

比較微米級和奈米級零價鐵對水中五氯酚之去氯處理

賴慧如* 潘文捷** 陳冠宇** 劉聰德** 陳裕太**

李美貴*** 余光昌**

*國立屏東科技大學環境工程與科學系

**嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

***嘉南藥理科技大學職業安全衛生系

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，奈米級之 Fe^0/Ni^0 粉末對PCP之去氯還原效果明顯比奈米級 Fe^0 粉和兩種商用微米級 Fe^0 粉好很多，PCP減少速率也加快。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： $\text{PCP} \rightarrow \text{TeCP} \rightarrow \text{TCP} \rightarrow \text{DCP}$ 。吸附在商用微米級之 Fe^0 粉表面上之PCP比在水溶液中容易被去氯還原且其被去氯還原之效率也較高，但也需相當長時間(120 hrs)反應後。商用微米級之 Fe^0 粉與PCP溶液反應時，在液相中氯酚類化合物大約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 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 Fe^0/Ni^0 則於整個試程中只有極微量氯酚類化合物吸附在金屬粉末上。

關鍵詞：奈米級零價金屬、五氯酚、去氯作用

前 言

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 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 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：

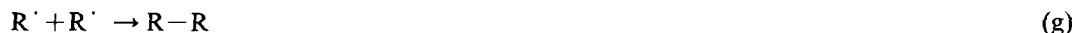
◎第一途徑為氫解(hydrogenolysis)



◎第二途徑為消除反應(chloro-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(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（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 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^(4,6)。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。

爲了去除或降低鹵化環狀有機污染物在水中的毒性，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爲較無毒害之HCl、CO₂與H₂O。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爲成熟的技術之一。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PCB₅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爲其他較簡單之化合物。Lien and Zhang⁽²³⁾以奈米級Pd/Fe雙金屬顆粒(金屬溶液比爲5g/L)處理六種含氯乙烯化合物(濃度爲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(污染物爲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爲：(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，奈米金屬顆粒可直接針對污染源(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)針對商用零價鐵和自製奈米級金屬(Fe⁰、Fe⁰/Ni⁰)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。

材料與方法

一、動力試驗



秤取10 mg PCP(Aldrich chem. co.)，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Fe⁰(Alfa Aesar 100mesh, 99.9%；ACROS ORGANICS 325mesh, 99%)，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；自行訂作），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。

二、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(MERCK)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(HP-5890)及GC-FID(PERKIN ELMER 610N1041203)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。

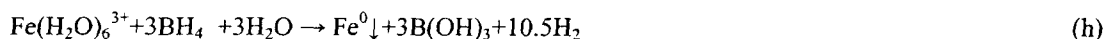
此外，殘餘金屬顆粒以下列程序進行分析附著在零價金屬顆粒上之各種氯酚類化合物與酚濃度：加入5 mL 1N H₂SO₄(MERCK)震盪酸化30 min，以溶出顆粒上之各種氯酚類化合物（氯酚類化合物在低pH值下之溶解度非常高），之後經靜置、收集上澄液、液相萃取、濃縮、吹氮程序後定量至1 mL，然後以GC-ECD及GC-FID分析各種氯酚類化合物與酚之濃度。

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℃；Detector:320℃；sample flow:1μL；splitless mode injection；oven temperature program: 5min at 40℃，8℃/min to 300℃，hold 5min；carrier gas (N₂) flow rate: 1mL/min。

三、奈米零價金屬之製備

1. 奈米零價鐵⁽²⁴⁾

秤取12.1648 g FeCl₃·6H₂O(MERCK)和7.566 g NaBH₄(MERCK)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(MEMBRANE FILTER)過濾，最後於通氮氣烘箱(DENG YNG INSTRUMENTS COMPANY)中乾燥。化學計量方程式如下所示：

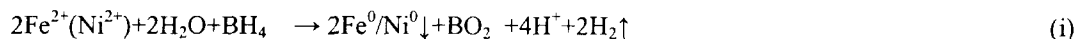


2. 奈米零價鐵鎳雙金屬⁽²⁶⁾

秤取12.3 g FeSO₄·7H₂O(MERCK)以及3 g NiCl₂·6H₂O(MERCK)溶於600mL去離子水中，



另秤取6 g NaBH_4 (MERCK)溶於400mL去離子水中，接著如同上述步驟。化學計量方程式如下所示：



結果與討論

一、反應後溶液pH值之變化

兩種商用微米級之 Fe^0 粉與25mL PCP溶液反應後，溶液pH值隨著時間變化的趨勢如圖1所示。含1g之商用微米級 Fe^0 粉之25mL PCP溶液，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自製奈米金屬(Fe^0 及 Fe^0/Ni^0)之25mL PCP溶液，兩者之pH值在反應前後分別維持在8.5和9.5左右。

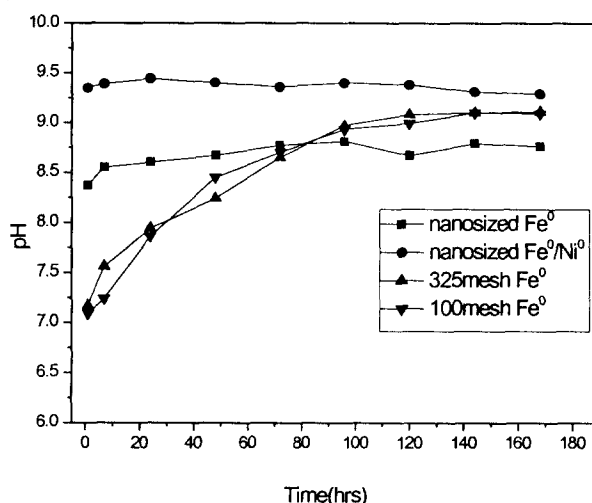


圖1 添加1g之奈米級和1g微米級金屬粉末與PCP溶液(10 mg/L)反應後，溶液中pH值之變化

此現象與 Fe^0 表面腐蝕作用的氧化還原反應有關，如下式所示：



Fe^0 粉在水中或含溶氧之水中， Fe^0 易氧化而形成 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 並釋出 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 及 H_2 ，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氫還原反應，因而間接促使 Fe^0 降低去氫還原的活性。

二、反應後氫酚類化合物之分佈

添加1g之商用微米級 Fe^0 粉和添加1g之自製奈米金屬(Fe^0 、 Fe^0/Ni^0)在與25 mL PCP溶液反應後，溶液中PCP的減少可能有兩個反應途徑：(1)係直接進行去氫還原反應而轉變成含氫數較少之氫酚類化合物；(2)為吸附至零價鐵金屬上，然後再進行去氫還原反應。

本研究的反應動力試驗，於不同時間下，探討氫酚類化合物在溶液中及金屬粉末上之分佈如表1所示。結果顯示，氫酚類化合物與添加1g之兩種商用微米級之 Fe^0 粉反應時，氫酚類化合物吸附在



兩種商用微米級Fe⁰粉上之分佈，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%；固相中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Fe⁰反應後，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，若是添加1g自製奈米級(Fe⁰/Ni⁰)與25 mL PCP溶液反應，則於整個試程中沒有氯酚類化合物吸附在金屬粉末上。

表1 添加1g之商用微米級和奈米級金屬(Fe⁰及Fe⁰/Ni⁰)與PCP溶液反應後，氯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
100mesh Fe ⁰	C _{T,s} /C _T ^a	0.74	0.77	0.80	0.75	0.73	0.76	0.71	0.69	0.71	
	C _{T,p} /C _T ^b	0.26	0.23	0.20	0.25	0.27	0.24	0.29	0.31	0.29	
325mesh Fe ⁰	C _{T,s} /C _T	0.77	0.70	0.77	0.76	0.73	0.74	0.75	0.72	0.72	
	C _{T,p} /C _T	0.33	0.30	0.23	0.24	0.27	0.26	0.25	0.28	0.28	
nano Fe ⁰	C _{T,s} /C _T	0.88	0.88	0.89	0.90	0.88	0.86	0.90	0.88	0.87	
	C _{T,p} /C _T	0.12	0.12	0.11	0.10	0.12	0.14	0.10	0.12	0.13	
nano Fe ⁰ /Ni ⁰	C _{T,s} /C _T	0.97	0.99	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	
	C _{T,p} /C _T	0.03	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	

a:溶液中氯酚類化合物濃度總和與總氯酚類化合物濃度之比值

b:金屬粉末從溶液中吸附之氯酚類化合物濃度總和與總氯酚類化合物濃度之比值

四、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Fe²⁺與H₂反應而導致。兩種1g的商用奈米級Fe⁰粉與25mL 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2、3所示。

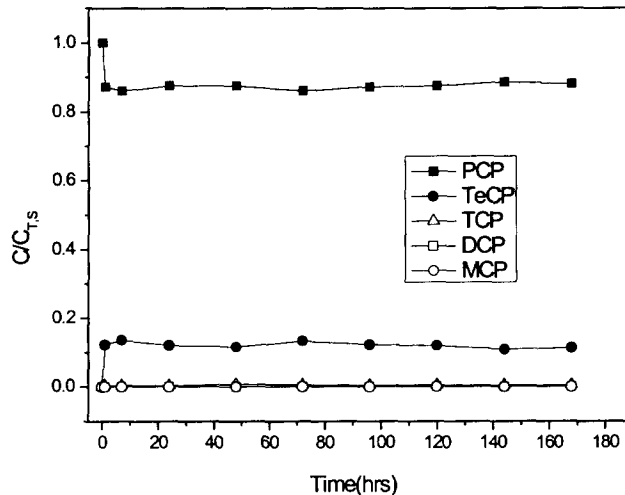


圖2 添加之1g商用微米級Fe⁰粉(100 mesh)與PCP溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化 (C_{T,s}: 水溶液中氯酚類化合物總濃度)；起始pH值未控制



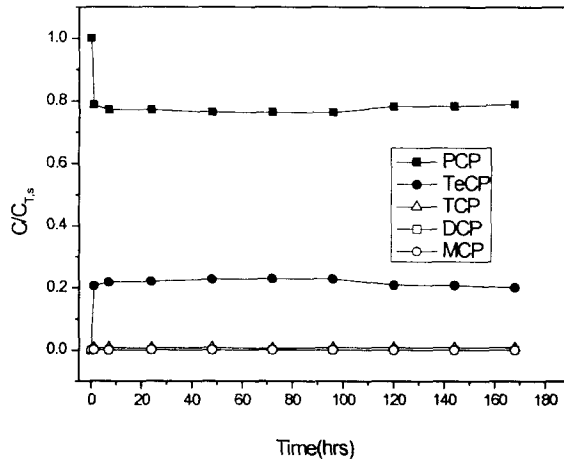


圖3 添加之1g商用微米級Fe⁰粉(325 mesh)與PCP溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化(C_{T·s}：水溶液中氯酚類化合物總濃度)；起始pH值未控制

兩種商用微米級Fe⁰粉對PCP大約有20%去氯還原的效果，在反應1hr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Fe⁰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4所示。在反應後PCP濃度即隨時間增加而逐漸下降24hrs後則趨於穩定，而TeCP濃度則在反應後隨著PCP濃度降低而隨之逐漸增加，至24hrs後，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也沒有被去氯轉變成酚。

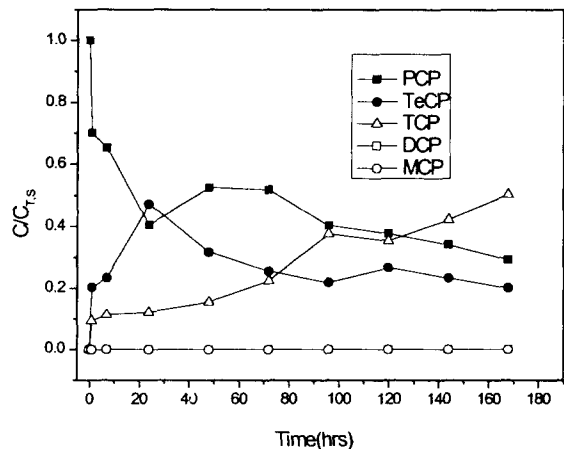


圖4 添加之1g奈米級Fe⁰與PCP溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化(C_{T·s}：水溶液中氯酚類化合物總濃度)；起始pH值未控制



另外，添加1g奈米級 Fe^0/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5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後迅速下降至很微量。溶液中TCP濃度則於反應後緩慢增加至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0.4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，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(Fe^0/Ni^0)對PCP之去氯還原的效果明顯地比商用微米級零價鐵好很多，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(Fe^0/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133hrs和41hrs，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(Fe^0/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。

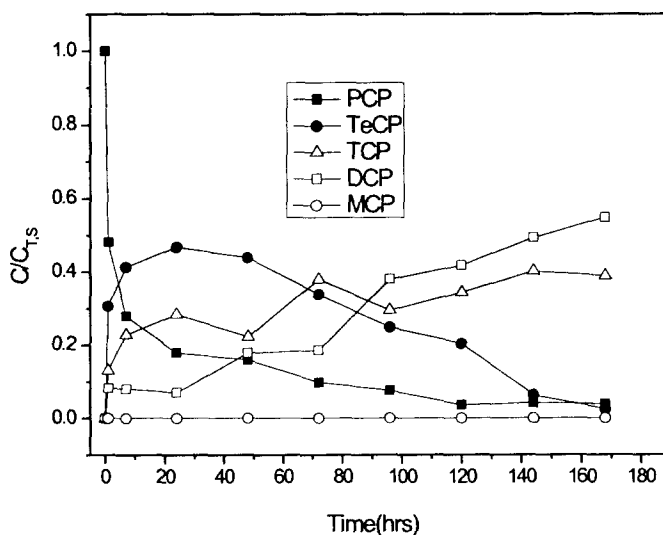


圖5 添加之1g奈米級(Fe^0/Ni^0)與PCP溶液(10 mg/L)反應後，溶液中氯酚類化合物之變化 (C_{T-s} ：水溶液中氯酚類化合物總濃度)；起始pH值未控制

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2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(Fe^0/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(Fe^0/Ni^0)對PCP之去氯速率則比較高。

表2 本研究與文獻⁽¹²⁾之k值比較

文獻	零價鐵種類與來源	k值(h ⁻¹)	R ²
Carraway et. al. ⁽¹²⁾	Fisher Scientific (100mesh)	3.9x10 ⁻³	未提到
本研究 (商用微米級零價鐵)	Alfa Aesar (100mesh)	2x10 ⁻⁴	0.9325
	ACEROS ORGANICS (325mesh)	4x10 ⁻⁴	0.9063
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 ⁻³	0.9241
	自行製備 (奈米級零價鐵鎳雙金屬)	1.69x10 ⁻²	0.9120

五、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 Fe^0 粉與PCP溶液反應後，商用微米級 Fe^0 粉吸附之氯酚類化合物之變化如圖6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 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%。

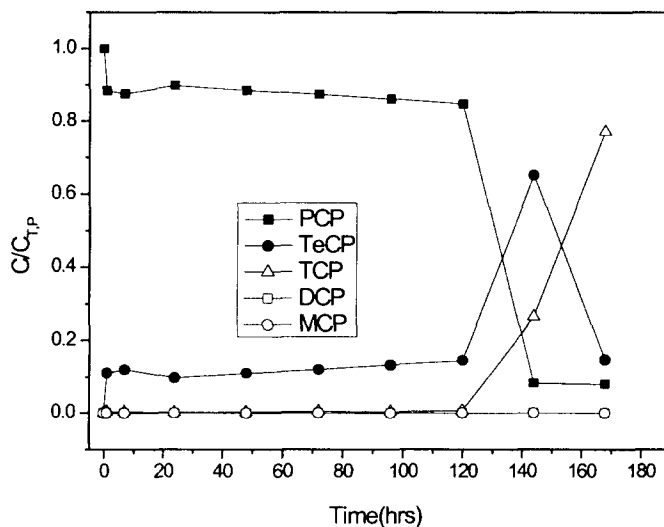


圖6 吸附在商用微米級 Fe^0 粉(100 mesh)表面之氯酚類化合物之變化 ($C_{T,p}$: 吸附在商用微米級 Fe^0 粉(100 mesh)表面之氯酚類化合物總濃度); 起始pH值未控制



至於添加1g商用微米級 Fe^0 粉與PCP溶液反應後，商用微米級 Fe^0 粉吸附之氯酚類化合物之變化如圖7所示。結果也是顯示出，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 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%。綜合上述結果可看出，吸附在商用微米級 Fe^0 粉表面之PCP比在水溶液中溶液去氯還原，但也須相當長時間(120hrs後)之反應。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)之TCP濃度在反應1hr後即被偵測到而商用微米級 Fe^0 粉(100 mesh)則在反應120hrs才被偵測到，由此可見商用微米級 Fe^0 粉(325 mesh)之TCP生成速率較商用微米級 Fe^0 粉(100 mesh)快。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。

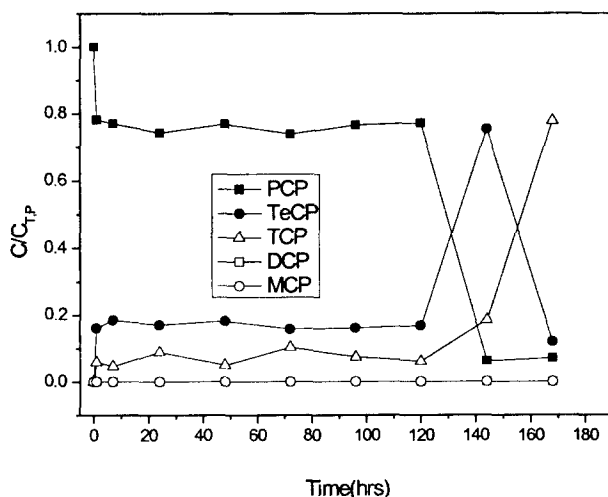


圖7 吸附在商用微米級 Fe^0 粉(325 mesh)表面之氯酚類化合物之變化 ($C_{T,p}$: 吸附在商用微米級 Fe^0 粉表面之氯酚類化合物總濃度); 起始pH值未控制

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8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，至試程結束時降至微量。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也沒有被去氯轉變成酚。



添加1g奈米級 Fe^0/Ni^0 與25mL PCP溶液反應後，奈米級 Fe^0/Ni^0 吸附之氯酚類化合物之變化如圖9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DCP。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。但被吸附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）。

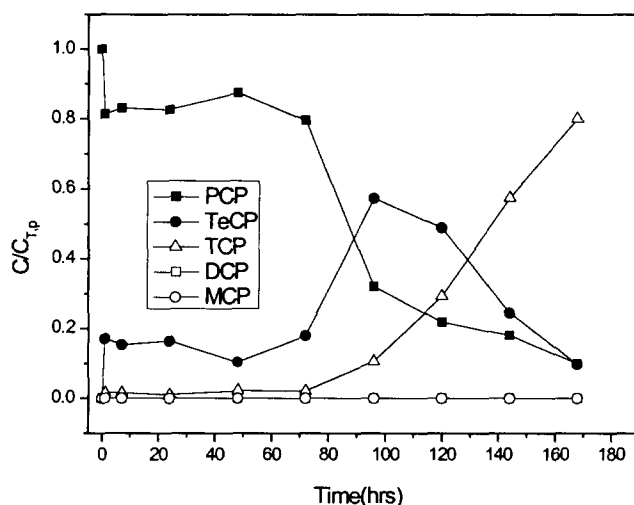


圖8 吸附在奈米級 Fe^0 表面之氯酚類化合物之變化 ($C_{T,p}$: 吸附在奈米級 Fe^0 表面之氯酚類化合物總濃度); 起始pH值未控制

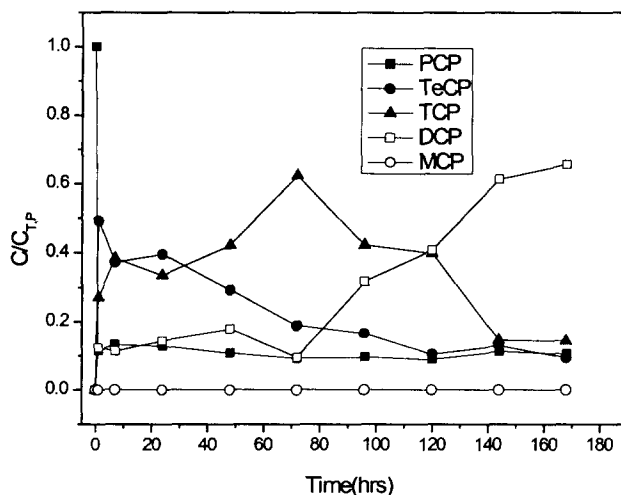


圖9 吸附奈米級(Fe^0/Ni^0)表面之氯酚類化合物之變化 ($C_{T,p}$: 吸附在奈米級(Fe^0/Ni^0)表面之氯酚類化合物總濃度); 起始pH值未控制



結 論

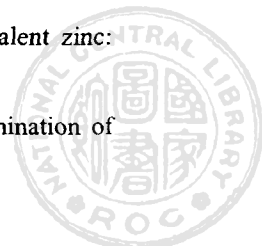
1. 添加商用微米級之 Fe^0 粉於含PCP水溶液中，其pH值隨著時間的增加而增加，直到pH值達9.0左右而趨於穩定。添加自製奈米級(Fe^0 、 Fe^0/Ni^0)粉末於含PCP水溶液中，兩者之pH值都相當穩定分別維持在8.5和9.5左右。
2. 商用微米級之 Fe^0 粉對PCP大約有20%之去氯還原效果，而添加自製奈米級(Fe^0 、 Fe^0/Ni^0)對PCP之去氯還原效果則非常顯著，並可由動力試驗結果看出其依序去氯之反應途徑。自製奈米級零價鐵和零價雙金屬(Fe^0/Ni^0)之PCP減少的動力曲線若以一次反應速率模式來逼近時，可得出反應半衰期($t_{1/2}$)分別為133hrs和41hrs，此擬一次反應之速率常數分別為 5.2×10^{-3} 和 $1.69 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，其中又以自製奈米級 Fe^0/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 Fe^0 粉與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 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(Fe^0/Ni^0)則於整個試程中只有極微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 Fe^0 粉表面上之PCP比在水溶液中容易被去氯還原且被去氯還原之效率也較高，但也需相當長時間(120hrs)反應後。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和途徑。

誌 謝

感謝國科會(NSC-93-2313-B-041-001)之經費補助，使本研究得以完成，謹此誌謝。

參考文獻

1. Scott W. and Gillham R.W., "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using 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. 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 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., *Appli. 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.



ABSTRACT

Dechlorination of Pentachlorophenol by Nanoscale and Microscale Zero-Valent Iron

Huei-Ju Lai*, Wen-Chieh Pan**, Kuan-Yu Chen**, Tsong-Der Liou**, Yu-Tai Chen**,
Mei-Kuei Lee*** and Kuang-Chung Yu**

**Department of Environmental Engineering and Science,
National Ping-Tung University of Science and Technology,
Pingtung, Taiwan 91201, R.O.C.*

***Department of Environmental Engineering and Science,*

****Department of Occupational Safety and Hygiene,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science
Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.*

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: $\text{PCP} \rightarrow \text{TeCP} \rightarrow \text{TCP} \rightarrow \text{DCP}$. 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. About 70% of total chlorophenols existed in liquid phase after the reactions of commercial microscale iron powder (100 and 325 mesh) with PCP whereas about 30% of total chlorophenols in solid phase. About 88% of total chlorophenols existed in liquid phase after the reactions of nanoscale iron with PCP whereas about 12% of total chlorophenols in solid phase. However, there were trace chlorophenols found in solid phase after the reactions of nanoscale bimetallic Fe^0/Ni^0 with PCP.

Key words: Nanoscale zero-valent metal, Pentachlorophenol, Dechlorination

