fe}^0$  (100 mesh 和 325 mesh)，自製奈米零價鐵，自製奈米鐵鎳零價雙金屬，分別配製成四組動力試驗所需的序列樣品。動力試驗於室溫下，在旋轉振盪器中進行 (轉速 40 rpm)，並分別於反應進行後 1hr、7hrs、24hrs、48hrs、72hrs、96hrs、120hrs、144hrs 及 168hrs 進行採樣，以利後續各項化學分析。

#### 3.2 化學分析

每次採樣後，取上澄液分別倒入 4 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 60 mL 二氯甲烷 (分三次加入；第一次 20 mL 先用來清洗盛裝上澄液的血清瓶，再倒入分液漏斗中)。蓋子蓋緊，劇烈搖晃 1~2 min，一邊搖晃一邊洩氣。靜置，待有機層與水層分開後，收集下層液 (再重覆上述步驟 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的殘留液。接著進行濃縮。濃縮完後之樣品倒入吹氮定量瓶中，再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內壁，吹氮定量至 1mL。將樣品以玻璃吸管吸去置於 2mL 之玻璃樣本瓶中，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與酚類之濃度。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。

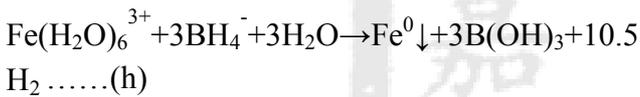
此外，殘餘金屬顆粒以下列程序進行分析：附著在零價金屬顆粒上之各種氯酚類化合物與酚濃度：加入 5 mL 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  震盪酸化 30 min，以溶出顆粒上之各種氯酚類化合物 (氯分類化合物在低 pH 值下之溶解度非常高)，之後經靜置、收集上澄液、液相萃取、濃縮、吹氮程序後定

量至 1 mL，然後以 GC-ECD 及 GC-FID 分析各種氯酚類化合物與酚之濃度。

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 ×0.25μm)，分析條件 :injection:250°C；Detector:320°C；sample flow:1μL；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。

### 3.3 奈米鐵零價金屬之製備

(1) 奈米零價鐵 [24] 秤取 12.1648 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.045M)和 7.566 g NaBH<sub>4</sub>(0.2M) 分別溶於 1000mL 去離子水中，接著將上述兩種溶液以體積比 1:1 之比例倒入 4L 燒杯中緩慢混合並持續攪拌數分鐘，接著以 0.2μm 薄膜過濾，最後於通氮氣烘箱中乾燥。化學劑量方程式如下所示：



(2) 奈米零價鐵鎳雙金屬 [26] 秤取 12.3 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(0.044M) 以及 3 g NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.011M) 溶於 600mL 去離子水中，另秤取 6 g NaBH<sub>4</sub>(0.1586M) 溶於 400mL 去離子水中，接著如同上述步驟。化學劑量方程式如下所示：



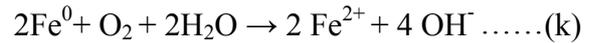
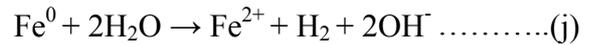
## 4. 結果與討論 (Results and Discussion)

### 4.1 反應後溶液 pH 值之變化

兩種商用微米級之 Fe<sup>0</sup> 粉(100 及 325 mesh) 與 25mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液 pH 值隨著時間變化的趨勢如圖一 所示。含 1g 之商用微米級 Fe<sup>0</sup> 粉(100 及 325 mesh)之 25mL PCP 溶液(10 mg/L)，其 pH 值隨時間的增加而增加，直到 144 hrs 後，兩者 pH 值都可達 9.0 左右。然而含 1g 之自製奈米金屬(Fe<sup>0</sup> 及 Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup>)之 25mL PCP 溶液(10 mg/L)，兩者之 pH 值在反應前後分別維持在 8.5 和 9.5 左右。

此現象與 Fe<sup>0</sup> 表面腐蝕作用的氧化還原反應

有關，如下式所示：



Fe<sup>0</sup> 粉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</sub>，使得 pH 值逐漸升高，溶液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 Fe<sup>0</sup> 降低去氯還原的活性。

### 4.2 反應後氯酚類化合物之分佈

添加 1g 之商用微米級 Fe<sup>0</sup> 粉(100 及 325 mesh)和添加 1g 之自製奈米金屬(Fe<sup>0</sup>、Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup>) 在與 25 mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液中 PCP 的減少可能有兩個反應途徑：(1)係直接進行去氯還原反應而轉變成含氯數較少之氯酚類化合物；(2)為吸附至零價鐵金屬上，然後再進行去氯還原反應。

本研究的反應動力試驗，於不同時間下且未控制 pH 值下，探討氯酚類化合物在溶液中及金屬粉末上之分佈如表一 所示。結果顯示，氯酚類化合物與添加 1g 之兩種商用微米級之 Fe<sup>0</sup> 粉(100 及 325 mesh)反應時，氯酚類化合物吸附在兩種商用微米級 Fe<sup>0</sup> 粉(100 及 325 mesh)上之分佈，非常相似，在液相中氯酚類化合物大約佔總氯酚類化合物的 70%；吸附於微米級零價 Fe<sup>0</sup> 粉上之氯酚類化合物大約佔總氯酚類化合物的 30%。然而，氯酚類化合物與自製奈米級 Fe<sup>0</sup> 反應後，氯酚類化合物在液相大約佔總氯酚類化合物 88%；吸附於微米級零價 Fe<sup>0</sup> 粉上之氯酚類化合物大約佔總氯酚類化合物的 12%。此外，若是添加 1g 自製奈米級(Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup>)與 25 mL PCP(10 mg/L)溶液反應，則於整個試程中沒有氯酚類化合物吸附在微米級零價 Fe<sup>0</sup> 粉上之粉末上。

### 4.3 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 Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> 與 H<sub>2</sub>(aq) 反應而導致。兩種 1g 的商用奈米級 Fe<sup>0</sup> 粉(100 及 325 mesh)與 25mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，水溶液中氯酚類化合物濃度隨時

間之變化如圖二、三所示。

兩種商用微米級  $\text{Fe}^0$  粉(100 及 325 mesh)對 PCP 大約有 20% 去氯還原的效果，在反應後 1h 之後，高氯數之氯酚類化合物(PCP、TeCP 及 TCP)之濃度即都趨於穩定，至於低氯數(DCP 及 MCP)則沒有被檢測出來。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。

然而，添加 1g 自製奈米級  $\text{Fe}^0$  粉對 PCP 之去氯還原的效果則非常顯著，水溶液中氯酚類化合物濃度隨時間之變化如圖四 所示。48hrs 後發現 PCP 濃度再度升高隨後則緩慢降低；TeCP 濃度則在反應後隨著 PCP 濃度降低而隨之逐漸增加，24hrs 後發現 TeCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值則逐漸降低而趨於穩定。而溶液中 TCP 濃度則於反應後逐漸緩慢增加，至 168hrs 試程結束，TCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值可達 0.5 左右，而且仍有繼續上揚之趨勢。至於溶液中 DCP 和 MCP 的濃度於整個試程都沒有被檢測出來，顯示 PCP 也沒有被去氯轉變為酚。

另外，添加 1g 奈米級  $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$  之粉末與 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五 所示。溶液中 PCP 濃度會隨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增加，但是在 24hrs 後開始逐漸下降至很微量。溶液中 TCP 濃度則於反應後緩慢增加至試程結束(168hrs)，此時 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。溶液中 DCP 濃度出現的時間則比 TCP 更慢，於 24hrs 後 DCP 濃度才緩慢增加，試程結束時 DCP 濃度與水溶液中氯酚類化合物總濃度之比值可達 0.55 左右，而且仍有繼續上揚之趨勢。溶液中 MCP 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偵測出來，顯示 PCP 也沒有被去氯轉變為酚。

自製奈米級零價鐵和零價雙金屬( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )對 PCP 之去氯還原的效果明顯地比商用微米級零價鐵(100 及 325 mesh)好很多，去氯反應也可

以由動力試驗結果看出其依序去氯之反應途徑： $\text{PCP} \rightarrow \text{TeCP} \rightarrow \text{TCP} \rightarrow \text{DCP}$ 。自製奈米級零價鐵和零價雙金屬( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )之 PCP 減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時，可得出反應半衰期( $t_{1/2}$ )分別為 133hr 和 41hr，此擬一次反應之速率常數(pseudo-first-order rate constant)分別為  $5.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  和  $1.69 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。自製奈米級零價雙金屬( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )之反應速率常數比起自製奈米級零價鐵約高出 30%，半衰期也縮短，PCP 的減少速率也加快。

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。本研究若與文獻[12]中反應速率常數值(k)之比較如表二 所示：可發現文獻[12]所使用之商用微米級零價鐵(electrolytic, 100 mesh)來進行 PCP( $C_0=37.5\mu\text{M}$ )之去氯還原反應，結果顯示 PCP 大約在幾個小時後有 50% 之去除效果，然而本研究所使用之商用微米級零價鐵對 PCP 之去氯時，在整個試程(168hrs)結束後都沒效果。此外，若將本研究使用自製奈米級零價鐵和零價雙金屬( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )之去氯還原速率與文獻[12]比較時，可發現本研究之奈米級零價鐵和零價雙金屬( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )對 PCP 之去氯速率則比較高。

#### 4.4 反應後零價鐵粉末吸附之氯酚類化合物之變化

添加 1g 商用微米級  $\text{Fe}^0$  粉(100 mesh)與 25mL PCP(10 mg/L)溶液反應後，商用微米級  $\text{Fe}^0$  粉(100 mesh)吸附之氯酚類化合物之變化如圖六 所示。結果顯示出，被吸附 PCP 於 120hrs 前，並沒有明顯之去氯現象。但於 120hrs 後則有劇烈的變化，PCP 濃度降至很微量，取而代之的是 TeCP 和 TCP。被吸附的 TeCP 含量於 144hrs 時上升至最高點，約佔商用微米級  $\text{Fe}^0$  粉從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 70%，但隨

後也於試程結束時降至微量。而被吸附之 TCP 含量於 120hrs 後逐漸升高，於 144hrs 時約佔商用微米級  $Fe^0$  粉從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 30%，至 168hrs 則佔 80%。

至於添加 1g 商用微米級  $Fe^0$  粉(325 mesh) 與 PCP 溶液反應後，商用微米級  $Fe^0$  粉(325 mesh) 吸附之氯酚類化合物之變化如圖 7. 所示。商用微米級  $Fe^0$  粉吸附之 PCP 於反應 120hrs 內，並沒有明顯之去氯現象。但於 120hrs 後 PCP 濃度則有劇烈的變化，並且 PCP 濃度降至很微量，取而代之的是 TeCP 和 TCP 濃度增加。被吸附的 TeCP 含量於 144hrs 時上升至最高點，約佔商用微米級  $Fe^0$  粉從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 80%，但隨後也於試程結束時降至微量。而被吸附之 TCP 含量於 120hrs 後逐漸升高，於 144hrs 時約佔商用微米級  $Fe^0$  粉從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 20%，至 168hrs 則佔 80%。綜合上述結果，使用商用微米級  $Fe^0$  粉(100 mesh 及 325 mesh)去除 PCP 時，吸附於微米級  $Fe^0$  粉上 PCP 比在水溶液中更易被去氯還原，但欲達此效果亦須經過相當長反應時間(120hrs)。溶液中 DCP 和 MCP 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 DCP 和 MCP。此外，酚也沒有在水溶液中被偵測出來，顯示 PCP 也沒有被去氯轉變成酚。此外，商用微米級  $Fe^0$  粉(325 mesh)處理產生之 TCP 在反應 1hr 後即達被偵測濃度，而商用微米級  $Fe^0$  粉(100 mesh)則在反應 120hrs 後才可被偵測到，由此可見商用微米級  $Fe^0$  粉(325 mesh)反應產生之 TCP 生成速率較商用微米級  $Fe^0$  粉(100 mesh)快。而且，被吸附於商用微米級  $Fe^0$  粉的 PCP 之去氯還原反應可由 PCP，TeCP，TCP 含量之消長變化看出其反應途徑為 PCP 轉化為 TeCP 再轉化為 TCP。

添加 1g 奈米級  $Fe^0$  粉與 25 mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，奈米級  $Fe^0$  粉吸附之氯酚類化合物之變化如圖八 所示。結果顯示出，被吸附的 PCP 於反應開始 72hrs 之後，PCP 濃度隨時間的增加而迅速降至微量，取而代之的是 TeCP 和 TCP。被吸附的 TeCP 含量於 72hrs 時上升至最高點，約佔奈米級  $Fe^0$  粉從溶液中吸附之氯酚類

化合物濃度總和之 60%，但是在 96hrs 時立即呈現逐漸下降之趨勢，至試程結束降至微量。而被吸附之 TCP 含量於 72hrs 之後逐漸升高，於 168hrs 時約佔商用微米級  $Fe^0$  粉從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 80%。溶液中 DCP 和 MCP 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 DCP 和 MCP。此外，酚也沒有在水溶液中被偵測出來，顯示 PCP 也沒有被去氯轉變為酚。

添加 1g 奈米級  $Fe^0/Ni^0$  與 25mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，奈米級  $Fe^0/Ni^0$  吸附之氯酚類化合物之變化如圖九 所示。結果顯示出，被吸附的 PCP 於反應開始 1hr 之後，PCP 濃度隨時間的增加而迅速降至微量，取而代之的是 TeCP、TCP 和 MCP。被吸附的 TeCP 含量於反應 1hr 之後，隨時間的增加呈現逐漸下降趨勢，在試程結束時降至微量。而被吸附 TCP 的含量於 1hr 之後，隨時間的增加被吸附 TCP 濃度逐漸增加，在反應 72hrs 時約佔奈米級  $Fe^0/Ni^0$  從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 60%，但是在經反應 72hrs 後時立即呈現逐漸下降之趨勢，至試程結束降至微量。被吸附的 DCP 含量於反應 7hrs 之後，隨時間的增加被吸附 DCP 濃度逐漸增加，至試程結束約佔奈米級  $Fe^0/Ni^0$  從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和之 60%。結果顯示，即使在試程初期，DCP 即大量形成，但卻無法繼續去氯還原為含氯較少之氯酚類化合物(如 MCP)。

使用商用微米級  $Fe^0$  粉(100 mesh)、商用微米級  $Fe^0$  粉(325 mesh)、及自製奈米級  $Fe^0$  粉與 25mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，PCP 去氯反應生成之氯酚類化合物只可偵測到 TeCP 及 TCP，但使用自製奈米級  $Fe^0/Ni^0$  與 25mL PCP 溶液(10 mg/L)反應後，PCP 被除氯效率較高且可大量形成低氯之氯酚類化合物 DCP。

## 5. 結論

1. 添加商用微米級之  $Fe^0$  粉(100 及 325 mesh) 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。添加自製奈米級( $Fe^0$ 、 $Fe^0/Ni^0$ )粉末

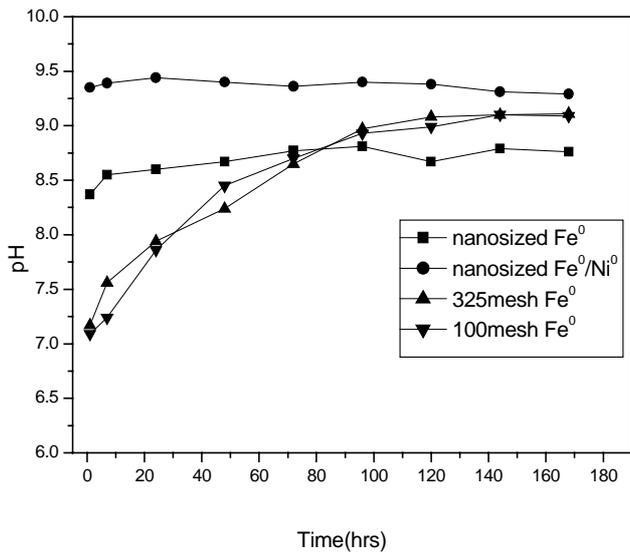
於含 PCP 水溶液中，兩者之 pH 值都相當穩定分別維持在 8.5 和 9.5 左右。

2. 商用微米級之  $\text{Fe}^0$  粉(100 及 325 mesh)對 PCP 約有 20% 之去還原效果，而添加自製奈米級( $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )對 PCP 之去氯還原效果則非常顯著，並可由動力試驗結果看出其依序去氯之反應途徑。自製奈米級零價鐵和零價雙金屬( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )之 PCP 減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時，可得反應半衰期( $t_{1/2}$ )分別為 133hr 和 41hr，此擬一次反應之速率常數分別為  $5.2 \times 10^{-3}$  和  $1.69 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，其中又以自製奈米級  $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$  粉末效果最佳，其反應速率常數比起自製奈米級零價鐵約高出 30%。
3. 商用微米級之  $\text{Fe}^0$  粉(100 及 325 mesh) 與 PCP 溶液反應，兩者在液相中氯酚類化合物大約都佔總氯酚類化合物的 70%；固相中氯酚類化合物大約都佔總氯酚類化合物的 30%。若是自製奈米級  $\text{Fe}^0$ ，氯酚類化合物在液相大約佔總氯酚類化合物 88%；固相中氯酚類化合物大約佔總氯酚類化合物的 12%。此外，若是自製奈米級( $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0$ )則於整個試程中僅有極少量氯酚類化合物吸附在金屬粉末上。
4. 吸附在商用微米級之  $\text{Fe}^0$  粉(100 及 325 mesh)表面上之 PCP 比在水溶液中少，但其被去氯還原之效率較高，所需反應時間約為 120hrs。被吸附的 PCP 之去氯還原反應可由 PCP、TeCP、TCP 含量消長變化看出其反應步驟和途徑為 PCP 轉化為 TeCP 再轉化為 TCP。

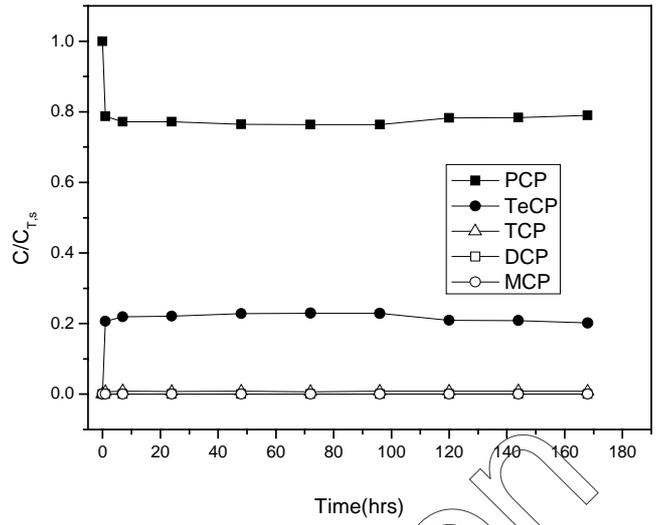
## 5、參考文獻 (References)

1. Scott W. and Gillham R.W., "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using  $\text{Fe}^0$ ", Environ. Sci. Technol., 30: 66-71, 1996.
2. Johnson T.L., Scherer M.M. and Tratnyek P.G., "Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal", Environ. Sci. Technol., 30: 2634-2640, 1996.
3. Gillham R.W. and O'Hannesin S.F., "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron", Ground Water, 32:958-967, 1994.
4. Hung H.M., Ling F.H. and Hoffmann M.R., "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 W.A., Ball W.P. and Roberts A.L., "Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control", Journal of Contaminant Hydrology, 40: 183-200, 1999.
6. Roberts A.L., Totten L.A., Arnold W.A., Burris D.R. and Campbell T.J., "Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals", Environ. Sci. Technol., 30: 2654-2659, 1996.
7. Burris D.R., Campbell T.J. and Manoranjan V.S., "Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system", Environ. Sci. Technol., 29: 2850-2855, 1995.
8. Muffikian 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 S.F. and Wu S.C., "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 T.M., Criddle C.S. and McCarty P.L., "Transformation of halogenated aliphatic compounds", Environ. Sci. Technol., 21: 722-736, 1987.
12. Kim Y.H. and Carraway E.R., "Dechlorination of pentachlorophenol by zero-valent iron and modified zero-valent irons", Environ. Sci. Technol., 34: 2014-2017, 2000.
13. Sayles G.D., You G., Wang M. and Kupferle M.J., "DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron", Environ. Sci. Technol., 31: 3448-3454, 1997.

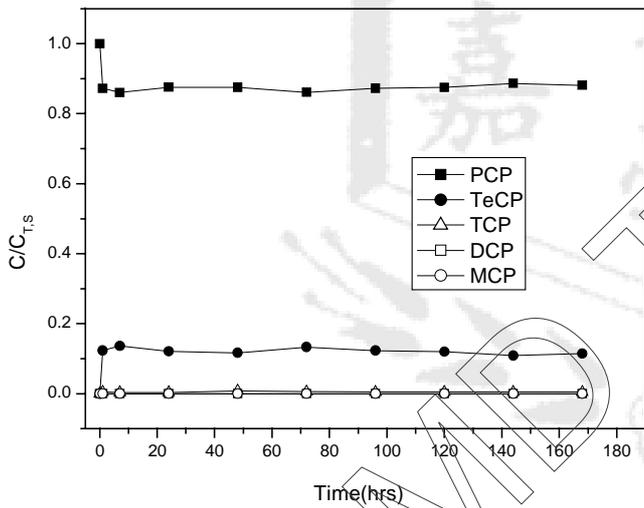
14. Matheson L. and Tratnyek P., "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2045-2053, 1994.
15. Sivavec T.M., Horney D.P. and Baghel S.S., "Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal and iron sulfide minerals", *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Special Symposium of American Chemical Society*. September 17-20, Atlanta, GA., 1995.
16. Muller J.G., Middaugh D.P., Lantz S.E. and Chapman P.J., *Appl. Environ. Microbiol.*, 57:1227, 1991.
17. Beattie J.K., De Martin J.A., Kennedy B.J., *Aust. J. Chem.*, 47:1074, 1994.
18. Nagata Y., Nakagawa M., Okuno H., Mizukoshi Y., *Ultrason. Sonochem.*, 7:115-120, 2000.
19. Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., *J. Electro.Chem.*, 507:96-102, 2001.
20. Cheng S.F. and Wu S.C., "The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals", *Chemosphere*, 41: 1263-1270, 2000.
21. Wang C.B. and Zhang W.X., "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2154-2156, 1997.
22. Fennelly J.P. and Robert A.L., "Reaction of 1, 1, 1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants", *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1980-1988, 1998.
23. Lien H.L. and Zhang W.X., "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes", *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 191:97-105, 2001.
24. Elliott D.W. and Zhang W.X., "Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment", *Environ. Sci. & Technol* 35: 4922-4926, 2001.
25. 連興隆、張偉賢，"環境奈米技術在地下環境應用之回顧與展望"，*環境工程會刊*，第 15 卷第 3 期，22-29, 2004。
26. Feng J. and Lim T.T., Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn, *Chemosphere* 59:1267-1277, 2005.



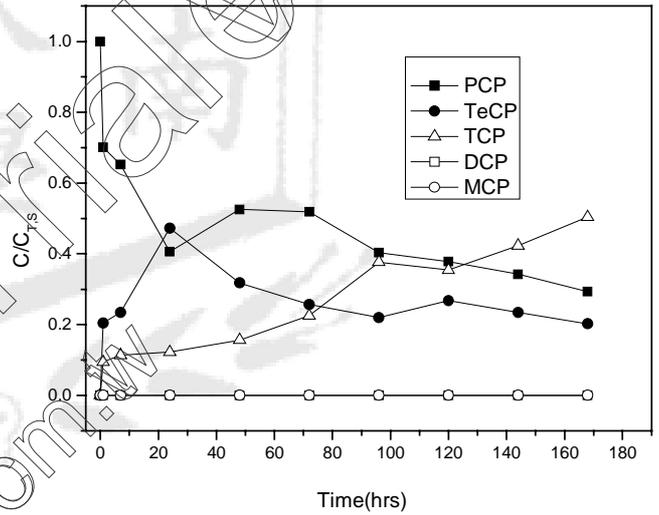
圖一、添加 1g 之奈米級和 1g 微米級金屬粉末與 PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液中 pH 值之變化



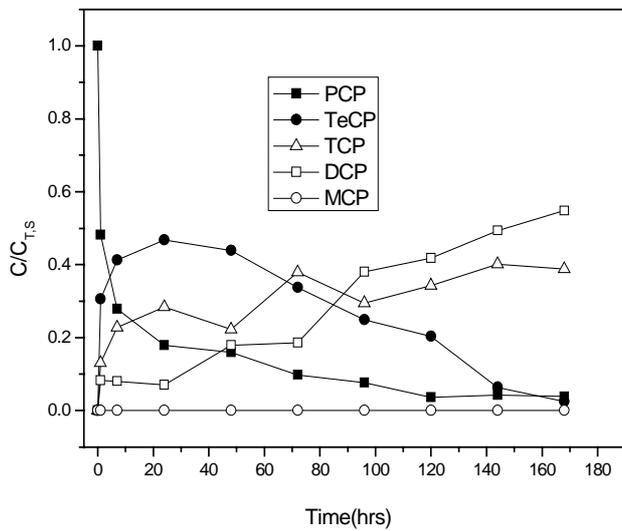
圖三、添加之 1g 商用微米級 Fe<sup>0</sup> 粉(325 mesh)與 PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化



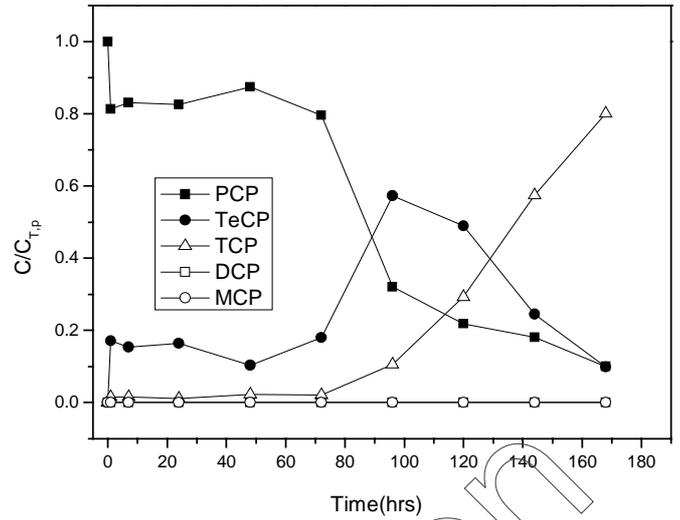
圖二、添加之 1g 商用微米級 Fe<sup>0</sup> 粉(100 mesh)與 PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化



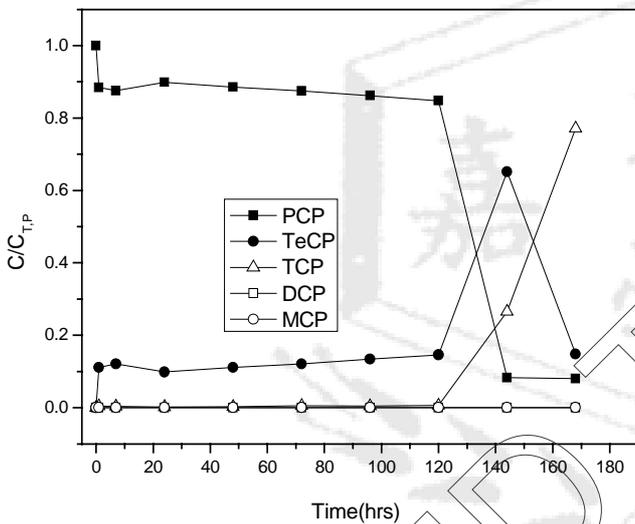
圖四、添加之 1g 奈米級 Fe<sup>0</sup> 與 PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化



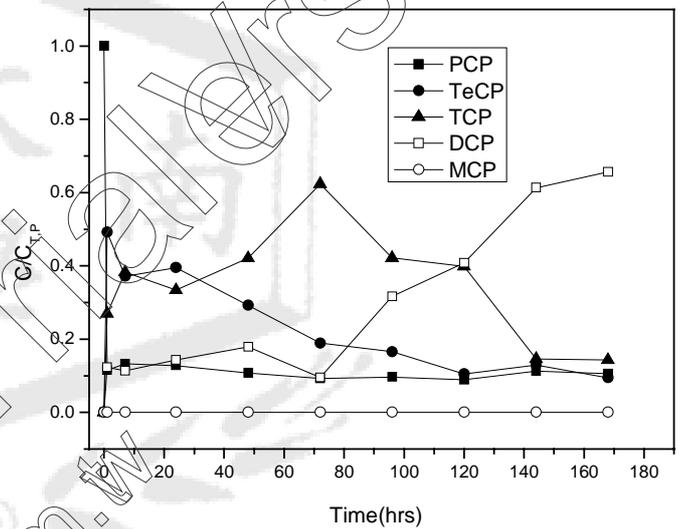
圖五、添加之 1g 奈米級( $Fe^0/Ni^0$ )與 PCP 溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化



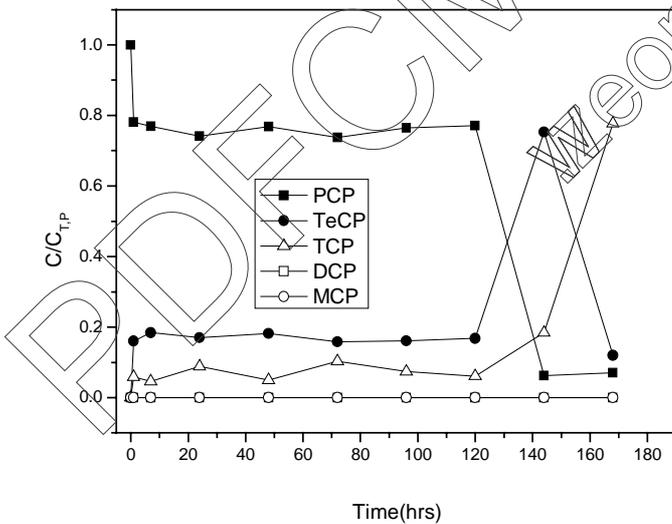
圖八、吸附在奈米級  $Fe^0$  表面之氯酚類化合物之變化；起始 pH 值未控制



圖六、吸附在商用微米級  $Fe^0$  粉(100 mesh)表面之氯酚類化合物之變化



圖九、吸附奈米級( $Fe^0/Ni^0$ )表面之氯酚類化合物之變化；起始 pH 值未控制



圖七、吸附在商用微米級  $Fe^0$  粉(325 mesh)表面之氯酚類化合物之變化；起始 pH 值未控制

表一、 添加 1g 之商用微米級(100 及 325 mesh)和奈米級金屬(Fe<sup>0</sup> 及 Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup>)與 PCP 溶(10mg/L)

反應後，氣酚類化合物在溶液中及金屬粉末上含量之動力分析

Metals		Time(hr)								
		1	7	24	48	72	96	120	144	168
100 mesh Fe <sup>0</sup>	C <sub>T,s</sub> /C <sub>T</sub> <sup>a</sup>	0.74	0.77	0.80	0.75	0.73	0.76	0.71	0.69	0.71
	C <sub>T,p</sub> /C <sub>T</sub> <sup>b</sup>	0.26	0.23	0.20	0.25	0.27	0.24	0.29	0.31	0.29
325 mesh Fe <sup>0</sup>	C <sub>T,s</sub> /C <sub>T</sub>	0.67	0.70	0.77	0.76	0.73	0.74	0.75	0.72	0.72
	C <sub>T,p</sub> /C <sub>T</sub>	0.33	0.30	0.23	0.24	0.27	0.26	0.25	0.28	0.28
Nano Fe <sup>0</sup>	C <sub>T,s</sub> /C <sub>T</sub>	0.88	0.88	0.89	0.90	0.88	0.86	0.90	0.88	0.87
	C <sub>T,p</sub> /C <sub>T</sub>	0.12	0.12	0.11	0.10	0.12	0.14	0.10	0.12	0.13
Nano Fe <sup>0</sup> /Ni <sup>0</sup>	C <sub>T,s</sub> /C <sub>T</sub>	0.97	0.99	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
	C <sub>T,p</sub> /C <sub>T</sub>	0.03	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

a:溶液中氣酚類化合物濃度總和與總氣酚類化合物濃度之比值

b:金屬粉末從溶液中吸附之氣酚類化合物濃度總和與總氣酚類化合物濃度之比值

表二、 本研究與文獻<sup>(12)</sup>之 k 值比較

文獻	零價鐵種類與來源	k 值(h <sup>-1</sup> )
Carraway et. al. <sup>(12)</sup>	Fisher Scientific (100mesh)	3.9x10 <sup>-3</sup>
本研究 (商用微米級零價鐵)	Alfa Aesar (100mesh)	2x10 <sup>-4</sup>
	ACEROS ORGANICS (325mesh)	4x10 <sup>-4</sup>
本研究 (奈米級零價鐵金屬 和雙金屬)	自行製備 (奈米級零價鐵)	5.2x10 <sup>-3</sup>
	自行製備 (奈米級零價鐵鎳 雙金屬)	1.69x10 <sup>-2</sup>