

嘉南藥理科技大學 95 年專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEE9508

計畫名稱：以微米級零價鐵粉還原處理水中硝酸鹽時鐵粉酸洗前處理及起始酸鹼值的影響

執行期間：95 年 1 月 1 日至 95 年 12 月 31 日

整合型計畫

個別型計畫

計畫總主持人：

計畫主持人：余光昌

子計畫主持人：

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國 96 年 2 月 28 日

摘要

本研究目的在於了解酸洗前處理對零價鐵粉還原處理硝酸鹽的影響，並探討以不同酸劑包括硫酸、鹽酸和醋酸來調整反應起始 pH 值時對還原硝酸鹽之影響。一般商用鐵粉由於與空氣長時間的接觸，使得表面附著一層氧化鐵鈍化膜，這一層膜會降低零價鐵的活性面積，影響去除硝酸鹽氮的效果。結果發現利用 1N 的硫酸將鐵粉酸洗時，可以增加對硝酸鹽氮的還原去除效果。分別添加硫酸、鹽酸和醋酸調整溶液起始 pH 值時發現，添加酸洗過的鐵粉，並以鹽酸調整溶液，而且起始 pH 值為 2 的條件下，硝酸鹽的還原去除效果最佳。在 pH 值為 2 時，經鹽酸調整 pH 值及酸洗過的鐵粉動力學表現最佳，反應速率常數最大；在起始 pH 值為 3 並且添加經過酸洗的零價鐵粉，以醋酸調整 pH 值時的反應速率常數最大。

關鍵詞：零價鐵、硝酸鹽、還原、硫酸、鹽酸、醋酸

ABSTRACT

The aim of this study is to explore the effect of both acid prewashing of zero-valent iron and initial solution pH adjusted by various acid reagents such as sulfuric acid, hydrochloric acid and acetic acid on the reduction of nitrate. The oxide layers on the iron particles formed by reacting with oxygen, decrease the active area of zero-valent iron and then retard the removal of nitrate. Results indicate that the removal of nitrate could be enhanced by zero-valent iron acid-prewashed with 1N H_2SO_4 . The best removal of nitrate could be obtained under the operational condition of using acid-prewashed iron and initial solution pH adjusted to 2 by using hydrochloric acid. Under the condition of initial pH=2, the observed reaction rate constant of the test adjusted by hydrochloric acid was the largest. Under the condition of initial pH=3, the observed reaction rate constant was the largest which was adjusted by acetic acid and dosing with acid-prewashed iron.

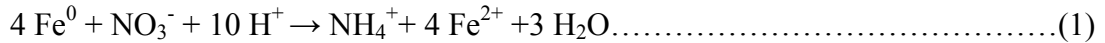
Key words: zero-valent iron, nitrate, reduction, sulfuric acid, hydrochloric acid, acetic acid

前言

隨著人口日漸的增加，可耕地日趨的減少，為了提高土地的利用、縮短耕期，農民往往利用了大量的肥料及農藥。一般來說，大約只有百分之四十的氮肥能被農作物吸收，其餘的百分之六十則往往進到灌溉用水中，滲到地下水系統，影響地下水的水質⁽¹⁾。硝酸鹽氮進入人體後會轉變為亞硝酸鹽氮，會使四至六月的嬰兒產生藍嬰症(blue baby syndrome)；此外，亞硝酸鹽與次級胺結合成亞硝胺，而亞硝胺為致癌物，會引起腸胃道及肝臟等癌症。

目前去除硝酸鹽氮主要有幾個方法：離子交換、薄膜逆滲透、電透析、生物處理以及零價金屬處理法。離子交換法和薄膜逆滲透法，嚴格來說只是將水中的硝酸鹽氮移除，而不是將其還原成氮氣、亞硝酸鹽氮或是氮氣，在實質上並沒有去除效

果^(2,3)；電透析法在操作上非常複雜，所需的成本亦較高；生物處理法的缺點是效果較慢，且必須增加而外的碳源(如乙醇)以增進脫硝菌的活性⁽⁴⁾；利用零價金屬去除硝酸鹽氮，所需之材料及所佔面積均較小，所需經費相對較低，且操作及維護較易。目前用於處理硝酸鹽氮的零價金屬有鐵、錫、鋅、鋁等，形式可分為批次及管柱。零價鐵與硝酸鹽氮反應後，將其還原成氨氮、亞硝酸鹽或氮氣。反應如下式：



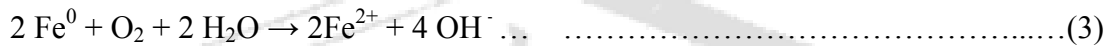
上式的反應在酸性溶液中有較佳的反應速率，在一些研究報告當中零價鐵在 pH 值大於 5 或是沒有緩衝溶液(HEPES)下，硝酸鹽氮去除效果較差^(5,6,7)一些報告指出亞硝酸鹽氮為反應的中間產物^(8,9)。

零價鐵在水中進行厭氧腐蝕或好氧腐蝕反應。反應如下二式：

厭氧腐蝕：



好氧腐蝕：



零價鐵在水中不管是進行厭氧腐蝕或是好氧腐蝕，反應後均會產生二價鐵離子，零價鐵與二價鐵離子同時與硝酸鹽進行反應。反應如下式：



Huang⁽¹⁰⁾的研究報告發現，零價鐵與二價鐵離子同時存在會增加硝酸鹽氮的去除速率。由於零價鐵的氧化還原反應只會發生在金屬表面，所以零價鐵金屬之表面積亦是影響去除效果的重要因素之一⁽¹¹⁾。在 Su and Puls⁽¹²⁾的研究當中分別添加不同的有機酸與無機酸到溶液中，發現有機酸和無機酸與二價鐵離子有不同的錯合能力，導致影響零價鐵去除硝酸鹽氮的速率。我國環保署目前規定飲用水水源水質應符合硝酸鹽氮 10mg/L 及亞硝酸鹽氮 0.1mg/L，故飲用水水源處之水質超過硝酸鹽氮 10mg/L 上限者，應予以去除硝酸鹽氮濃度至管制標準值以下。

本研究目的在於比較經酸洗前處理鐵粉與商用鐵粉對於去除硝酸鹽氮的影響，並利用硫酸、鹽酸和醋酸來調整反應環境的 pH 值，藉此探討硝酸鹽氮被還原降解的情形。

材料與方法

一. 零價鐵的前處理及特性分析：

研究中所使用的零價鐵粉為商用的微米級零價鐵粉，分別以比表面積測定儀及掃描式電子顯微鏡測定鐵粉之特性。酸洗前處理，則添加 200mL、1N 的硫酸在超音波震盪器中震盪進行酸洗，隨後用去氧二段水(先將二段水用氮氣曝氣 1hr 進行去氧)淋洗，並用 0.45 μm 的濾紙過濾後，將鐵粉冷凍乾燥後備用。

二. 操作方法：

本研究以批次試驗(batch test)進行，操作步驟如下：

1. 將二次水置於 2L 血清瓶中，利用氮氣曝氣 1hr，使水中呈現缺氧的狀態。
2. 秤取 0.3618g 經隔夜烘乾後之 KNO_3 ，溶入上述經去氧之二次水中並定量到

1L，可得含 50mg/L 硝酸鹽氮之溶液。並依實驗設計所需分別用硫酸、鹽酸、醋酸來調整其 pH 值(以硫酸調整 pH 值至 2 及 3；以鹽酸調整 pH 值至 2 及 3；以醋酸調整 pH 值至 3 及 4)。

3. 於數個 30mL 的棕色反應瓶中注入 25mL 含 50mg/L 硝酸鹽氮之水樣，隨後添加 0.5g 鐵粉，並將棕色反應瓶固定在震盪器中(轉速 40rpm)，在常溫下進行試驗。
4. 分別於反應時間 0hr、1hr、2hr、3hr、4hr、5hr 及 6hr 時進行採樣，採樣後之水樣經過 0.22 μm 濾紙過濾後，分別測其硝酸鹽氮濃度、pH 值及 ORP 值。其中硝酸鹽氮以環保署標準方法-分光光度計法測定⁽¹³⁾。

結果與討論

一、零價鐵粉之特性分析

本研究使用之鐵粉，為一般商用鐵粉(STREM CHEMICALS，純度 99%，粒徑為 200mesh)，經由比表面積測定儀測定後，比表面積小於 0.2 m^2/g 。此商用鐵粉經酸洗後，其比表面積為 $0.351 \pm 0.018 \text{ m}^2/\text{g}$ ，顯示經酸洗後之鐵粉比表面積增加。由圖 1(a)與圖 1(b)觀察比較後發現，經酸洗過的鐵粉表面較粗糙，不像未經酸洗前般光滑，因而可增加與硝酸鹽反應之表面積。而且經過酸洗的鐵粉表面沉澱物明顯較少，也增加了鐵粉與硝酸鹽氮反應的活性面積。

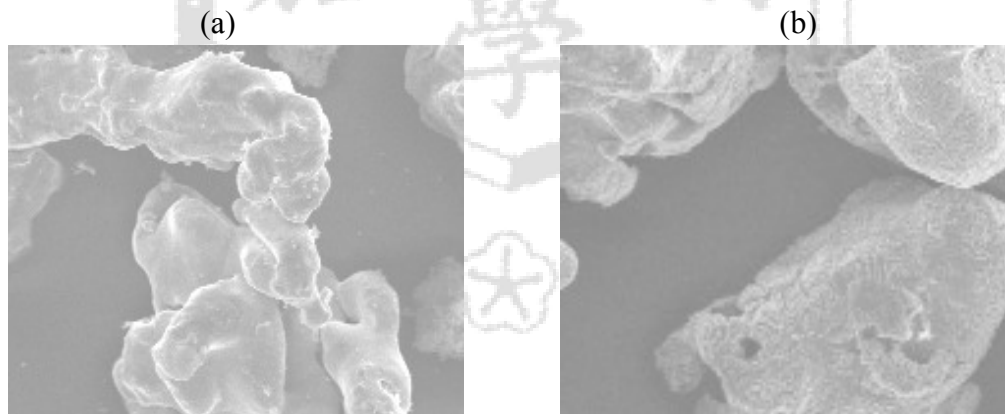


圖 1 本研究中所添加鐵粉之 SEM 圖。(a)為未經酸洗的鐵粉；(b)為經過酸洗的鐵粉

二、不調整起始 pH 值時經酸洗鐵粉去除硝酸鹽氮的效能

不調整起始 pH 值(pH 值約為 5-6)，水樣溶液中 NO_3^- -N、pH 值及 ORP 值隨時間之變化情形如圖 2 所示。圖 2(a)顯示，在沒有調整起始 pH 值的情況下，經過 6 個小時後硝酸鹽氮濃度由原本的 50mg/L 降至 47.5mg/L 左右，大約只去除了 5% 左右的硝酸鹽氮；而經過酸洗的鐵粉與沒酸洗的鐵粉在未控制起始 pH 值的情況下，硝酸鹽氮的去除率並沒有太大的不同。導致去除效率不佳的可能原因是在零價鐵去除硝酸鹽氮的過程中需要有氫離子的介入(如式 1 所示)，也就是說需要在酸性的環境下才能進行反應，而溶液起始 pH 值大約只有 5-6 左右，所以去除的效率不佳。在 Huang et al.⁽¹⁴⁾和 Choe et al.⁽¹⁵⁾研究中也指出硝酸鹽氮在沒有控制 pH 值的情況下

去除效果是較差的。在楊氏與許氏⁽¹⁶⁾的研究中，利用自行製備的奈米鐵在沒有控制 pH 值的情況下，去除效果也沒有到達 40%。上述文獻與本實驗雖然鐵粉的添加量、顆粒大小與比表面積均不相同，但是在未控制起始 pH 值之條件下，硝酸鹽氮的處理效果均是不佳的。

圖 2(b)顯示，pH 值的上升大概可以分成兩個時期；第一個時期為 0 至 1 小時，pH 值由起始的 5.5-6.5 快速地上升至 9.6 左右；第二個時期為 1 小時以後到反應結束，pH 值呈現穩定的狀態，並沒有太大的起伏。此結果與 Choe et al.⁽¹⁵⁾的結果相近，推論可能的原因是零價鐵在水中進行厭氧(如式 2 所示)及好氧(如式 3 所示)的腐蝕所產生的 OH^- 將導致溶液 pH 值在前 1 小時就迅速的上升，而後隨反應趨緩 pH 值之變化則趨於穩定。

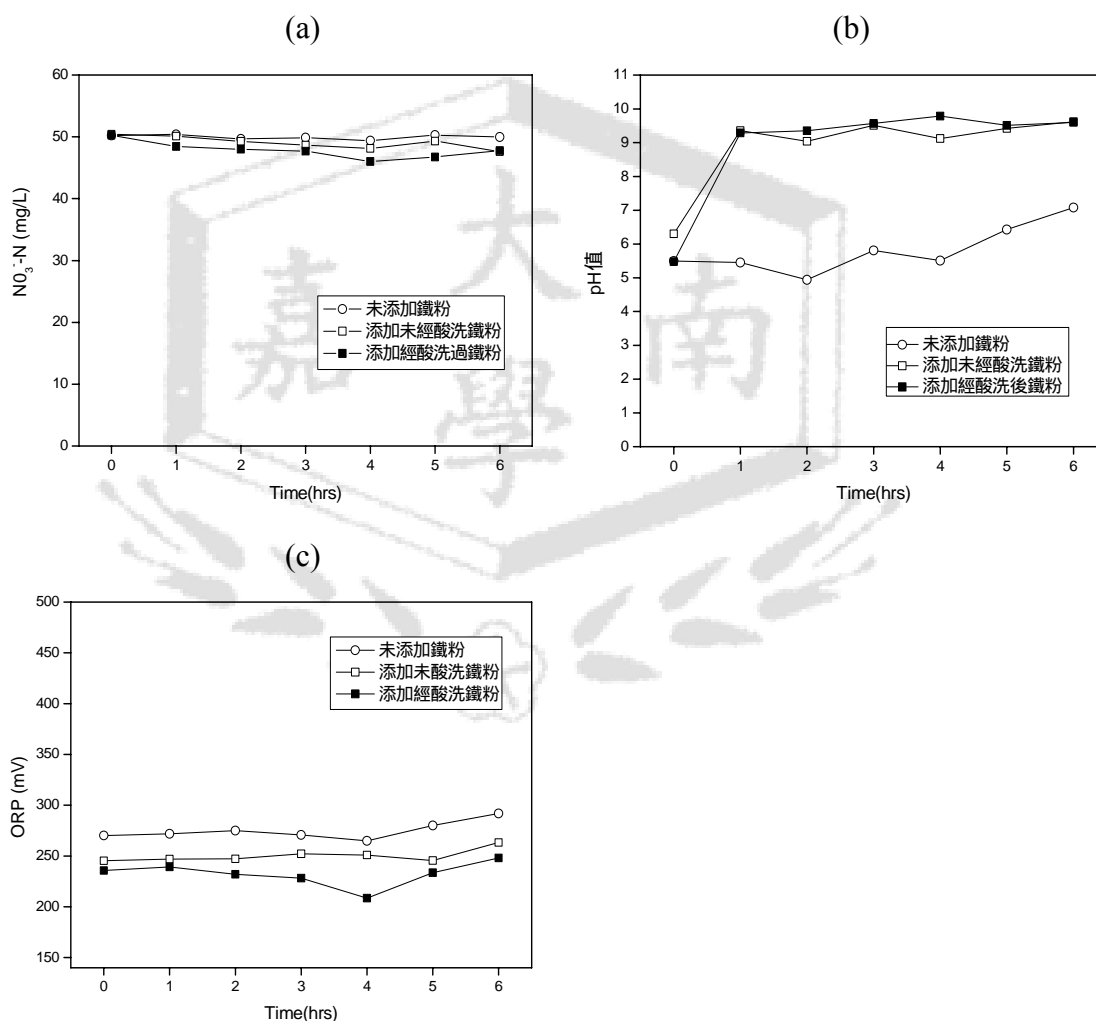


圖 2 不調整起始 pH 值時，水樣溶液中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、pH 值及 ORP 值隨時間之變化

圖 2(c)顯示，在沒有控制起始 pH 值的情況下，未酸洗的鐵粉和經過酸洗的鐵粉之氧化還原電位均沒有太大的變化。這是由於在高 pH 值的情況下，硝酸鹽和零價鐵並沒有起氧化還原反應，所以氧化還原電位呈現穩定的狀態。

三、以硫酸調整起始 pH 值時經酸洗鐵粉去除硝酸鹽氮的效能

以硫酸調整起始 pH 值為 2 和 3 時，水樣溶液中 NO_3^- -N、pH 值及 ORP 值隨時間之變化情形如圖 3 所示。圖 3(a)顯示，在起始 pH 值=2 的情況下，未經酸洗過的鐵粉經過 5 個小時後， NO_3^- -N 去除率可達 100%；而經酸洗過後的鐵粉只需經過 3 個小時就即可達到 100%去除率，反應速率明顯增加。可能原因是一般商用的零價鐵，由於鐵粉表面存在一層氧化鐵的鈍化膜，會阻礙到零價鐵釋放電子。而鐵粉經過酸洗後可以去除這一層表面的氧化鐵鈍化膜，增加與硝酸鹽氮反應的活性面積，導致硝酸鹽氮的去除速率較快。陳孝行等⁽¹⁷⁾指出以零價鐵去除硝酸鹽氮之管柱實驗中發現鐵粉經酸洗後其反應效率由原本 30%提升到了 80%以上。

而在起始 pH 值=3 的情況下，經酸洗和未經酸洗的鐵粉經過 6 個小時後去除率均不到 40%，酸洗過的鐵粉和沒酸洗過的鐵粉在去除速率上並沒有太大的不同；在處理效果上明顯不如 pH 值=2 時，可見在愈酸的環境下愈有利於反應的進行(如式 1 所示)，使去除效果愈提高。楊金鐘等⁽¹⁸⁾的研究指出，在硝酸鹽氮起始濃度為 100mg/L 時，奈米鐵粉添加劑量為 2g/L 及未控制起始 pH 值的情況下，經過 1 小時的處理後，仍有 20%的硝酸鹽氮殘存；但起始 pH 值控制在 2、3 及 4 的條件下，處理 30 分鐘時即可完全地去除。Bang et al.⁽¹⁹⁾以零價鐵去除三價砷時發現，起始 pH 值=4 時的去除效果也較起始 pH 值=7 的去除效果佳。

圖 3(b)顯示在分別添加未經酸洗的鐵粉和經過酸洗的鐵粉且起始 pH 值=2 的情況下，溶液的 pH 值可於下於 1 個小時內上升到了 pH 值=5.5 左右，此後至反應結束均維持一個穩定的狀態，並沒有太大的增加或減少。於起始 pH 值=3 的情況下，反應 2 小時後，溶液的 pH 值大約提升到了 pH 值=9 左右，並且維持穩定到反應結束。此現象乃由於鐵粉去除 NO_3^- -N 會使水中氫離子減少(如式 1 所示)，導致水中的 pH 值升高。此結果與文獻之結果一致^(12, 14, 15)。

在起始 pH 值=2 時，添加酸洗過之鐵粉與未酸洗過之鐵粉，分別於反應 1 個小時及 2 個小時的時候，觀察出有綠銹(green rust)的產生(如圖 2b 所見)。產生綠銹的原因係由於零價鐵在去除硝酸鹽氮的過程中，零價鐵因氧化還原反應變成了二價鐵(如式 1 所示)，而二價鐵又轉變成三價鐵，加上水溶液中含有硫酸根離子，便產生了綠銹(如式 5 所示)。Choe et al.⁽¹⁵⁾指出，以零價鐵去除硝酸鹽氮的過程中，綠銹的形成會增進零價鐵去除硝酸鹽氮的速率。

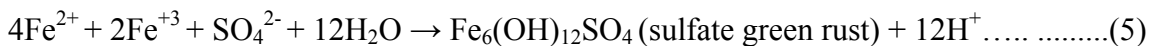


圖 3(c)顯示，由於零價鐵與硝酸鹽氮係進行氧化還原反應，所以反應前後 ORP 值均呈現下降的趨勢。陳孝行等⁽¹⁷⁾指出，當出流水 ORP 值小於 120mV 時， NO_3^- -N 去除率大部分大於 50%，但若 ORP 值大於 120mV 時，去除率則小於 50%。此結論與本試驗結果相比較可發現，本試驗因有調整起始 pH 值而導致 ORP 值較高，但零價鐵與硝酸鹽氮反應後 ORP 值也是呈現下降的趨勢。

四、以鹽酸調整起始 pH 值時經酸洗鐵粉去除硝酸鹽氮的效能

以鹽酸調整起始 pH 值為 2 和 3 時，水樣溶液中 NO_3^- -N、pH 值及 ORP 值隨時間之變化情形如圖 4 所示。圖 4(a)顯示，起始硝酸鹽氮在 pH 值=2 的情況下，添加酸洗過的鐵粉時，只需經過 1 個小時， NO_3^- -N 可完全被去除，而未經酸洗的鐵粉，則需經過 3 個小時， NO_3^- -N 才可完全被去除。酸洗過後的鐵粉由於表面氧化鐵鈍化膜已被去除，所以反應速率較未經酸洗的鐵粉來的快。

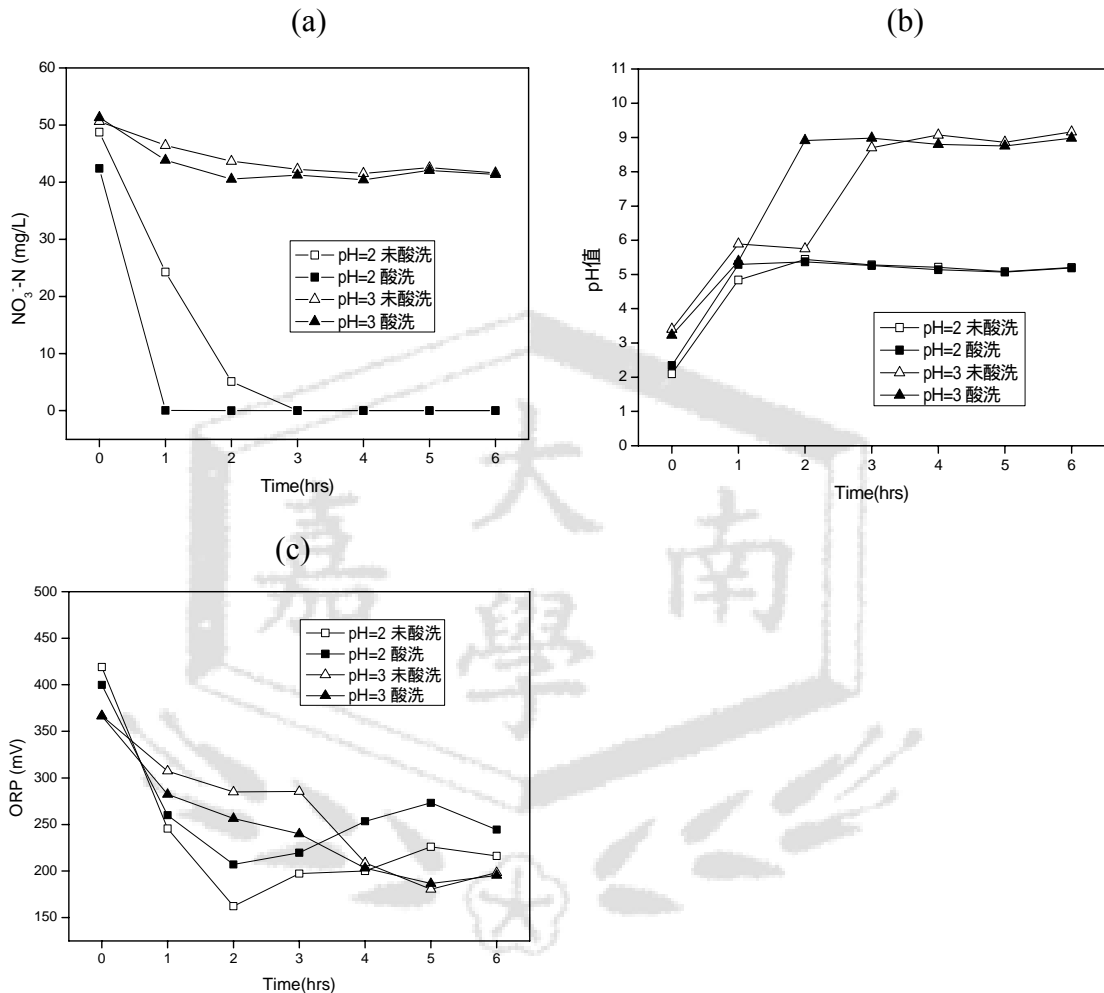


圖 3 以硫酸調整起始 pH 值，水樣溶液中 NO_3^- -N、pH 值及 ORP 值隨時間之變化

在起始 pH 值=3、起始 NO_3^- -N 濃度為 50mg/L 及添加酸洗過的鐵粉的條件下，反應 6 個小時後， NO_3^- -N 濃度下降至 41.36mg/L；而添加未經酸洗的鐵粉時， NO_3^- -N 濃度則下降至 41.61 mg/L，去除率均不到 20%。由此可見零價鐵在去除 NO_3^- -N 的系統中，溶液起始的 pH 值對於零價鐵去除硝酸鹽氮的效果有很大的影響，在起始 pH 值較低時去除的效果較佳。

圖 4(b)顯示，在起始 pH 值=2 的情況下，添加經酸洗過的鐵粉，於 1 個小時後 pH 值就上升到了 5.29，此後便維持穩定的狀態；而添加未酸洗的鐵粉時，於 1 個小時後 pH 值則上升到 4.84，而在第 2 個小時 pH 值上升到 5.44 後，溶液的 pH 值才進入穩定的狀態。

在起始 pH 值=3 的情況下，添加酸洗過的鐵粉，於反應 2 個小時後，溶液的 pH

值就進入穩定的狀態；而添加未經酸洗的鐵粉，則需到了第 3 個小時後才進入穩定狀態。

與起始 pH 值=2 時比較，在反應中添加酸洗過的鐵粉都比添加未酸洗的鐵粉較快進入穩定的狀態，這是由於酸洗過後的鐵粉表面氧化鐵鈍化膜已被去除，活性面積增加的結果，使得反應速率增加，溶液的 pH 值也較快進入穩定的狀態。

圖 4(c)與圖 3(c)顯示出有相同的 ORP 變化趨勢，由於零價鐵去除硝酸氮為氧化還原反應，所以反應後 ORP 值均呈現下降的趨勢。

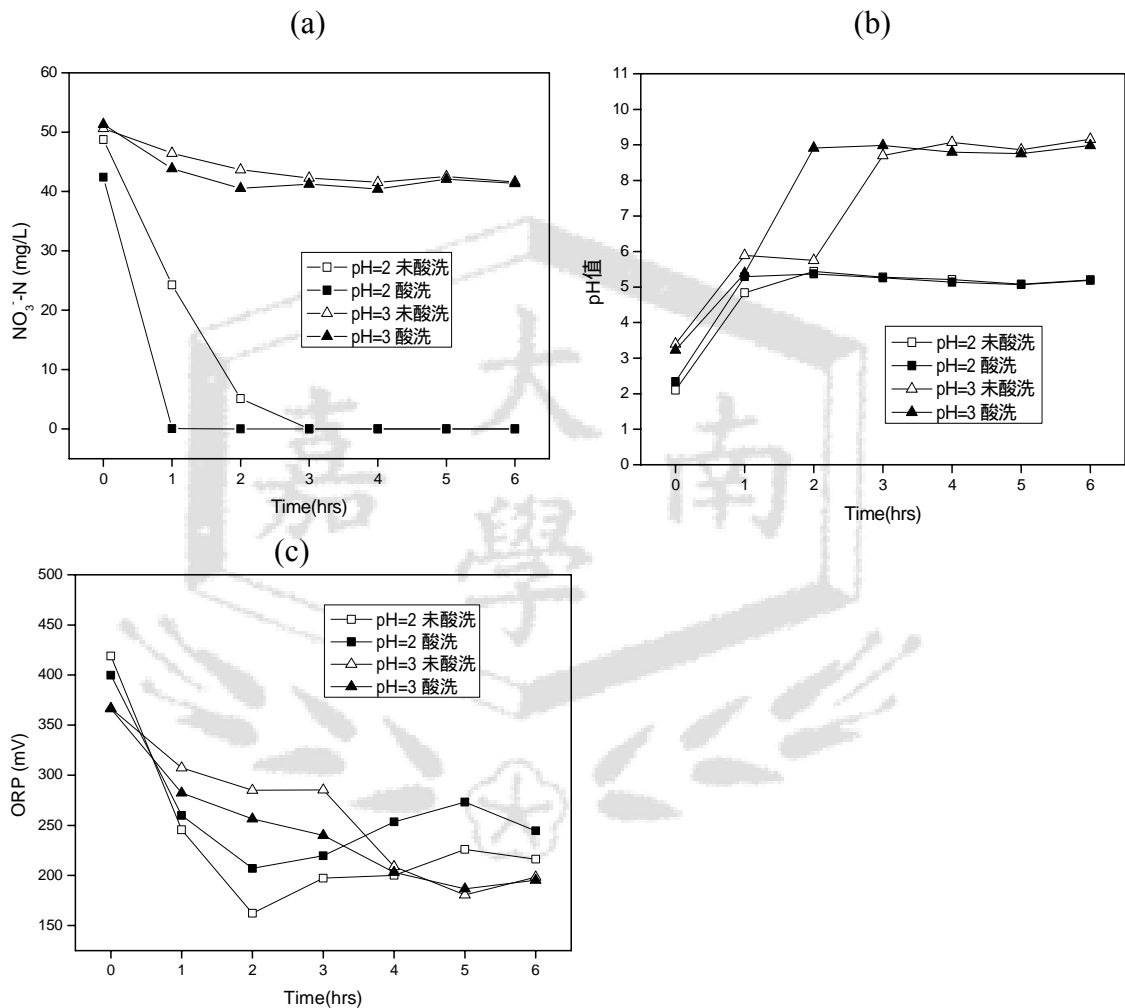


圖 4 以鹽酸調整起始 pH 值，水樣溶液中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、pH 值及 ORP 值隨時間之變化

五、以醋酸調整起始 pH 值時經酸洗鐵粉去除硝酸鹽氮的效能

以醋酸調整起始 pH 值為 3 和 4 時，水樣溶液中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、pH 值及 ORP 值隨時間之變化情形如圖 5 所示。圖 5(a)顯示，用醋酸調整起始 pH 值為 4 時，添加酸洗過或未酸洗的鐵粉都沒有明顯的去除效果，可能是水溶液中氫離子濃度不夠導致效果不佳。

用醋酸調整起始 pH 值為 3 時，添加經酸洗的鐵粉和添加未酸洗的鐵粉就有非常大的差異，添加未酸洗的鐵粉幾乎沒有去除效果，而添加經過酸洗的鐵粉 3 個小時後 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 之去除率即可到達 100%。此結果顯示，以醋酸調整起始 pH 值為 3 時

並且添加經酸洗的鐵粉時， NO_3^- -N 之去除率比以鹽酸及硫酸調整起始 pH 值為 3 時為高。在 Choe et al.⁽¹⁵⁾也曾用醋酸來調整起始 pH 值為 3 時發現，在經過 15 個小時的反應後 NO_3^- 即可到達 100% 的去除率；而起始 pH 值為 4 時，經過 24 個小時的反應， NO_3^- 只有 30% 的去除率。曾迪華等⁽²⁰⁾的研究中，曾使用商用的鐵粉去除 TCE 時也發現，添加經酸洗的鐵粉與添加未經酸洗的鐵粉時，對 TCE 的去除效果也有非常大的差異。添加經酸洗的鐵粉，經 37 個小時的反應後，TCE 即可被完全去除；而添加未經酸洗的鐵粉，於反應 77 個小時後，對 TCE 並沒有明顯的去除效果。圖 5(b)顯示，添加經酸洗的鐵粉時，在起始 pH 值=3 的情況下，於 2 個小時後，溶液 pH 值可上升至 5.5 左右並維持穩定的狀態；而添加未經酸洗的鐵粉於第 1 個小時後，溶液 pH 值升到 4.3 後便進入穩定的狀態。而在起始 pH 值=4 的情況下，分別添加酸洗過的鐵粉與未經酸洗的鐵粉時，溶液 pH 值也是先上升而後才達到穩定的狀態。此結果與 Choe et al.⁽¹⁵⁾之結果相吻合。

圖 5(c)與圖 3(c)之 ORP 變化趨勢相近，大致上也是呈現逐漸下降的趨勢。

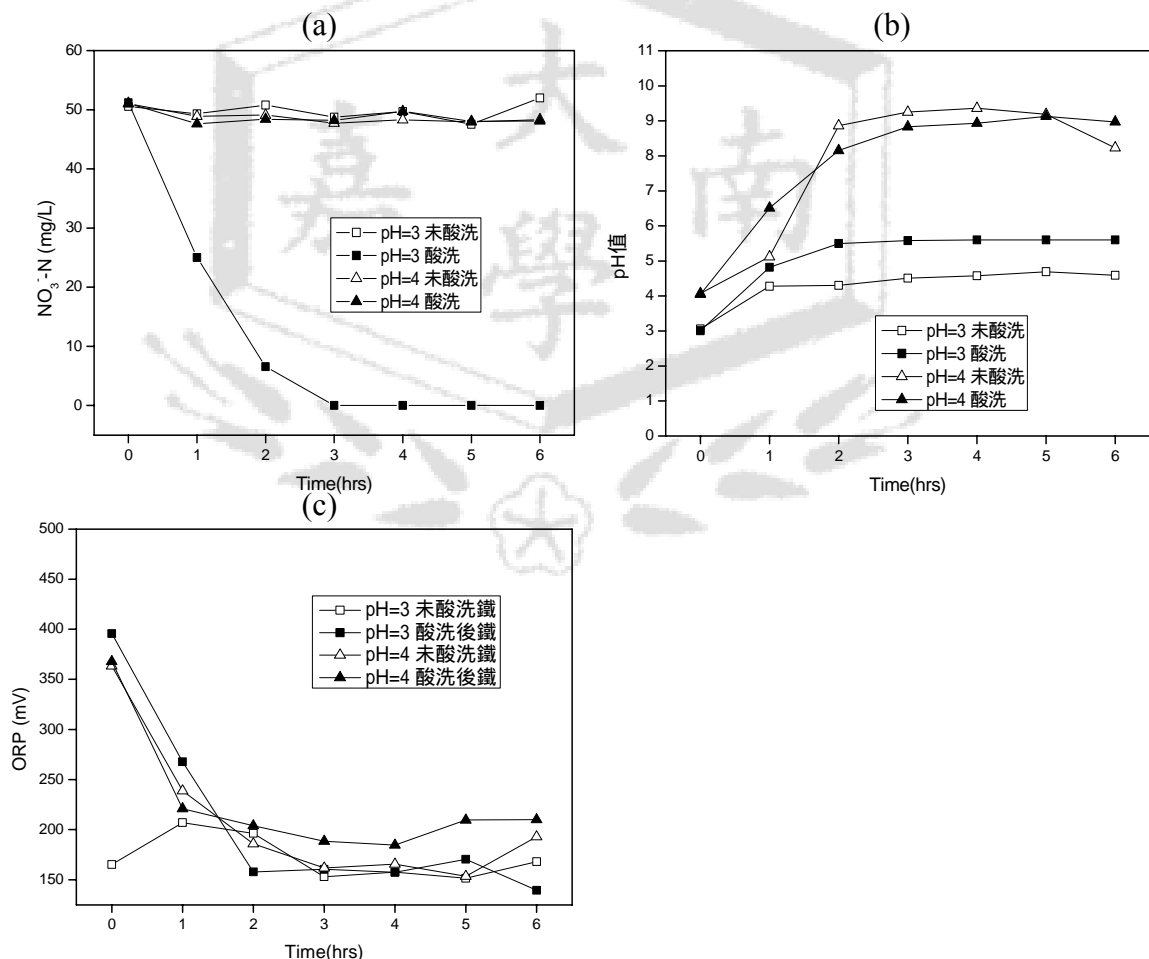


圖 5 以醋酸調整起始 pH 值，水樣溶液中 NO_3^- -N、pH 值及 ORP 值隨時間之變化

六、動力實驗結果之比較

零價鐵還原去除硝酸鹽反應一般可視為擬一階反應 (pseudo-first-order reaction)。擬一階反應速率式如式(6)所示：

$$dC/dt = -k_{\text{obs}} C_0 \dots\dots\dots(6)$$

k_{obs} ：實驗觀測之反應速率常數， hr^{-1}

C ：硝酸鹽濃度， mg/L

C_0 ：硝酸鹽起始濃度， mg/L

t ：反應時間， hr

將動力試驗數據整理如表 1 所示，經比較可以發現下列幾點：

1. 由編號 13 及 14 的試驗中發現，不管是添加酸洗或者是未酸洗的鐵粉，如果不加酸調整溶液起始的 pH 值時，零價鐵與硝酸鹽反應之速率很慢，其反應速率常數 k_{obs} 值分別為 0.0082 h^{-1} 與 0.0095 h^{-1} 。
2. 比較添加酸洗的鐵粉與未酸洗的鐵粉在反應速率上的不同時，可以發現添加經酸洗的鐵粉去除硝酸鹽氮之反應速率較大。這是因為經酸洗後鐵粉表面的氧化鐵鈍化膜已被去除，內部的零價鐵活性位置可以裸露出來與硝酸鹽氮反應。
3. 於添加酸洗過鐵粉之條件下，比較分別以硫酸與鹽酸調起始 pH 值至 2(編號 2 及 6 的試程)時，雖然起始的 pH 值相同，但反應速率還是有明顯的差異， k_{obs} 值分別為 6.7434 h^{-1} 與 1.4457 h^{-1} 。用鹽酸調整 pH 值=2 時，反應速率明顯較用硫酸調整時大。以錯合化學的角度來看，水溶液中硫酸根離子與二價鐵離子之穩定常數 ($\log K$) 為 2.39，而氯離子與二價鐵離子的穩定常數 ($\log K$) 為 -0.2。穩定常數較大時，易導致硫酸根離子較易與二價鐵離子形成錯合鹽類，而沉積於鐵粉表面，進而影響反應的速率。Choe et al.⁽¹⁵⁾ 也有提出另一種說法，可能由於氯離子在溶液中會對零價鐵表面進行坑洞腐蝕(pitting corrosion)，使得零價鐵去除硝酸鹽的活性面積增加，因此以鹽酸調整起始 pH 值為 2 時的效果較好。而在添加未酸洗的鐵粉下，同樣比較以硫酸與鹽酸調起始 pH 值為 2 (編號 1 及 5 的試程)，使用鹽酸時的反應速率也較使用硫酸時大。
4. 比較 pH 值對反應速率的影響，不管是添加硫酸、鹽酸或醋酸，在起始 pH 值較低的情況下，零價鐵去除硝酸鹽氮的反應速率都比在高起始 pH 值的情況要大。
5. 在用醋酸調整起始 pH 值=3 的條件 (編號 9 及 10 的試程)下，添加未經酸洗的鐵粉時之反應速率很低，而添加經過酸洗的鐵粉時，反應速率明顯增加。經過酸洗的鐵粉用醋酸調整起始 pH 值=3 時有較佳的反應速率，推測可能是由於醋酸的酸性較弱，所以在調整起始 pH 值=3 時需添加大量的醋酸，使得零價鐵在溶液中進行釋放出 H_2 ，而此試程在實驗的過程中亦發現有大量疑似 H_2 氣泡產生，其他試程的實驗中並未發現有類似的情況發生。在程氏與章氏⁽²¹⁾的研究中提到，零價鐵粉在厭氧腐蝕中所生成的 H_2 如式(2)所示，而在金屬觸媒的催化下會產生脫氮反應，生成 NH_4^+ 、 N_2 或是 NO_2^- 其反應如式(7)所示，藉此推論可以說明添加經酸洗過之鐵粉，用醋酸調起始 pH 值=3 的情況下，較用鹽酸與硫酸調起始 pH 值=3 反應速率佳的原因。

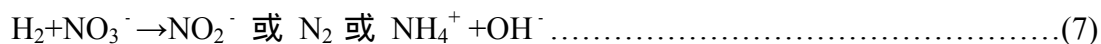


表 1 . 各種控制條件下實驗觀測之動力反應速率常數(k_{obs})值與半衰期($t_{1/2}$)

試 程 編 號	鐵粉添加之 種類		酸劑之種類			起始 pH 值	反應 6 小 時後 pH 值	$k_{obs}(h^{-1})$	$t_{1/2}(h)$
	未經 酸洗	酸洗 過後	硫酸	鹽酸	醋酸				
1	V		V			2.0	5.28	0.6516	1.0542
2		V	V			2.0	5.39	1.4457	0.4795
3	V		V			3.0	9.63	0.0719	9.6404
4		V	V			3.0	9.46	0.0813	8.5258
5	V			V		2.0	5.20	1.1288	0.6141
6		V		V		2.0	5.19	6.7434	0.1028
7	V			V		3.0	9.19	0.0291	23.819
8		V		V		3.0	8.98	0.0262	26.456
9	V				V	3.0	4.59	0.0004	1732.8
10		V			V	3.0	5.60	1.0263	0.6754
11	V				V	4.0	8.23	0.0071	97.626
12		V			V	4.0	8.97	0.0049	141.45
13	V		未加酸			6.3	9.62	0.0082	84.530
14		V	未加酸			6.3	9.60	0.0095	72.962
15	未添加鐵粉		未加酸			6.3	6.78	— ^a	— ^a

a：此試程並無反應效果

結 論

綜合實驗結果，本研究歸納出下列幾點結論：

1. 一般商用的鐵粉由於表面存在一層氧化鐵鈍化膜，使得去除硝酸鹽氮的效果較差，而鐵粉經過酸洗的過程，可將此層氧化鐵鈍化膜去除，提升對硝酸鹽氮的去除效果及反應速率。
2. 添加零價鐵於含硝酸鹽氮溶液中，溶液 pH 值隨反應時間的增加而增加。這是由於零價鐵去除硝酸鹽氮為嗜酸反應，會消耗水中之氫離子，導致溶液 pH 值的上升。另一原因是零價鐵在水中進行厭氧及好氧的腐蝕，產生氫氧根也使得 pH 值上升。
3. 用鹽酸調整起始 pH 值為 2 時，比用硫酸調整時硝酸鹽氮的去除效果為佳。這是因為硫酸鹽離子較易與零價鐵表面之二價或三價鐵離子形成錯合鹽類，進而降低零價鐵表面可與硝酸鹽反應的活性面積。
4. 在反應過程中，由於零價鐵與硝酸鹽氮進行氧化還原反應，所以反應前後 ORP 值均呈現下降的趨勢。
5. 在零價鐵去除硝酸鹽氮過程中，如果不添加酸劑降低 pH 值時，幾乎是沒有去除效果。而且酸劑的添加也會影響反應速率，在起始 pH 值為 2 條件下，用鹽酸調整 pH 值時反應速率最大；而在起始 pH 值為 3 並且添加經過酸洗的零價鐵粉之條件，

以醋酸調整 pH 值時反應速率最大。

參考文獻

1. 江弘斌、洪世政，“高硝酸鹽氮地下水源脫硝之研究”自來水會刊第二十一卷第二期，第 3-13 頁(2000)。
2. Ghurye G.L. and D.A. Clifford, Tripp (1999) “Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange”, *Journal of American Water Works Association*, 91(10), 85-96.
3. Luedtke K., K.V. Peinemann, V. Kasche and R. Behling (1998) “Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes”, *Journal of Membrane Science* 151(1), 3-11.
4. 張謝淵、歐陽僑輝、周裕然(1998) “外部碳源對 AOA 處理程序脫硝特性之研究”第二十三屆廢水處理研討會論文集，台中市。
5. Huang C.P., H.W. Wang and P.C. Chiu (1998) “Nitrate reduction by metallic iron”, *Water Research*, 32(8), 2257-2264.
6. Chen Y.M., C.W. Li and S.S. Chen (2005) “Fluidized zero-valent iron bed reactor for nitrate removal”*Chemosphere*, 59, 753-759.
7. Zawaideh L.L. and T.C. Zhang (1998) “The effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe⁰-water system”, *Water Science and Technology*, 38(7), 107-115.
8. Siantar D.P., C.G. Schreier, C.S. Chou, M. Reinhard (1996) “Treatment of 1,2-dibromo-3- chloropropane and nitrate-contaminated water zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts”, *Water Res.*, 30, 2315-2322.
9. Rahman A., A. Agrawal (1997) “Reduction of nitrate and nitrite by iron metal: Implications for groundwater remediation. Preprint extended abstract”, *Division of Environmental Chemistry, Am. Chem. Soc., San Francisco, CA*, 213 (175-ENVR part 1), 13-17 April, 37(1), pp. 157-159.
10. Hung Y.H. and T.C. Zhang (2002) “Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH” *Journal of Environment Engineering*, 128(7), 604-611.
11. Weber E. J. (1996) “Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism” *Environmental Science & Technology*, 30(2), 716-719.
12. Su C. and R.W. Puls (2004) “Nitrate reduction by zero-valent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate” *Environmental Science & Technology*, 38, 2715-2720.
13. 行政院環保署，硝酸鹽氮檢驗標準方法，<http://www.niea.gov.tw/niea/WATER/W41950A.htm>。
14. Huang C.P., H.W. Wang and P.C. Chiu (1998) “Nitrate reduction by metallic iron”, *Water Research*, 32(8), 2257-2264.

15. Choe H., H.M. Liljestrand and J. Khim (2004)“Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes”, *Applied Geochemistry*, 19, 335-342.
16. 楊金鐘、許菁珊，(2004) “奈米級零價鐵對於水體中之硝酸鹽去除效率探討” 第二屆土壤與地下水研討會論文集，台南市。
17. 陳孝行、徐嘉彬、潘淑華，(2004) “零價鐵管柱去除地下水中硝酸鹽氮之研究” 第二屆土壤與地下水研討會論文集，台南市。
18. 楊金鐘、李曉嵐、洪志雄，(2003) “奈米零價鐵粉去除水體中硝酸鹽氮之反應動力研究”，第一屆土壤與地下水研討會論文集，台中市。
19. Bang S., M.D. Johnson, G.P. Korfiatis and X. Meng (2005) “Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water”, *Water Research*, 39, 763-770.
20. 曾迪華、劉志忠、王俊元 (2004) “二價鐵離子對零價鐵降解 TCE 之影響” 第二屆土壤與地下水研討會論文集，台南市。
21. 程淑芬、章日行，(2001) “以零價金屬技術處理受硝酸鹽污染之地下水研究 (II) ”，國科會專題研究成果報告，NSC 90-2211-E234-004。

