

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

以含奈米零價鐵之混合薄膜反應牆進行地下水中污染物之 還原處理(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-041-005-

執行期間：94年08月01日至95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：陳世雄

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 19 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以含奈米零價鐵之混合薄膜反應牆進行地下水中污染物之還原處理(1/3)

Reduction treatment of polluted groundwater using reactive hybrid-membrane barrier containing nanoscale zero-valent iron

計畫編號：NSC- 94-2211-E-041-005

執行期限：94 年 08 月 01 日至 95 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：陳世雄 嘉南藥理科技大學環境資源管理系 教授

1、中文摘要

本研究乃欲結合自製的奈米級零價鐵和 PVA 薄膜，製成具活性之有機-無機混合薄膜反應牆，針對硝酸鹽(NO_3^-)進行還原處理研究。結果顯示，本研究自行合成的奈米零價鐵其比表面積經過測定後為 $74.68 \pm 1.73 \text{ m}^2/\text{g}$ ，並藉由場放射電子顯微鏡(FE-SEM)進行觀察，由所得影像(如圖 1 所示)可以明顯看出，鐵粒子均呈現球型且緊密排列，經量測後其粒徑均小於 100nm。而以 X 光繞射儀(XRD)了解其成份結構時，發現其波峰位址對照圖譜資料庫時確認為鐵成份。此外，穿透試驗發現下列結果：(1)硝酸鹽起始濃度愈高，穿透之遲滯時間(lag time)愈短；(2) PVA 薄膜厚度愈小，穿透之遲滯時間愈短；(3) PVA 薄膜中奈米級零價金鐵含量愈大，穿透之遲滯時間愈長。

關鍵詞:

奈米級零價鐵，薄膜反應牆，硝酸鹽，遲滯時間

Abstract

The purpose of this study is to collaborate nanoscale Fe(0) with membranes to form reactive barrier membrane for the reduction or dechlorination remediation of nitrates from groundwater under controlling of initial concentrations of pollutants, PVA membrane thickness and the content of nanoscale Fe(0) in membranes. Result reveals that the specific area of the synthesized Fe(0) is $74.68 \pm 1.73 \text{ m}^2/\text{g}$. The diameter of the synthesized Fe(0) particles could be found smaller than 100 nm by the scanning of

FE-SEM. Then, the Fe(0) was confirmed by the analysis of XRD. By the breakthrough tests, the following could be found: (1) the higher the initial nitrate concentration, the shorter the lag time; (2) the thicker the PVA membrane thickness, the shorter the lag time; (3) the more the content of nanoscale Fe(0) in PVA membrane, the longer the lag time.

Keywords:

Nanoscale zero-valent-iron, reactive barrier membranes, nitrate, lag time

2、緣由與目的 (Introduction)

2.1 奈米級零價金屬之發展及問題

奈米(nanometer)技術或奈米級材料應用於環境保護上，是另一個吸引人的研究範疇。連興隆與張偉賢[1]指出奈米技術應用於環境上，(或稱環境奈米技術)主要包括有：污染防制處理與復育技術、及污染偵測。污染防制(或稱乾淨生產技術)，主要針對工業製程的改善而言，利用奈米技術來達到有效利用原料、減少有害物質的產出與使用再生質等等。奈米級催化劑(nano- RuO_3)可使原本須在高溫高壓下的化學反應，在一般的條件下也可以進行，使整個製程更環境友善化。奈米科技作為整治環境技術則是目前最廣泛研究的課題，例如奈米級二氧化鈦(TiO_2)、奈米級零價金屬顆粒應用於污染物的去除、奈米碳管應用於污染物之吸附去除等。

奈米級零價金屬顆粒之製備，主要可以分為四種方式，其一為機械球磨法及物理粉碎法，皆係將塊狀金屬加以細分，優點為操作簡

單，缺點為所製備之微粉粒徑較大且分佈較廣。其次為化學法，是以前驅物利用化學還原法反應經成核成長程序製得，所得之粉體粒徑較小且分佈均勻。第三種為氣相凝結法，為合成奈米晶體材料最早之技術。一般在奈米級金屬顆粒之製備上，主要係利用化學法加以合成；其中以化學濕式法最常見。化學還原法為最常見利用之方法，係利用添加還原劑以還原金屬離子，而醇還原法與多元醇還原法是以醇類或多元醇類做為溶劑兼還原劑。

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。張偉賢等於 1997 年最早提出奈米零價鐵技術[2]，其後再 2001 年發表的第一個現地模廠測試證實此技術之可行性 [3] 後，相關之基礎問題的研究漸獲重視，並於 2002 年後陸續被發表。與鐵牆不同的是，奈米零價鐵金屬尚未有現地實廠(full scale)操作的實際應用，這反映出了此一技術的進入障礙遠超於傳統鐵牆技術。

張偉賢等 [2]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 PCB_s 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。張偉賢等也指出[4] 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.* [5] 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。連興隆與張偉賢[6]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。張偉賢等[3]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[1]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(palladium)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。

連興隆與張偉賢[1]指出膠體顆粒在地下環境中的運動行為受顆粒大小、pH、離子強度、地下水的成分、流速、土壤基質等影響。利用過濾理論推估，當顆粒粒徑非常小(<50nm)，或偏大(>300nm)時，顆粒之運動將分別受擴散(diffusion)與沉澱(sedimentation)作用所控制，即使顆粒介於最佳粒徑範圍，碰撞頻率往往也可高達每公尺數百次以上。顯然，如何避免顆粒之凝聚作用與減少碰撞之發生，將是決定奈米零價鐵金屬注入技術可行性之重要因素。最新的研究，已提出「輸送載體」(delivery vehicle)概念，利用適當的載體將奈米鐵附在其上以便利奈米鐵之傳輸。目前成功研發出的有親水性碳與多丙烯酸(poly acrylic acid)等，實驗室的研究已顯示以疏水性碳與多丙烯酸為載體之奈米鐵在水中之沉降非常慢(幾小時到幾天)且在地下環境中之移動性良好。此外，膠囊型零價鐵(emulsified zero-valent iron)，利用可生物分解之油類或界面活性劑將零價鐵包附在其中以達到傳輸的目的。

2.2 薄膜反應牆之應用

一般水處理系統用來去除水中鹽份之薄膜，有 RO (逆滲透) 及 NF(奈米，nano-filtration)。至於用來去除水中非溶解性物質或水中較大分子量之薄膜，主要 MF (微過濾，micro-filtration)及 UF (超過濾，ultra-filtration) 兩種。

單獨薄膜之功能主要首重於物理分離，而非化學反應，若能結合化學反應材料於薄膜上，則能有雙重之效果。例如在有機薄膜上摻入無機催化劑則能增進部份有機物之分離及分解之效果，或者以無機金屬薄膜進行有機物之分離及分解。

薄膜反應牆(reactive barrier membranes)之概念早已用於食品的活性添加物來進行空氣中氧氣、水份及臭味之補捉，避免食品的腐敗。此外，在 IC 產品的防潮及抗氣腐蝕上也有實際應用此薄膜反應牆觀念。

有些薄膜反應牆應用於掩埋場做為垃圾滲出水之阻隔牆(barrier)，其功能主要係阻礙污染水之穿透土壤層而污染到地下水，如 HDPE (high-density polyethylene) 及 PVA (poly vinyl chloride)[7, 8]。可是水中有機污染物擴散通過 HDPE 比無機污染物快很多 [9,10]。Yang et al.[11]指出，若於薄膜中添加部份反應性物質，可延長有機污染物穿透薄膜所需要之時間，延長薄膜牆之壽命，並可於滲出水緩慢滲透過程中進行有機污染物之去氯還原之處理，可減輕垃圾滲出水危害地下水質。

此外，有機-無機混合薄膜(PVA/SiO₂ hybrid membrane)也已應用於燃料電池之製造上[12]。

2.3 奈米級零價金屬結合薄膜之應用構想

奈米級零價金屬實用上之缺點在於缺乏支撐，不易掌握。因此，文獻 [13,14] 指出，利用高分子樹脂，矽膠，砂石，活性碳做為奈米級零價金屬之支撐材料可防止奈米級零價金屬之聚集並可穩固提供一個高比表面積之反應性金屬來處理水污染物。

因此，奈米級零價金屬若能摻入薄膜，以薄膜為支撐體，形成具還原處理能力之薄膜反應牆，一方面以薄膜做為支撐材料來防止奈米級零價金屬之聚集並可穩固提供一個高比表面積之反應性金屬，另一方面，水污染物於穿透薄膜時所需要之時間較長，可提供充分之反應時間進行污染物之去氯或還原之處理。

奈米級零價金屬若能結合薄膜之另一種型式為三明治式，係將奈米級零價金屬夾層於兩層薄膜間甚至多層薄膜間，利用薄膜夾層將奈米級零價金屬支撐並穩固。

奈米級零價金屬若能結合薄膜處理地下水污染時，可考慮於地下含水層裝置薄膜反應牆，現地處理。也可考慮抽取污染地下水至地面之薄膜處理設備加以處理。

奈米級零價金屬若能結合薄膜處理時，可能有一些需面對的問題，例如水中懸浮固體物阻塞薄膜，降低流通水量，因而阻礙處理時程，降低薄膜壽命。另外，奈米級零價金屬逐漸氧化後，也會降低其處理效果，需考量是否再生或更換。上述兩個問題會影響薄膜牆之最佳處理時程，需加以面對及克服。

2.4 本研究構想及目的

由於雲林彰化部份地區地下水中硝酸鹽含量逐年增加，使得地下水中硝酸鹽的處理變得刻不容緩。然而，重金屬污染之場址之地下水中，常含有較具毒性之物質，特別是六價鉻(Cr(VI))，值得嘗試以此薄膜反應牆進行處理。此外，五氯酚也一直是台南鹿耳門地區中石化廠土壤地下水污染之主要污染物之一。

PVA 薄膜含水率高(約 50%)，透水性也高，曾應用做為紙張與紡織品之膠黏，抗氧之薄膜，食品之包覆，去鹽薄膜與滲透蒸發薄膜等 [15]。最近，Shimotori et al.[16]曾以含零價鐵顆粒之 PVA 薄膜做為污染牆，探討對 Cu²⁺，nitrobenzene，4-nitroacetophenone 及 CrO₄²⁻之影響。因此，可見 PVA 薄膜適合使用來做為地下水整治時污染物擴散穿透之支撐材。

因此，本研究乃欲結合自製的奈米級零價鐵和 PVA 薄膜，製成具活性之有機-無機混合薄膜反應牆，針對現有一些地下水污染物(硝酸鹽(NO₃⁻)、六價鉻(Cr(VI)) 及五氯酚(PCP))進行為期三年之還原處理研究。

3、材料與方法 (Materials and Methods)

3.1 奈米級零價鐵之製備[17]

奈米級零價鐵顆粒之製備，主要可以分為

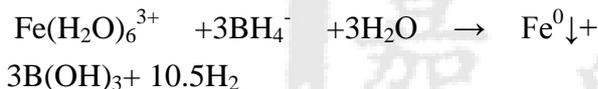
兩種方式，其一為物理法，係將塊狀金屬加以球磨細分，缺點為所製備之微粉粒徑較大且分佈較廣。其次為化學法，是以前驅物利用化學還原法反應經成核成長程序製得，所得之粉體粒徑較小且分佈均勻。一般在奈米級金屬顆粒之製備上，主要係利用化學法加以合成；其中以化學濕式法最常見。化學還原法為最常見利用之方法，係利用添加還原劑以還原金屬離子，而醇還原法與多元醇還原法是以醇類或多元醇類做為溶劑兼還原劑。

本研究擬以化學還原沉澱法進行奈米級零價鐵顆粒之製備。

※ 還原劑: NaBH_4 溶液

※ 前驅物: 金屬之醋酸鹽或金屬之氯化物(如 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等)

以 NaBH_4 溶液滴定含金屬之醋酸鹽或金屬之氯化物的溶液，進行化學還原沉澱反應，以合成奈米級零價金屬顆粒，反應如下式:



合成所得之奈米級零價金屬顆粒藉由真空離心機將進行固液分離，所得之金屬顆粒再以 1N 鹽酸去除表面之氧化物及污染物，接著再以去氧之蒸餾水淋洗以去除殘餘之酸度及氯鹽。最後冷凍乾燥後備用。

製成之奈米級零價金屬顆粒易有凝結現象，合成程序中宜加入分散劑使金屬顆粒穩定分散於水中，本研究擬嘗試不同分散劑。

製成之奈米級零價金屬顆粒將進行 FE-SEM 影像分析來鑑定奈米級零價鐵之粒徑尺寸，並以 X-光繞射法觀察其結構。也將以 BET 法測定奈米級零價鐵之比表面積。

3.2 製成含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜 (Fe(0)/PVA) [18]

添加 2.5g 的 PVA 粉末於 30mL 之純水中，一邊攪拌混合一邊持續加熱直到溶液呈現透明狀。接著於冷卻及真空脫氣下，加入控制量之奈米級零價鐵於溶液中，並以超音波調勻器將其混合。調勻後，將溶液平鋪於鐵氟龍板上，直到乾燥。乾燥後，將此薄膜移至烘箱中在通

流 $\text{N}_2(\text{g})$ 及控制 150°C 下，加熱 1 小時，使 PVA 呈現連結聚合，便完成含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜之合成。

製備完成之含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜將進行 FE-SEM 影像分析來鑑定奈米級零價鐵在 PVA 薄膜上之分佈狀況，了解是否有顆粒聚集現象。

3.3 薄膜反應牆穿透試驗裝置

含硝酸鹽之污染地下水將以含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜反應牆進行穿透試驗，以了解其穿過程程中還原去除之效率。基本流程如下：人工配製完成之含硝酸鹽之污染地下水以 pump 抽送至進入薄膜反應牆穿透試驗裝置之進流室(進流室內溶液以攪拌器保持均勻混合狀態)，接著此人工配製完成之含硝酸鹽之污染地下水滲流通過薄膜反應牆，與膜內之奈米級零價鐵進行反應。然後，處理後之地下水再滲流通過薄膜反應牆，進入出流室(出流室內溶液也以攪拌器保持均勻混合狀態)。最後，處理後之地下水再流出流水儲槽。

3.5 穿透試驗之設計

進行穿透試驗所需之人工配製含硝酸鹽之污染地下水將以硝酸鹽溶入模擬之地下水背景溶液中進行配製，背景溶液含 7.0mM NaCl +0.86mM CaSO_4 (pH6.5)。

本研究穿透試驗之影響因子之設計如下：

(1) 不同硝酸鹽起始濃度

現行地下水污染之監測基準中第一類地下水硝酸鹽之基準值為 5mg-N/L；第二類地下水硝酸鹽之基準值為 25mg-N/L。而現行地下水污染之管制標準中第一類地下水硝酸鹽之管制值為 10mg-N/L；第二類地下水硝酸鹽之基準值為 100mg-N/L。

因此，硝酸鹽起始濃度擬控制為：10、50、100、200 mg-N/L。觀察隨著時間的變化，不同硝酸鹽起始濃度，對硝酸鹽之還原效率之影響。並觀察流量之遲滯時間(lag time)與隨著時間變化穿透的曲線。

(2) 不同含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜厚度

PVA 薄膜之厚度會影響其本身之物理強度以及污染物穿透途徑中奈米級零價鐵之接觸深度。薄膜之厚度愈厚，接觸深度愈大，接觸機會愈多，反應效果愈佳。但是，薄膜之厚度愈厚，也將延遲污染物穿透所需時間，降低處理流量。因此，含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜將製備下列 4 種厚度區間進行穿透試驗：

100-130 μm ，190-250 μm ，320-350 μm 。

此試程將觀察隨著時間的變化，不同 PVA 薄膜厚度，對硝酸鹽之去氯還原效率之影響。並觀察流量之遲滯時間與隨著時間變化穿透的曲線。

(3) 薄膜中不同奈米級零價金鐵含量

單位薄膜中奈米級零價金鐵含量之高低會影響污染物穿透時之接觸機會及反應效果。因此，本研究將不同奈米級零價金鐵之添加量為：0/100(Fe/PVA 重量比)；10/100(Fe/PVA 重量比)；20/100(Fe/PVA 重量比)。

此試程將觀察隨著時間的變化，不同奈米級零價鐵含量，對硝酸鹽之去氯還原效率之影響，以及反應過程中產生之副產物。並觀察流量之遲滯時間與隨著時間變化穿透的曲線。

4、結果與討論 (Results and Discussion)

4.1 奈米級零價鐵的合成

本研究自行合成的奈米零價鐵其比表面積經過測定後為 $74.68 \pm 1.73 \text{ m}^2/\text{g}$ ，並藉由場放射電子顯微鏡(FE-SEM)進行觀察，由所得影像(如圖 1 所示)可以明顯看出，鐵粒子均呈現球型且緊密排列，經量測後其粒徑均小於 100nm，遠較於一般市售之商用鐵粉粒徑小。而以 X 光繞射儀(XRD)了解其成份結構時，發現其波峰位址對照圖譜資料庫時確認為鐵成份。因此，合成之黑色物質，可確認為奈米鐵。

4.2 不同硝酸鹽起始濃度，對硝酸鹽濃度與遲滯時間的影響

不同硝酸鹽起始濃度，對進行含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜反應牆穿透試驗時，硝酸鹽濃度與遲滯時間影響的結果如圖 2 所示。結果顯示

當 PVA membrane 厚度為 335 μm ，奈米鐵含量為 membrane 總重之 20%，滲流量為 32.1mL/min 時，硝酸鹽起始濃度愈高，穿透之遲滯時間愈短。當硝酸鹽起始濃度為 10 mg/L 時，遲滯時間可達 80 分鐘；當硝酸鹽起始濃度為 50 mg/L 時，遲滯時間為 65 分鐘左右；當硝酸鹽起始濃度為 100 mg/L 時，遲滯時間為 22 分鐘左右；當硝酸鹽起始濃度為 150 mg/L 時，遲滯時間約為 8 分鐘。當硝酸鹽起始濃度愈高，PVA 薄膜內所含奈米級零價鐵之反應消耗速率就愈快，因此遲滯時間就愈短。

4.3 不同含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜厚度，對硝酸鹽濃度與遲滯時間的影響

不同 PVA 薄膜厚度，對進行含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜反應牆穿透試驗時，硝酸鹽濃度與遲滯時間影響的結果如圖 3 所示。結果顯示當硝酸鹽起始濃度為 50 mg/L，奈米鐵含量為 membrane 總重之 20%，滲流量為 32.1mL/min 時，PVA 薄膜厚度愈小，穿透之遲滯時間愈短。當 PVA 薄膜厚度為 125 μm 時，遲滯時間達 25 分鐘；當 PVA 薄膜厚度為 241 μm 時，遲滯時間達 40 分鐘左右；當 PVA 薄膜厚度為 335 μm 時，遲滯時間達 65 分鐘左右。當 PVA 薄膜厚度愈大，PVA 薄膜內所含奈米級零價鐵就愈多，而且水流滲流停留時間愈久，使得奈米級零價鐵與硝酸鹽之效果愈好，因此遲滯時間就愈長。

4.4 薄膜中不同奈米級零價金鐵含量，對硝酸鹽濃度與遲滯時間的影響

不同奈米級零價金鐵含量，對進行含奈米級零價鐵之 PVA 薄膜反應牆穿透試驗時，硝酸鹽濃度與遲滯時間影響的結果如圖 4 所示。結果顯示當硝酸鹽起始濃度為 50 mg/L，PVA membrane 厚度為 335 μm ，滲流量為 32.1mL/min 時，PVA 薄膜中奈米級零價金鐵含量愈大，穿透之遲滯時間愈長。當 PVA 薄膜中不含奈米級零價金鐵時，遲滯時間為 2 分鐘；當 PVA 薄膜中奈米級零價金鐵含量為 10% 時，遲滯時間達 25 分鐘左右；當 PVA 薄膜中奈米級零價金鐵含量為 20% 時，遲滯時間達 65 分鐘左右。當 PVA

薄膜中奈米級零價金鐵含量愈大，PVA 薄膜內所含奈米級零價鐵就愈多，使得奈米級零價鐵與硝酸鹽之效果愈好，因此遲滯時間就愈長。

5、結論(Conclusions)

由上述實驗結果可做下列結論：

- (1) 硝酸鹽起始濃度愈高，穿透之遲滯時間愈短。
- (2) PVA 薄膜厚度愈小，穿透之遲滯時間愈短。
- (3) PVA 薄膜中奈米級零價金鐵含量愈大，穿透之遲滯時間愈長。

6、參考文獻 (References)

1. 連興隆, 張偉賢(2004)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。
2. Wang CB and Zhang WX (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.* 31: 2154-2156.
3. Elliott and Zhang WX (2001) Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35: 4922-4926.
4. Zhang WX, Wang CB and Lien HL (1998) Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catalysis Today* 40: 387-395.
5. Choe S, Lee SH, Chang YY, Hwang KY and Khim J (2001) Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe⁰, *Chemosphere* 42:367-372.
6. Lien HL and Zhang WX (2001) Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 191:97-105.
7. Koerner RM (1998) *Designing with Geosynthetics*; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ.
8. Lagrega MD, Buckingham PL and Evans JC. (2001) *Environmental Resources Management. Hazardous Waste Management*; McGraw-Hill: New York.
9. Rowe RK, Hrapvovic L and Josaric N. (1995) *Geosynth. Int.*, 2: 507-536.
10. Rowe RK, Hrapvovic L and Amstrong MD. (1996) *Proceedings of the EUROGEO 1: Balkema: Rotterdam, The Netherlands*, pp 737-742.
11. Yang C, Nuxoll EE, Cussler EL (2001) *AICHE J.* 47:295-302.
12. Kim DS, Park HB, Rhim JW and Lee YM (2004) Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. *Journal of membrane science* 240:37-48.
13. Ponder SM, Darab JG and Mallouk TE (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2564-2569.
14. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; Kroschwitz, J., Howe-Grant, M., Eds; J. Wiley & Sons: New York, 1993; 5:340-348.
15. Peppas NA (1986) *Hydrogel in Medicine and Pharmacy*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL.
16. Shimotori T, Nuxoll EE, Cussler E, and Arnold WA (2004) A polymer Membrane containing Fe⁰ as a contaminant barrier. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2264-2270.
17. Wang CB and Zhang WX (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2154-2156.
18. Shimotori T, Nuxoll EE, Cussler E, and Arnold WA (2004) A polymer Membrane containing Fe⁰ as a contaminant barrier. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2264-2270.

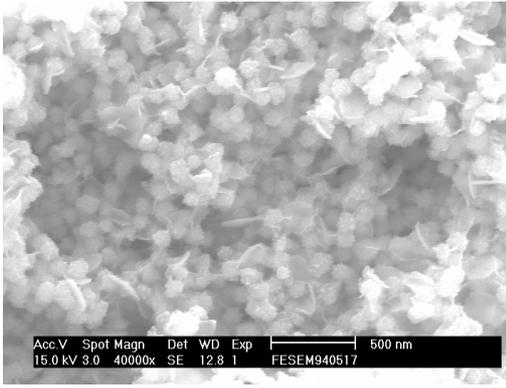


圖 1 自行合成奈米級零價鐵放大 40000 倍之影像

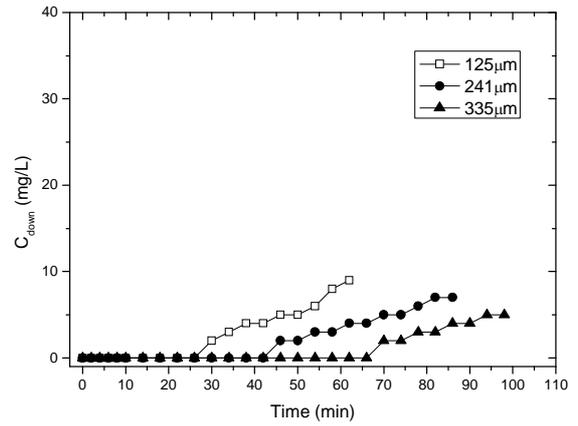


圖 3 不同 PVA membrane 厚度，對硝酸鹽濃度與遲滯時間的影響。硝酸鹽起始濃度為 50 mg/L，奈米鐵含量為 membrane 總重之 20%，滲流量為 32.1 mL/min。

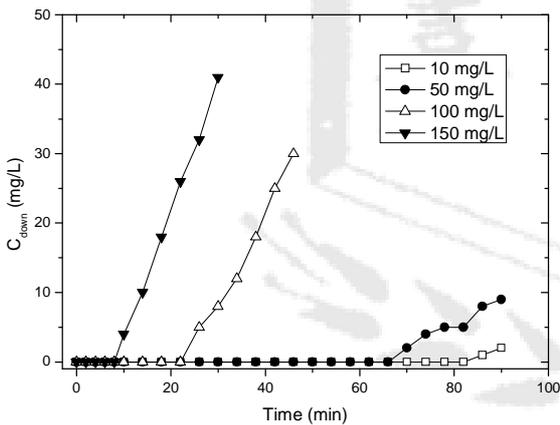


圖 2 不同硝酸鹽起始濃度，對硝酸鹽濃度與遲滯時間的影響。PVA membrane 厚度為 335 μm，奈米鐵含量為 membrane 總重之 20%，滲流量為 32.1 mL/min。

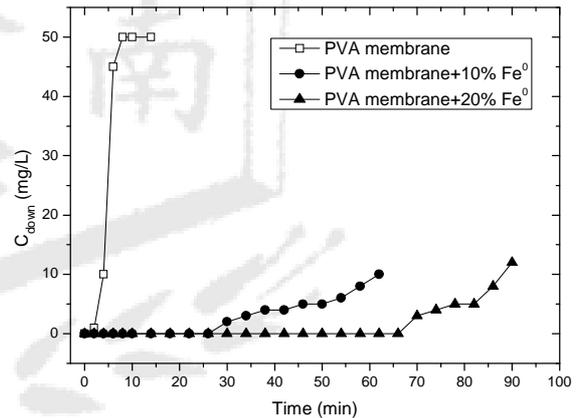


圖 4 不同奈米鐵添加量，對硝酸鹽濃度與遲滯時間的影響。硝酸鹽起始濃度為 50 mg/L，PVA membrane 厚度為 335 μm，滲流量為 32.1 mL/min。