

# 以電化學技術探討零價金屬去除 Cr(VI)之反應研究

計畫編號：NSC 93-2211-E-002-035-

執行期限：93 年 8 月 01 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：駱尚廉 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：劉雅瑄、劉景文、翁士奇

## 一、中英文摘要

鉻是一般工業上經常使用之原料，故在工業區附近之地下水中，鉻為最常見的污染物之一。近年來，利用零價鐵現地處理鉻污染的潛力也逐漸被重視。由於零價鐵之比表面積以及鈍化膜為影響其去除效率極為重要的因子，而奈米化後的鐵粉既具備較大的比表面積也具備較薄的鈍化膜，故在應用上遠比商用鐵粉更具效率，因此本研究主要在比較 J.T. Baker 牌商業鐵粉和自製奈米級鐵粉對於六價鉻之去除效果。研究結果顯示氯離子和硫酸根時能增加商業鐵粉對六價鉻的去除效果，而硝酸根、過氯酸根及磷酸根則會使商業鐵粉去除六價鉻的效果變差。然而在奈米鐵系統中，氯離子、硫酸根、硝酸根及過氯酸根對於六價鉻的去除效果影響較不明顯，但磷酸根卻會使六價鉻的去除效果明顯降低。上述結果配合電化學實驗說明了在商業鐵粉去除六價鉻的系統中，鈍化膜的破壞是主要的速率決定步驟，而在奈米鐵去除六價鉻的系統中則否。

關鍵字：六價鉻、商業鐵粉、奈米鐵粉

Chromium is a common pollutant in groundwater in industrial region because it is a raw material which is often used by many industries. The potential for using zero valent iron to treat chromium pollution in situ has been concerned in recent years. The surface area and the passivity of the passive film on the iron surface are very important factors for chromium removal by zero valent iron. The surface area for nanolized iron is much larger and the passive film for nanolized iron is much thinner than that for commercial powder iron. Therefore, the chromium removal rate in nanolized iron system should be much higher than that in commercial powder iron system. The efficiencies of

chromium removal in nanolized iron and commercial powder iron (J.T. Baker) systems were compared in this work. The results show that the existence of chloride and sulfate ions can increase the rate of chromium removal by zero valent iron in commercial powder iron system. Otherwise existence of the phosphate, perchloride and nitrate ions can reduce the rate of chromium removal by zero valent iron in commercial powder iron system. However, in nanolized iron system, the influences of chloride, sulfate, nitrate and perchloride ions on chromium removal rate were very relatively insignificant. But the existence of phosphate ion can still decrease the chromium removal rate. This above phenomenon and the results of electrochemical analysis indicated the destruction of passive film is the rate-determining step for chromium removal by zero valent iron in commercial powder iron system but is not in nanolized iron system.

Key words: chromium, commercial powder iron, nanolized iron

## 二、緣由與目的

鉻是一般工業上經常使用之原料，其污染途徑極多；電鍍、鞣革、油漆、染料、製藥及石油冶煉等工業均會產生含鉻廢水，因此在這些工廠附近的地下水中，鉻是常見的污染物。於天然水中，鉻主要以二價、三價與六價三種氧化態存在[1, 2]，其中三價及六價為最重要之氧化態。Barlett 等人[3, 4]實驗室中之研究指出在自然的條件下三價鉻及六價鉻是可相互轉換的。在含氧較高天然水之範圍內，六價鉻為熱力學上穩定之物種，但藉由氧氣氧化三價鉻的速率則是相當緩慢的[5]。六價鉻於酸性水中是相當強之氧化劑，在含有機質之天然水中，六價鉻將被還原成三價鉻然後再形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  之沈澱物 [6]。

由於六價鉻對有機物具有腐蝕性，因此六價鉻的毒性遠高於三價鉻[1-5]。此外，三價鉻也較易被沈澱去除，因此在現行的六價鉻廢水處理方法中，首先都需先將六價鉻還原成三價鉻，再讓三價鉻在高 pH 的環境中形成氫氧化物沈澱。一般進行鉻系廢水處理時，常用的還原劑有：二硫化硫、亞硫酸氫鈉、硫化鈉及重亞硫酸鈉等還原性硫化物，但因為在地下水中這些還原劑無法與污染水進行快速而大面積的混合，這些還原劑無法應用在在地下水現地處理上。

零價金屬的還原能力已廣泛的被應用地下水污染整治復育工作上[7-10]。1972 年 Sweeny [11]首先將零價金屬應用在含氯有機化合物之脫氯分解反應，研究結果發現，在室溫、酸性條件下金屬鋅對 p,p'-DDT 效果極佳，主要產物為乙烷(ethane)。1996 年 Siatar 等人[12]利用零價鐵強大的還原能力還原水中硝酸鹽。近年來，利用零價金屬現地處理鉻污染的潛力也逐漸被重視。零價金屬的表面易形成鈍化膜，常使得其活性難以維持，而降低金屬之處理含鉻地下水的可行性 [13, 14]。不同的零價金屬種類、來源及前處理方式，亦影響到去除污染物的速率。本研究計畫在這些方面進行深入研究，探討不同的零價金屬在不同水質條件下處理地下水中六價鉻污染的可行性。並利用電化學分析探討鈍化膜的形成與破壞的機制。

### 三、研究方法

#### 1. 商用鐵粉部份

本研究之六價鉻、氯離子、硫酸根、硝酸根、過氯酸根及磷酸根的儲備溶液分別以氧化鉻( $\text{CrO}_3$ )、氯化鈉( $\text{NaCl}$ )、硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硝酸鈉( $\text{NaNO}_3$ )、過氯酸鈉( $\text{NaClO}_4$ )及磷酸鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )配製。實驗時先將取 10ml 之 100mg/L 六價鉻儲備溶液與適量之陰離子儲備溶液至 100ml 之定量瓶中，然後以超純水稀釋至 100ml，即可得到含適量陰離子之 10mg/L 六價鉻溶液。此時將配好之溶液到入 125ml 之塑膠瓶中，且加入 0.8 克之商業鐵粉(J.T. Baker)後，再於 22°C 下以 200rpm 之頻率震盪反應一小時。待反應完畢後以 0.45 $\mu\text{m}$  之針筒過濾頭

過濾水樣後，測其 pH (電極法，Orion Research Inc.) 和剩餘之鉻濃度 (原子吸收光譜法，Perkin Elmer, AAS 800)。

#### 2. 奈米級鐵粉部份

本實驗參考 Wang 等[15]的奈米鐵之配製方法製備奈米級鐵粉，其配製步驟如下：

- (1) 利用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配製 0.01M 之鐵離子儲備溶液。
- (2) 取 50ml 0.01 M 之儲備溶液至 75ml 之離心管中，並加入過量 (約 0.1g) 之  $\text{NaBH}_4$ 。
- (3) 將溶液靜置約一分鐘後，將其固液分離。
- (4) 加入 50ml 之蒸餾水重複步驟(3)洗掉殘餘之  $\text{NaBH}_4$ ，可得 0.0279g 之奈米級鐵粉。

配製完成後，將含有 100mg/l 之六價鉻與含適量之陰離子之反應溶液 50ml 加入離心管中，再以 200rpm 之震盪速度恆溫(22°C)反應一小時。待反應完畢後以 0.45 $\mu\text{m}$  之針筒過濾頭過濾水樣後，再測其 pH 和剩餘鉻之濃度。

#### 3. 電化學實驗

本研究利用恆定電位/電流儀(Potentiostat/Galvanostat, Solartron, SI 1280 B)探討各種水質條件下鐵極板在鉻酸溶液中的腐蝕情形。鐵極板反應面積為 1 $\text{cm}^2$ ；以甘汞電極(Calomel electrode)為參考電極；掃描範圍由 -2.0V 到 2.0V；掃描速度為 0.5mV/s。

### 四、結果討論

表 1 為商用鐵粉在不同種類陰離子系統中的鉻去除率比較表，由表可知氯離子及硫酸根離子有促進鉻去除效果，且此效果隨著濃度的增加而增加，而又以氯離子的效果較佳。商用鐵粉在其他種類的陰離子的系統中則都沒有任何去除六價鉻的效果。另外，在只有六價鉻存在的系統中，鐵粉去除六價鉻的效率非常低，這應該是因為六價鉻本身即有抑制鐵腐蝕的作用。

圖 1~6 為在不同陰離子存在的系統中，鐵板的電壓對電流掃描圖，由圖可知當腐蝕反應開始時，在氯離子及硫酸根存

在系統中的腐蝕電流均遠大於只有六價鉻存在的系統，證明六價鉻本身即有抑制鐵腐蝕的作用。另外由圖 4、5 及圖 6 可知，在硝酸根、過氯酸根及磷酸根存在的系統，其腐蝕電流與氯離子及硫酸根存在系統相差不多，但在此二系統中卻沒有明顯的六價鉻還原反應，這可能是因為硝酸根及過氯酸根本身也是強氧化物，也會與鐵產生反應 [16-18]，因此可與六價鉻競爭鐵的表面反應位置，故在此二系統中都沒有明顯的六價鉻還原反應。另外在磷酸根存在的系統可發現很明顯的鈍化現象。這是由於磷酸根的存在會大幅提升水溶液的 pH 值，pH 值上升至 4 以上時會使得鐵表面的惰性層(passive film，主要成分為氫氧化鐵或氧化鐵)無法溶解，甚至會隨著鐵離子的釋出而增厚，導致反應中斷。另外磷酸鐵(Strengite)的溶解度也非常低( $K_{sp} = 10^{-26.4}$ )，亦可能沉積在鐵粉表面形成惰性層。故在此系統也沒有明顯的六價鉻還原反應。

表 2 則為奈米級鐵粉系統在不同種類陰離子系統中的鉻去除率比較表，由表可知以奈米級鐵粉去除六價鉻時，氯離子、硫酸根以及過氯酸根都不會對六價鉻之去除有抑制作用，硝酸根對於六價鉻之去除有些微之抑制作用，而磷酸根對於六價鉻去除反應則有非常顯著之抑制作用。

比較兩者的結果可知，在氯離子、硫酸根、硝酸根、過氯酸根及磷酸根五種陰離子中，磷酸根對零價鐵粉去除六價鉻的反應效果影響最大，會大幅減少六價鉻的去除率，這是因為磷酸根不但不會破壞惰性層，還會使其增厚，故在兩種系統中都有抑制六價鉻去除反應的效果。另外值得注意的是，在商用鐵粉的系統中，在只有六價鉻存在的情形時鐵粉幾乎沒有任何去除六價鉻的效果，但在奈米級鐵粉系統中，卻可有 70% 左右的鉻去除率，故氯離子與硫酸根離子在奈米級鐵粉系統中的促進效果也不明顯。由以上的討論可知，由於在商用鐵粉的系統中，六價鉻本身即有抑制腐蝕的作用，故需藉由氯離子或硫酸根來破壞鐵粉表面之惰性層，以使鐵金屬能與六價鉻接觸將其還原為三價鉻。而在奈米級鐵粉系統中，由於鐵表面之惰性層遠較商用鐵粉薄，故惰性層的破壞與否較

不會對六價鉻的去除效率有太大的影響。上述結果說明在商用鐵粉去除六價鉻的系統中，鈍化膜的破壞反應是主要的速率決定步驟，而在奈米級鐵粉去除六價鉻的系統中則否。

表 3 為在商用鐵粉與奈米級鐵粉系統中，單位鐵粉重量可去除六價鉻重量的比較表。由表可知奈米級鐵粉系統中的單位鐵粉重量可去除六價鉻重量遠大於商用鐵粉系統，這主要應該是由於奈米級鐵粉的比表面積遠大於商用鐵粉所致。由 BET 實驗的分析可知，奈米級鐵粉的比表面積高達  $60.2\text{m}^2/\text{g}$ ，而商用鐵粉的比表面積只有  $0.448\text{m}^2/\text{g}$ ，兩者的差異為 134 倍，故奈米級鐵粉系統中的單位鐵粉重量可去除六價鉻重量遠大於商用鐵粉系統。若以單位鐵粉面積可去除的六價鉻重量來比較兩者之差異可能會比較公平。

表 4 為在商用鐵粉與奈米級鐵粉系統中單位鐵粉面積可去除六價鉻重量的比較表，若以最佳的反應情形為基礎來比較 ( $[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$ )，商用鐵粉單位鐵粉面積可去除六價鉻重量反而比奈米級鐵粉高，而在其他系統中，商用鐵粉單位鐵粉面積可去除六價鉻的重量均遠小於奈米級鐵粉。這個結果表示在  $[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$  時，由於反時反應非常劇烈，商用鐵粉系統單位面積的反應深度大於奈米級鐵粉，但在其他系統中則否。

## 五、計畫成果自評

本計畫工作都已完成，其內容亦與原計畫沒有太大的出入。部分成果已投稿至第二屆環境保護與奈米科技學術研討會。其他的成果也將於近期內整理投稿。

## 七、參考文獻

- [1] Baes, C. F. and Mesmer, R. E., 2<sup>nd</sup> Ed, *The Hydrolysis of Cations* John Wiley & Sons, New York (1976).
- [2] Schroeder, D. C. and G. F. Lee, "Potential transformations of Chromium in Natural Water", *Water, Air Soil Pollu.*, 4, pp. 355-365 (1975).
- [3] Barlett, R.L. and J. M. Kimble, "Behavior of Chromium in Soil: I. Trivalent form", *J. Env. Qual.*, 5, pp.

- 379-387 (1976).
- [4] Barlett, R.J. and B.R. James, " Behavior of Chromium in Soil: III. Oxidation", *J. Env. Qual.*, 8, pp. 31-35 (1979).
- [5] Nakayama, E., T. Kuwamoto, S. Tsurubo, and T. Fujinaga, "Chemical Speciation of Chromium in Seawater, Part 2: Effects of Manganese Oxides and Reducible Organic Materials on the Redox Processes of Chromium", *Anal. Chim. Acta*, **130**, pp. 401-404, (1981).
- [6] Stollenwerk, K.G. and D.B. Grove, " Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation", *J. Env. Qual.*, **14**, pp. 396-399, 1985.
- [7] Blowes, D. W., C. J. Ptacek, and J. L. Jambor, "In-situ Rremediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater using Permeable Reactive Walls: Laboratory studies", *Env. Sci. Tech.*, 31, 3348-3357 (1997).
- [8] Pratt A. R., D. W. Blowes and C. J. Ptacek, "Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material" *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 2492-2498 (1997).
- [9] Cantrell, K. J., D. I. Kaplan, and T. W. Wietsma, " Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater", *J. Hazard- ous Materials*, 42, pp. 201-212 (1995).
- [10] Ponder, S. M., J. G. Darab, and T. E. Mallouk, " Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron", *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp. 2564-2569 (2000).
- [11] Sweeny, K. H., "The reductive treatment of industrial wastewater: I. Process description", American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, Water-1980, 77(209), pp. 67-71(1981).
- [12] Siantar, D. P., C. G. Schreier, C. S. Chou, and M. Reinhard, "Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysis", *Water Res.*, 30, pp. 2315-2322, 1996.
- [13] Farrell, J., N. Melitas, M. Kason, and T. Li, "Electrochemmical and column investigation of iron-mediated reductive dechlorination of trichloroethylene and perchloroethylene" *Env. Sci. Technol.*, **34**, pp. 2549-2556, 2000.
- [14] Melitas, N. and J. Farrell, "Understanding Chromate Reaction Kinetics with Corroding Iron Media using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Env. Sci. Technol.*, 36, pp. 5476-5482 (2002).
- [15] Wang, C. B. and W. X. Zang, "Synthesizing Nanoscale Iron Partical for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs", *Env. Sci. Technol.*, 31, pp. 2154-2156 (1997).
- [16] Mishra, D. and J. Farrell, "Understanding Nitrate Reactions with Zerovalent Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Env. Sci. Technol.*, 39, pp. 645-650 (2005).
- [17] Yang, G. C. C. and H. L. Lee, "Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways", *Water Res.*, 39, pp. 884-894 (2005).
- [18] Na C., F. S. Cannon and B. Hagerup, "Perchlorate Removal via Iron- preloaded GAC and Borohydride Regeneration", *J. Amer. Water. Work. Assn.*, 94, pp. 90-102 (2002).

Table 1 Variation of removal of Cr(VI) (%) in iron powder systems with various co-existing anions

Concentration of anion	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
0	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
0.05M	12.34	0	0	0	0
0.5M	100	12.63	0	0	0

Initial [Cr(VI)]=10mg/l, M<sub>Fe</sub> = 0.8g, V = 100ml, T = 1hr.

Table 2 Variation of removal of Cr(VI) (%) in nano-scale iron systems with various co-existing anions

Concentration of anion	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
0	71.3	71.3	71.3	71.3	71.3
0.05M	84.1	80.0	70.0	21.4	81.0
0.5M	86.4	77.6			83.7

Initial [Cr(VI)]=100mg/l, M<sub>Fe</sub> = 0.0279g, V = 50ml, T = 1hr.

Table 3 Variation of removal of Cr(VI) per unit weight of iron (mg-Cr / g-Fe) in nano-scale iron systems with various co-existing anions

Concentration of anion	Type of iron	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
0	powder	0.0401	0.0401	0.0401	0.0401	0.0401
	nano	128	128	128	128	128
0.5M	powder	1.25	0.158	0.00	0.00	0.00
	nano	155	139			150

Table 4 Variation of removal of Cr(VI) per unit area of iron (mg-Cr / m<sup>2</sup>-Fe) in nano-scale iron systems with various co-existing anions

Concentration of anion	Type of iron	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
0	powder	0.0896	0.0896	0.0896	0.0896	0.0896
	nano	2.13	2.12	2.12	2.12	2.12
0.5M	powder	2.79	0.353	0	0	0
	nano	2.58	2.312			2.49

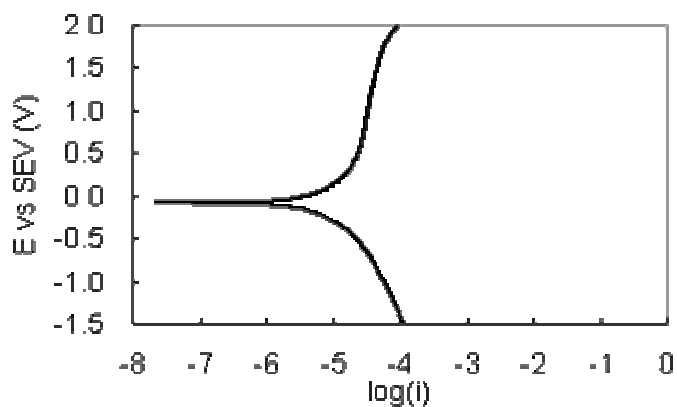


Figure 1 The potentiodynamic polarization curves for the solution without co-existing anion

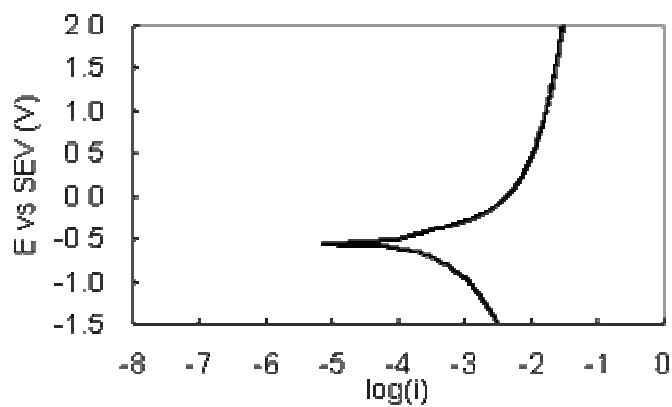


Figure 2 The potentiodynamic polarization curves for the solution with chloride

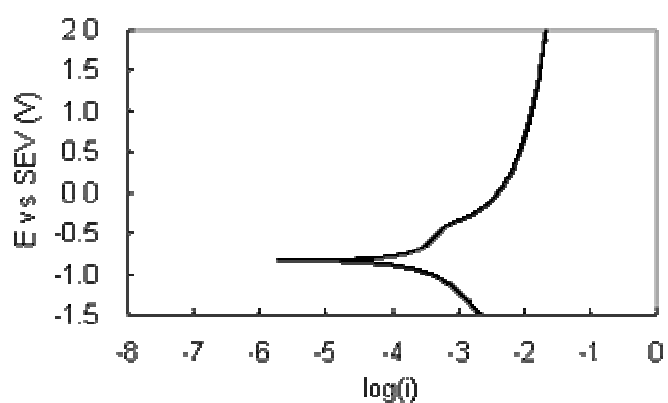


Figure 3 The potentiodynamic polarization curves for the solution with sulfate

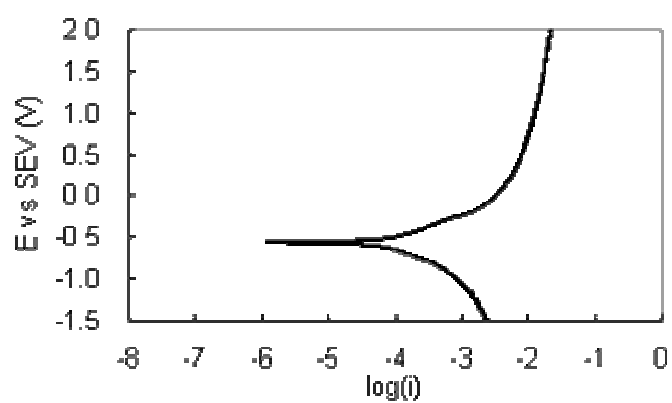


Figure 4 The potentiodynamic polarization curves for the solution with perchlorate

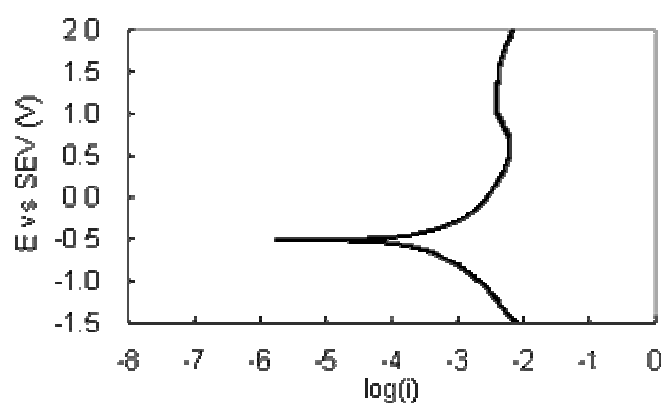


Figure 5 The potentiodynamic polarization curves for the solution with nitrate

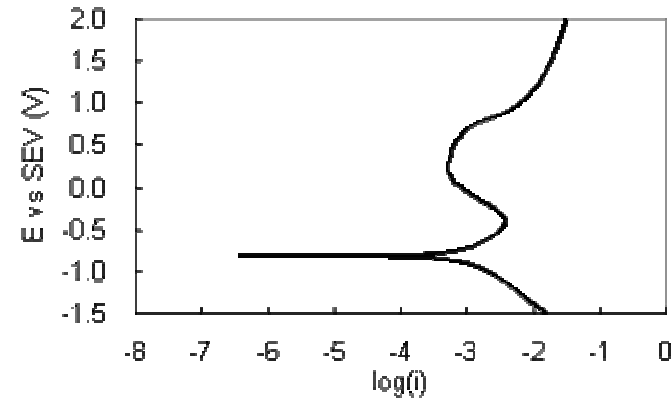


Figure 6 The potentiodynamic polarization curves for the solution with phosphate