

嘉南藥理科技大學 95 年專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNOS9502

計畫名稱：腐植酸與金屬離子對微米級零價鐵還原處理硝酸鹽之影響

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：何先聰

子計畫主持人：

執行單位：嘉南藥理科技大學職業安全與衛生系

中華民國 96 年 2 月 28 日

摘要

本研究是探討不同金屬離子 Fe^{2+} 與 Cu^{2+} 、腐植酸與起始 pH 值對微米級零價鐵(Fe^0)還原處理水中硝酸鹽氮的影響。實驗結果發現在未控制 pH 下，分別添加 1.0 mM Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 時，還原處理硝酸鹽氮效果明顯高於未添加金屬離子。而控制 pH 下，有無添加 Fe^{2+} 並沒有顯著的影響，而添加 Cu^{2+} 則有較顯著的影響。添加腐植酸於溶液中雖會增加微米級零價鐵的還原能力，但是其效果並不顯著。從本研究探討的控制因素中發現，影響微米級零價鐵對硝酸鹽去除效果之主要因素為起始 pH 值的控制。

關鍵詞：微米級零價鐵、金屬離子、硝酸鹽、腐植酸

Abstract

The aim of this study is to explore the effects of both humic acid and different metal ions (Fe^{2+} and Cu^{2+}) on the reduction of nitrate under different initial pH. Results indicate that the removal of nitrate could be enhanced by dosing Fe^{2+} or Cu^{2+} under uncontrolling initial pH. However, the dosing of Cu^{2+} could be more helpful than the dosing of Fe^{2+} in removal of nitrate. The dosing of humic acid have no significant efficiency on the removal of nitrate. The main controlled factor for the removal of nitrate with microscale zero-valent iron was initial pH of solution.

Keywords: microscale zero-valent iron, metal ion, nitrate, humic acid.

前言

硝酸鹽氮為常見的地下水污染物之一，尤其以農地肥料之滲入為主要之污染來源。自從 1950 年代早期，全球農業開始大量使用氮肥，但是農作物通常無法完全予以吸收，一般而言僅約有百分之四十之氮肥為農作物所吸收，其餘的則多溶入灌溉用水，或進而最後滲入土壤，而進入地下水層，因此造成地下水污染⁽¹⁾。硝酸鹽氮在人體腸胃區可以被還原成亞硝酸鹽氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$)，致使變性血紅素 (Methemoglobin) 產生，其中，六個月以下的嬰兒是高危險群。亞硝酸鹽及其化合物會將血紅素 (Hemoglobin) 中的二價亞鐵氧化成三價鐵，形成變性血紅素，進而阻礙血液中氧氣的輸送⁽²⁾；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。

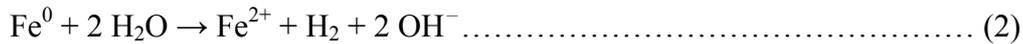
我國環保署規定飲用水水質必須符合硝酸鹽氮 10ppm 以及亞硝酸鹽氮 0.1ppm 之規定，如超過此上限者必須降低其濃度至管制值以下。目前有關硝酸鹽氮去除方法主要可分物理、生物及化學等方法，但不論物理或是生物法均有其缺點，物化脫硝技術有薄膜技術以及離子交換法等，在操作上除了過程繁複，維護上也相當不易；生物處理則有反應過慢的缺點，且必須增加而外的碳源(如乙醇)以增進脫硝菌的活性⁽³⁾，電透析法在操作上非常複雜，所需的成本亦較高，故本研究將利用零價鐵以化學方式處理硝酸鹽。

零價鐵與硝酸鹽氮反應後，可將其還原成氨氮、亞硝酸鹽或氮氣。反應如下式： $4\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 4\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$(1)

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^(4,5,6)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：



本研究目的在於利用溶液中添加不同濃度金屬離子(Fe^{2+} 及 Cu^{2+})，腐植酸濃度、及調整溶液於不同起始 pH 值的因素下，分別探討零價鐵還原水中硝酸鹽的影響。

材料與方法

一、微米級零價鐵的特性分析：

未反應的微米級鐵粉以及反應過後的鐵粉經乾燥後以比表面積分析儀(BET)、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)及 XRD 分析金屬特性。

1. BET 分析：樣品經乾燥後及前處理去除雜質後進行分析。其主要目的為分析固體物之表面積。
2. FE-SEM 分析：待測樣品未分析前須先利用雙面膠將其均勻灑在硬幣上再以真空鍍金後可以進行分析。其主要功能目的為觀察金屬粉末顆粒之大小、形狀、表面結構或粒子的吸著情形，並且藉以了解粒子的分佈情形。
3. XRD 分析：將待測樣品用研磨磨成粉末狀後，準備一石英玻璃，並將樣品均勻散佈在石英玻璃上，即完成樣品的準備。其主要功能為分析材料的結構及組成。分析角度(2θ)為 200-650，以每秒 0.040 (2θ)速度分析。

二、研究方法：

本研究以批次試驗進行，操作步驟如下：

1. 秤取 0.3609 g 經隔夜烘乾後之 KNO_3 ，溶於二次水中並定量到 1L，可得含 50mg/L 硝酸鹽氮之溶液，並依實驗設計調整起始溶液之 pH 值為 2 或不調整。並依實驗設計分別配置濃度為 0.1 與 1.0 mM 之 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 。
2. 於數個 30 mL 的棕色反應瓶中注入 25mL 所調配之硝酸鹽氮水樣，隨後添加 20 g 微米鐵及所需的離子濃度，並將棕色反應瓶固定在震盪器中(轉速 30 rpm)，在常溫下進行試驗。
3. 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，測其硝酸鹽氮濃度。硝酸鹽氮以環保署標準方法

-分光光度計法測定⁽⁷⁾。

結果與討論

一、微米級零價鐵粉之特性

本研究使用之鐵粉，為一般商用鐵粉(STREM CHEMICALS，純度 99%，粒徑 200 mesh)，經由比表面積測定儀測定後，反應前比表面積小於 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、反應後未控制 pH 為 $1.78 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ ，pH=2 時為 $5.29 \pm 0.06 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可知微米級零價金屬在與硝酸鹽反應後其比表面積均有增加的趨勢，造成此原因可能是由於微米級零價金屬表面有腐蝕的情形發生，而使比表面積增加。藉由場放射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)進行觀察，由所得影像如圖 1。微米級鐵粉在不同起始 pH 值下，與硝酸鹽反應六小時後，X-光繞射分析所得之圖譜如圖 2 所示。由圖發現，微米級零價鐵在反應前後，表面結構其並沒有太大的變化，主要成分還是零價鐵。

二、未控制起始 pH 值，添加金屬離子對還原硝酸鹽的影響

(1). 添加 Fe^{2+}

在未控制起始 pH 值下，20g/L 微米級零價鐵分別添加 0.1 mM 及 1.0 mM 之 Fe^{2+} ，對硝酸鹽還原之影響如圖 3 所示。由圖發現添加 Fe^{2+} 可以有效的提高微米級零價鐵還原硝酸鹽的效果，且隨著 Fe^{2+} 添加量增加，有更顯著處理效果。當添加 1.0 mM 之 Fe^{2+} 便可以在六小時內(去除 35 % NO_3^- -N)，比添加 0.1mM Fe^{2+} (去除 8% NO_3^- -N)或是未添加 Fe^{2+} (去除 2% NO_3^- -N)時，對硝酸鹽有較好的還原效率；雖然還不行達到 100%。

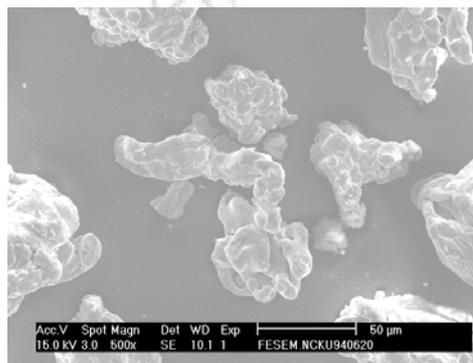


圖 1 微米級零價鐵粉(Fe^0)之 FE-SEM 圖。

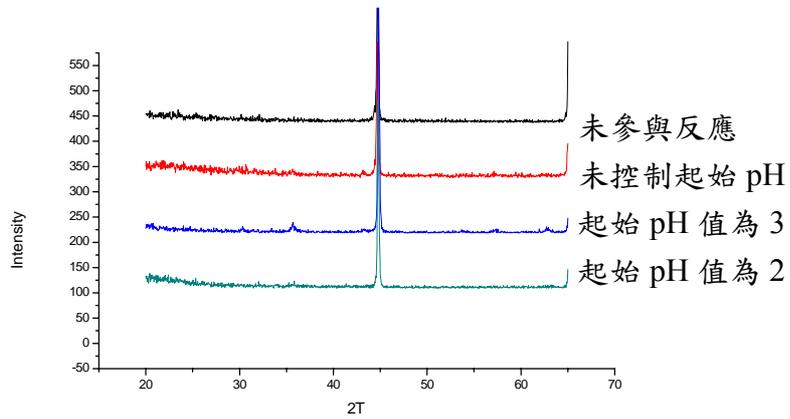


圖 2 微米級鐵粉在不同起始 pH 值，與硝酸鹽反應六小時後之 XRD 分析圖譜。

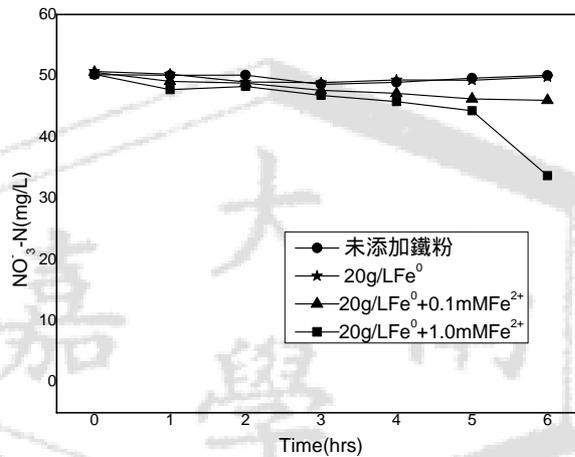


圖 3 在未控制 pH 值下，Fe²⁺對硝酸鹽還原之影響。NO₃⁻-N 起始濃度為 50mg/L，Fe⁰ 添加量為 20 g/L，Fe²⁺ 添加量分別為 0.1mM 及 1.0mM。

(2) 添加 Cu²⁺

在未控制起始 pH 值下，微米級零價鐵添加劑量為 20g/L 時分別添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Cu²⁺，其對硝酸鹽還原之影響，如圖 4 所示。由圖 4 可發現若添加 Cu²⁺ 可以提高微米級零價鐵對硝酸鹽之還原效率，可能是由於 Cu²⁺ 在鐵金屬表面被還原 Cu⁰ 或 Cu⁺ 進而成為催化劑促進零價鐵還原能力。且隨著添加 Cu²⁺ 量增加，去除硝酸鹽的效率也會隨之提高。當添加 1.0mM 之 Cu²⁺ 便可以在六小時去除 45% 之 NO₃⁻-N，比添加 0.1mM Cu²⁺ 時(10% NO₃⁻-N)或是未添加 Cu²⁺ 時(2% NO₃⁻-N)，對硝酸鹽有較好的還原效率。若和添加 Fe²⁺ 時比較可以發現，添加 Cu²⁺ 對增加微米零價鐵對酸鹽之還原去除有較好的效果。此外添加 2.0 mM Cu²⁺ 後，立即對硝酸鹽有還原去除之效果，而添加 Fe²⁺ 則需要三小時後才逐漸有效果顯現。

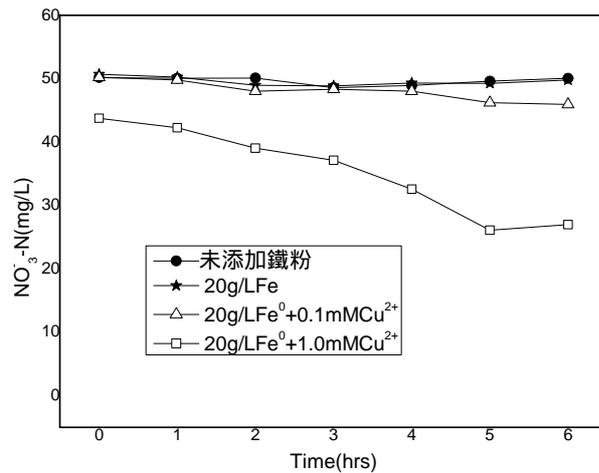


圖 4 在未控制 pH 值下，Cu²⁺對硝酸鹽還原之影響。NO₃⁻-N 起始濃度為 50mg/L，Fe⁰ 添加量為 20 g/L，Cu²⁺ 添加劑量分別為 0.1mM 和 1.0mM。

三、控制起始 pH 值為 2，添加金屬離子對還原硝酸鹽的影響

(1). 添加 Fe²⁺

控制起始 pH 值為 2 下，微米級零價鐵添加劑量為 20g/L 時分別添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Fe²⁺，其對硝酸鹽還原之影響，如圖 5 所示。雖然添加 Fe²⁺ 可以增加微米級零價鐵還原能力，但其影響不及未控制起始 pH 值時顯著。不論是否添加 Fe²⁺ 其均大約在四小時左右便可將硝酸鹽完全去除；似乎控制 pH 比起添加 Fe²⁺ 離子在這組實驗有較大的效果。

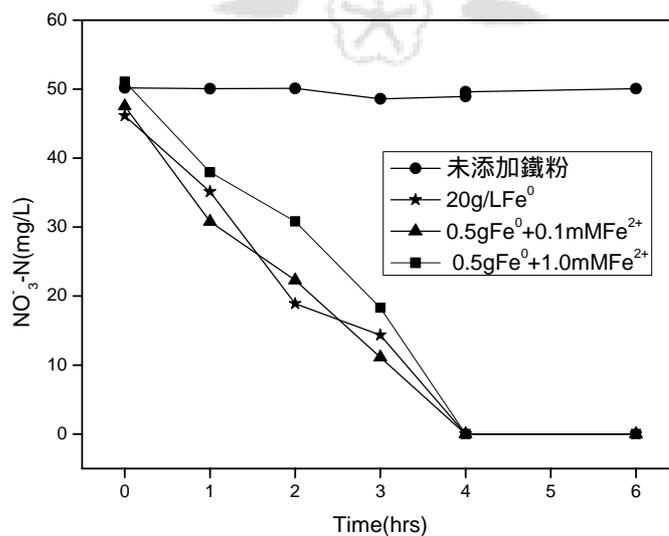


圖 5 在控制起始 pH 值為 2 下，Fe²⁺對硝酸鹽還原之影響 NO₃⁻-N 起始濃度為 50mg/L，Fe⁰ 添加量為 20 g/L Fe²⁺ 添加劑量分別為 0.1mM 及 1.0mM。

(2) 添加 Cu^{2+}

控制起始 pH 值為 2 及微米級零價鐵添加劑量為 20g/L 情形下時分別添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Cu^{2+} ，其對硝酸鹽還原之影響，如圖 6 所示。由圖中可發現添加 Cu^{2+} 可以增加微米級零價鐵還原能力，且其效果遠比添加 Fe^{2+} 還好。當添加 1.0mM 之 Cu^{2+} 或 0.1mM Cu^{2+} 均使硝酸鹽可在三小時內去除 100%，比未添加 Cu^{2+} (四小時去除完全) 時，對硝酸鹽有較好的還原效率。

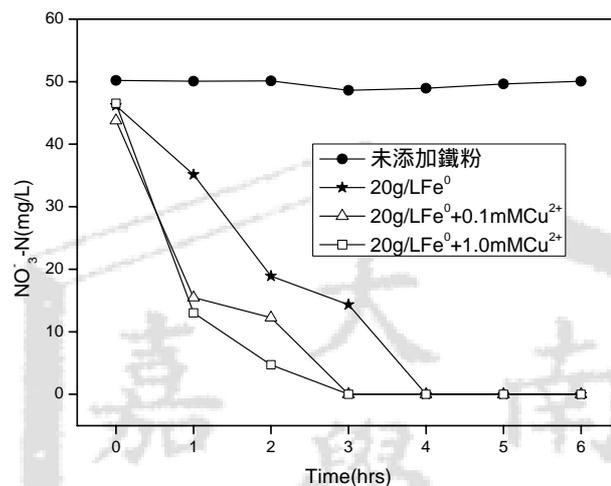


圖 6 在控制起始 pH 值為 2 下， Cu^{2+} 對硝酸鹽還原之影響。 NO_3^- -N 起始濃度為 50mg/L， Fe^0 添加量為 20g/L Cu^{2+} 添加劑量分別為 0.1mM 及 1.0mM。

將上述結果整理如下：

1. 在微米級零價金屬鐵-水溶液中添加金屬離子，將有利於硝酸鹽的還原去除。
2. 在酸性溶液下，添加金屬離子亦會增加還原效率。
3. 增加金屬離子濃度可以提高還原效率。
4. 在添加的二種金屬離子中，以 Cu^{2+} 效果最好， Fe^{2+} 次之。
5. 利用微米級零價鐵處理硝酸鹽時添加金屬離子，可以促進還原效果，但受 pH 值的影響更為顯著。

賴彥融等⁽⁸⁾指出，以零價金屬處理四氯乙烯(PCE)時，添加金屬離子有助於零價金屬的去氯還原。曾迪華等⁽⁹⁾發現，酸洗過的零價金屬鐵-水溶液中添加 Fe^{2+} 對三氯乙烯(TCE)有較好的還原效果。上述文獻被處理污染物雖然和本研究不同但結果一致，顯示 Fe^{2+} 能增加零價鐵對污染物之還原效果。而 Fe^{2+} 可以增加零價鐵對硝酸鹽處理能力可能是由於 Fe^{2+} 和零價鐵直接參與反應(如式 5)。



Maithreepala and Doong⁽¹⁰⁾指出，在利用綠銹去除氯甲烷和氯乙烯反應中，如添加銅離子，可以增加去氯還原的效果。而本研究之結果和上述文獻相符合，雖然文獻中並非利用微米級零價鐵金屬去除，且污染物亦不同，但是添加 Cu^{2+} 可以增加

去除效果是一致的。而 Cu^{2+} 會增加去除效果可能是由於 Cu^{2+} 在鐵金屬表面還原成零價銅或奈米銅金屬進而成為催化劑促進微米級零價鐵還原能力。

曾迪華等⁽⁹⁾指出，如在未酸洗過的零價鐵-水溶中添加 Fe^{2+} 則對 TCE 有較好的還原效果，這是由於當 Fe^{2+} 存在於未酸洗鐵粉中會吸附至鐵粉表面的赤鐵礦晶格中，轉變為磁鐵礦，允許零價鐵釋放電子，因此反應後可以促進 TCE 的降解。此試程結果和上述文獻^(8,9,10)以及前述結果(如圖 2 及圖 4 所示)一致，但本試驗結果有較好還原效果，可能是由於起始 pH 值較低，可以提供較多 H^+ 供 Fe^0 及 NO_3^- 進行氧化還原所致。

四、腐植酸對硝酸鹽還原去除之影響

(1) 未控制起始 pH

在未控制起始 pH 值，微米級零價鐵添加量 20g/L 時分別添加 5mg/L 及 10mg/L 之腐植酸，其對硝酸鹽還原之影響如圖 7 所示。由圖可以發現在微米級零價鐵添加量為 20g/L 時，不論是否添加腐植酸，在未控制 pH 值的情形下，經過六小時後硝酸鹽完全沒有任何去除效果。

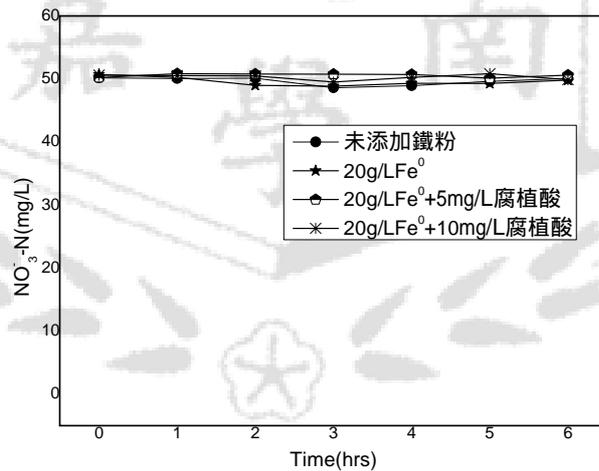


圖 7 在未控制起始 pH 值下，腐植酸對硝酸鹽還原去除之影響。 NO_3^- -N 起始濃度為 50mg/L， Fe^0 添加量為 20g/L，腐植酸添加量分別為 5mg/L 和 10mg/L。

(2) 起始 pH 值為 2 時

控制起始 pH 值為 2，微米級零價鐵添加量為 20g/L 時分別添加 5mg/L 及 10mg/L 之腐植酸，其對硝酸鹽還原之影響如圖 8 所示。由圖可發現單純添加 20g/L 微米級零價鐵時，隨著時間增加逐漸對硝酸鹽還原有去除效果。雖然添加腐植酸可以稍增加微米級零價鐵還原能力，但腐植酸對硝酸鹽還原去除效率的影響並不如添加 Cu^{2+} 時顯著。在經過四小時後，不論是否添加腐植酸，均可將硝酸鹽完全去除。

(3).起始 pH 值為 3 時

控制起始 pH 值為 3 及微米級零價鐵添加量為 20g/L 時，分別添加 5mg/L 及 10mg/L 之腐植酸對硝酸鹽還原之影響如圖 9 所示。由圖 9 可以發現，在微米級零價鐵添加量增為 20g/L 時，添加腐植酸，對硝酸鹽的去除有稍微增加，且隨著腐植酸添加劑量增加，可增加微米級零價金屬對硝酸鹽還原效果。在添加 10mg/L 之腐植酸時，經過六小時後，硝酸鹽去除率為 44%；添加 5 mg/L 之腐植酸時，硝酸鹽去除率為 34%，未添加時硝酸鹽去除率也為 34%。

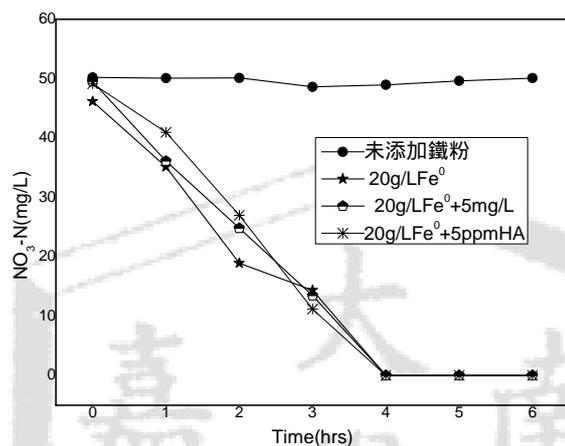


圖 8 在控制起始 pH 值為 2 下，腐植酸對硝酸鹽還原去除之影響。NO₃⁻-N 起始濃度為 50 mg/L, Fe⁰ 添加量為 20g/L, 腐植酸添加量分別為 5mg/L 和 10mg/L。

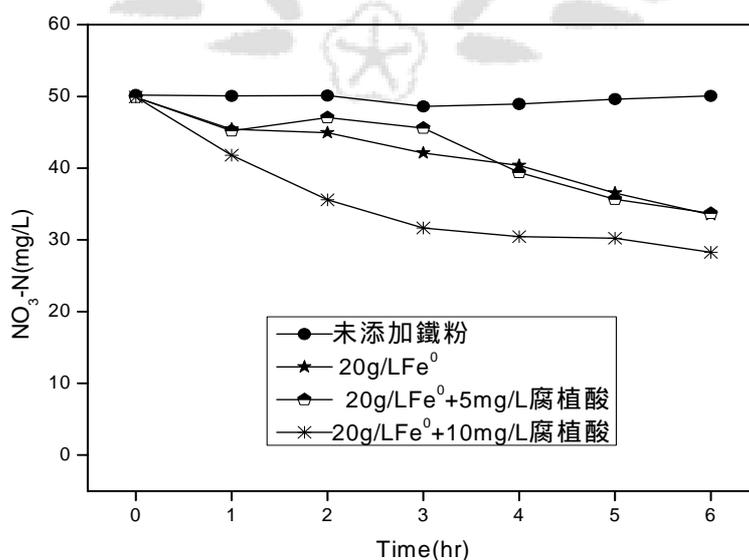


圖 9 在控制起始 pH 值為 3 下，腐植酸對硝酸鹽還原去除之影響。NO₃⁻-N 起始濃度為 50mg/L, Fe⁰ 添加量為 20g/L, 腐植酸添加量分別為 5mg/L 和 10mg/L。

綜合上述之結果發現，如在含硝酸鹽的微米級零價鐵-水溶液中添加腐植酸，對硝酸鹽還原去除有增加的趨勢。

賴彥融等⁽⁸⁾用零價鐵處理四氯乙烯，發現如在水溶液中添加腐植酸則會使去氯還原效果較差，其可能原因為腐植酸會在零價鐵表面形成錯鹽，而在鐵表面形成一遮蔽物。

Su and Puls⁽¹¹⁾曾探討添加不同有機酸 (甲酸、草酸、檸檬酸)對零價鐵還原硝酸鹽之影響。這些有機酸溶於水後會釋出 H^+ ，因而增進硝酸鹽的去除效果。而水解後產生之鹽類則會與 $Fe(II)$ 及 $Fe(III)$ 錯合而佔據反應位置，對硝酸鹽的去除反而有抑制效果。兩種效應總合後，添加不同有機酸和無機酸仍可增進零價鐵還原硝酸鹽之效果。

Weber⁽¹²⁾指出藉由零價鐵來進行還原轉移，是一表面媒介程序；而基質是否會與鐵表面的接觸將影響電子轉移的發生與否，所以可以添加適當電子媒介者來促進反應之進行。因此，在零價鐵-水系統中加入底泥將影響胺基偶氮苯 (4-Aminoazobenzene)的還原，因為底泥可以當作物種的電子媒介者。而本實驗結果雖和賴彥融⁽⁸⁾之研究並不符合，但可藉由上述 Weber⁽¹²⁾之結果來推論可能由於在酸性之起始 pH 值條件下，易使腐植酸形成沉澱，因而被利用為參與氧化還原反應之物種的電子媒介者，故可以增加微米級零價鐵對硝酸鹽之還原效率。

五、不同起始 pH 值對硝酸鹽還原去除之影響

添加 20g/L 微米級零價鐵，在不同起始 pH 值時對硝酸鹽去除情形如圖 10 所示。由圖可以發現，在較低起始 pH 值時，對硝酸鹽有最好的去除效果。在經過六小時後，未控制起始 pH 值之去除率幾乎為 0，起始 pH 值為 3 時之去除率為 40%，而起始 pH 值為 2 時，在四小時硝酸鹽便可被完全去除。

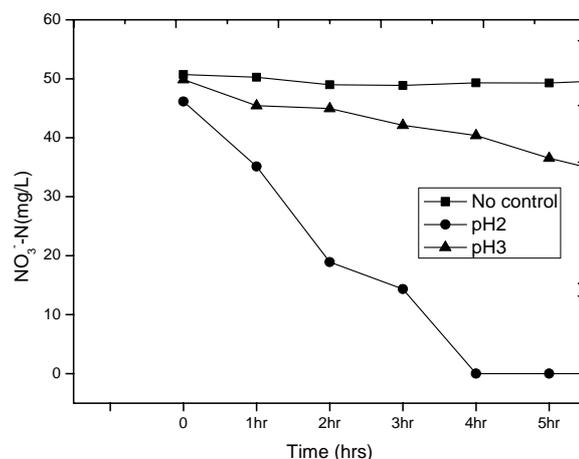
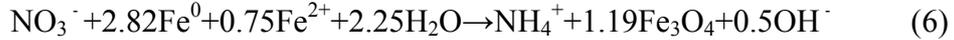


圖 10 不同起始 pH 值對硝酸鹽去除之影響 NO_3^- -N 起始濃度為 50mg/L， Fe^0 添加

量為 20g/L。

Huang et al.⁽⁴⁾ 在不同起始 pH 值時發現，硝酸鹽的去除效果隨 pH 值下降而增加。本研究結果和此文獻相吻合，而造成此結果可能有兩個因素：(1)當 pH 值增加時，水中 H⁺較少，故會影響污染物的還原；(2)金屬在水溶液中會生成 OH⁻(如式 6 及 7 所示)，且在高 pH 值下 OH⁻容易生成氫氧化物或是鹽類而吸附在金屬表面，造成遮蔽效應，所以在酸性條件下較有利於微米級零價金屬的還原。



六、動力實驗結果之比較

一反應系統中，反應速率常數 K_{obs} 之增加即可表示污染物質被去除速率之提升，本研究中以擬一階反應速率式(如式 8 所示)中 $\ln(C/C_0)$ 對 t 進行線性迴歸求算反應速率常數(K_{obs})時 r^2 值大多在 0.80–0.99 之間。因此，本研究中微米級零價鐵去除硝酸鹽反應可視為擬一階反應。而所有反應式程之反應速率常數如表 1 所示：

$$dC / dt = - K_{\text{obs}} C_0 \quad \dots\dots\dots(8)$$

K_{obs} ：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，min

將動力試驗數據整理如表 1 所示，經比較可發現：

(1) 未控制起始 pH 值之影響

在未控制起始 pH 值情形下，其 K_{obs} 值 0.0017-0.027 h⁻¹。而在未添加金屬離子的情形下，其 K_{obs} 大多小於 0.003 h⁻¹，因此可知在未控制起始 pH 值情形下，僅添加微米級零價金屬其對硝酸鹽的還原去除的速率非常小。

(2) 控制起始 pH 值為 2

在控制起始 pH 值 2 時， K_{obs} 值有明顯增加的趨勢其值約介於 0.349-1.141 h⁻¹，其值較不控制起始 pH 值時增加了上百倍，故在偏酸的情形下，將有利於微米級零價鐵對硝酸鹽之去除速率。

表1 各種控制條件下動力反應之速率常數(k_{obs})值及半衰期($t_{1/2}$)

試程編號	起始 pH 值	額外添加之濃度	K_{obs} (hr ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hr)
1	未控制	無	0.003	223.596
2	未控制	Fe ²⁺ (0.1mM)	0.016	44.150
3	未控制	Fe ²⁺ (1.0mM)	0.003	223.596
4	未控制	Cu ²⁺ (0.1mM)	0.015	46.520
5	未控制	Cu ²⁺ (1.0mM)	0.093	7.477
6	未控制	腐植酸 5mg/L	0.0002	3465.736
7	未控制	腐植酸 10mg/L	0.001	533.190

8	控制為 2	無	0.413	1.680
9	控制為 2	Fe ²⁺ (0.1mM)	0.467	1.483
10	控制為 2	Fe ²⁺ (1.0mM)	0.814	0.851
11	控制為 2	Cu ²⁺ (0.1mM)	0.635	1.091
12	控制為 2	Cu ²⁺ (1.0mM)	1.142	0.607
13	控制為 2	腐植酸 5mg/L	0.428	1.618
14	控制為 2	腐植酸 10mg/L	0.486	1.427

本研究中所求得之 K_{obs} 值和其他以零價金屬處理硝酸鹽之文獻比較如表 2 所示。本實驗結果和表 2 所列文獻比較時發現，實驗結果所得之 K_{obs} 值，較文獻之 K_{obs} 值小。會造成如此大的差異性，主要是由於本研究中使用不同尺寸之零價鐵。

表 2 本研究和其他以零價金屬處理硝酸鹽之文獻之 K_{obs} 值比較

文獻	反應階次	K_{obs} 值	備註
程氏和黃氏 ⁽¹³⁾	1 階	0.278-1.219(hr ⁻¹)	部分反應階次為零階反應
Choe et al. ⁽¹⁴⁾	1 階	0.1849-0.1565(min ⁻¹)	不同硝酸鹽濃度
Cheng et al. ⁽¹⁵⁾	1 階	0.053-0.0143(min ⁻¹)	添加不同緩衝溶液
Hansen et al. ⁽¹⁶⁾	1 階	0.19×10^{-5} - 1.32×10^{-5} (s ⁻¹)	利用綠銹還原去除硝酸鹽
本研究之結果	1 階	0.0017-0.486(hr ⁻¹)	微米級零價鐵

結論

1. 本研究使用之微米鐵，經由比表面積測定儀測定後，反應前比表面積小於 0.2 m²/g、反應後未控制 pH 值時為 1.78±0.05m²/g、控制 pH=2 時為 5.29±0.06 m²/g，可以發現 Fe⁰ 在與硝酸鹽反應後其比表面積有變大，造成此原因可能是因為進行表面反應，所以有腐蝕的情形發生，進而造成的結果。
2. 微米級零價鐵在未控制 pH 值的情況下幾乎沒有去除效果，而控制 pH 到 2 時就可以在 4 小時附近達到完全去除的效果，證明在酸性的條件下微米鐵對硝酸鹽有較好的去除效果。
3. 添加金屬離子，有利零價鐵對於硝酸鹽的去除。而本研究中所添加的二種金屬離子(Fe²⁺及 Cu²⁺)，其對硝酸鹽去除效率之影響以添加 Cu²⁺的效果較好。
4. 腐植酸對微米級零價鐵去除硝酸鹽之效率在起始 pH=3 時有較明顯變化，在未控制起始 pH 和起始 pH=2 時看不太出來變化

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.環境檢測通訊雜誌第41期 <http://www.niea.gov.tw/analysis/publish/month/41/issu-41.htm>
- 3.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。
4. Huang C.P., H.W. Wang and P.C. Chiu (1998) “Nitrate reduction by metallic iron”, *Water Research*, 32(8), 2257-2264.
- 5.Chen Y.M., C.W. Li and S.S. Chen (2005) “Fluidized zero-valent iron bed reactor for nitrate removal”, *Chemosphere*, 59, 753-759.
- 6.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.
- 7.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>。
- 8.賴彥融,董瑞安,李俊錡(2004),金屬離子與腐植酸對零價鐵金屬去除四氯乙炔之影響,第二屆土壤地下水研討會論文集。
- 9.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。
10. Maithreepala R.A. and R.A. Doong (2005), “Enhanced dechlorination of chlorinated methanes and ethenes by chloride green rust in the presence of copper (II)”, *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4082-4090
- 11.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.
- 12.Weber E. J. (1996) , “Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism”, *Environmental Science Technology*, 30(2), 716 -719
- 13.程淑芬、黃金源(2003),不同促進方法對各種零價金屬去除硝酸鹽效率之提升情形,國科會專題研究成果報告,NSC 92-2211- E- 324-002。
- 14.Choe S., Y.Y. Chang, K.Y. Hwang, J. Khim (2000), “Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron”, *Chemosphere*, 41(8), 1307-1311.
15. Cheng F.I., R. Muftikian, Q. Fernando, N. Korte(1997), “Reduction of nitrate to ammonla by zero-valent iron”, *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695
16. Hansen H.C.B, C.B. Koch, H. Nancke-Krogg, O.K. Borggaard, J. Sorensen (1996), “Abiotic nitrate reduction to ammonium: key role of green rust”, *Environmental Science & Technology*, 30(6), 2053-2056.