

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※
 ※ 以健康風險管理為依據之含氯有機化合物污染場址 ※
 ※ 地下水復育技術及決策支援系統架構之研發 ※
 ※ — 子計畫五：金屬還原技術用於含氯有機化合物 ※
 ※ 污染場址復育之機制及評估預測模式（I） ※
 ※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

研究人員：程淑芬、王升民

- ☐赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

中 華 民 國 八 十 九 年 十 一 月 十 五 日

中文摘要

近年來，從台灣所發生的幾個土壤及地下水嚴重污染事件中發現，含氯有機化合物為主要污染物之一。因含氯有機化合物一般都具有較強的毒性，因此其對土壤及地下水環境所造成的污染成為大家所關心的一個焦點。

本研究主要探討零價金屬對含氯有機化合物例如四氯化碳及三氯乙烯還原分解之機制及成效，試驗中採用三種處理方法，第一種以單一金屬為還原劑，包括鐵及鋅；第二種以複合金屬，包括 Fe^0/Ni^0 、 Fe^0/Pd^0 、 Zn^0/Ni^0 、 Zn^0/Pd^0 及 Fe^0/Zn^0 等來還原脫氯，以及第三種以外加電壓促進反應。此外並進行連續之管柱試驗，模擬地下水之水文狀況，探討其反應速率及其處理水質之變化情形。

研究結果發現，單二零價金屬鐵在沒有酸洗前處理下，其對三氯乙烯及四氯化碳等之分解效果相當的緩慢，且在一般保存條件下容易失去其反應活性。零價鋅對三氯乙烯之分解速率要較零價鐵快 10 倍，其半衰期最短可達 26.8 小時。

利用複合金屬組合是一個相當好的處理方法，其反應速率可比單二零價金屬鋅處理時快將近 50 倍。鋅、鎳所形成的複合金屬，可以

使 TCE 之分解半衰期縮短至 0.86 個小時，鋅、鈦所形成的複合金屬，其 TCE 之半衰期更可縮短至 0.46 個小時，其不僅可以非常快速有效的將含氯有機化合物如：三氯乙烯、四氯化碳以及其子產物等快速的分解，其含氯中間產物之濃度都相當的低，幾乎都低於儀器的偵測濃度範圍，且經其處理過之處理水，其金屬離子之溶解量也都在合乎中華民國的飲用水安全範圍內。本研究認為複合金屬處理技術未來為一極具發展潛勢之技術。

ABSTRACT

In recent years, many soil and underground water sites in Taiwan have been heavily contaminated by chlorinated organic compounds. These compounds are, in general, toxic, some carcinogenic and having endocrine disrupting effects. Therefore, it became a major environmental concern in Taiwan and the remediation of the contaminated sites is of great interest.

The objective of this research is to investigate the effectiveness of using zero-valent metals for the treatment of chlorinated organic compounds. This compasses three methods: firstly the single metal methods using Fe^0 or Zn^0 , secondly the bimetallic methods such as Fe^0/Ni^0 , Fe^0/Pd^0 , Zn^0/Ni^0 , Zn^0/Pd^0 and Fe^0/Zn^0 and thirdly the enhancement method by external voltage. Column tests were also used to simulate the conditions of underground aquifers and to investigate the feasibility of the application of these methods in the field by monitoring the degradation rates and the concentration variation of the treated effluent.

Results have indicated that, Fe^0 without receiving special storage and treatments will have almost no conspicuous effects on the degradation reaction of TCE and CCl_4 . However, under the same condition, the degraded capability of Zn^0 on TCE was nearly 10 times higher than that of Fe^0 , the $t_{1/2}$ could be as short as 26.8 hours. On the other hands, in general storage condition, the activity of Zn^0 could be

preserved longer than that of Fe^0 .

For the combinations of bimetallic seem to be the most viable solution. They effectively degrade chlorinated organic compounds such as TCE, CCl_4 and their daughter compounds. By using Zn^0/Ni^0 , the $t_{1/2}$ for TCE was about 0.86 hour; and by using Zn^0/Pd^0 , the $t_{1/2}$ for TCE was about 0.46 hour. The concentrations of the intermediate chlorinated organic compounds were greatly reduced to below detectable limits. The degradation rates were 50-times faster than that of a single metal Zn^0 only. The quality of the treated water meets all standards for drinking water of the R.O.C..

目 錄

中文摘要

英文摘要

目 錄----- i

圖 目 錄----- iV

表 目 錄----- Vii

第一章 研究緣起----- 1 - 1

第二章 理論背景----- 2 - 1

2-1.含氯有機化合物之一般特性----- 2 - 1

2-2.斗閘系統--零價金屬之反應性透水欄柵----- 2 - 5

2-2-1.零價金屬處理技術之源起----- 2 - 5

2-2-2.現地斗閘處理系統----- 2 - 6

2-3.零價金屬對含氯有機化合物之脫氯分解機制----- 2 - 8

2-4.含氯有機化合物之脫氯分解機制----- 2 -12

2-5.零價金屬對含氯有機化合物之脫氯分解速率----- 2 -18

2-6.反應後水質 pH 之變化----- 2 -19

2-7.電化學理論--發生氫氣的過電壓----- 2 -21

2-8.複合金屬對反應速率之影響----- 2 -23

2-9.金屬觸媒--鎳之催化機制-----	2 -24
第三章 研究內容與方法-----	3 - 1
3-1.研究內容-----	3 - 1
3-2.研究方法-----	3 - 3
3-2-1.實驗設計-----	3 - 3
3-2-2.實驗器材-----	3 - 6
3-2-3.實驗配置-----	3 -11
3-2-4.分析方法-----	3 -16
第四章 結果與討論-----	4 - 1
4-1.零價金屬鐵對含氯有機化合物之分解反應-----	4 - 1
4-2.零價金屬鋅對含氯有機化合物之分解反應-----	4 - 9
4-3.複合金屬對含氯有機化合物之分解反應-----	4 -22
4-4.外加電壓對零價金屬脫氯分解反應之促進作用-----	4 -38
4-5.填充管柱模擬斗閘系統中反應性透水牆試驗-----	4 -47
4-6.處理水水質之變化-----	4 -53
4-6-1.處理水 pH 之變化-----	4 -53
4-6-2.處理水中金屬離子之滲出情形-----	4 -59
4-6-3.處理水中氯離子之濃度變化-----	4 - 67
第五章 結論與建議-----	5 - 1

附錄一：發表文章

圖 目 錄

圖 2-1 斗閘系統配置圖-----	2 - 7
圖 2-2 反應機制一——直接接觸反應-----	2 -10
圖 2-3 反應機制二——觸媒氫化反應-----	2 -11
圖 2-4 四氯化碳在厭氧情況下之還原分解途徑-----	2 -14
圖 2-5 六氯乙烷脫氯分解途徑-----	2 -15
圖 3-1 研究架構圖-----	3 - 2
圖 3-2 反應槽連續批次試驗配置圖-----	3 -13
圖 3-3 管柱連續試驗配置圖-----	3 -15
圖 4-1 零價鐵分解四氯化碳及氯仿之濃度變化圖-----	4 - 2
圖 4-2 零價鐵分解四氯化碳過程中中間產物之濃度變化圖-----	4 - 4
圖 4-3 不同零價鐵分解三氯乙烯之濃度變化圖-----	4 - 5
圖 4-4 零價鐵分解四氯化碳之濃度變化圖-----	4 - 8
圖 4-5 四氯化碳分解反應過程中分析圖譜之變化情形-----	4 -10
圖 4-6 零價鋅分解四氯化碳之濃度變化圖-----	4 -12
圖 4-7 不同零價鋅對 TCE 分解反應之濃度變化圖-----	4 -15
圖 4-8 零價鋅對 TCE 分解過程中 GC-FID 分析圖譜之變化情形---	4 -18
圖 4-9 零價鋅對 TCE 分解過程中 GC-ECD 分析圖譜之變化情形-	4 -19

圖 4-10 零價鋅對 TCE 分解過程中中間產物濃度之變化情形-----	4 -20
圖 4-11 複合金屬 Fe/Ni 及 Fe/Pd 對 TCE 分解之濃度變化圖-----	4 -23
圖 4-12 複合金屬 Fe/Ni 及 Fe/Pd 對 TCE 分解之濃度變化圖-----	4 -25
圖 4-13 Fe/Ni 對 TCE 分解過程中 GC-FID 及 ECD 之分析圖譜-----	4 -26
圖 4-14 複合金屬 Zn/Ni 對 TCE 分解之濃度變化圖-----	4 -28
圖 4-15 複合金屬 Zn/Pd 對 TCE 分解之濃度變化圖-----	4 -29
圖 4-16 複合金屬 Fe/Ni 對四氯化碳分解之濃度變化圖-----	4 -31
圖 4-17 複合金屬 Fe/Ni 及 Zn/Ni 對 CH ₂ Cl ₂ 分解之濃度變化圖-----	4 -33
圖 4-18 複合金屬 Fe/Zn 對 CCl ₄ 分解過程中產物之濃度變化圖---	4 -34
圖 4-19 複合金屬 Fe/Zn 對 TCE 分解過程中產物之濃度變化圖---	4 -35
圖 4-20 無外加電壓下零價鐵分解 CCl ₄ 過程中產物之濃度變化---	4 -39
圖 4-21 外加電壓下零價鐵分解 CCl ₄ 過程中產物之濃度變化-----	4 -40
圖 4-22 無外加電壓下零價鐵分解 CCl ₄ 過程中 CHCl ₃ 之變化-----	4 -41
圖 4-23 外加電壓下零價鐵分解 CCl ₄ 過程中 CHCl ₃ 之變化-----	4 -43
圖 4-24 外加電壓下零價鋅分解 CCl ₄ 過程中產物之濃度變化-----	4 -44
圖 4-25 無外加電壓下零價鋅分解 CCl ₄ 過程中產物之濃度變化---	4 -45
圖 4-26 管柱試驗中 TCE 之濃度變化-----	4 -48
圖 4-27 Fe/Ni 管柱分解 TCE 過程之 GC-FID 及 ECD 分析圖譜---	4 -51
圖 4-28 零價金屬分解 TCE 批次試驗過程中水樣 pH 之變化-----	4 -54

圖 4-29 複合金屬分解 TCE 批次試驗過程中水樣 pH 之變化-----	4 -55
圖 4-30 管柱試驗出流水 pH 之變化-----	4 -58
圖 4-31 零價鋅批次試驗過程中鋅離子之濃度變化-----	4 -61
圖 4-32 複合金屬試驗過程中鋅離子之濃度變化-----	4 -64
圖 4-33 管柱試驗出流水鋅離子之濃度變化-----	4 -66
圖 4-34 複合金屬批次試驗過程中氯離子之濃度變化-----	4 -69
圖 4-35 不同金屬處理方法對氯離子濃度衰減變化情形-----	4 -70
圖 4-36 管柱試驗出流水中氯離子之濃度變化-----	4 -73

表 目 錄

表 1-1.台灣地區土壤及地下水污染案例-----	1 - 6
表 2-1.國內六種主要含氯有機溶劑之使用概況-----	2 - 2
表 2-2.高度具有內分泌干擾作用之化學物質-----	2 - 3
表 2-3.含氯有機化合物在水中之溶解度及飲用水源管制標準-----	2 - 4
表 2-4.發生氫的過電壓-----	2 -22
表 2-5.各種金屬對不同氣體分子之化學吸附能力-----	2 -25
表 4-1.零價金屬對氯化有機化合物之分解速率-----	4 -13
表 4-2.離子錯合物之形成常數-----	4 -72

第一章 研究緣起

民國八十三年六月，美國無線電公司(RCA)桃園舊廠址地下水污染事件首先被揭發出來，證實 RCA 廠在過去曾因不當處置四氯乙烯及三氯乙烯等有機廢料，使其洩漏至廠區及附近環境中，造成土壤及地下水污染。之後陸續揭發的污染事件包括：中石化台南安順廠的五氯酚污染土壤及地下水事件，以及民國八十七年六月，飛利浦竹北廠區附近地下水受四氯乙烯污染事件等等。從行政院環保屬委託工研院化工所針對部分地區地下水所做調查結果顯示：多個工業區包括大甲幼獅、苗栗頭份等工業區，以及新竹科學園區等其廠區內之地下水井都發現含氯有機化合物的存在，使得含氯有機化合物對土壤及地下水的污染問題，受到社會的關切(蔡，1992)。表 1-1 為國內近幾年來所發現的污染場址，從表中可以發現含氯有機化合物所造成的污染比例相當的高。

含氯碳氫化合物如：四氯乙烯(tetrachloroethene，PCE)、三氯乙烯(trichloroethene，TCE)、四氯化碳(carbon tetrachloride，CT)、氯仿(chloroform，CF)及二氯甲烷(dichloromethane，DCM)等，為工業上廣泛使用之材料，其主要用來做為脫脂、清洗、萃取、發泡、噴霧及製造等溶劑(蔡、郭，1988)。此類化合物之化學性質穩定，生物分解慢，

在水中溶解度低，容易累積吸附在複雜的土壤及地下水中，且大多數之含氯有機溶劑一旦流佈於環境中，容易沉積在不透水層，形成比水重之非水相液體(Dense Non-Aqueous Phase Liquids; DNAPLs)，很難去除，為土壤及地下水中常見之污染物(Gavaskar et al., 1998)。

含氯有機化合物一般具有較強之毒性，對人體健康及生態環境具有較大的危害，如四氯乙烯及四氯化碳皆已被證實為人體致癌物質，其他多種也被列為疑似人體致癌物質。而依據日本環境廳於 1998 年所發布之『環境廳之環境型內分泌干擾素之基本政策』中所公告之 67 種『內分泌干擾素物質』清單中，含氯有機化合物即占了三十多種(凌，2000；Japan Environment Agency，1998)。其對人類及整個環境生態的影響，不單單只是個體的致癌性、致畸性，其危害性將延續至我們的後代子子孫孫，關係到種族的優劣及存亡。因此，除了一方面防止含氯有機化合物在環境中之流佈外，如何針對受含氯有機污染物污染之場址進行整治復育，為目前亟須研究之課題。

在地下水污染之整治復育工程中，以往最常使用的方法為 現地抽出再處理(pump-and-treat)，然而在過去幾年的經驗顯示，利用抽出處理能源花費高，所需時間長，需要較多之操作及維護工作，且對非

水溶解性液體很難達到預期處理的目標，往往在停止操作後，污染物又慢慢的從污染源釋出(Gavaskar et al.，1998；Tremblay et al.，1995；Mackay and Cherry，1989；Smyth et al.，1995)。因此研發高效率及實用性之復育技術，以提高整治復育之成效，為目前全世界有志於整治復育技術研究者之共同目標。

現地整治處理為現今復育技術發展之主要趨勢。利用現地斗閘系統(In-situ funnel-and-gate system)配合零價金屬所形成的反應性透水欄柵(reactive permeable barriers)被認為最具有取代傳統抽出再處理系統(pump-and-treat)，來整治含氯有機化合物污染場址之優勢，本處理技術最主要之優點為設置後不需後續的操作、維護處理成本。反應性透水欄柵安置完成後，污染舌(plume)依循著地下水文的傳導途徑，流經欄柵而被分解處理掉，完全不需任何動力(Gavaskar et al.，1998；Smyth et al.，1995)。

利用零價鐵來促進含氯有機化合物之分解反應為近年來在地下水復育工程研究上的一項重大創新發現。經過 Gillham and O'Hannesin (1994)、Matheson and Tratnyek (1994)、Weber (1996)及 Orth and Gillham (1996)等多位學者之研究結果,證實零價鐵對含氯有機化合物

之分解反應確實有顯著的促進效果,對於受含氯有機化合物污染場址之整治復育應具有相當大的應用價值。目前在世界各地已有多個場址在進行現地大規模及模擬廠試驗(Appleton, 1996)。然而,對於零價鐵如何促進反應的進行,是單存的氧化還原反應?還是有其它的催化機制?以及地下水中的基質如:硝酸鹽,碳酸鹽等對反應之影響如何?這些問題至今都尚未研究清楚,使得此一技術在實際應用上仍未能得到有效的最佳設計控制參數,而影響其發展性。

零價鐵處理技術在目前的研究中發現,在經過一段時間反應後,在零價鐵的表面容易被覆一層氧化覆膜,此覆膜使零價鐵表面失去活性,因而降低了處理效果。如何去除表面覆膜的干擾,以及促進零價鐵的表面活性成為目前研究的另一重點。目前有利用超音波震盪來去除表面覆膜 (Ruiz et al., 1998),亦有利用複合金屬(bimetal)來促進鐵表面的活性(Siantar et al., 1996; Appleton, 1996; Gavaskar et al., 1998; Muftikian, 1995)。

本研究之主要目的分為二個部份,第一部份主要針對零價金屬對含氯有機化合物分解反應之促進機制進行研究,並針對地下水環境中,可能影響反應之因素進行探討,希望建立一個適合於地下水環境中之反應動力模式,以提供未來復育工程設計上之應用。

第二個部份主要利用電化學方法來增加零價鐵的表面活性以促進反應之進行。主要分為兩個部份,第一部份為研究複合金屬間自發性反應的促進效果,主要是結合鐵與其他金屬一同來參與反應,探討其促進效果與反應機制。另一部份為研究利用外加直流電流來促進零價金屬對含氯有機化合物之分解反應,此部份希望能發展一新的技術來增進零價鐵對含氯有機污染物之處理成效。

本研究所求得的反應速率參數將與子計畫一結合來發展預測模式,另外本研究之結果亦將提供給子計畫五作為風險評估及整治決策之依據。

表 1-1.台灣地區土壤及地下水污染案例

污染場址	污染物	污染型式	污染對象	污染範圍	污染影響
彰化市裕台化工廠	有機氯農藥	農藥製造過程廢水及廢棄物排放	住商區		居民
台北市大洋義芳化工廠	汞	製鹼氯廢棄物	住商區	2 公頃	居民
新竹縣正農化學公司	有機物	廢水排放及廢棄物置放			
美國無線電公司 RCA 台灣桃園廠	PCE,TCE,1,1,1-TCA,1,1-DCE,cis-1,2-DC E,1,1-DCA,vinyl chloride	廢水排放及廢棄物置放	工業用地、地下水	土地 0.18 公頃，地下水 30 公頃	地下水水源
桃園縣蘆竹鄉中油公司煉油廠	燃料油，直鏈碳氫化合物	輸油管破裂	農業用地、溪流流域、附近海域	65 公頃	農漁業受損
台灣氯乙烯公司頭份廠	含氯碳氫化合物有機物	廢水排放及廢棄物置放	工業用地、地下水		
中石化公司台南市安順廠	五氯酚，汞	廢水排放及廢棄物置放	魚塢、鹽田		漁業、海域生態
基隆市興業金屬公司	鉛	廢氣排放及廢棄物置放	農業用地		
北縣泰山鄉	重金屬	廢水排放	農業用地		造成鎘米
桃園縣觀音鄉大潭村高銀化工廠	鉛、鎘	廢水排放	農業用地	30 公頃	造成鎘米
桃園縣蘆竹鄉中福地區基力化工公司	鉛、鎘	廢水排放	農業用地	總休耕面積 83 公頃	造成鎘米
彰化縣彰化市和美鎮東西二圳沿岸工廠	鎘	廢水排放	農業用地		造成鎘米
彰化縣花壇鄉白沙村農田灌溉渠道上游之整染電鍍鋼鐵廠	重金屬	硬脂酸鎘之製造廢水排放	農業用地		造成鎘米
雲林縣虎尾鎮台灣色料廠	重金屬	廢水排放	農業用地		造成鎘米
飛利浦公司新竹竹北廠	含氯碳氫化合物	廢溶劑棄置			地下水水源
屏東縣麟洛鄉	重金屬鉛污染		農業用地		

第二章 背景及理論

2-1.含氯有機化合物之一般特性

含氯有機化合物一般具有生物及化學不易分解的特性，且具有很強的生物濃縮作用(bioconcentration)。因含氯有機化合物一般多屬高親脂肪性之化合物，一旦進入生物體內大都貯存在脂肪組織中，不易經生物代謝作用排出體外，再加上其穩定不易分解的特性，含氯有機化合物容易隨著食物鏈或食物網的傳遞而產生濃縮的作用(李，2000)。

含氯有機化合物在工業上常大量被應用，表 2-1 為國內六種主要含氯有機溶劑之使用概況(蔡，1988)。除此之外，含氯有機化合物也在農業上被廣泛使用，大部份具有強效性之除草劑、殺蟲劑、殺菌劑及防腐劑都屬於含氯之有機農藥，如眾所皆知的滴滴涕(DDT)、多氯聯苯(PCBs)、五氯酚、六氯苯、阿特靈、地特靈、氯丹、毒殺芬及飛佈達等等(王，1997)。我們今日能有如此舒適繁榮文明的生活，能免於糧食匱乏之憂慮，含氯有機化合物的貢獻是不可忽略的。

不幸的是，一般含氯有機化合物要比其它化合物對生物具有較高的毒性及危害性，如四氯乙烯、四氯化碳、三氯乙烯、氯仿及氯乙烯

表 2-1.國內六種主要含氯有機溶劑之使用概況

溶劑種類	用 途
二氯甲烷	脫脂溶劑、漆料剝除劑、PU 加工吹泡劑、噴霧劑、製藥萃取溶劑
氯仿	壓克力黏著、萃取用溶劑
四氯化碳	農藥中間體、印刷油墨溶劑
三氯乙烯	脫脂溶劑、樹脂、塑膠類之溶劑、有機化合物萃取溶劑
四氯乙烯	脫脂溶劑、乾洗劑、一般性塗料之溶劑、萃取用溶劑
1,1,1-三氯乙烷	脫脂溶劑、清洗溶劑、樹脂類溶劑、修正液

等工業上廣泛應用之溶劑都證實對動物有高度之致癌潛勢(LaGrega et al., 1994)。而近年來社會上所關切的焦點『環境荷爾蒙』物質，從日本 1998 年所公佈之具有環境荷爾蒙作用之物質清單中(如表 2-2 所示)，可以發現含氯有機化合物占了大多數。

大多數之含氯揮發性有機化合物皆為比水重之低水溶性化合物，在水中之溶解度低，一旦流佈於地下環境中時，容易累積分佈(partition)在土壤有機質中，或逐漸往下移動，最終沉降在地下水層底部之不透水層上，形成所謂的比水重之非水溶液相，一般通稱之為 DNAPLs。因其沉降在不透水層底部，因此有 DNAPLs 存在時，除了復育技術上難度高外，對於污染源之找尋更是不容易。由於含氯有機化合物對水的低溶解性，因此 DNAPLs 從含水層底部之釋出速率非常的緩慢，通常要持續幾十年甚至百年的時間(Gavaskar et al., 1998)。然而，雖然其在水中之溶解度小，但其溶解度仍是地下水體做為飲用

表 2-2. 高度具有內分泌干擾作用之化學物質

用途	化 合 物	
無	Dioxins and furans	Benzo(a)pyrene
熱媒、電絕緣體	Polychlorinated biphenyl (PCB)	
Fire retardant	Polybromobiphenyl (PBB)	
殺菌劑	Hexachlorobenzene (HCB) Benomyl Maneb Vinclozolin	Pentachlorophenol (PCP) Manzeb (Mancozeb) Metiram Zineb Ziram
除草劑	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid Alachlor Nitrofen Metribuzin	Amitrole Atrazine Simazine (CAT) Trifluralin
殺虫劑	Hexachlorocyclohexane Ethyl parathion Carbaryl Chlordane trans-Nonachlor 1,2-dibromo-3-chloropropane DDT DDE and DDD Kelthane (Dicofol) Aldrin Endrin Dieldrin Endosulfan (Benzoepin)	Heptachlor Heptachlor epoxide Methomyl Methoxychlor Toxaphene (Camphechlor) Mirex Aldicarb Kepone (Chlordecone) Cypermethrin Esfenvalerate Fenvalerate Permethrin Malathion
塑膠之可塑劑	Di-(2-ethylhexyl) phthalate Butyl benzyl phthalate Di-n-butyl phthalate Dicyclohexyl phthalate Diethyl phthalate	Dipentyl phthalate Dihexyl phthalate Dipropyl phthalate Diethylhexyl adipate
Chlordane 代謝產物	Oxychlordane	
抗污劑、防腐劑	Tributyltin	Triphenyltin
表面活性劑原料	Alkyl phenol (from C5 to C9)	
樹脂原料	Bisphenol A	
染料中間物	Dichlorophenol	
香水等藥劑之原料	Benzophenone	
2,4-dinitrotoluene 中間物	4-Nitrotoluene	
有機氯化化合物副產物	Octachlorostyrene	
Non-reacting substance of styrene-rubber plastic	Styrens	
Synthesis intermediate, for liquid crystal manufacture	n-Butylbenzene	

資料來源：<http://www.eic.or.jp/eanet/e/end/sp98.html>.

水源時管制標準值的好幾萬倍，如三氯乙烯其在水中之溶解度為 1100 mg/l，at 25 °C，而其中華民國飲用水水源水質標準之管制標準值為 0.005 mg/l，表 2-3 為常見之含氯有機化合物在水中之溶解度(Gavaskar et al.，1998；Karel，1984)，及其飲用水水源之管制標準值(行政院環保署飲用水水源水質標準第六條，2000)。因此，含氯有機化合物對地下水所造成的污染成為一個棘手的問題。

表 2-3. 含氯有機化合物在水中之溶解度及飲用水源管制標準

化合物	水中溶解度 (mg/L, at 25°C)	*飲用水水源水質標準 (mg/L)
總三鹵甲烷(氯仿)	9300	0.1
三氯乙烯	1100	0.005
四氯化碳	800	0.005
1,1,1-三氯乙烷	1250	0.2
1,2-二氯乙烷	8600	0.005
氯乙烯	2000	0.002
對-二氯苯	79	0.075

*中華民國飲用水水源水質標準第六條：地面水體或地下水體作為社區自設公共給水、包裝水、盛裝水及公私場所供公眾飲用之連續供水固定設備之飲用水水源者，其單一水樣水質應符合之規定。

氯原子的電子排列，在其最外層軌域有 7 個電子，所以具有相當強的電負特性，因此，含氯有機化合物中的碳多處於較高之氧化態。在含氯有機化合物中，氯的取代基愈多，相對的此一化合物之氧化態愈高。因此對於愈高含氯量之化合物則愈適合以還原的方法將之脫氯分解(Vogel et al.，1987)。

2-2. 斗閘系統--零價金屬之反應性透水欄柵

2-2-1. 零價金屬處理技術之源起

從文獻上的追溯(Gavaskar et al., 1998)，首先將零價金屬應用在含氯有機化合物之脫氯分解反應的為 1972 年的 Sweeny 及 Fischer(Sweeny and Fischer, 1972 and 1973)。當時其利用金屬鋅在酸性的條件下來分解含氯之有機農藥，研究結果發現,在室溫下，鋅對 p,p'-DDT 有非常令人滿意的脫氯分解效果，主要產物為乙烷(ethane)。在 Sweeny 後續所發表的研究報告中(Sweeny, 1981 and 1983)，亦提出鐵、鋅及鋁粉對廢水中各種含氯有機化合物包括三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、三氯乙烷(TCA)、三鹵甲烷(trichloromethanes)、氯苯類(chlorobenzenes)、多氯聯苯(PCBs)及氯丹(chlorodane)等之分解成效及機制。後續的研究者還有 Senzaki and Kumagai(1988)，其利用鐵粉來分解三氯乙烯及四氯乙烷等。而在此之前，對於零價金屬之應用多僅在工業廢水的處理研究。

首先將零價金屬技術應用在現地復育工程上的為在加拿大 Waterloo 大學的一群研究者 Reynolds et al.(1990)及 Gillham and O'Hannesin(1992)，他們致力於研究零價金屬配合斗閘系統來處理受含氯有機化合物污染之地下水,並於 1993 年取得該技術之專利(Gillham, 1993)，自此，零價金屬技術便引起世界各地的關注。

2-2-2. 現地斗閘處理系統(In-situ funnel-and-gate treatment system)

現地斗閘處理系統為一個在污染場址現地所構築的地下水處理設施，此套處理系統主要分為二個部份。第一個部份為截留導引設施，第二部分為處理單元。在受污染的地下含水層中，構築一個漏斗型的截留導引設施，即所謂 ”funnel” 部分，污染舌(plume)經由此導引設施流進處理單元，處理單元即所謂 ”gate” 部分。第二個為 Gate 部分，一般又稱為反應性透水欄柵(reactive permeable barriers)，其主要結構為構築一個高透水性之欄柵，將欲參與反應之處理單元安置於欄柵中。此處理單元可以是生物處理方法、物理處理方法或是化學處理方法。在本研究所探討的技術屬於化學處理方法，所欲使用之處理單元為具有還原活性之零價金屬顆粒拌合一些具有高透水性之砂粒。透水閘門之處理單元可以是單段式，亦可視處理之需要串聯成多段式，或並聯成多渠道式，其基本之結構配置如圖 2-1 所示(Smyth et al., 1995)。

對於許多含氯有機化合物很難以一種方法從頭至尾將之完全去除，如一些高含氯量之化合物可能較適合用化學還原的方式，將之還原脫氯分解，但當它脫氯還原成低含氯量之化合物時，這時可能比較適合利用生物方法或是化學氧化的方法將之繼續分解完成(Vogel et al., 1987)，另外有些受污染之地下水，污染物之種類繁多，特性差異

大，斗閘系統可以同時組合多種處理單元，正可符合含氯有機化合物，及受多種污染物污染之地下水之需求。而斗閘系統受限於深度及地下水文條件之影響，閘門位置的選擇及安置不易(Gavaskar et al.，1998)，為此技術應用上所需考慮之處。

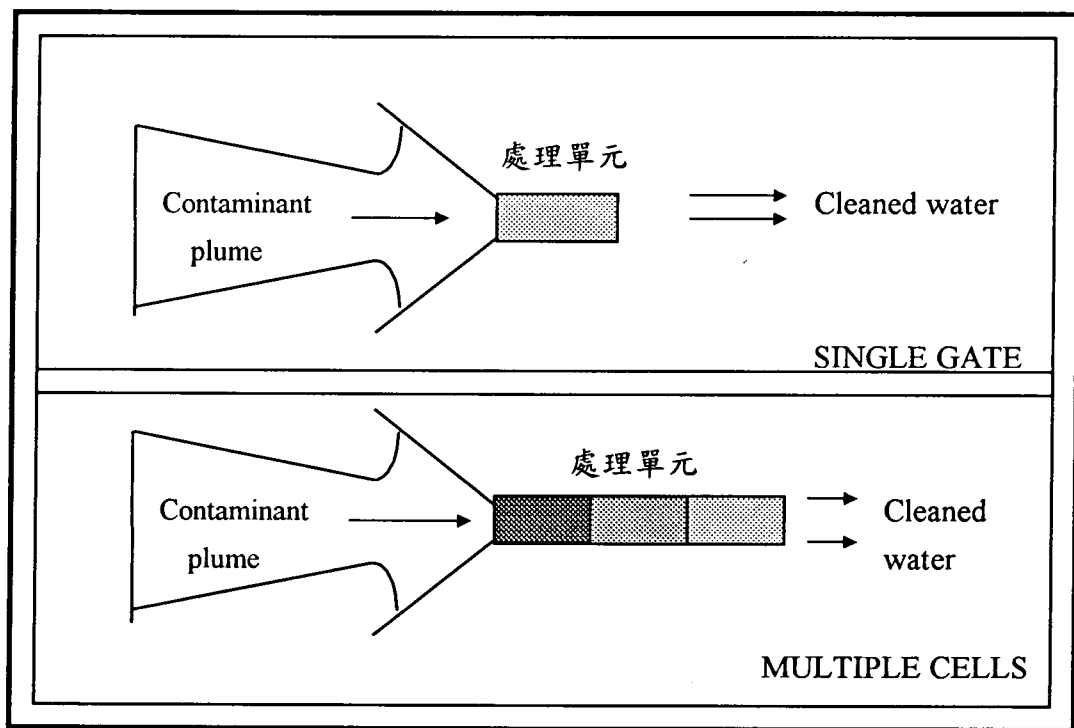
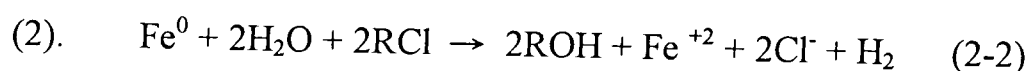
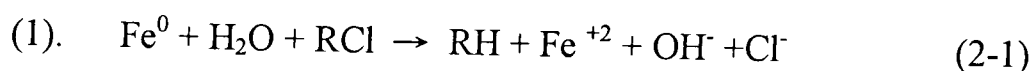


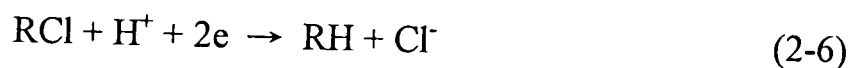
圖 2-1.斗閘系統(funnel-and-gate system)配置圖

2-3. 零價金屬(鐵)對含氯有機化合物之脫氯分解反應

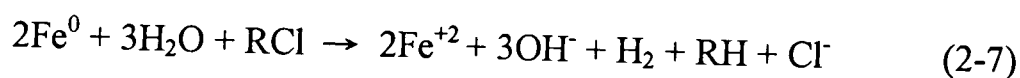
Sweeny 在 1981 年(Sweeny, 1981)即對零價金屬對含氯有機化合物之脫氯分解反應提出了下列二個可能的途徑:



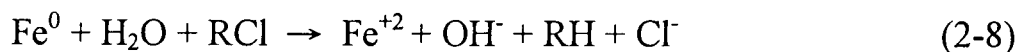
其中 RCl 代表含氯有機化合物。Gillham and O'Hannesin(1994)也對零價鐵分解含氯有機化合物之反應機制提出了他們的看法，假設反應系統中只存在水、零價鐵及含氯有機化合物(RCl)，則系統中可能產生下列反應:



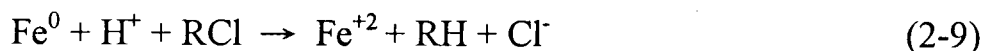
合併反應式(2-3)、(2-4)、(2-5)及(2-6)式，得總反應式如下所示:



若不包括水的解離反應,則總反應式(2-7)可改寫如下:



同樣在 1994 年 Matheson and Tratnyek 也提出了類似的分解機制:



Matheson and tratnyek(1994)同時也對反應進行的可能途徑提出了他們的假設:

第一種反應途徑為含氯有機化合物直接與金屬鐵表面接觸之反應。含氯有機化合物必須吸附在金屬鐵表面，電子直接從鐵表面傳送到有機物產生還原脫氯反應，如圖 2-2 所示。而整個反應可以分為五個步驟進行: (1)含氯有機化合物從溶液中傳送至金屬表面；(2)含氯有機化合物在鐵金屬表面產生吸附作用；(3)還原脫氯反應在鐵表面進行；(4)反應產物之脫附作用；(5)反應產物在溶液中之傳送。以上五個步驟可以歸為傳輸機制與反應機制，兩者對反應速率都有相當大的影響，至於何者為速率決定步驟，則視反應系統之情況而定。

無論速率決定機制為何，具活性之零價鐵表面積多寡是決定表面接觸反應之最重要因素。

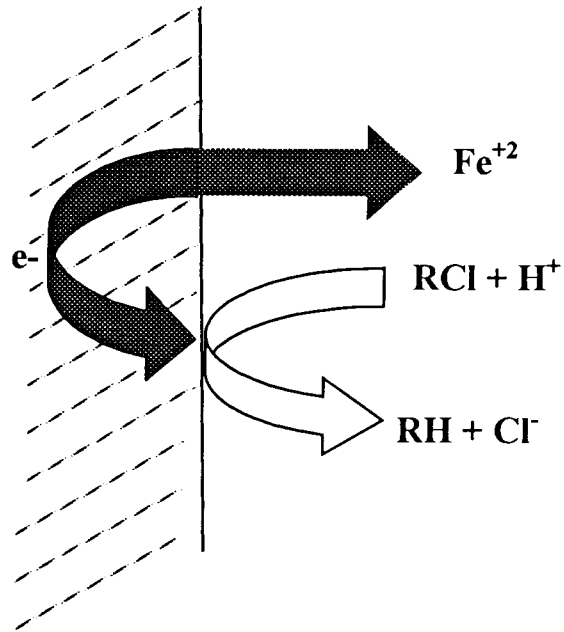


圖 2-2.反應機制一--直接接觸反應：含氯有機化合物直接與金屬
表面接觸產生電子轉移

第二個反應途徑為在水溶液系統下，零價鐵先與水作用產生如下
列式(2-10)之反應：



再利用(2-10)式所產生之氫氣,在系統中催化劑之催化下產生如(2-11)

式之脫氯分解反應，反應途徑如圖 2-3 所示：

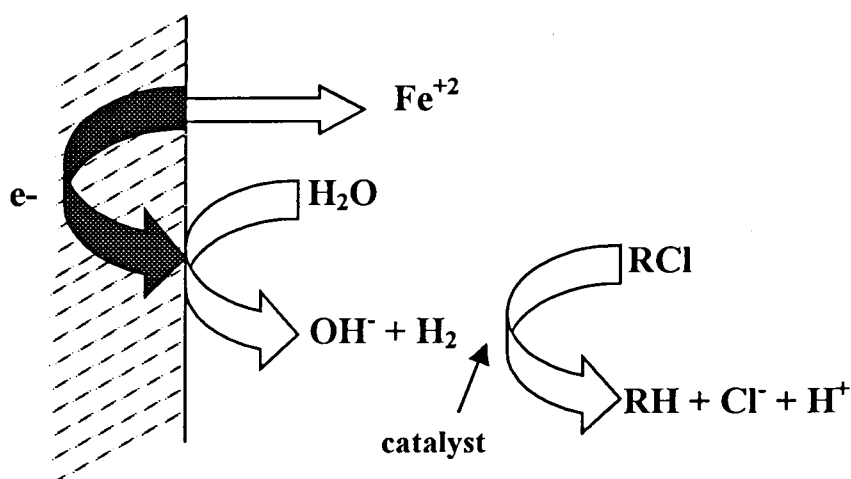
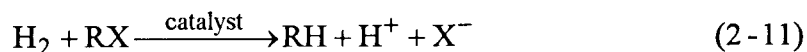


圖 2-3. 分解機制二--觸媒氫化反應：含氯有機化合物經由零價金屬與水反應所產生的氫氣與催化劑之共同分解作用

從實驗上亦證實，單獨的氫氣，在沒有催化劑的存在下，其對四氯化碳是沒有還原作用(Weber, 1996)。而且產生過多的氫氣會累積在金屬鐵表面阻礙反應的進行，反而減緩反應之速率。但在具有催化劑存在下，氫氣是可以發揮其還原作用產生脫氯反應的。研究顯示，鐵金屬表面的不完整性，以及在反應系統中有其它固相介質存在，可以做為此反應之有效催化劑，催化氫氣來還原含氯有機化合物。因此，欲利

用反應產生之氫氣來快速進行含氯有機化合物之脫氯分解反應，在此一系統中並非不可能(Weathers et al., 1997; Ballapragada et al., 1997)。

2-4.含氯有機化合物之脫氯分解機制

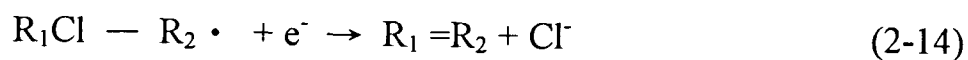
含氯有機化合物氯烷類之還原脫氯反應為一多步驟之還原反應(Vogel et al., 1987)，大部分反應之第一步驟為單電子的轉換，形成一烷類自由基，其反應如(2-12)所示：



第二個反應步驟主要分為三個途徑，第一個還原途徑為氫取代反應(hydrogenolysis)，由系統基質中的氫來取代氯，其反應如下式(2-13)所示：



第二個還原反應途徑為雙氯原子的消除反應(dichloro-elimination)，鄰近自由基的碳再失去一個氯離子而產生一個較穩定的烯類化合物，其反應如式(2-14)所示：



第三個還原反應途徑為偶合反應(coupling)，係兩個自由基結合在一起，形成一聚合體，其反應如式(2-15)所示：



依據上述理論，推論四氯化碳在無氧情況下，其還原分解途徑可以推估如圖 2-4 所示(Criddle and McCarty, 1991)。

圖中，經由第三個還原反應途徑偶合形成六氯乙烷，六氯乙烷之進一步脫氯分解途徑如圖 2-5 所示 (Vogel et al., 1987)。至於何者為主要反應途徑，則須視反應系統中當時所提供之環境條件而定。

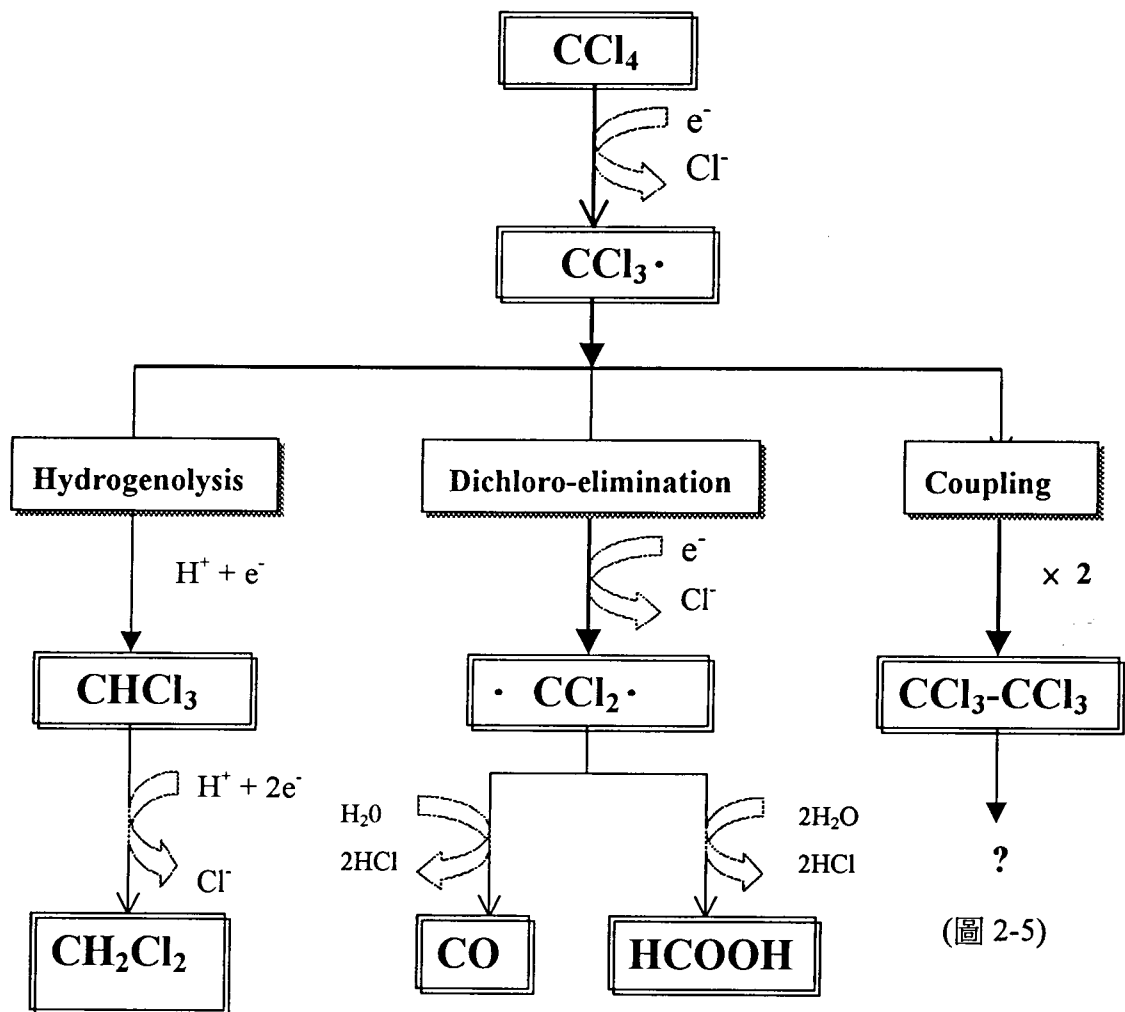


圖 2-4.四氯化碳在厭氧情況下之還原分解途徑

應用化學熱力學的理論，可以指示在系統中反應之可行性，利用下式可以描述自由能的變化與反應電池電位間之關係：

$$\Delta G_{\text{反應}} = -nFE_{\text{cell}} \quad (2-16)$$

$\Delta G_{\text{反應}}$: Gibbs 自由能變化(cal/mole)

n : 轉移電子之莫爾數

F : 法拉第(faraday)常數(=23061 cal/mole-volt)

E_{cell} : 反應的電池電位(volts)

一個可發生之反應，其 $\Delta G_{\text{反應}}$ 須為負，亦即 E_{cell} 之值需為正。利用南史特(Nernst)方程式，可以用來計算在反應系統中之 E_{cell}

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

E_{cell}^0 : 係指在標準狀況下,反應之電池電位

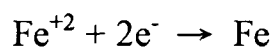
R : 氣體常數

T : 溫度($^{\circ}\text{K}$)

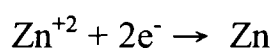
Q : 反應商數;定義為生成物與反應物非平衡活性之比

利用零價金屬包括鐵、鋅等來促進含氯有機化合物(四氯化碳)之

分解，主要藉助其還原能力，在標準狀況下，零價鐵及鋅之標準還原電位分別如下(楊，1992；Benefield et al.，1982):

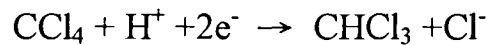


$$E_0 = -0.440 \text{ volts}$$

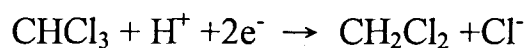


$$E_0 = -0.763 \text{ volts}$$

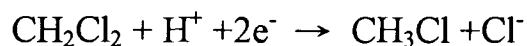
對四氯化碳、氯仿、二氯甲烷等化合物,其還原電位在標準狀況下 (pH=7，at 25 °C, 稀薄溶液,氯離子活性 0.001M)經估算如下(Vogel，1987):



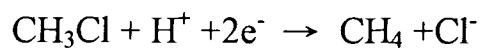
$$E_0 = 0.67 \text{ volts}$$



$$E_0 = 0.56 \text{ volts}$$

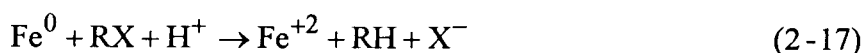


$$E_0 = 0.49 \text{ volts}$$



$$E_0 = 0.47 \text{ volts}$$

因此,欲利用零價金屬(鐵及鋅) , 來還原上述各種氯烷化合物 ,
從熱力學的觀點來看是可行的 , 其反應之方程式可如(2-17)式所示:



但從實際實驗進行中發現,欲利用零價鐵來還原二氯甲烷,其反應則相當的緩慢。

2-5. 零價金屬脫氯還原反應過程之反應速率

零價鐵對含氯有機化合物之分解速率主要受兩個機制所控制,一個為還原脫氯之化學反應,另一個為系統中之傳輸機制,至於何者為速率決定步驟,則取決於反應系統中之條件。

對於發生在固體表面非孔隙內之反應(如鐵表面),一般都符合假一階反應,其反應速率如下表示:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C$$

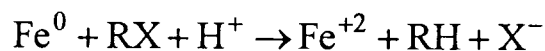
對於發生在孔隙內,受質量傳輸所限制之反應,其反應速率為零階反應(zero-order),其反應速率如下表示:

$$\frac{dC}{dt} = -k_0$$

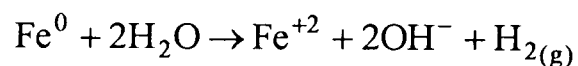
諸多研究結果皆顯示，零價鐵對含氯有機化合物之脫氯分解反應為一假一階反應(pseudo-first-order reaction)(Gavaskar et al. , 1998 ; Gillham and O'Hannesin , 1994 ; Matheson and Tratnyek , 1994 ; Orth and Gillham , 1996 ; Agrawal and Tratnyek , 1996 ; Johnson et al. , 1996 ; Scherer et al. , 1997 ; Gold et al. , 1997) 。

2-6.反應後水質 pH 之變化

在水溶液系統中，零價鐵對含氯有機化合物之還原脫氯反應，須消耗水中之氫離子，其反應如下式：



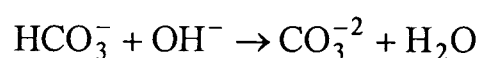
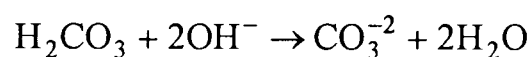
另外，零價金屬鐵在系統內亦與水產生反應，而產生氫氧根離子，其反應如下式：



因此，從以上兩個反應可以推知，在系統內，隨著反應的進行，其 pH

值會有上升的趨勢。

pH 的上升，會使地下水中的碳酸(carbonic acid)及碳酸氫根離子(bicarbonate)轉變為碳酸根離子(carbonate ions)其反應如下：



碳酸根的形成，會與地下水中的一些化學成分，或與反應後之亞鐵離子反應，形成沉澱物如： CaCO_3 、 FeCO_3 及 MgCO_3 (Gavaskar et al.，1998；Reardon，1995)。所形成的沉澱物若沉積在金屬表面，則會減少其分解含氯有機化合物的效力以及減少孔隙率及滲透率而減少地下水流速。

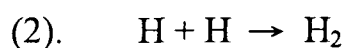
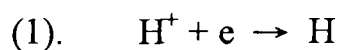
因此，反應系統中 pH 的變化成為一個重要控制參數，了解反應過程中 pH 值的變化，以及系統中 pH 值對反應速率之影響，有助於系統中 pH 之控制及設計。

2-7. 電化學理論--發生氫氣的過電壓(Hydrogen overvoltage)

利用零價金屬來分解含氯有機化合物，主要借助其還原能力，因此，零價金屬的選擇，還原能力是其主要考量的因素之一。還原能力的強弱，前述的氧化還原電位是一個考量的依據，另外發生氫氣的過電壓亦應是一個考量的方式。

在電解反應中，將含有氫離子的溶液電解時，欲從各種金屬表面上產生氫氣，理論上所需之電動力通常是不夠的，一般需要再加強一點的電壓才能使氫氣產生，而這份額外的電壓亦即此金屬之發生氫氣的過電壓。各種金屬的發生氫氣的過電壓代表著該金屬電極會妨礙氫氣泡產生的能力。表 2-4. 為各種金屬的發生氫的過電壓(田中正三郎，1980)。

在電解反應中，陰極金屬電極的發生氫的過電壓對陰極的還原能力有著極重要的影響。當電解之時，若氫已經結合成分子形態的氫氣泡時，則其已經不具還原能力，陰極的強大還原能力主要來自於原子狀態的氫，氫離子形成氫氣的過程如下式所示：



對於具有較高之發生氫的過電壓金屬，其第二個反應 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ 的反應速度慢，因此會有較多原子態的氫集結於金屬的表面，如此便能產生較大的還原能力。因此金屬發生氫氣的過電壓高低亦代表著該金屬之還原能力強弱。發生氫氣過電壓低之金屬，在其金屬表面之氫離子很容易就形成了氫氣分子，因而喪失其還原能力，另外，氫氣泡的產生，會累積在金屬表面，也會對反應的進行造成阻礙。

表 2-4.發生氫的過電壓

電 極	過電壓(V)
白金(附著白金黑)	0.005
金	0.02
鐵(苛性鈉液)	0.08
白金(平滑)	0.09
銀	0.15
鎳	0.21
銅	0.23
鈮	0.46
鎘	0.48
錫	0.53
鉛	0.64
鋅	0.70
水銀	0.78

2-8.複合金屬(bimetallic)對反應速率之影響

利用複合金屬來分解含氯有機化合物為繼單一零價金屬之後所發展出來的新技術。所謂複合金屬技術係利用結合二種金屬來促進含氯有機化合物之分解反應。而所結合之第二種金屬所扮演的角色，一般包括二種作用，第一種作用為藉著所加入的第二種金屬與第一種金屬間之電位差形成一個賈法尼電池組(galvanic couples)來增加釋出電子的活性。第二種作用認為所加入的第二種金屬具有觸媒催化的作用(Gavaskar et al., 1998)。

目前已被提出之複合金屬組合包括有：(1) Fe/Cu (Gavaskar et al., 1998； Fennelly and Roberts, 1998)，從目前之研究結果認為 Cu 所扮演的角色屬於第一種作用，主要藉由其與 Fe 間之電位差形成一賈法尼電池來誘發零價鐵電子的釋出，以促進反應的進行。(2) Fe/Pd，主要研究者包括 Muftikian et al.(1995)；Wang et al.(1997)；Zhang et al.(1998)及 Lien et al.(1999)等。一般認為鈀所扮演的角色為催化觸媒，而 Wang et al.(1997)認為鈀除了當做催化觸媒外，其亦可防止鐵表面氧化物之形成。(3) Fe/Ni，主要研究者包括 Gillham(Appleton, 1996)，Fennelly et al.(1998)及 Zhang et al.(1998)，而目前認為鎳所扮演的角色

應該也是催化觸媒。(4)其它還包括 Pd/Zn 及 Pt/Fe (Zhang et al., 1998) 等。

2-9.金屬觸媒--鎳之催化機制

從觸媒理論觀點來看，要在固體表面發生催化反應，首先必需至少有一個或多個反應物先在固體催化劑表面發生化學吸附反應。而金屬觸媒即因其表面原子有空軌域，能將含有未鍵結電子對的化合物如含氯有機化合物，藉由化學吸附強烈的吸附住。表 2-5 為各種金屬對各種氣體分子之化學吸附能力。表中『+』表示強化學吸附，『×』表示弱化學吸附，『-』表示觀察不到化學吸附。從表中可以發現，過渡金屬一般具有較強之化學吸附傾向。

過渡金屬其電子的排列,在其最外層軌域含有一個或多個未成對的 d-電子,一般認為未成對的 d-電子能將欲被吸附的氣體分子束縛在金屬固體表面形成一個化學吸附反應的過渡狀態,此中間狀態之形成有助於降低其化學吸附反應之活化能。而非過渡金屬其僅有 S 或 P 價電子,因此其化學吸附之活化能維持原狀,高得使其不易產生化學吸附反應(Bond, 1987; 胡, 1998)。

氫氣分子若本身鍵結不斷裂,則無法與金屬表面發生化學吸附,諸多金屬如鎳為氫化反應的一個良好觸媒,因其可將氫分子解離成氫原子而吸附在金屬表面。從成本及效率上的考量,一般認為鎳為氫化反應之最佳選擇,因此利用鎳做為含氯有機化合物氫化脫氯反應之觸媒應該是一個良好的選擇。

表 2-5.各種金屬對不同氣體分子之化學吸附能力

組別	金 屬	氣 體						
		O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ti、Zr、Hf、V、Nb、 Ta、Cr、Mo、W、 Fe、Ru、Os、	+	+	+	+	+	+	+
B1	Ni、Co	+	+	+	+	+	+	-
B2	Rh、Pd、Pt、Ir	+	+	+	+	+	-	-
B3	Mn、Cu	+	+	+	+	×	-	-
C	Al、Au	+	+	+	+	-	-	-
D	Li、Na、K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg、Ag、Zn、Cd、 In、Si、Ge、Sn、Pb、 As、Sb、Bi	+	-	-	-	-	-	-

「+」表示強化學吸附,「×」表示弱化學吸附,「-」表示觀察不到化學吸附

第三章 研究內容與方法

3-1. 研究內容

本研究之架構如圖 3-1 所示,主要分為單一金屬技術、複合金屬技術及外加電壓個技術三個部份。第一部份單一金屬技術之研究主要針對零價金屬對含氯有機化合物之分解機制進行研究,從實驗及參考文獻間之整合以便進一步確定含氯有機化合物脫氯分解之機制,探討不同零價金屬,不同控制條件對反應速率及反應產物之影響,另外,亦針對處理後之水質變化進行探討,以確保此技術未來做為地下水整治復育時,其處理水質能安全的做為飲用水源。希望藉由此部份之研究能夠清楚的了解零價金屬技術之反應機制及其設計參數。

本研究的第二部份為複合金屬技術之研究,主要研究複合金屬對含氯有機化合物之分解效率、分解機制及其處理水質之安全性,以及進一步評估其做為復育技術之可行性。

第三個部份為利用外加電壓來促進零價金屬對含氯有機化合物之分解反應,希望藉由此部份之研究能夠評估外加電壓技術對含氯有機化合物之分解效率。

對於上列諸項,本研究除了利用批次試驗外,為了更接近斗開

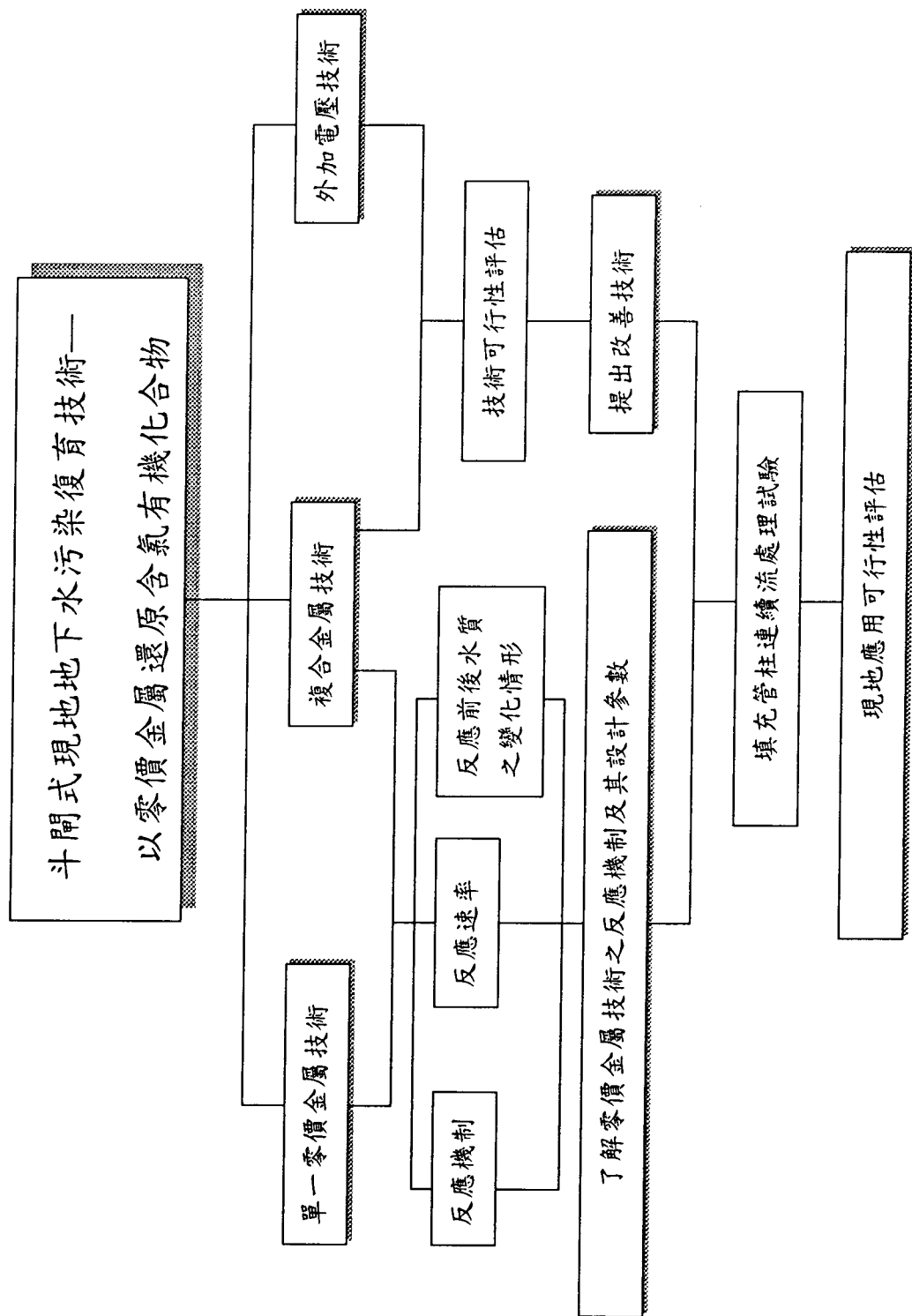


圖 3-1. 研究架構

系統之反應性透水攔閘，本研究亦進一步進行管柱試驗，相信藉由本研究之結果，能對零價金屬對含氯有機化合物之脫氯分解情況有更清楚的了解，以及更貼近實際的經驗，對於此技術將來欲應用至現地應用應有相當大的幫助。

3-2. 研究方法

3-2-1. 實驗設計

3-2-1.1 零價金屬對含氯有機化合物之分解速率及機制

對於各種零價金屬，及各種複合金屬組合對含氯有機化合物之分解速率比較，主要藉由血清瓶之批次試驗來進行，針對各種不同的金屬，不同的添加量，分別探討其分解速率，並分析其不同反應時間之產物變化情形。

對於單一金屬的批次試驗，試驗的金屬包括有鐵、鋅、鋁、鎳及鈹，其中鎳與鈹的試驗主要目的為配合複合金屬研究所設計。鐵的選擇來自三個不同的廠牌，四個不同的規格，包括有粉末狀及顆粒狀二種，鋅的選擇亦同樣來自三個不同廠牌三種不同規格，包括有粉末狀的鋅，細絲狀的鋅及顆粒狀的鋅。希望藉由不同來源、不同大小顆粒以及不同添加量之試驗，來了解不同零價金屬特性對含氯有機化合物

分解速率之影響。複合金屬的組合包括有 Zn/Ni、Zn/Pd、Zn/Fe、Fe/Ni 及 Fe/Pd，藉由不同複合金屬之批次試驗來觀察其對含氯有機化合物之分解速率以及其分解產物之變化情形，以進一步了解各種複合金屬對含氯有機化合物分解之促進作用。

3-2-1-2. 外加電壓來促進零價金屬對含氯有機化合物之還原脫氯作用

面對日益嚴重的環境污染事件，利用光電熱能源來處理污染問題已成為未來的一個重要趨勢。針對 Metheson 目前對零價鐵還原脫氯反應所提出的反應機制包括：(1). 含氯有機化合物直接與金屬表面接觸產生電子轉移。(2). 利用零價鐵在水溶液系統下反應所產生之氫氣與鐵表面或系統中其它介質之催化作用共同完成。面對這兩個反應機制，從電化學理論觀點來看，本研究認為利用外加電壓來促進其還原脫氯效力是一個有效的方式。藉由電壓的控制，可以選擇其對反應促進之機制。

當外施加之電壓低於該金屬之氫氣產生過電壓時，在此陰極金屬電極表面則聚集氫原子，而此氫原子是陰極還原能力之主要所在，亦即陰極之還原特性即是此氫原子的表現。對於第二個反應機制，當利用外加電壓來促進其反應時，則電壓的選擇則須要高於該陰極之氫氣產生過電壓，讓其產生氫氣，再藉由系統中，金屬或其它介質的催化

作用，來共同完成此一反應。

本研究即利用電化學的此一特性，將零價金屬之反應系統置於一電解反應槽之陰極，當施加一外電壓低於金屬之氫氣產生過電壓時，則陰極可不斷的得到電子的補充，持續保持其高還原能力及金屬的表面活性。對於此一系統，當控制之外加電壓高於此陰極金屬之氫氣產生過電壓時，此時，陰極所產生的是氫氣而非氫原子，而所產生的氫氣藉由系統中的金屬觸媒來催化其反應。

本研究利用反應槽之連續試驗，來探討外施加電壓對含氯有機化合物四氯化碳等之分解促進效率。主要控制參數為電壓的大小，分解效率及電流效率是評估本研究技術應用可行性之主要考量依據。除了分解產物的分析外，電壓電流的連續量測是必需的，另外，反應系統之 pH 及 ORP 之變化也在本研究中進行探討。

3-2-1-3.以填充管柱試驗模擬斗閉系統反應性透水牆之試驗

為了更接近現地應用之情形，利用管柱填充零價金屬來模擬斗閉系統中之反應性透水牆，實驗以連續式進行，並參考地下水之一般流速，以及污染場址地下水中之 TCE 濃度範圍，以蠕動定量幫浦連續式將模擬水樣送入填充管柱中來探討零價金屬鋅以及複合金屬 Fe/Ni

及 Zn/Ni 對 TCE 之分解情形，並探討反應後出流水中金屬離子之溶出情況以及水質之變化，以瞭解此技術對地下水水質之安全可行性，並進一步求得此技術之各項設計參數以做為現地復育工程設計之基礎。

3-2-2. 實驗器材

3-2-2-1. 實驗藥品

本研究主要探討之含氯有機化合物包括下列四種：1. 四氯化碳(carbon tetrachloride, CCl_4 , P.A., Merck)，2. 三氯甲烷(chloroform, CHCl_3 , P.A., Merck)，3. 二氯甲烷(dichloromethane, CH_2Cl_2 , L.C. grade, ALPS Chem. Co.)，4. 三氯乙烯(trichloroethylene, C_2HCl_3 , G.R. grade, Merck, 99.5+%)。另外還包括三氯乙烯分解之子產物：順式-1,2-二氯乙烯(cis-1,2-dichloroethylene; Fluka; GC grade purity > 95%)，反式-1,2-二氯乙烯(trans-1,2-dichloroethylene; Fluka; GC grade purity > 97%)及 1,1-二氯乙烯(1,1-dichloroethylene; Fluka; GC grade purity > 99.9%)。採用甲醇(methyl alcohol, CH_3OH , P.A. grade, ACROS 99.8+%)做為溶解含氯有機化合物之溶劑。

配製樣品所採用之試劑水為 milli-Q reagent water system 所產生之超純水。在實驗中利用硫酸(sulfuric acid; H_2SO_4 , G.R. grade, 95-97%,

Merck)、鹽酸(hydrochloric acid; HCl , G.R. grade, 37%, Merck)及過氯酸(perchloric acid; HClO_4 , G.R. grade, 60%, Merck)來調整 pH 值及增加溶液之導電度。使用硝酸(nitric acid, HNO_3 , G.R. grade, Merck)做為重金屬分析時酸化樣品之無機酸。亦利用四丁基銨過氯酸(tetrabutylammonium perchlorate, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, 99%, Acros)來增加水樣之電解基質。整個實驗過程中容器之清洗，化合物之吹捕(purge)以及氣相層析儀之載流氣體皆使用超高純度氮氣(nitrogen gas, N_2 , 99.9995 %)。實驗採用不同規格、不同廠牌以及不同純度之零價鐵，其規格廠牌及純度如下所列：

- (1).iron powder, 99%, -325 mesh,(nitrogen flushed), Acros.
- (2).iron powder, 99%, R.G., made by reduction, Riedel-deHaen.
- (3).iron powder, 97%, -325 mesh, (store under nitrogen), Aldrich.
- (4).iron granules, 99.999%, 10-40 mesh, (store under nitrogen), Aldrich.
- (5).iron wires, 99.9%, 0.25/1.0 mm diam., Aldrich.
- (6).iron chips, 99.98%, Aldrich.
- (7).iron rod, 99.98%, 6.3 mm diam., Aldrich.
- (8).iron foil, 99.99%, 1.0/0.5 mm thick, Aldrich.

其中鐵粉、鐵粒及鐵屑主要用來參與反應，鐵線、鐵棒及鐵片用來做為電極。

實驗所採用之零價鋅包括下列幾種：

- (1).鋅粒(zinc, granular, 99.8+%, -10-50 mesh, A.C.S. reagent,

Aldrich)

(2). 鋅細絲屑(zinc, granular, 99.7+%, 30 mesh, P.A. grade, Acros)

(3). 鋅粉(zinc, powdered, 90.0+%, G.R. grade, Hanawa)

(4). 鋅片(zinc foil, 99.9%, 0.5/0.25 mm thick, Aldrich) 。

鋅粒主要用來反應，鋅片用來做為電極。實驗亦測試零價鋁(aluminum foil, 99.99+%, 1.0 mm thick, Aldrich)。實驗亦購買零價鎳金屬粉末(nickel powder, -100 mesh, 99.99%, Aldrich, A.C.S. reagent)及零價鈀金屬粉末(palladium, powdered, 99.99%, Acros, A.C.S. reagent) 。

鋅離子之標準品濃度為 1000 ppm ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in 1N HNO_3 ; Hanawa) 。

鎳離子之標準品濃度為 1000 ppm (NiCl_2 in 1N HCl ; Hanawa) 。

鐵離子之標準品濃度為 1000 ppm (FeCl_3 in 1N HCl ; Hanawa) 。

氯離子之標準品濃度為 1000 ppm (NaCl ; Hanawa) 。

3-2-2-2.材料與設備

批次實驗採用棕色之血清瓶，容量為 15 毫升，利用打蓋機將附有內襯鐵氟龍墊片之鋁蓋(seal with PTFE / silicone liner 20 mm, Supelco)將盛有水樣之血清瓶密封。上部空間氣體之取樣則採用側孔氣密注射針(syringe, 25ul, 100ul, Hamilton) ，可以減少塞針情形發生，微量注射馬達亦使用同一廠牌之氣密針，容積為 100 毫升。所有實驗配置之管線皆採鐵弗龍管(teflon tube) ，以避免有機化合物有吸

附之現象。在實驗配置中使用質子穿透薄膜(proton permeable membrane, Nafion 117, Du Pont),做為反應槽陰陽兩極間之隔膜，此薄膜只容許比氫離子小之物質穿透。另外利用氣密式空氣採樣袋(sample bag, 1L, SKC)，來收集管柱試驗過程所反應過之水樣及氣體。在外加電壓試驗中，使用直流電電源供應器(power supply, 24V~8A;勝利牌矽整流器)，做為外加電壓之來源，使用鐵氟龍攪拌棒之攪拌機做為零價鐵試驗之攪拌器，利用磁石攪拌器做為其它零價金屬之攪拌器。

實驗過程中 pH and ORP 之量測採用 pH and ORP meter(Orion expandable ionanalyzer EA920)，以蠕動定量馬達注射水樣，模擬地下水的一維傳輸流速。採用上部空間氣體分析法之水樣皆先置於恆溫箱(Firstek scientific Co.)中，等待其氣液間達到平衡。

3-2-2-3.儀器設備

對於高含氯有機化合物之分析，採用氣相層析儀配置電子捕捉偵測器(Gas chromatograph- electron capture detector; GC-ECD, HP 5890 series II)，對於一般低氯有機化合物之分析採用氣相層析儀配置火焰式離子偵測器(Gas chromatograph-flame ionization detector; GC-FID, HP5890)。水樣中金屬離子之分析採用原子吸收光譜儀

(Perkin-Elmer 4000)。出流水中氯離子濃度之分析採用離子層析 (Ions chromatography, Dionex)。

3-2-2-4. 溶液之配製

含氯有機化合物儲備溶液(stock solution)配製

含氯有機化合物包括四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷及三氯乙烯等儲備溶液皆以容積 100 ml 之定量量瓶來配置，先取少量的甲醇 (methanol)，置於量瓶內，將甲醇與量瓶一起置於精密天平上稱得重量為 W_0 ，再分別以滴管取四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷及三氯乙烯等藥品，直接滴數滴至量瓶內，直至所增加之重量接近預先估算時為止，稱得精確重量為 W_1 ，立刻將定量瓶取出，再添加甲醇至定量量瓶之刻度，即完成儲備溶液之配置。將儲備溶液倒至棕色血清瓶中，以鋁蓋將它密封，存放備用。儲備溶液之濃度即為 $(W_1 - W_0) \times 10^3$ mg / 100 mL CH_3OH ，亦即為 $10(W_1 - W_0)$ mg / mL。

3-2-3. 實驗方法

本研究之實驗配置主要可區分為三個部份，第一部份為血清瓶的批次實驗。第二部份為反應槽之批次連續式試驗。第三部份為填充管柱之連續試驗。

3-2-3-1. 血清瓶的批次試驗

在本研究中，對於基礎性的研究部份主要以血清瓶的批次實驗為主，包括化學反應機制的探討以及基質干擾等。

實驗以 15 毫升之棕色血清瓶，配合附有內襯鐵弗龍墊片之鋁蓋加以密封。將欲參與反應之零價金屬先放入血清瓶中，在將欲參與反應之水樣填滿血清瓶，並立即以附有鐵弗龍內襯墊片的鋁蓋加以密封，之後將裝有水樣之血清瓶置於恆溫震盪器(110 rpm；25~30 °C)或旋轉器上(30 rpm)使其均勻混合。

3-2-3-2. 反應槽之批次連續試驗

反應槽之批次連續試驗，其實驗配置如圖 3-2.所示,主要用來試驗外加電壓對反應之影響。

反應槽由兩個 500 毫升的容器，中間夾著薄膜所組成的。所採用的薄膜為質子可滲透薄膜(proton-permeable membrane, Nafion 117)，由杜邦(Du Pont)公司所生產製造。於每槽之蓋子上方開孔，置入鐵弗龍攪拌棒、陰陽電極、採樣管、溫度計、pH 及 ORP 電極。兩槽間外接一直流電流供應器，做為外加電壓,另外在整個迴路中串聯上一數位電表用以偵測所通過的電流，並在陰陽兩極之間並聯另一

數位電表用以偵測兩極間之電位差。鐵氟龍攪拌棒之攪拌機，設定轉速約在 500 rpm 左右,扭力約 0.2kg,使金屬粒子能在反應槽中均勻分佈為度。電壓控制則依試驗之範圍而改變，整個實驗定時以注射針採樣分析其各種化合物濃度，並記錄及 pH，ORP 及溫度之變化。

實驗並同時準備一組同樣的裝置，但反應槽不外施加電壓，以做為對照實驗。當反應之零價金屬改用非鐵之金屬鋅時，則攪拌裝置則改以磁石攪拌器，其它裝置則相同。

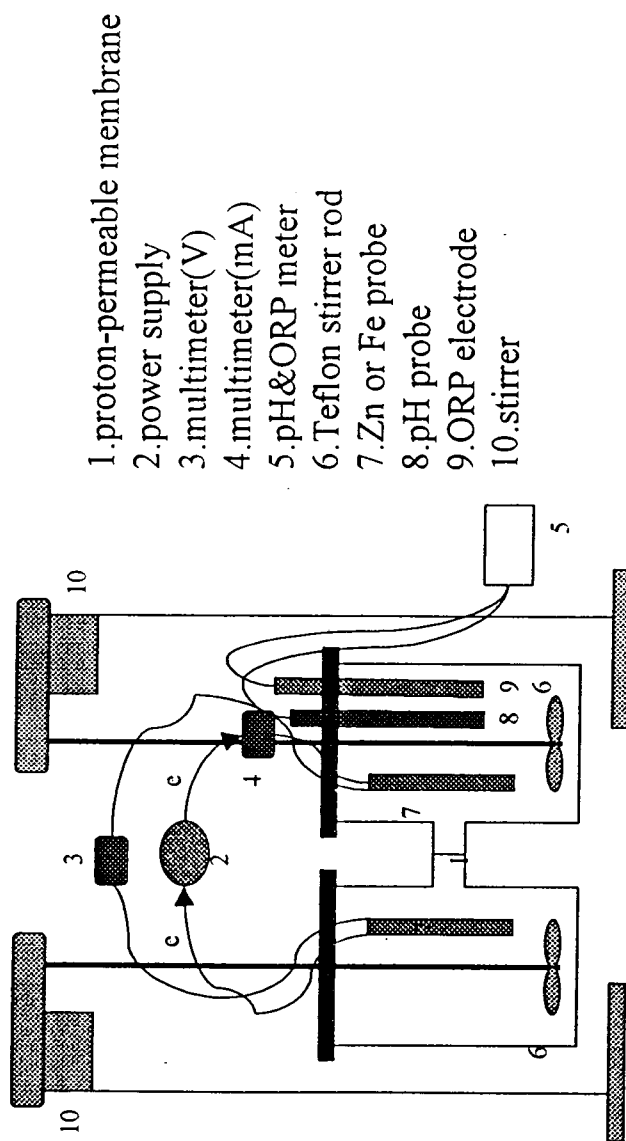


圖3-2.反應槽連續批次試驗配置圖

3-2-3-3. 填充管柱之連續試驗

填充管柱之連續試驗，其實驗配置如圖 3-3.所示，主要用來模擬在斗閘系統(funnel-and-gate)中之一維傳輸過程。

管柱長 100 公分，內徑 2.2 公分，底部為注入口，以上每隔 30 公分設一採樣孔，管柱實驗包括單一金屬及複合金屬填充管柱實驗。

本研究同時填充三支不同金屬材料管柱進行試驗，第一根管柱填充 Zn 及 Ni,之混合材料，其重量比為 5:1, 鋅 1000g，鎳 200g，均勻混合。鋅為 Aldrich 公司生產，granules, -10+50 mesh，純度 99.8+%，A.C.S. reagent。鎳亦為 Aldrich 公司所生產，powder, -100 mesh，純度 99.99%，管柱之孔隙率平均為 0.55。第二根管柱填充鐵及鎳之混合材料，其填充比例亦為 5:1，鐵 1000g，鎳 200g。其中鐵為 Acros 公司所生產，powder, -325 mesh，純度 99%，管柱之孔隙率平均為 0.42。第三支管柱填充單一金屬鋅，鋅為 Acros 公司所產， granules, 30 mesh，P.A. grade，純度 99.7%，管柱之孔隙率平均為 0.53。

含 TCE 之水樣盛裝於一 2L 之棕色血清瓶，藉由蠕動定量幫浦控制進流水流速，將 TCE 水樣注入管柱之中。經過反應性金屬之出流水樣由管柱頂端連接一鐵氟龍管收集至收集瓶中。

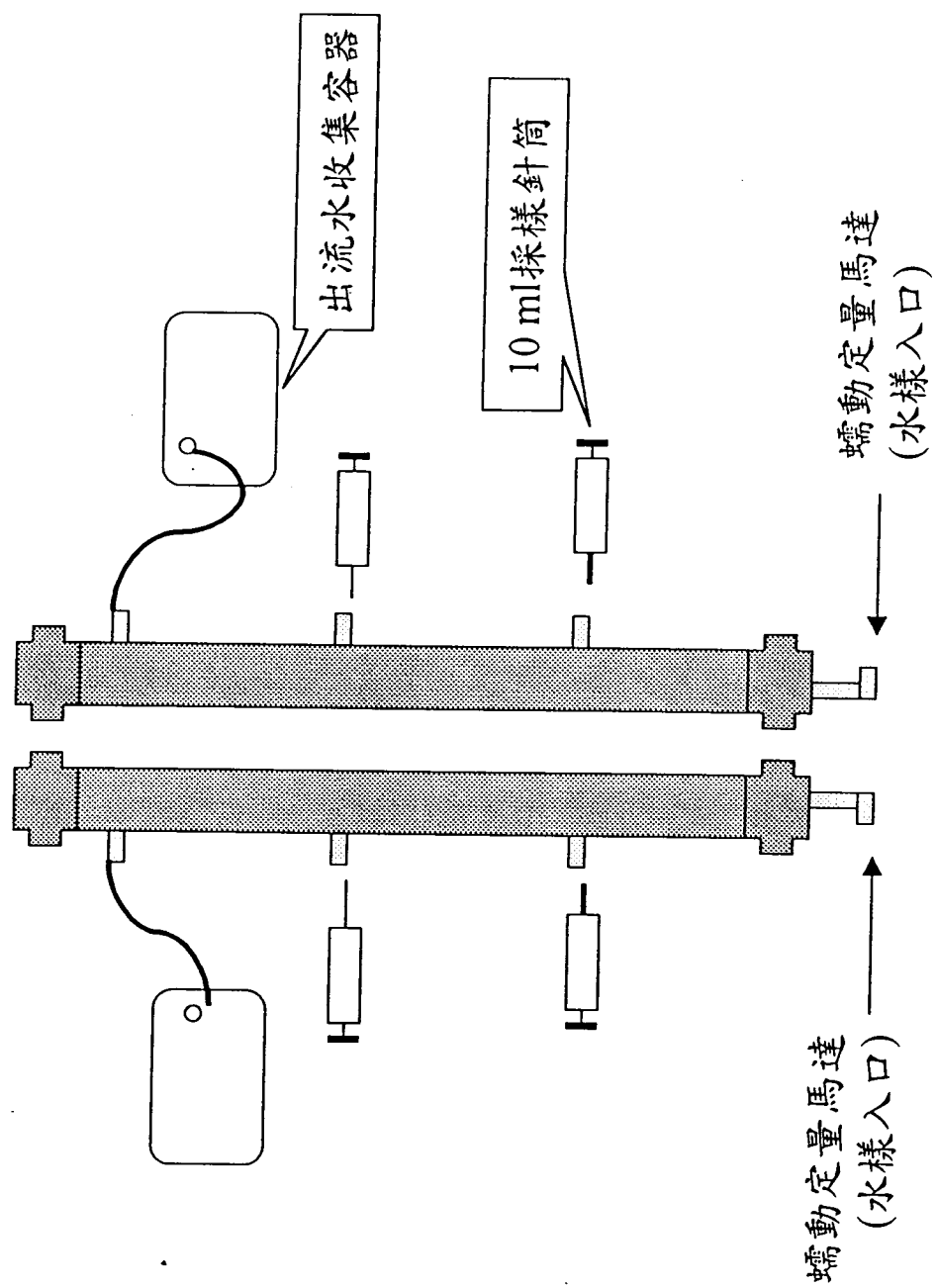


圖3-3.管柱連續試驗配製圖

3-2-4 分析方法

3-2-4.1 上部空間氣體分析法(headspace)

對於高揮發性之有機化合物，直接採取上部空間氣體分析方法。利用 10ml 玻璃注射針筒採取水樣 5ml，注入 15ml 之棕色血清瓶內，立即以內襯鐵氟龍之鋁蓋密封，置於 30°C 之恆溫箱中，置放時間大於 1 個小時，使其氣液之間達到平衡，以便進一步分析。對於血清瓶批次試驗之水樣，在採取水樣之時須以注射針同時注入 5ml 之超高純度氮氣，才能順利取得水樣。

分析時，直接以 25 μ l 氣密式注射針，抽取其上部空間之氣體 5 μ l，直接注射至氣相層析儀中。

3-2-4-2 氣相層析配合質譜儀(GC-Mass)分析

對於未知化合物之確認，則採用氣相層析儀配合質譜儀分析鑑別，對於高濃度樣品直接抽取上部空間氣體分析，至於低濃度或低揮發性之化合物，則先用吸附管吸附收集，再利用熱脫附裝置脫附分析。

3-2-4-3 氣相層析儀配合電子捕捉偵測器(GC-ECD)

對於高含氯之揮發性有機化合物，則直接抽取其氣體利用

GC-ECD 分析，對於四氯化碳、三氯甲烷及二氯甲烷等高揮發性化合物其分析條件如下：分析管柱：DB-624, capillary column (30m×0.53mm× 3.0 μ m), 載流氣體：超高純度氮氣(99.9995%), 注射部溫度：220°C, 偵測部溫度：220°C, 烘箱溫度：40°C 定溫, 管柱內氣體流速：18.2 m/min (4 ml/min; 4 psi)。對於三氯乙烯之分析其偵測部及烘箱設定條件如下：偵測部溫度：250°C, 烘箱溫度：50°C 定溫。

3-2-4-4 氣相層析配合火焰式離子偵測器(GC-FID)

對於低含氯之揮發性可燃有機化合物，則利用 GC-FID 偵測分析其濃度，其分析操作條件設定如同 GC-ECD。

3-2-4-5 重金屬離子分析—原子吸收光譜法(AA)

對於批次試驗及管柱試驗之反應後水樣，重金屬溶出濃度之分析採用原子吸收光譜法。水樣先以 0.45 μ m 之濾紙過濾後，再以硝酸酸化至 pH 小於 2，以備分析。重金屬之分析包括有鋅、鐵及鎳, 各種離子之分析條件如下所示：

金屬	波長 (nm)	光柵	電流強度 (mA)	偵測範圍 (mg/L)
鐵	248.3	0.2	12	0.3~10
鋅	213.9	0.7	15	0.05~2
鎳	232.0	0.7	15	0.15~5

3-2-4-6 氯離子濃度分析—離子層析(I.C.)

處理水中氯離子濃度之分析採用離子層析方法，分析管柱 IonPac AS12A(4mm, 10-32)，流洗液為碳酸鈉(2.7 mMNa₂CO₃)及碳酸氫鈉(0.3 mMNaHCO₃)，流速為 0.5 ml/min。

第四章 結果與討論

4-1. 零價金屬鐵對含氯有機化合物之分解反應

在本研究中共採用了三種不同來源不同純度之零價鐵，其結果產生了相當大的差異。第一種零價鐵為 Aldrich 公司所製造，純度 97% 之粉末，在此簡稱為鐵 A，第二種為 Riedel-deHaen 公司利用還原製程所製造之粉末狀零價鐵，純度 99%，簡稱鐵 B，第三種零價鐵亦為 Aldrich 公司製造，純度 99.999% 之顆粒狀鐵(10~40 mesh)，在此簡稱為鐵 C。

在第一階段的實驗中，使用了鐵 A 及鐵 B 來分解四氯化碳、氯仿及二氯甲烷，鐵 A 的試驗利用血清瓶批次試驗進行，鐵粉的添加量分為兩種，一種為每 15ml 水樣中添加 1 克，另一種為每 15ml 水樣添加 0.5 克，四氯化碳之初始濃度約為 $10\ \mu\text{M}$ ，三氯甲烷之初始濃度約為 $20\ \mu\text{M}$ ，二氯甲烷約為 $8\ \mu\text{M}$ ，經過了 120 個小時以上之反應時間，結果三種化合物皆看不出有濃度衰減的趨勢，圖 4-1 為四氯化碳及三氯甲烷之濃度隨反應時間之變化情形。而鐵 B 在初步的血清瓶測試中，在 2 個小時內即可看出四氯化碳及三氯甲烷皆有顯著的濃度衰減。本實驗進一步直接利用反應槽之批次試驗，利用鐵 B 對四氯

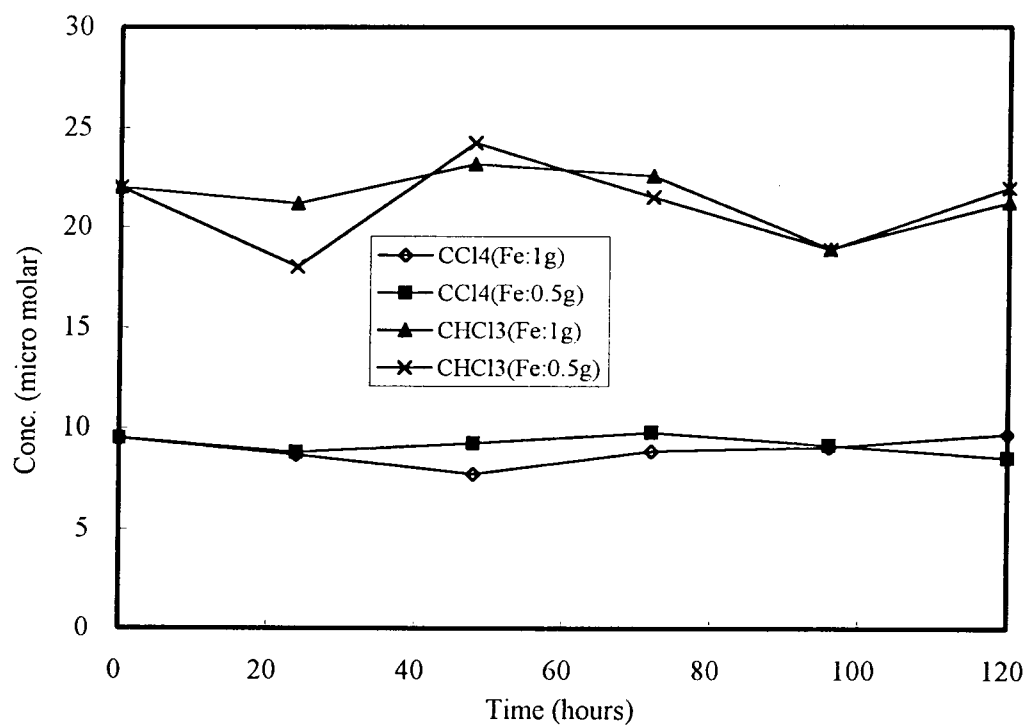


Figure 4-1. The degradation of CCl_4 and CHCl_3 by using 1g and 3g of $\text{Fe}^0(\text{A})$. Batch test conditions: the initial conc. of CCl_4 was $10\mu\text{M}$, the initial conc. of CHCl_3 was $20\mu\text{M}$. The reaction take place at 25°C , 130 rpm.

圖 4-1. 鐵(A)對四氯化碳及氯仿之分解反應。批次反應條件：四氯化碳之初始濃度為 $10\mu\text{M}$ ，氯仿之初始濃度為 $20\mu\text{M}$ 。鐵之添加量分為 1 克及 0.5 克。反應在 25°C ，130 rpm 之恆溫箱中進行。

化碳進行分解反應，其添加量為每個反應槽(約 650 ml)添加 30 克的鐵粉，反應結果顯示：四氯化碳濃度在 1 個小時後第一次量測時已經降低至偵測極限以下，而三氯甲烷之半衰期約須 100 個小時，反應過程中三氯甲烷及二氯甲烷之濃度變化如圖 4-2 所示，若以一階反應動力模式模擬，則其分解常數 k 值約為 $0.17(\text{day}^{-1})$ 。

對於鐵 A 及鐵 B 之試驗結果會有如此大的差異，推究其原因可能為鐵的純度或鐵的表面特性差異所引起。為了更進一步確認，本研究再次針對三氯乙烯利用鐵 A、鐵 B 及鐵 C 進行一次類似的試驗，此時鐵 A 及鐵 B 距第一次開封時間已將近有半年之久，當初在存放之時利用止洩帶將封口密封，而鐵 C 則為剛開封之高純度鐵顆粒，實驗結果如圖 4-3 所示，原本不反應之鐵 A，仍舊看不出有濃度衰減的變化，而原本具有反應性之鐵 B，在經過半年的存放後，其對三氯乙烯之分解能力在經過超過 250 個小時的反應後，仍看不出其對三氯乙烯有顯著的衰減情況。至於鐵 C 其對三氯乙烯之反應在比較下則可看出其有明顯的分解作用，三氯乙烯之分解半衰期約為 239 個小時左右。

對於四氯化碳及三氯乙烯之脫氯分解反應，會有不具反應性的零價鐵這是本研究在第一階段試驗過程中所發現的可以說是特殊現

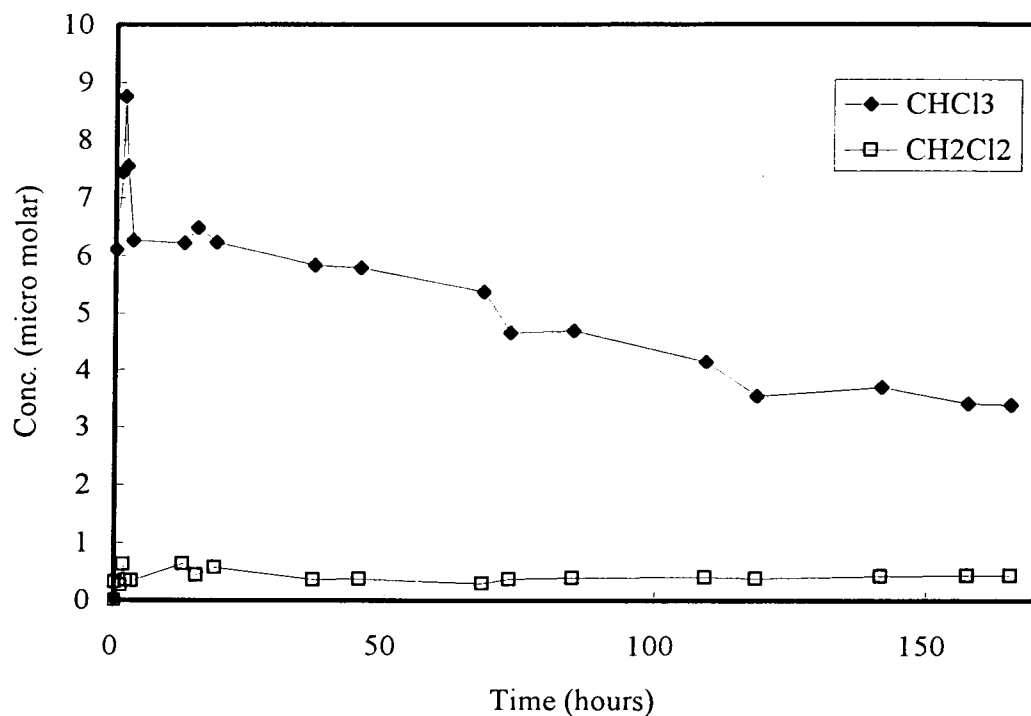


Figure 4-2. The concentration of CHCl_3 and CH_2Cl_2 correspond to the time of CCl_4 degradation in the batch test. Reaction conditions: each reactor (650mL) was added 30 g of Fe(B), mixed at 500 rpm, at room temperature (about 20°C).

圖 4-2. 鐵(B)對四氯化碳分解過程中，三氯甲烷及二氯甲烷之濃度變化情況。批次反應條件：鐵B之添加量為 30 g / 650mL，反應在室溫(20°C)，500 rpm 中進行。

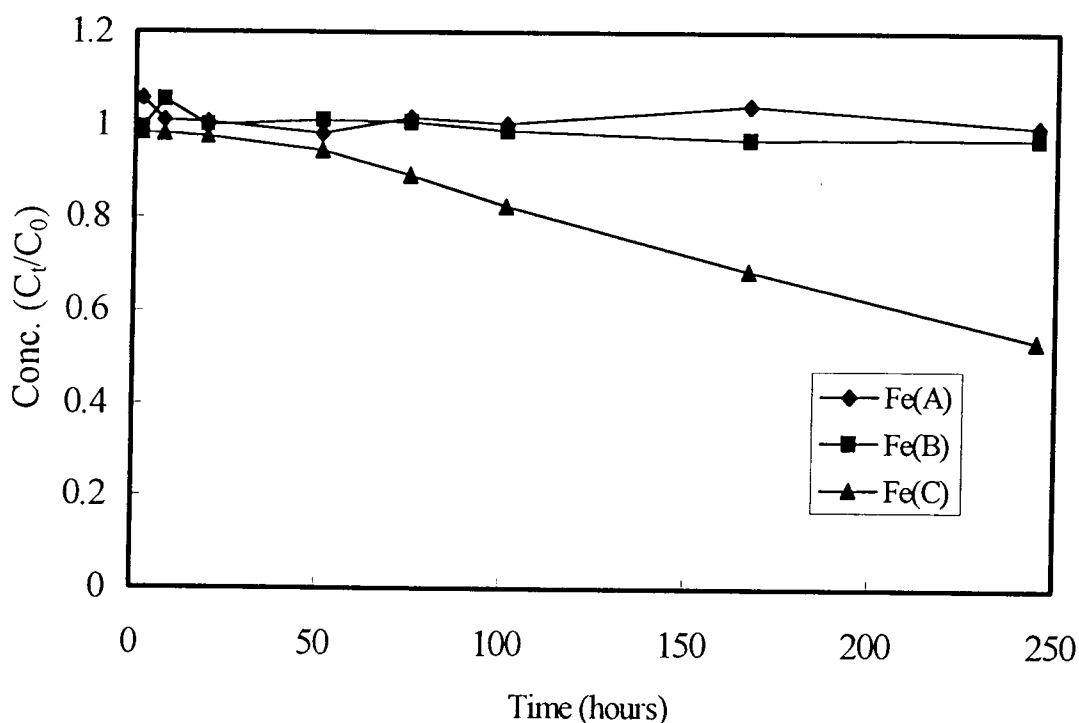


Figure 4-3. TCE degradation by using Fe^0 . Batch tests were performed by using 3 g of Fe^0 in serum vials (15 mL by volume) in contacted with 3 mg TCE L^{-1} solution at 30°C , and mixed by a shaker at 130 rpm. Fe(A) come from Aldrich, purity 97 %, powder. Fe(B) come from Riedel-deHaen, purity 99 %. Fe(C) come from Aldrich, purity 99.999 %, granular.

圖 4-3.不同來源的鐵對三氯乙烯之分解情況。實驗以批次反應進行，於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵，並以 3 mg/L 之 TCE 水樣填滿血清瓶，反應在 30° ，130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。鐵(A)為 Aldrich 製造，純度 97 %，粉末狀。鐵(B)為 Riedel-deHaen 製造，純度 99 %，粉末狀。鐵(C)為 Aldrich 製造，純度 99.999 %，顆粒狀。

象，在此之前(1997)，沒有參考文獻提出這一個問題，而本研究只能推論是否為鐵的純度，或其製造過程產生不同特性的鐵，以致於影響其反應性。

在後續的參考文獻中陸續出現了與本研究同樣的問題，如從 Zhang et al.(1998)，所發表的文獻中，發現其所研究結果中鐵對於 PCE 有慢反應的現象，而其所使用的鐵亦為 Aldrich 公司所產之零價鐵粉。而至 Su and Puls (1999)所發表的文獻中亦特別對此一問題提出討論，在其研究中，使用了與本研究完全相同型號之鐵 A，結果也產生了 TCE 分解反應不顯著之情況。Su and Puls(1999)嘗試利用鹽酸酸洗，希望是否能提升其反應性，結果顯示對於鐵 A 沒有顯著的提升作用。

原本被認為單純的零價鐵，對於含氯有機化合物之分解反應會有如此大的差異，從金屬觸媒之理論(Bond, 1987)以及 Su and Puls (1999)之結論，本研究認為鐵的純度、結構及其表面特性會深深的影響其對含氯有機化合物之脫氯分解之反應性。金屬之比表面積雖是一個量測的方式，但，具有活性之比表面積才是一個真正的影響因素。在反應機制二中曾經提過(Matheson and Tratnyek, 1994)，金屬表面的不完整可以有效的催化反應的進行，正因為在金屬的不完整表面處含有較多

的活性基。若果真如此，選擇具有高反應性的零價鐵將成為現地復育成敗的主要關鍵之一。

而從此部份之研究結果中發現，零價鐵與空氣接觸過後要保持其原有的活性相當的困難。鐵 B 在最初開封時確實對四氯化碳有非常顯著之分解效果，但雖經緊密的封口，經過半年時間的存放，其對四氯化碳(如圖 4-4)及三氯乙烯等之反應性有明顯的衰退現象。

在自然環境之條件下，鐵以形成氧化態為其最穩定之形態，而許多的研究結果都顯示，鐵表面氧化覆膜會降低其反應性(Matheson and Tratnyek, 1994; Weber, 1996; Wang and Zhang, 1998; Su and Puls, 1999)。許多的研究在鐵使用之前都先將其利用鹽酸酸洗，以增強其表面活性，實驗結果確實能提高其反應性(Gillham and O'Hannesin, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994; Su and Puls, 1999)。但考慮在現地應用時，龐大的鐵量，酸洗工作不易進行，以及酸洗後的鐵在現地應用之前須防止其與空氣之接觸，甚至在複雜的地下環境中要保持其原有的活性，這些都是現地應用時所需考慮的問題。

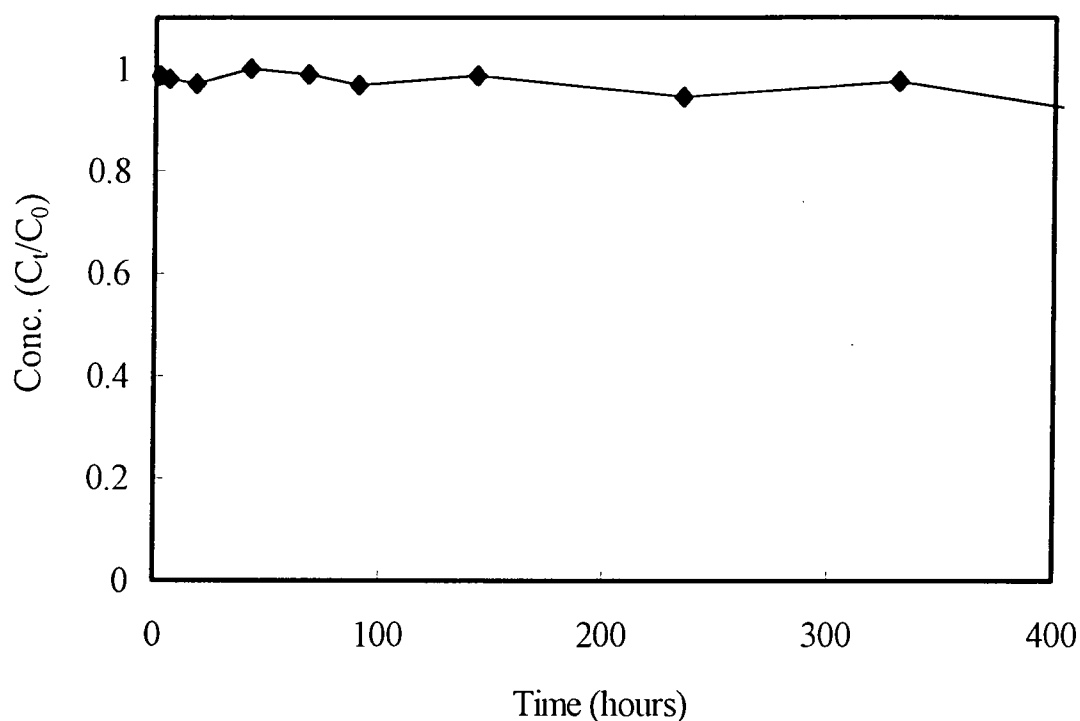


Figure 4-4. CCl_4 degradation by using $\text{Fe}^0(\text{B})$. Batch tests were performed by using 3 g of Riedel-deHaen powdered Fe^0 (unsealed more than 6 months) in serum vials (15 mL by volume) in contacted with $1.6 \text{ mg CCl}_4 \text{ L}^{-1}$ solution at 30°C , and mixed by a shaker at 130 rpm.

圖 4-4. 零價鐵(B)對四氯化碳之分解情況。鐵為 Riedel-deHaen 公司所產，開封時間超過半年(開封使用後隨即以止洩帶密封，置於室溫藥櫃中保存)，實驗以批次反應進行，於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵，並以 1.6 mg/L 之 CCl_4 水樣填滿血清瓶，反應在 30°C ，130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

4-2. 零價金屬鋅對含氯有機化合物之分解反應

4-2-1. 零價金屬鋅對四氯化碳之分解反應

從血清瓶以及反應槽之批次試驗，觀察零價金屬鋅對四氯化碳之分解反應，利用氣相層析配合電子捕捉偵測器，所測得的反應產物除了四氯化碳外，大概都只能分析到三氯甲烷及二氯甲烷。但在一些反應時間較長的實驗中，可以發現在反應的末期可以再分析到另一新的化合物，其在氣相層析圖譜上出現位置在二氯甲烷之前，且其濃度亦隨反應時間而有消長的變化。圖 4-5 為零價金屬鋅對四氯化碳分解過程中，不同反應時間利用 GC-ECD 所分析出之產物圖譜。對於其它電子捕捉偵測器無法分析到的化合物，本實驗曾經嘗試利用質譜儀及火焰式離子偵測器測試分析，但可能由於濃度較低，直接利用上部空間氣體分析方法，未能得到有效的分析結果。

本研究採用批次式試驗來探討 Zn 對 CCl_4 分解速率之促進效果。 CCl_4 水溶液之初始濃度為 1.6 mg/L，Zn 金屬在使用前均未經過任何預先處理，金屬鋅之添加量為每 15 mL 之水溶液添加 3 g 之金屬，樣品放置於 30°C 之恆溫震盪器(震盪頻率為 130 rpm)中反應。

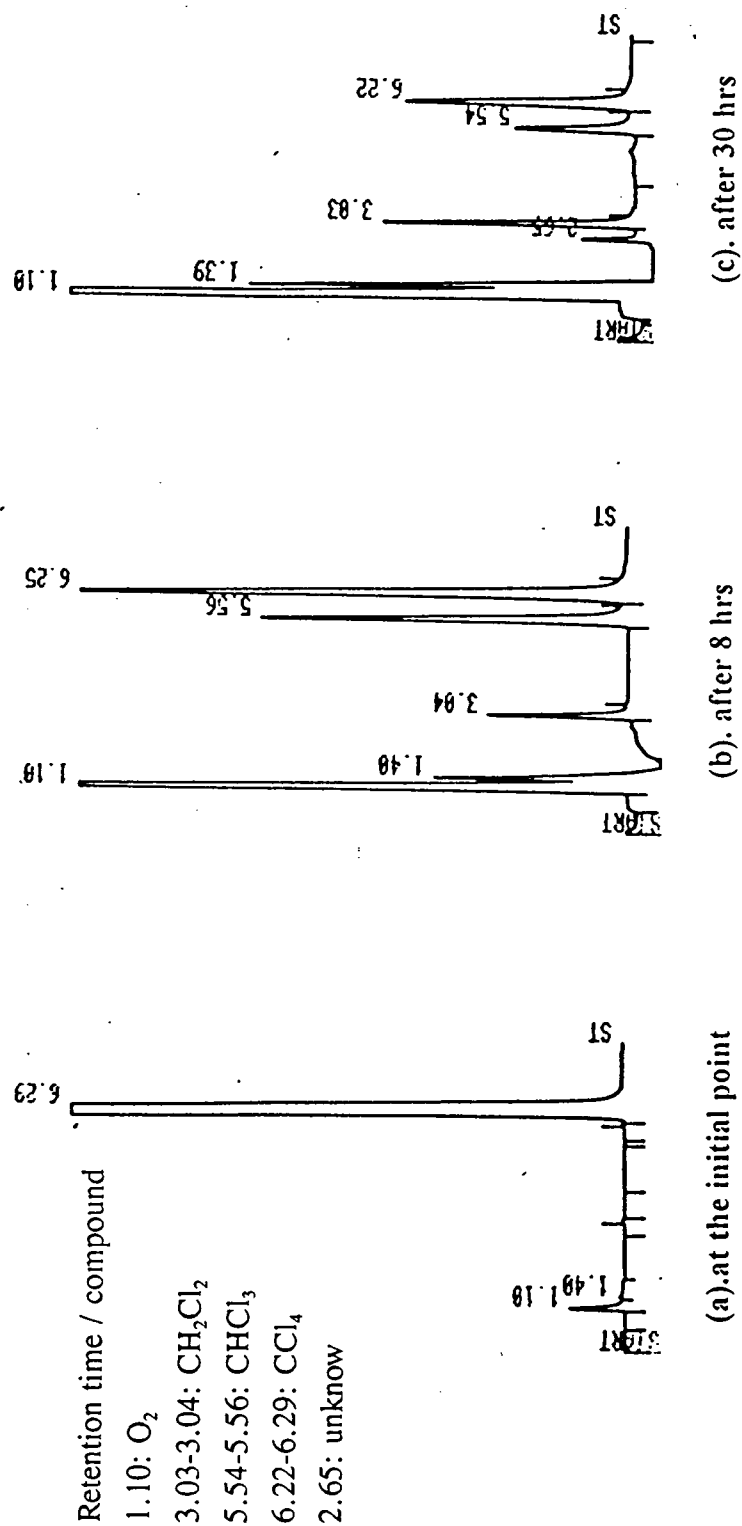


FIGURE 4-5. The gas chromatograph of CCl₄ degradation products by Zn. The initial concentration of CCl₄ is about 9 uM, and Zn 20 g was added to each reactor. (a).the chromatograph at the initial time. (b).the chromatograph after 8 hrs and (c).the chromatograph after 30 hrs.

利用 Zn 來促進 CCl_4 之分解反應試驗，結果圖 4-6.所示。圖為添加 Zn 後， CCl_4 及其分解子產物 CHCl_3 及 CH_2Cl_2 之濃度隨反應時間之變化趨勢。 CCl_4 在 1 個小時內完全分解，且隨著 CCl_4 之逐漸消失， CHCl_3 及 CH_2Cl_2 也相繼接著出現， CHCl_3 之濃度於反應後 1 個小時，亦即 CCl_4 完全分解時達到最高，隨即逐漸減少，於開始反應後 4 個小時減少至低於其偵測極限， CHCl_3 之最高濃度約為 CCl_4 初始濃度之 21% 左右。隨著 CCl_4 及 CHCl_3 之分解消失， CH_2Cl_2 之濃度逐漸增加，並於 CCl_4 及 CHCl_3 完全分解後達到最高濃度，約為 CCl_4 初始濃度之 17% 左右。

表 4-1.為目前文獻上所發表過之四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷及三氯乙烯之分解情況，相較下，可以發現利用零價鋅來分解含氯有機化合物，其速率相當的快。

從研究證實(Lien and Zhang, 1999)，四氯化碳之主要分解產物為三氯甲烷、二氯甲烷及甲烷。從諸多研究(Gillham and O'Hannesin, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994; Lien and Zhang, 1999)及本研究之結果均發現，單一零價金屬鐵或鋅對二氯甲烷之脫氯分解確實沒有可量測得到的反應速率，甚至利用高反應性之複合金屬都難以將它快速分解，因此，本研究認為，甲烷的產生並非由連續之還原脫氯過程

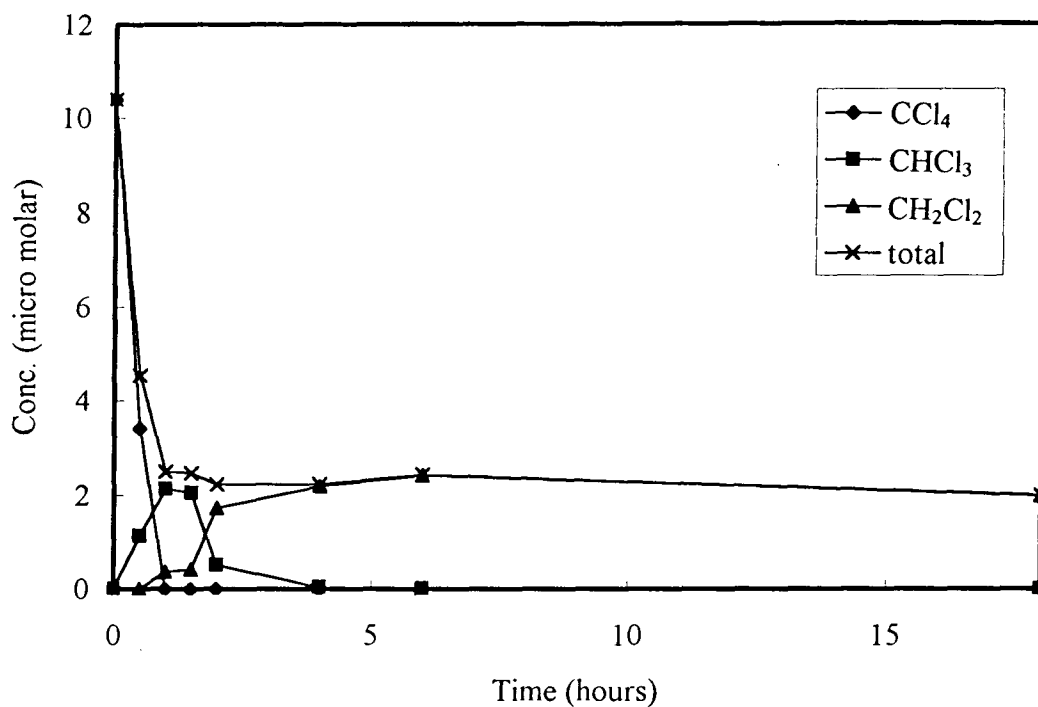


Figure 4-6. The concentration of chlorinated methanes for CCl₄ degradation by using Zn⁰. Batch tests were performed in serum vials (15 ml by volume) by using 3 g of Aldrich granular Zn⁰ in contact with 1.6 mg CCl₄L⁻¹ at 30°C, and mixed by a shaker at 130 rpm.

圖 4-6. 鋅對四氯化碳之分解情況。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鋅(Aldrich,顆粒狀),並以 1.6 mg/L 之 CCl₄ 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C,130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

表 4-1. 零價金屬對氯化有機化合物之分解速率

Gillham and O'Hannesin (1994)			
化合物	t _{1/2} (hr)	conditions	
CCl ₄	0.25	10 g of 100 mesh Fischer iron / 40 mL solution. CCl ₄ :1631 μg/L; CHCl ₃ :2013 μg/L; CH ₂ Cl ₂ :2751 μg/L	
CHCl ₃	33		
CH ₂ Cl ₂	no decline		
Matheson and Tratnyek (1994)			
化合物	t _{1/2}	conditions	
CCl ₄	15 min (k ₁ =0.045 min ⁻¹)	1 g of 100 mesh Fisher electrolytic iron / 60 mL solution. At 15°C, 15 rpm.	
CHCl ₃	3 day(k ₁ =0.032 day ⁻¹)		
CH ₂ Cl ₂	not measurable		
TCE	30~40 days		
Lien and Zhang (1999)			
化合物	分解情形	conditions	
CCl ₄	72 h reduce 98%	10 g of Aldrich iron (99%,<10 μm) /20 mL. At 22 °C,30 rpm.	
CHCl ₃	100 h no detected		
CH ₂ Cl ₂	at 70 h,71% of CCl ₄		
CH ₄	at 100 h,25% ofCCl ₄		
化合物	分解情形	conditions	
CCl ₄	20 h completely reduced	CCl ₄ 初始濃度:15.86 mg/L with nanoscale iron	
CHCl ₃	100 h, N.D.		
CH ₂ Cl ₂	at 100 h: 51% of CCl ₄		
CH ₄	at 100 h: 41% of CCl ₄		
化合物	分解情形	conditions	
CCl ₄	within 1 h, N.D.	with palladized nanoscale iron CCl ₄ 初始濃度:15.86 mg/L	
CHCl ₃	at 0.3 h: 25% of CCl ₄ at 1.5 h: N.D.		
CH ₂ Cl ₂	after 1 h reached max.,23% of CCl ₄		
CH ₄	after 1 h: 45% of CCl ₄ after 2 h: 53% of CCl ₄		
化合物	分解情形	conditions	
TCE	t _{1/2} : 15.4 ~ 8.7 (h) k ₁ : 0.045~0.079 (h ⁻¹)	Column test at 23°C	TCE 初始濃度: 268 mg/L flow velocity: 8.9 cm/day
TCE	t _{1/2} : 124 (h) k ₁ : 0.0056 (h ⁻¹)	Field test at 10°C	iron:sand = 22:78

由四氯化碳→氯仿→二氯甲烷→一氯甲烷→甲烷所產生，應該正如圖 2-2 所提出的四氯化碳還原脫氯途徑所示，其部份可能經由雙電子的轉換過程產生雙氯原子的消除反應，或經由偶合反應結合形成其它化合物。

依 Hardy et al.研究結果顯示，在具有零價鐵存在下之水環境系統中，鐵不僅可做為還原劑提供電子，鐵亦可做為催化劑，而將水中的 CO_2 還原為甲烷、乙烷、乙烯、丙烯及丁烯等低含碳量($\text{C}_1 \sim \text{C}_5$)之碳氫化合物，此一機制有可能成為系統中甲烷及一些微量碳氫化合物之產生機制。

4-2-2. 零價金屬鋅對 TCE 之分解反應

在本研究中選擇了不同來源，不同粒徑，以及不同純度之 Zn，來對 TCE 進行分解試驗，研究結果如圖 4-7 所示：圖 4-7 為不同來源及不同添加量的鋅對 TCE 之分解情形，其中 Zn(A)來自於 Acros, Zn(B)及 Zn(C)來自於 Aldrich, Zn(D)來自於 Hanawa。

在本研究系統中， Zn^0 對 TCE 之分解反應趨向於一階的反應模式 (first-order degradation reaction model ($R^2 > 0.99$))，其反應速率可如下列方程式所示：

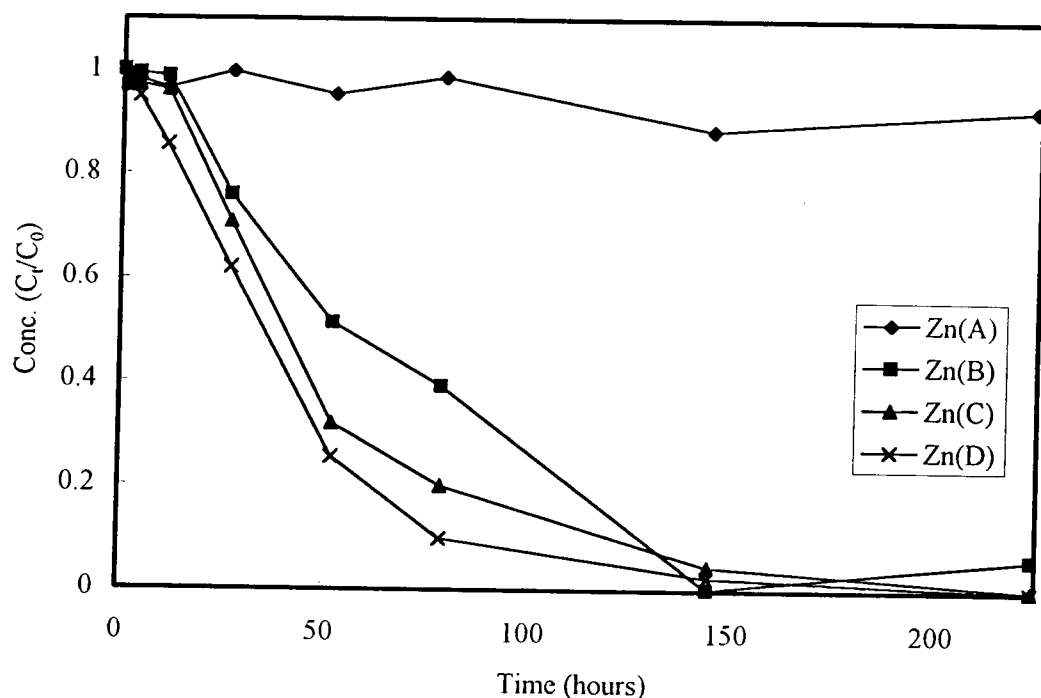


Figure 4-7. TCE degradation by using Zn^0 . Conditions: batch tests were performed by using different mass and sources of Zn^0 in serum vials (15 ml by volume) in contact with 3 mg TCE L^{-1} solution at 25°C, 130 rpm. Zn(A): Acros, granular, 3 g. Zn(B) and Zn(C): Aldrich, granular. Zn(B): 3 g; Zn(C): 5g. Zn(D): Hanawa, powdered, 3 g.

圖 4-7.不同來源之鋅對 TCE 之分解情況。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加鋅,並以 3 mg/L 之 TCE 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C,130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。曲線 Zn(A)為添加 3g Acros, granular 的鋅;曲線 Zn(B)及 Zn(C)皆添加 Aldrich, granular 的鋅;Zn(B)添加 3g,Zn(C)添加 5g;曲線 Zn(D)為添加 3g Hanawa, powdered 的鋅。

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-kt}$$

C_0 為 TCE 之初始濃度(mg/L) , C_t 為反應時間 t 時之 TCE 濃度(mg/L) , k 為反應速率常數(h^{-1})。研究結果 Hanawa 公司所生產之粉末狀之 Zn^0 (guaranteed reagent)其分解速率常數 k 為 $0.0278 (h^{-1})$ 為最大,其 $t_{1/2}$ 為 26.8 hrs,其次為 Aldrich 公司所產之顆粒狀之 Zn^0 (-10+50 mesh, purity 99.8+%, A.C.S. reagent) , 其分解速率常數 k 為 $0.013 (h^{-1})$, $t_{1/2}$ 為 56.8 hrs。第三種 Zn 為產自 Acros 公司之顆粒狀 Zn^0 (30 mesh,99.7+%, P.A. reagent) , 其對 TCE 之分解反應並沒有前二者顯著。而在這三種 Zn^0 中,Aldrich granular Zn^0 此試劑開封時間已超過一年之久(開封使用後立即以止洩帶密封,置於室溫藥櫃中存放),而其對 TCE 之分解速率與其它 Zn^0 相較下仍然相當的快,由此可以知道, Zn^0 活性之維持較持久,其表面活性之喪失速度較鐵來得緩慢,亦可以說,在做為復育技術時, Zn^0 之保存要較 Fe^0 來得容易。

在 Zn^0 對 TCE 之分解試驗中,本研究亦探討 Zn^0 添加量對反應速率之影響,在 15 mL 的 TCE 水溶液中,分別添加 3g 及 5g 之 Aldrich granular Zn^0 ,結果顯示,添加 3g Zn^0 ,其 k 為 $0.013 (h^{-1})$, $t_{1/2}$ 為 56.8 hrs,添加 5g Zn^0 ,其 k 為 $0.0255 (h^{-1})$, $t_{1/2}$ 為 35.7 hrs, TCE 分解速率與 Zn^0 添加量之關係,在本研究範圍內,似乎成正比的關係。

本研究利用 Zn(B)來探討鋅分解三氯乙烯之分解過程中，TCE 及其中間產物之濃度變化關係，本研究同時利用 GC-ECD 及 GC-FID 二種偵測器進行不同時間反應產物的分析，不同時間反應產物之 GC-ECD 及 GC-FID 圖譜如圖 4-8 及 4-9 所示，從 ECD 及 FID 二種圖譜同時比對下，可以發現，其主要反應產物為 trans-1,2-dichloroethylene、cis-1,2-dichloroethylene 及 1,1-dichloroethylene。其分解產物隨時間之濃度變化關係如圖 4-10 所示。從圖中可以發現，可分析到之三種主要產物之濃度都相當的低，trans-1,2-dichloroethylene 濃度最高僅達 TCE 初始濃度之 16.1%，cis-1,2-dichloroethylene 達 8.6%，1,1-dichloroethylene 達 1.3%。從 Gillham and O'Hannesin (1998)利用管柱填充零價鐵結合砂來分解三氯乙烯之試驗中，在管柱之入口 15 公分處可以分析到 cis-二氯乙烯(三氯乙烯初始濃度之 1.4%)、1,1-二氯乙烯(0.28%)、trans-二氯乙烯(0.12%)及微量的氯乙烯(0.009%)，而於管柱 50 公分出口處 cis-二氯乙烯降低至 0.18%，1,1-二氯乙烯降至 0.07%，trans-二氯乙烯降至 0.03%，而氯乙烯則已至偵測極限($0.5 \mu\text{g/L}$)以下。

從本研究及 Gillham and O'Hannesin 之研究結果皆顯示，三種二氯乙烯分解產物之總量占三氯乙烯之初始量都相當的少，氫的取代反

Retention time / compound

1.60-1.81: blank peak

2.36-2.40: 1,1-DCE

2.75-2.79: 1,2,t-DCE

3.32-3.36: 1,2,c-DCE

5.42-5.50: TCE

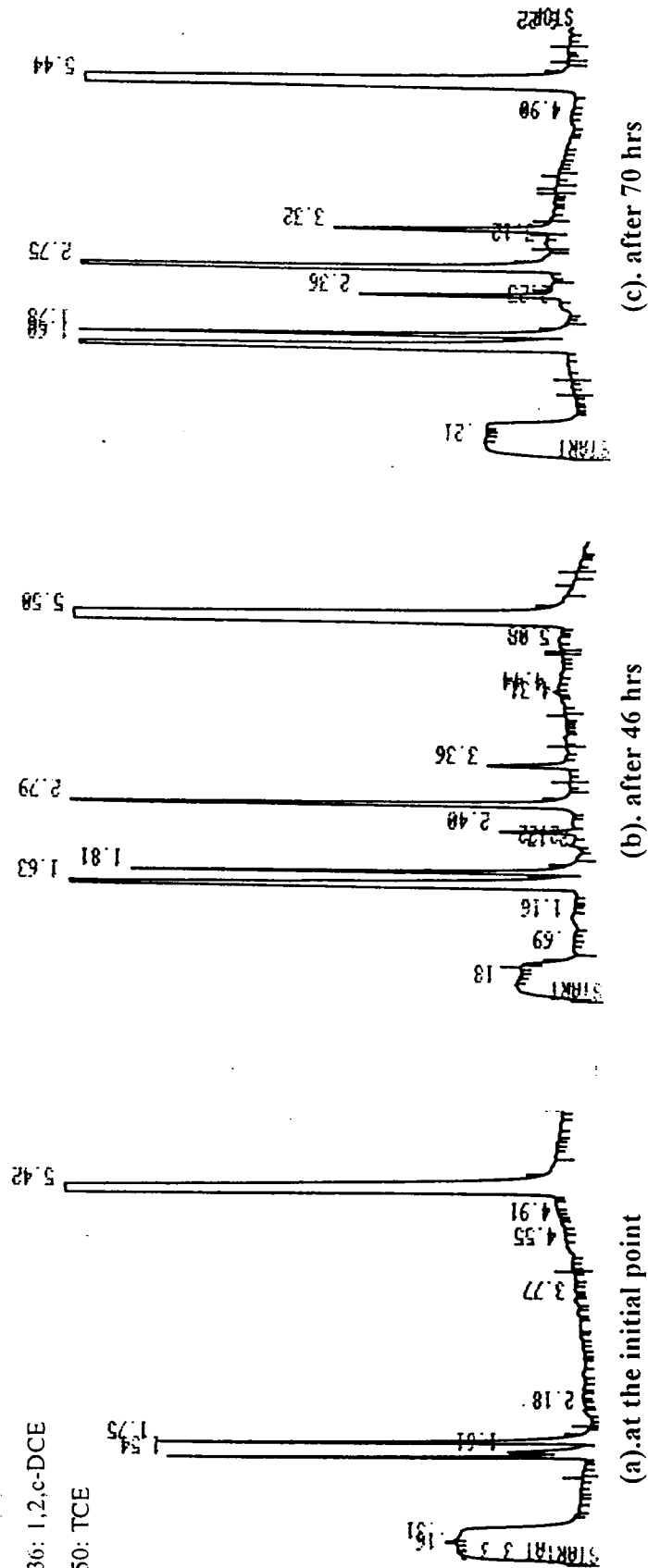


FIGURE 4-8. The gas chromatograph (GC-FID) of TCE degradation products by Zn. The initial concentration of TCE was about 17.4 mg/L, and Zn 3 g was added to each vial (15mL by volume). (a).the chromatograph at the initial time. (b).the chromatograph after 46 hrs and (c).the chromatograph after 70 hrs.

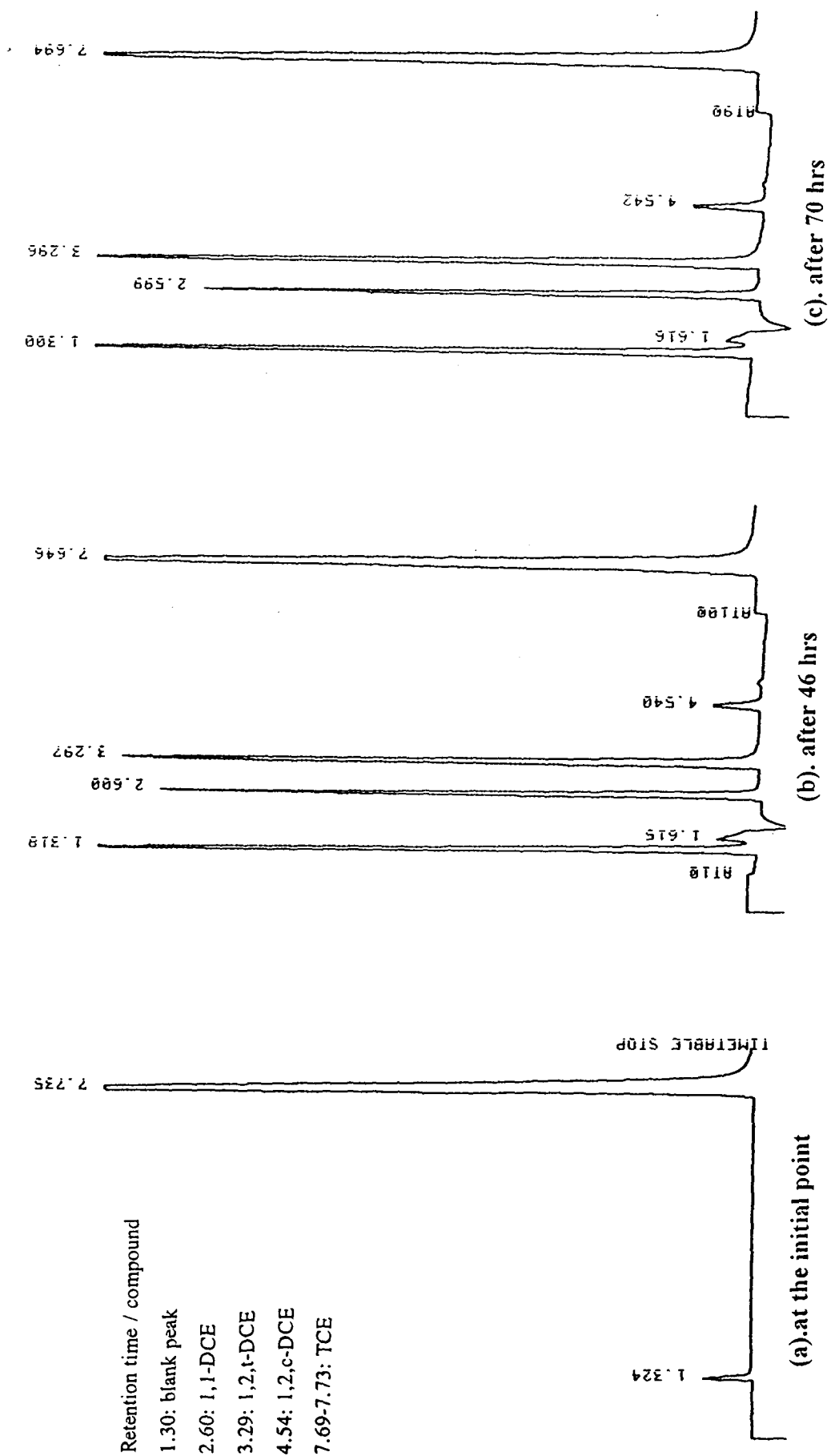


FIGURE 4-9. The gas chromatograph (GC-ECD) of TCE degradation products by Zn. The initial concentration of TCE was about 17.4 mg/L, and Zn 3 g was added to each vial (15mL by volume). (a).the chromatograph at the initial time. (b).the chromatograph after 46 hrs and (c).the chromatograph after 70 hrs.

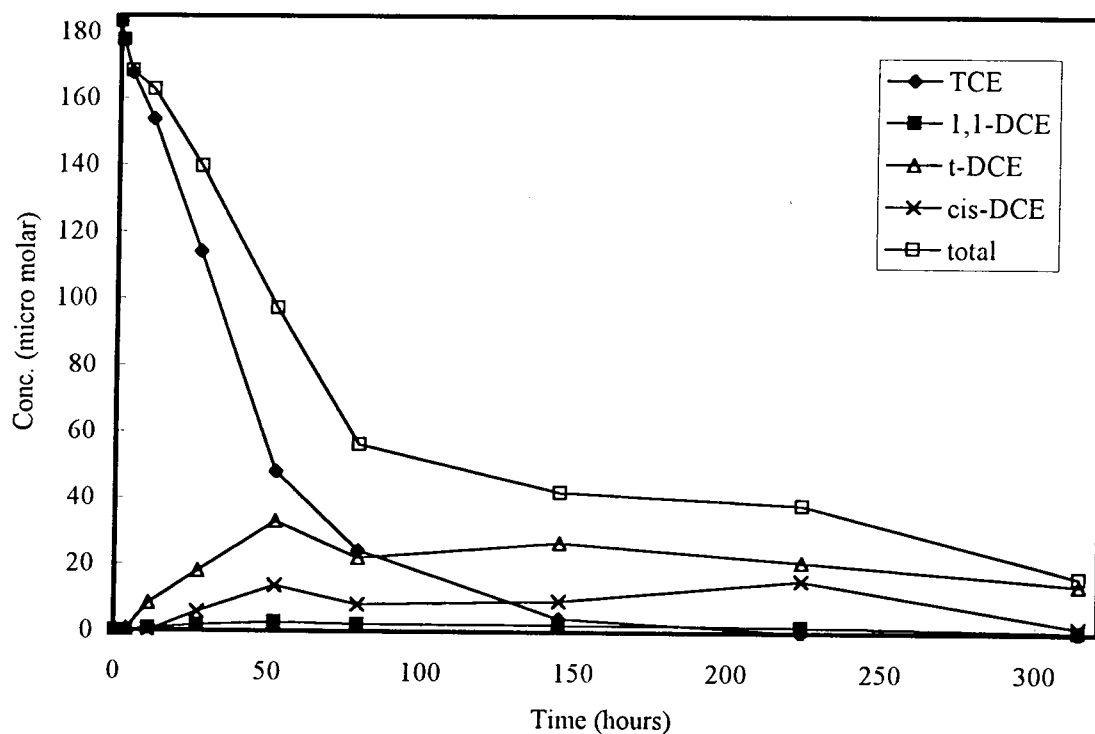


Figure 4-10. The concentration of TCE and its daughter compounds for TCE degradation by using Zn(B). Batch tests were performed in serum vials (15mL by volume) by using 3 g of Zn(B) in contact with 180 μ M TCE at 30°C, and mixed by a shaker at 130 rpm.

圖 4-10 利用鋅(B)分解 TCE 過程中，TCE 及其分解產物之濃度變化情形。實驗以批次反應進行，於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鋅(Aldrich, 顆粒狀)，並以 180 μ M 之 TCE 水樣填滿血清瓶，反應在 30°C, 130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

應似乎不是鋅對三氯乙烯還原脫氯之主要途徑。

依 Arnold and Roberts (1998)研究鋅對氯乙烯類化合物之分解機制結果顯示，鋅對氯乙烯類化合物之還原脫氯反應， β -elimination 反應途徑扮演著相當主要的角色，約有 30% 的三氯乙烯，85% 的 cis-二氯乙烯以及 95% 的 trans-二氯乙烯以此反應進行脫氯作用。其反應之中間產物為氯乙炔，但氯乙炔之進一步分解速率相當的快，也因此難以從實驗過程中偵測到。此反應之最終產物以乙炔 (acetylene) 為主，僅有微量轉變為乙烯，也因此說明為何氯乙烯之產量會相當微少。

Zn 對 CCl_4 及 TCE 分解反應之促進作用正如電化學理論所預期般的要比 Fe 來的好。Zn 具有較大之標準還原電位以及氫氣產生之過電壓(hydrogen overvoltage)為其具主要之功效。Zn 與 Fe 在相同自然條件之保存下，其對 CCl_4 之反應性仍然保持著。無論從 TCE 及 CCl_4 分解反應之促進結果，或從金屬本身材質之穩定性而言，對於含氯有機化合物之分解促進作用，Zn 應該是一個較佳的選擇，因此利用 Zn 來取代 Fe 做為受含氯有機化合物污染場址之整治復育技術是值得進一步評估的。

4-3. 複合金屬對含氯有機化合物之分解

4-3-1. Pd^0 及 Ni^0 對 Fe^0 分解 TCE 之促進作用

為了瞭解 Pd^0 及 Ni^0 對 Fe^0 及 Zn^0 分解 TCE 之促進效果，本研究首先針對單獨的 Pd^0 及 Ni^0 對 TCE 進行測試，結果顯示，單獨的 Pd^0 及 Ni^0 對 TCE 之分解確實是沒有分解作用。

在本研究中首先探討 Fe^0 結合第二種金屬 Ni^0 或 Pd^0 對 TCE 分解反應速率之影響。研究結果顯示， Ni^0 及 Pd^0 對 Fe^0 對 TCE 之分解反應皆有相當強的促進作用。單獨的鐵 B 對 TCE 之分解反應相當的不顯著，但加入粉末狀的 Ni^0 (Aldrich) 或粉末狀的 Pd^0 (Acros) 參與反應後，其 TCE 顯著的以接近線性衰減型式分解，結果如圖 4-11 所示。圖 4-11 為利用粉末狀鐵 B 結合 Ni^0 及 Pd^0 對 TCE 之分解反應，TCE 濃度隨反應時間之變化關係。對於因開封存放後而失去反應活性之鐵 B，當結合 Ni^0 (3g) 後其對 TCE 之分解速率，其 $t_{1/2}$ 可縮短至 14.3 hrs，當其結合 Pd^0 (50 mg) 後其對 TCE 之分解速率，其 $t_{1/2}$ 可縮短為 32.8 hrs。

單獨的鐵 C 對 TCE 之分解反應，其濃度減少一半約需 239 hrs，當其結合 Ni^0 (3g) 共同參與 TCE 分解反應，其濃度減少一半之時間縮

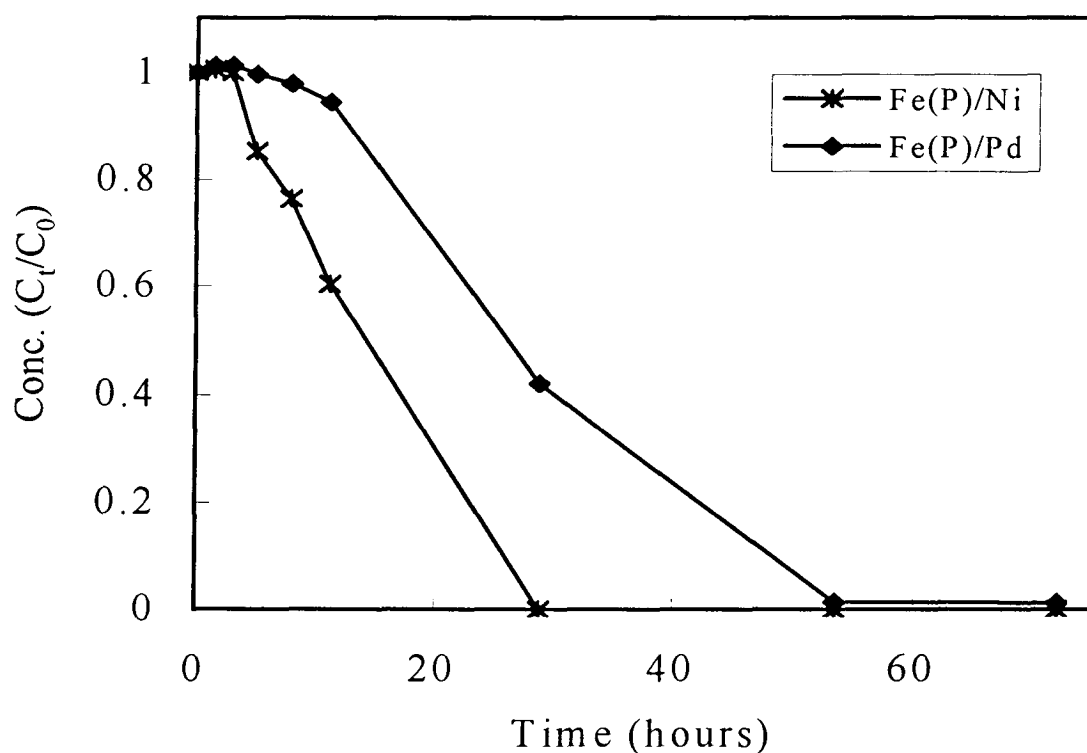


Figure 4-11. TCE degradation by using powdered Fe^0 (B) combined with Pd^0 and Ni^0 . Batch tests were performed in serum vials (15 ml by volume) in contacted with 3 mg TCE L^{-1} at 25°C , 130 rpm. Curve Fe(P)/Pd: 3 g of Fe^0 and 50 mg of Pd^0 were used. Curve Fe(P)/Ni: 3 g of Fe^0 and 3 g of Ni^0 were used.

圖 4-11.利用零價鐵(B)結合金屬鎳或鈀來分解三氯乙烯。實驗以批次反應進行, 於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵(Riedel-deHaen), 曲線 Fe(P)/Pd 並添加 50 mg 的鈀; 曲線 Fe(P)/Ni 並添加 3 g 的鎳, 並以 3 mg/L 之 TCE 水樣填滿血清瓶, 反應在 30°C , 130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

短至 4.5 hrs，與 Pd^0 結合共同參與 TCE 分解反應，其濃度減少一半之時間更可縮短至 1.3 hrs, 結果如圖 4-12 所示。另外，從圖 4-11 及圖 4-12 中發現，TCE 之分解過程，其最初之反應型式較接近線性緩慢衰減模式，但經過一短暫之反應時間後，其分解反應型式則趨向對數型式之快速衰減模式，推測其原因，係因在反應初始階段主要係由傳輸機制控制了反應速率(Burris et al.，1995)。

Pd^0 及 Ni^0 之添加對於 Fe^0 對 TCE 之分解反應確實有相當大的促進作用。對於本研究中已失去反應活性之鐵 B, Pd^0 及 Ni^0 之添加讓其有起死回生之作用。

圖 4-13 為複合金屬 Fe/Ni 對 TCE 分解反應在反應時間 46 小時，同時利用 GC-ECD 及 GC-FID 所分析到之產物圖譜。從二種圖譜相互比對下可以發現，利用 Fe/Ni 分解 TCE，其含氯之中間產物濃度都非常的低，幾乎都在偵測極限以下，只有少數樣品出現低濃度之 1,1-Dichloroethylene，而從 GC-FID 分析圖譜可以發現，有多種低分子量之碳氫化合物產生。

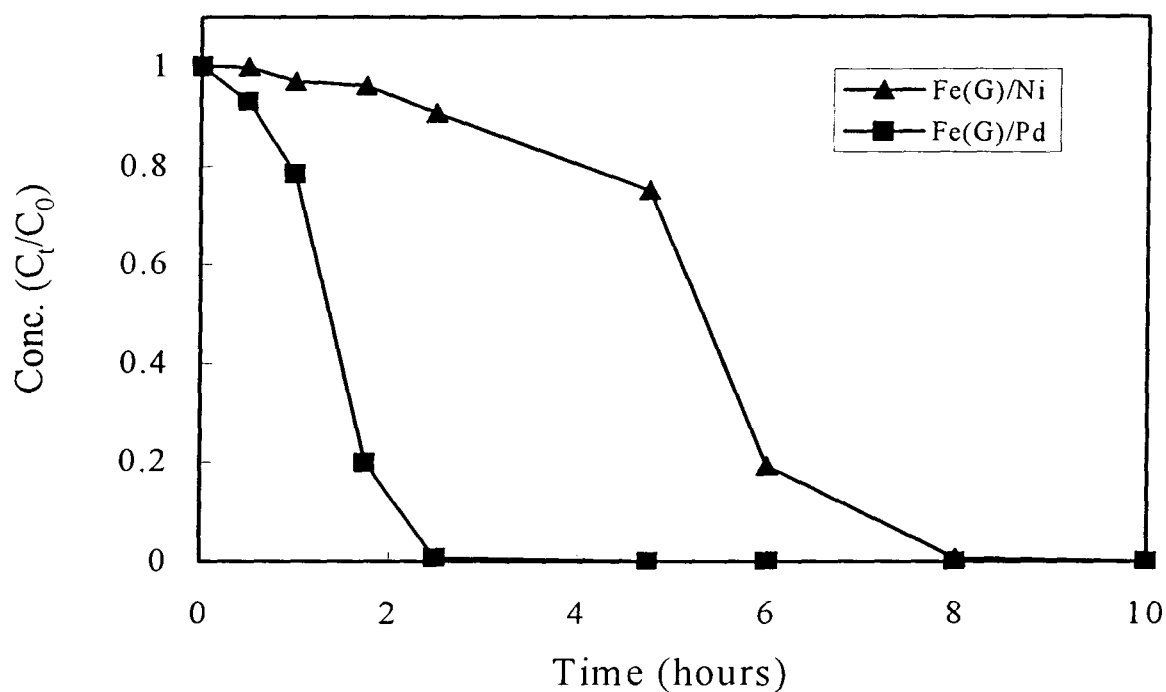


Figure 4-12. TCE degradation by using granular Fe^0 combined with Pd^0 and Ni^0 . Batch tests were performed in serum vials (15 ml by volume) in contacted with 3 mg TCE L^{-1} at 25°C , 130 rpm. Curve Fe(G)/Pd: 3 g of Fe^0 and 50 mg of Pd^0 were used. Curve Fe(G)/Ni: 3 g of Fe^0 and 3 g of Ni^0 were used.

圖 4-12.利用零價鐵結合金屬鎳或鈀來分解三氯乙烯。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵(Aldrich),曲線 Fe(G)/Pd 並添加 50 mg 的鈀;曲線 Fe(G)/Ni 並添加 3 g 的鎳,並以 3 mg/L 之 TCE 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C , 130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

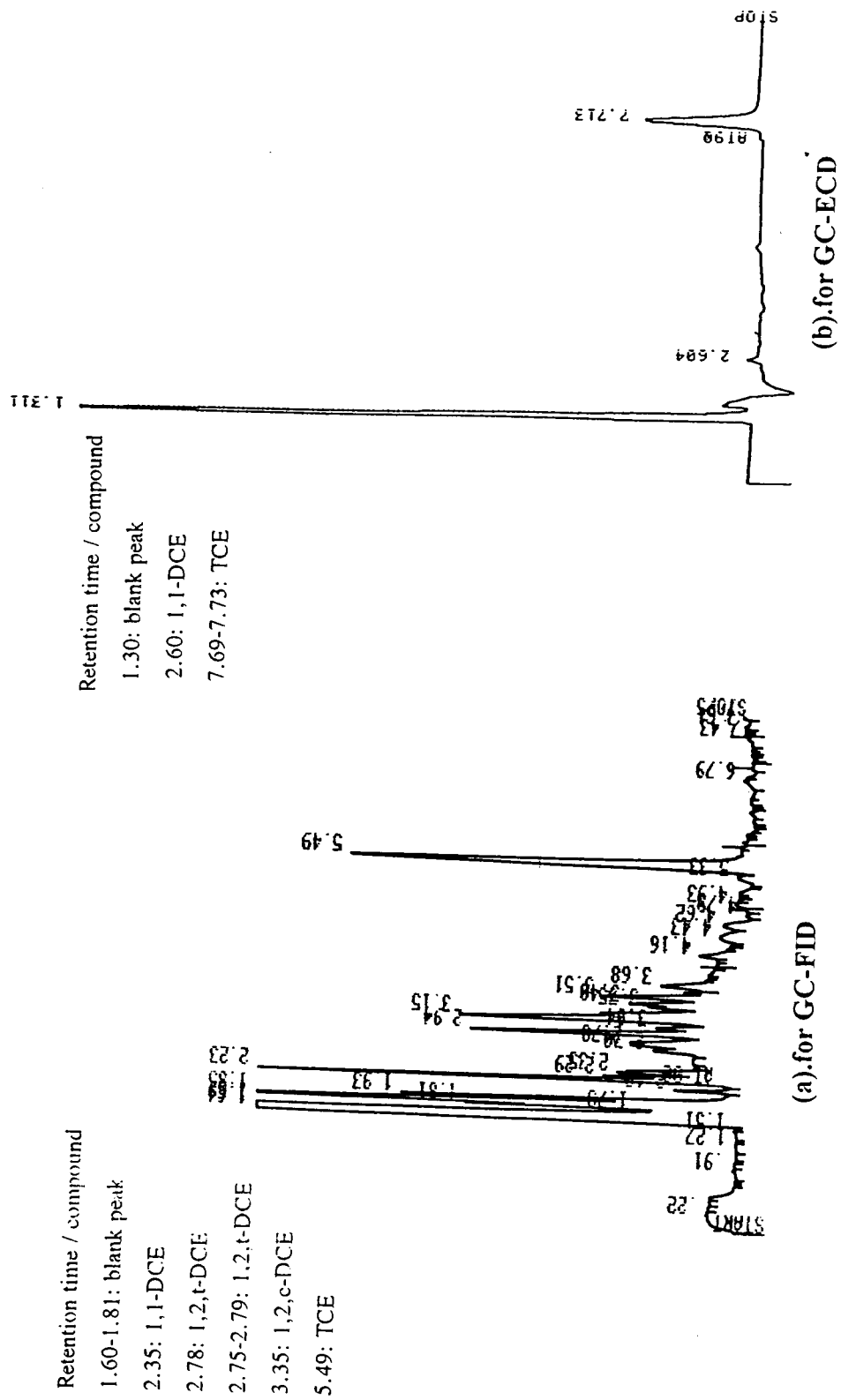


FIGURE 4-13. The gas chromatograph of TCE degradation products by Fe/Ni at reaction time 46 hours.
 (a).for GC-FID (b).for GC-ECD

4-3-2. Pd⁰ and Ni⁰ 對 Zn⁰ 分解 TCE 之促進作用

在本研究中，也試圖將 Zn⁰ 結合第二種金屬 Ni⁰ 或 Pd⁰ 來參與 TCE 之分解反應，以瞭解 Ni⁰ 及 Pd⁰ 對 Zn⁰ 分解 TCE 反應之促進能力。研究結果顯示，Ni⁰ 及 Pd⁰ 之添加，使得 Zn⁰ 對 TCE 分解反應速度變的相當快速，Ni⁰ 之添加，其反應 t_{1/2} 可縮短至單獨使用 Zn⁰ 時之 3% 左右。結果如圖 4-14. 所示。使用單獨的 Hanawa 粉末狀的 Zn⁰ 時，其 TCE 分解之 t_{1/2} 為 26.8 hrs，結合 Ni⁰ 後，其 t_{1/2} 為 0.86 hrs，單獨使用 Aldrich 顆粒狀的 Zn⁰ 時，其 TCE 分解之 t_{1/2} 為 56.8 hrs，結合 Ni⁰ 後，其 t_{1/2} 為 1.69 hrs。對於反應性較弱之 Acros 顆粒狀 Zn⁰ 而言，其效果更是顯著，單獨的 Acros Zn⁰，在經過 237 hrs 的反應時間後，其 TCE 仍有大於 80% 之濃度未被分解，在添加 Ni⁰ 參與反應後，其 t_{1/2} 縮短至不到 1 hr。

結合 Pd⁰，其反應速率之提升更快，Aldrich 顆粒狀的 Zn⁰ 結合 Pd⁰ 後，TCE 之半衰期 t_{1/2} 縮短至 0.46 hr，結果如圖 4-15. 所示。

Ni⁰ 及 Pd⁰ 與 Zn⁰ 結合所形成之複合金屬對 TCE 之脫氯分解反應相當的完全，在反應過程中，同時利用 GC-ECD 及 GC-FID 進行多次

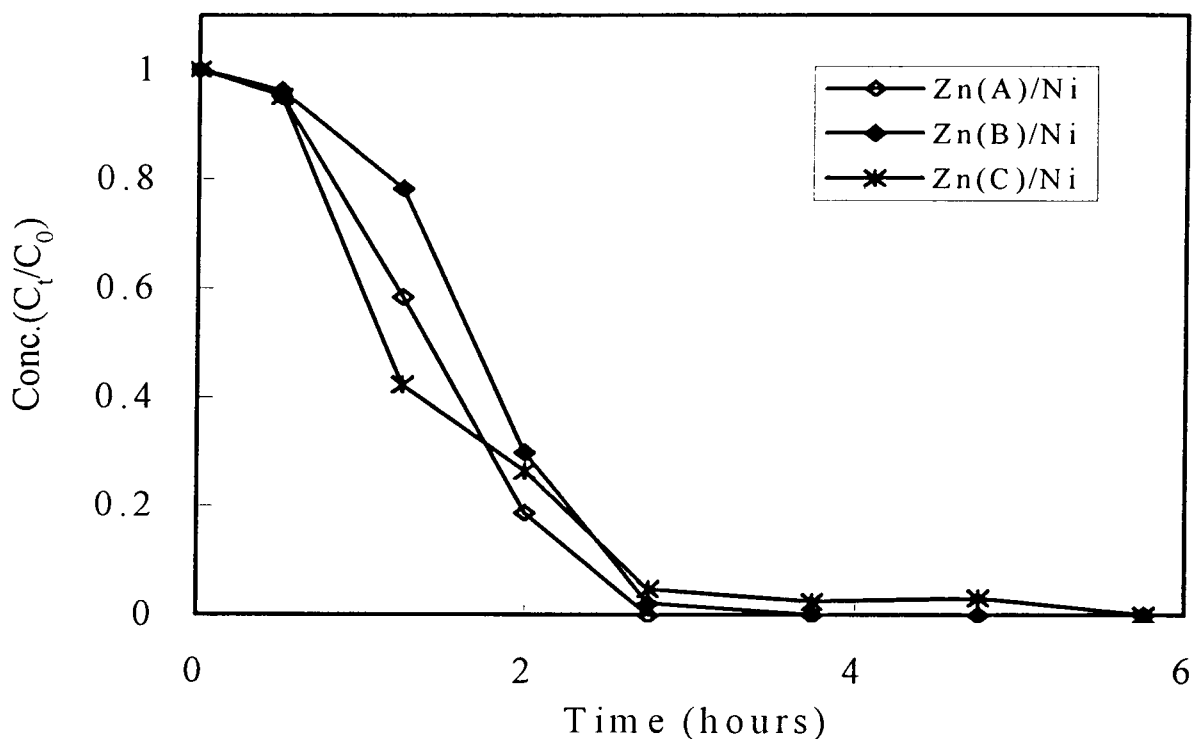


Figure 4-14. TCE degradation by using different Zn^0 combined with Ni^0 . Batch tests were performed by using 3 g of Zn^0 and 3 g of Ni^0 in serum vials (15 ml by volume) in contacted with 3 mg TCE L^{-1} at 25°C, 130 rpm. Zn(A): Hanawa powdered Zn, Zn(B): Aldrich granular Zn, Zn(C): Acros granular Zn

圖4-14.利用不同來源的鋅結合金屬鎳來分解三氯乙烯。實驗以批次反應進行,於15mL的血清瓶中添加3g的鋅及3g的鎳,並以3 mg/L之TCE水樣填滿血清瓶,反應在30°C,130 rpm振盪頻率之恆溫震盪器內進行。Zn(A)為Hanawa powdered Zn; Zn(B)為Aldrich granular Zn; Zn(C)為 Acros granular Zn。

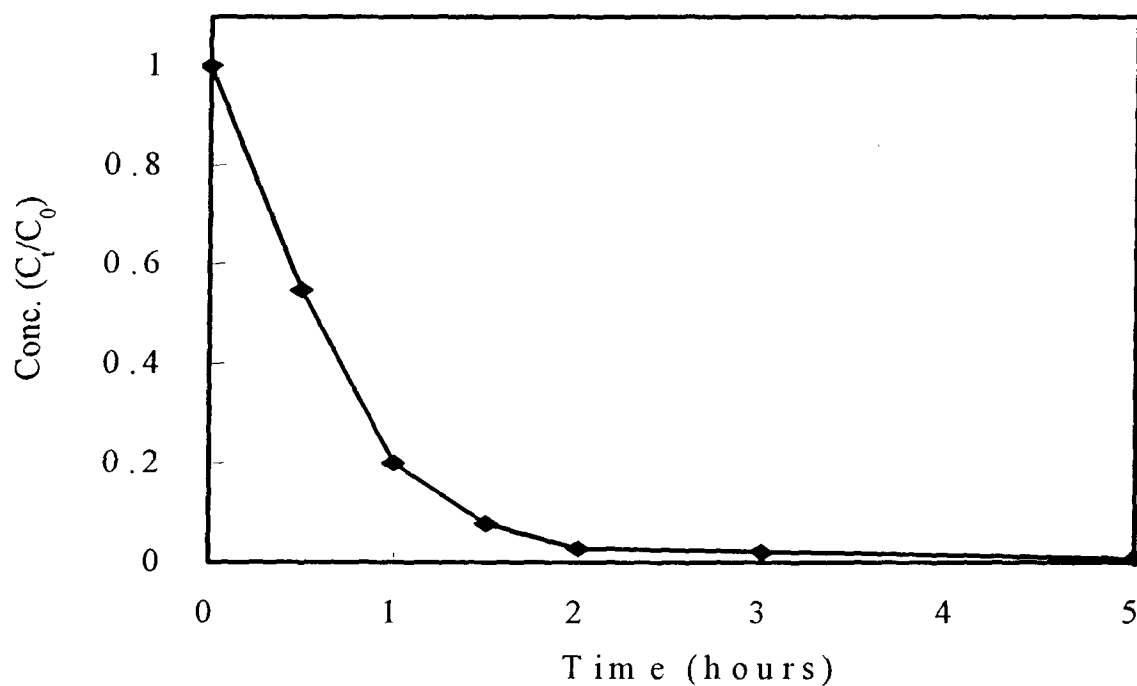


Figure 4-15. TCE degradation by using Zn^0 combined with Pd^0 . Batch tests were performed by using 3 g of Zn^0 and 50 mg of Pd^0 in serum vials (15 ml by volume) in contacted with 3 mg TCE L^{-1} at 25°C, 130 rpm. Granular Zn was obtained from Aldrich.

圖4-15.利用零價金屬鋅結合金屬鈀來分解三氯乙烯。實驗以批次反應進行,於15mL的血清瓶中添加3g的鋅(Aldrich, granular)及50mg的鈀,並以3 mg/L之TCE水樣填滿血清瓶,反應在30°C,130 rpm振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

偵測，結果含氯中間產物之濃度都在本研究之偵測極限以下。

4-3-3. 添加鎳對零價鐵分解 CCl_4 反應之促進作用

本研究利用批次試驗，將 Fe 與 Ni 結合，一同來參與 CCl_4 之分解反應，研究結果如圖 4-16.所示。 CCl_4 在開始反應後 6 個小時幾乎完全消失，以一階指數衰減模式來模擬，其 $t_{1/2}$ 約為 2.9 個小時，反應速率常數 k 為 $0.1(\text{h}^{-1})$ ，Fe/Ni 對 CCl_4 分解反應之促進效果在速度上雖然沒有顯著加快，但其對 CCl_4 之脫氯分解反應卻相當的完全，其含氯中間產物 CHCl_3 及 CH_2Cl_2 之濃度都相當的小。

從 Pd^0 及 Ni^0 與 Fe^0 及 Zn^0 結合所形成之複合金屬對 TCE 及 CCl_4 之分解反應結果可以發現，其不僅能有效的加速 TCE 及 CCl_4 之解反應，其另一特點為其含氯之中間產物量都非常小。本研究認為此為金屬觸媒催化作用的結果，因金屬觸媒對含氯有機化合物之氯原子有強烈的吸附能力，能將含氯有機化合物吸附住，直至其脫氯反應完成，因此添加金屬觸媒 Pd 及 Ni 之還原脫氯反應，其含氯之中間副產物顯著的減少。

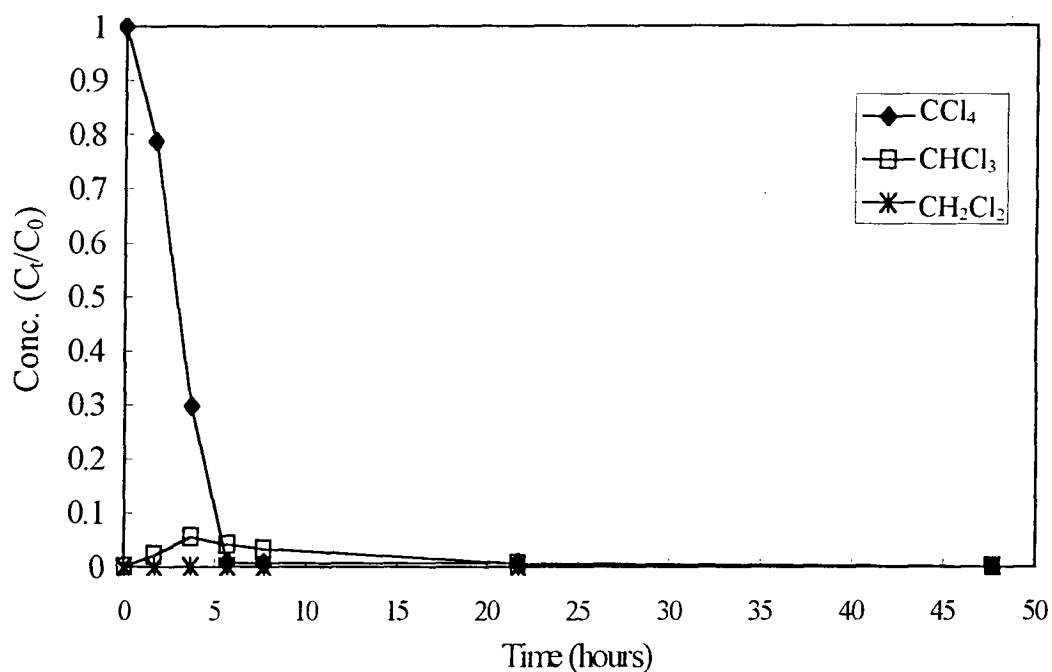


Figure 4-16. The concentration of chlorinated methanes for CCl₄ degradation by using Fe/Ni. Batch tests were performed in serum vials (15 mL by volume) by using 3g of Riedel-deHaen Fe⁰ powdered combined with 3g of Aldrich powdered Ni⁰ in contact with 1.6 mg CCl₄ L⁻¹ at 30°C, and mix with the shaker at 130 rpm.

圖 4-16.利用零價鐵結合金屬鎳來分解四氯化碳。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵(Riedel-deHaen)及 3 g 的鎳,並以 1.6 mg/L 之 CCl₄ 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C,130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

4-3-4. Fe/Ni 及 Zn/Ni 對 CH_2Cl_2 分解反應之促進作用

諸多研究證實(Gillham and O'Hannesin, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994), Fe 對於 CH_2Cl_2 分解沒有任何可觀測得到之效果。本研究也曾利用 Zn 來分解 CH_2Cl_2 , 結果也沒有發現其濃度有變化之趨勢。由於先前之實驗發現, Fe/Ni 能有效的將 CCl_4 完全脫氯還原分解, 因此本研究嘗試將 Fe 及 Zn 與 Ni 結合, 來觀察其對 CH_2Cl_2 分解反應之促進效力。研究結果如圖 4-17 所示, 結果顯示, Zn 及 Fe 與 Ni 之結合確實可以有效的促進 CH_2Cl_2 之分解反應。Zn 與 Ni 之結合可以比 Fe 與 Ni 之結合更快速的將 CH_2Cl_2 分解。利用 Zn/Ni 及 Fe/Ni, 將 CH_2Cl_2 濃度衰減至原來 50% 所需之時間分別為 30 小時及 75 小時。利用 Zn/Ni, CH_2Cl_2 幾乎可以在 235 個小時以內完全分解。

4-3-5. Fe/Zn 對 CCl_4 及 TCE 之分解反應

在本研究中, 亦組合 Zn^0 與 Fe^0 共同來參與 CCl_4 及 TCE 之分解反應, 結果分別如圖 4-18 及 4-19 所示。對 Fe 而言, Zn 之結合確實可以如預期般的加速其對 CCl_4 之分解反應, 但對 Zn 而言, Fe 之結合反而減緩了其對 CCl_4 之分解速率, 此結果可以從電化學理論來解釋, 對於一具有高氫氣產生過電壓之金屬而言, 若反應系統中含有其它較

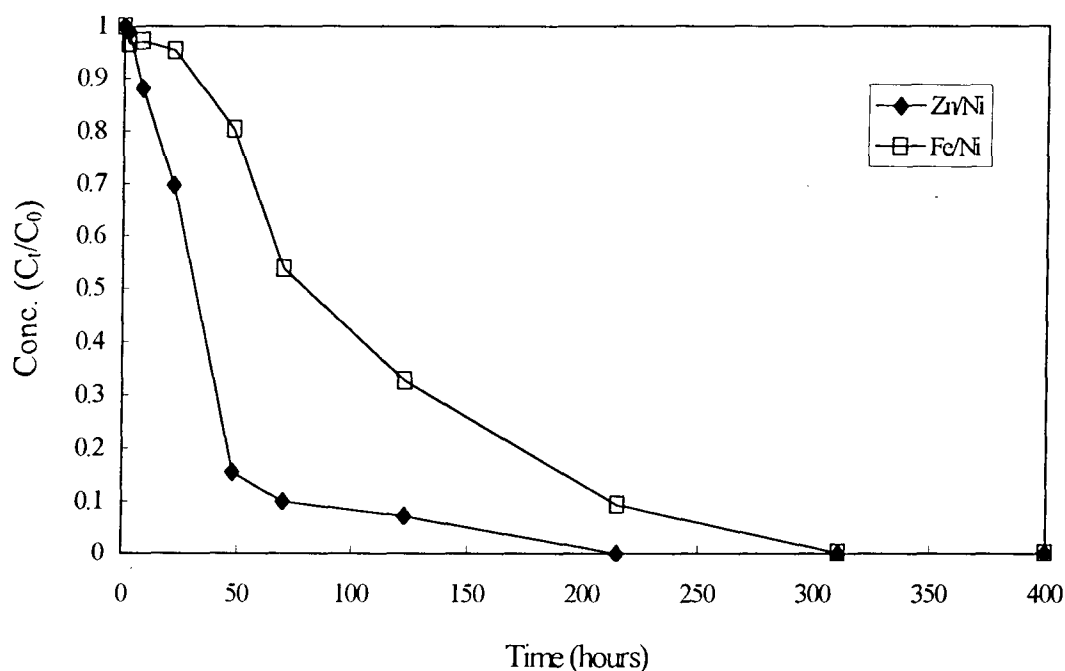


Figure 4-17. CH_2Cl_2 degradation by bimetallics Zn/Ni and Fe/Ni. Batch tests were performed in serum vials (15 mL by volume) by using 3g of Aldrich granular Zn^0 or 3g of Riedel-deHaen powdered Fe^0 combined with 3g of Aldrich powdered Ni^0 in contact with $1.3 \text{ mg } \text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ at 30°C , and mix by a shaker at 130 rpm.

圖 4-17.利用零價金屬鐵及鋅結合金屬鎳來分解二氯甲烷。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵(Riedel-deHaen)或 3g 的鋅(Aldrich),再添加 3 g 的鎳,並以 1.3mg/L 之 CH_2Cl_2 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C , 130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

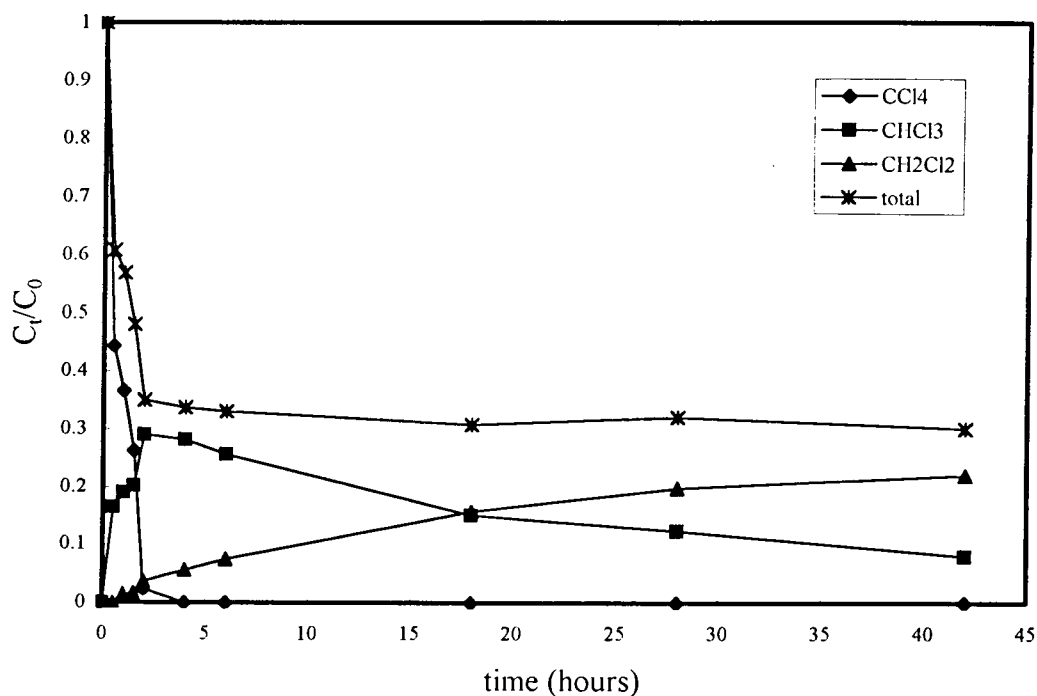


Figure 4-18. The concentration of chlorinated methanes for CCl_4 degradation by using Fe/Zn. Batch tests were performed in serum vials (15 mL by volume) by using 3g of Riedel-dehaen powdered Fe^0 combined with 3g of Aldrich powdered Zn^0 in contact with $1.6 \text{ mg CCl}_4 \text{ L}^{-1}$ at 30°C , and mix by a the shaker at 130 rpm.

圖 4-18.利用零價鐵結合金屬鋅來分解四氯化碳。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵(Riedel-deHaen)及 3 g 的鋅(Aldrich),並以 1.6 mg/L 之 CCl_4 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C , 130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

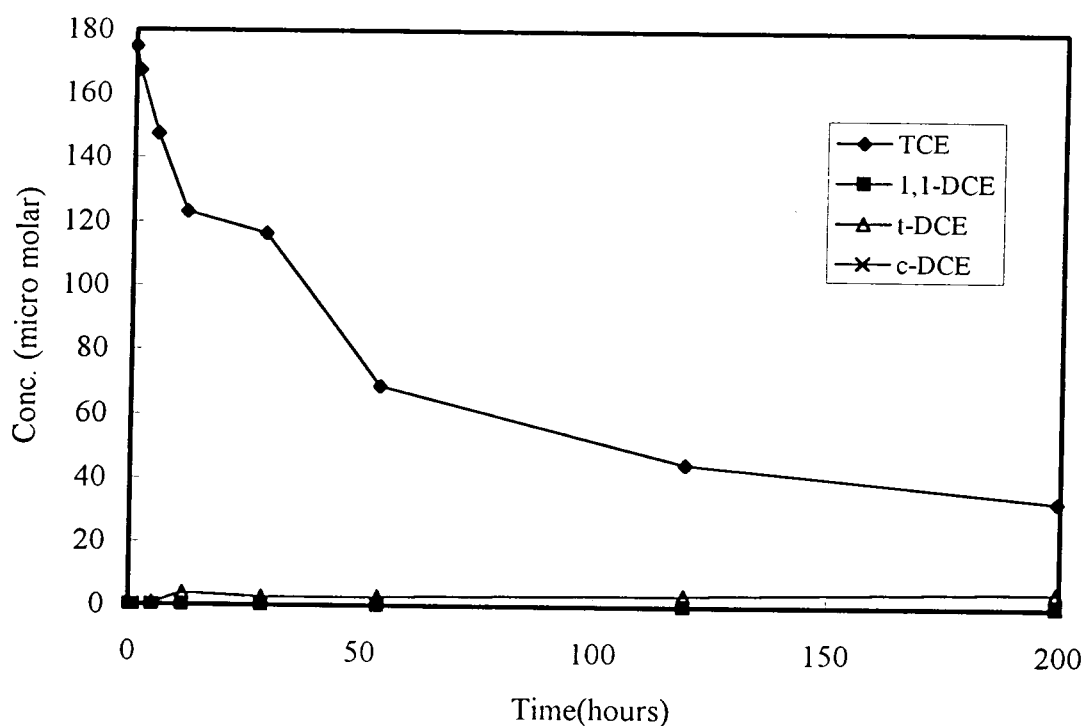


Figure 4-19. TCE degradation by using Fe/Zn. Batch tests were performed in serum vials (15 mL by volume) by using 3g of Riedel-dehaen powdered Fe^0 combined with 3g of Aldrich powdered Zn^0 in contact with 3.0 mg TCE L^{-1} at 30°C , and mix by a shaker at 130 rpm.

圖 4-19.利用零價鐵結合金屬鋅來分解三氯乙烯。實驗以批次反應進行,於 15mL 的血清瓶中添加 3g 的鐵(Riedel-deHaen)及 3 g 的鋅(Aldrich),並以 3.0 mg/L 之 TCE 水樣填滿血清瓶,反應在 30°C ,130 rpm 振盪頻率之恆溫震盪器內進行。

低氫氣產生過電壓之金屬雜質時，則會降低其氫氣產生過電壓，而降低其還原能力。對 Zn 而言，與 Fe 之結合如同加入了低氫氣產生過電壓之金屬雜質，反而減緩了其還原能力。

4-3-6.複合金屬技術之選擇

從本研究之結果，可以證實金屬鎳及鈀確實對零價金屬鐵及鋅對含氯有機化合物之還原脫氯反應有相當好的促進效果，尤其對於容易失去表面活性之零價鐵而言，更有著起死回生的作用。

從表 2-5 可以看出，鐵、鎳及鈀對於多種氣體分子均具有強烈的化學吸附能力，也均是氫化反應的良好觸媒。但做為實際應用上的考量時，鐵雖具有良好觸媒的活性，但由於其具有高的積碳傾向，因而容易失去其觸媒的活性，無法展現其觸媒的功效，故通常無法做為一個有效的觸媒。另外，成本亦是選擇觸媒的一個重要考量因素，鈀屬於貴重金屬，雖然在本研究中，其效果要較鎳來的好，但基於高成本的因素，在實際應用上，鎳應該是一個較佳的選擇。

從表 2-5 可以發現，零價金屬鋅對大多數之氣體分子均不具有化學吸附能力，亦不屬於氫化反應之良好觸媒，因此，鋅在含氯有機化

合物之還原脫氯過程中所扮演的角色應該只是單純的還原劑，其對含氯有機化合物之高還原反應特性，主要來自於其較高的氧化還原電位及其具有較高的氫氣產生過電壓，因此無法利用鋅來促進零價鐵對含氯有機化合物之還原脫氯速率。

4-4.外加電壓對零價金屬脫氯分解反應之促進作用

對於外加電壓對零價金屬脫氯分解反應之促進研究，首先利用批次反應槽進行試驗，選擇外施電壓約在 13 伏特，屬於較高電壓之反應試驗，零價金屬以鐵及鋅為試驗對象，其研究結果分別如下：

(1).外加電壓對零價鐵脫氯分解四氯化碳之研究

本研究利用圖 3-2.之實驗配置來探討外施電壓對零價鐵分解四氯化碳之促進作用，所用的鐵 B 為 Riedel-deHaen 公司所生產的利用還原方法製造之純度 99% 的鐵粉，其添加量為每個反應槽 30 克，四氯化碳之初始濃度在外加電壓之反應槽為 $14\ \mu\text{M}$ ，在沒有施加電壓之反應槽為 $10\ \mu\text{M}$ ，實驗在室溫(約 20°C)中進行。

實驗結果，在外加電壓之反應槽中，四氯化碳在反應後 4 分鐘時已經低於偵測極限。而其產物三氯甲烷其半衰期約 30 個小時左右。在沒有外加電壓之對照反應槽，其四氯化碳須要約 1 小時才能完全分解。而其產物三氯甲烷之半衰期約在 100 小時左右，如圖 4-20 可以明顯看出，在沒有外加電壓之情況下，三氯甲烷之分解速率趨於平緩，如圖 4-21 所示，在有外加電壓下，其分解速率呈一階衰減模式，圖 4-22 為在沒有外加電壓之情況下，三氯甲烷其分解速率較像線性

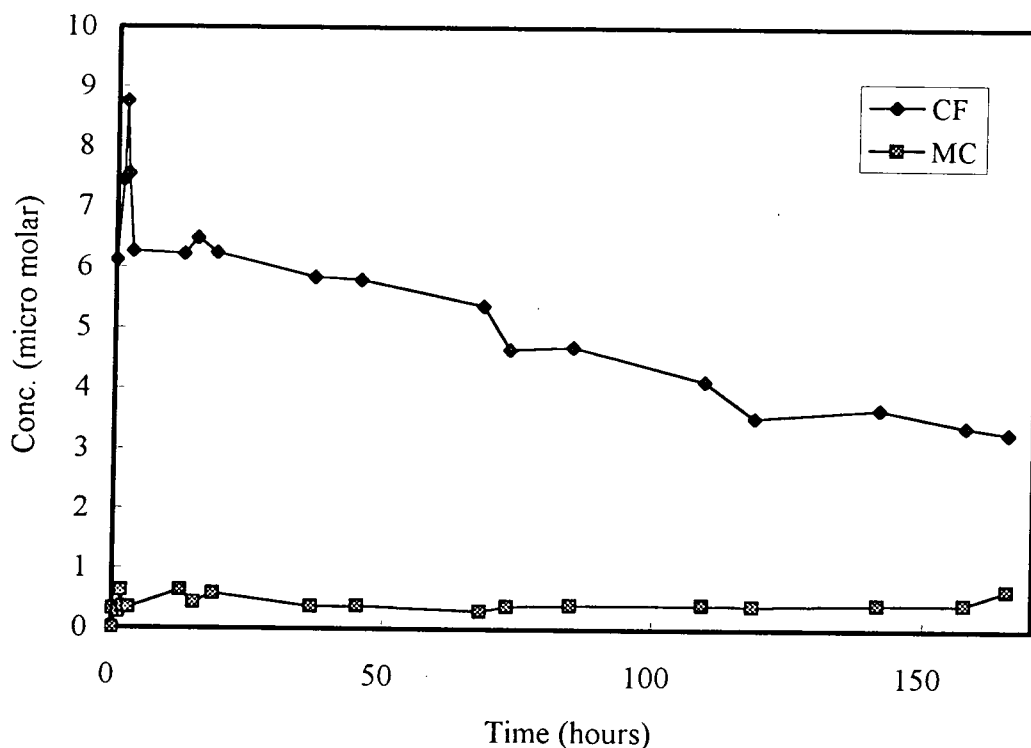


Figure 4-20. The concentration of CHCl_3 and CH_2Cl_2 correspond to the time of CCl_4 degradation in the experiments. Experiment without external voltage, the initial conc. of CCl_4 was $10\mu\text{M}$, the max. conc. of CHCl_3 was $8.8\mu\text{M}$. Each reactor was added 30 g of iron(B), unbuffered, mixed at 500 rpm, at room temperature (about 20°C).

圖 4-20. 零價鐵分解四氯化碳過程中, 三氯甲烷及二氯甲烷濃度之變化情形。圖為在無外加電壓情況下, 其四氯化碳初始濃度為 $10\mu\text{M}$, 三氯甲烷達最高之濃度為 $8.8\mu\text{M}$ 。反應系統之鐵添加量為每個反應槽(650ml)添加 30g 純度 99% 之鐵粉(B), 於約 20°C 室溫, 攪拌速率 500rpm 之反應條件下進行。

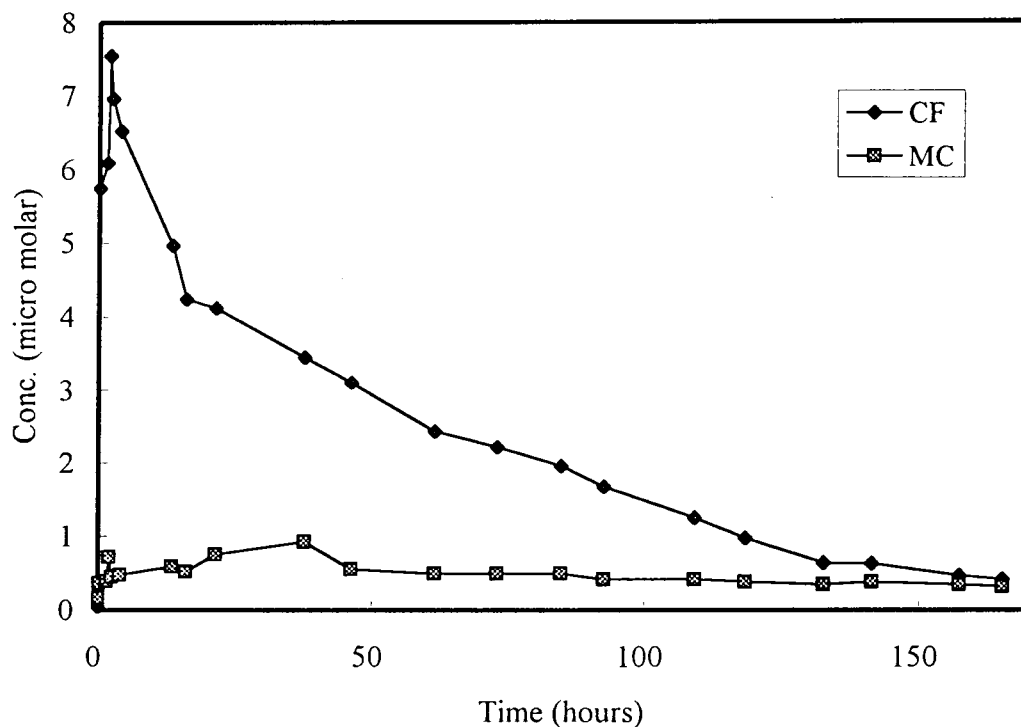


Figure 4-21. The concentration of CHCl_3 and CH_2Cl_2 correspond to the time of CCl_4 degradation in the experiments. Experiment with external voltage(13 volts), the initial conc. of CCl_4 was $14\mu\text{M}$, the max. conc. of CHCl_3 was $7.5\mu\text{M}$. Each reactor was added 30 g of iron(B), unbuffered, mixed at 500 rpm, at room temperature (about 20°C).

圖 4-21. 零價鐵分解四氯化碳過程中,三氯甲烷及二氯甲烷濃度之變化情形。圖為在外加電壓(13 volts)情況下,其四氯化碳初始濃度為 $14\mu\text{M}$,三氯甲烷達最高之濃度為 $7.5\mu\text{M}$ 。反應系統之鐵添加量為每個反應槽(650ml)添加 30g 純度 99%之鐵粉(B),於約 20°C 室溫,攪拌速率 500rpm 之反應條件下進行。

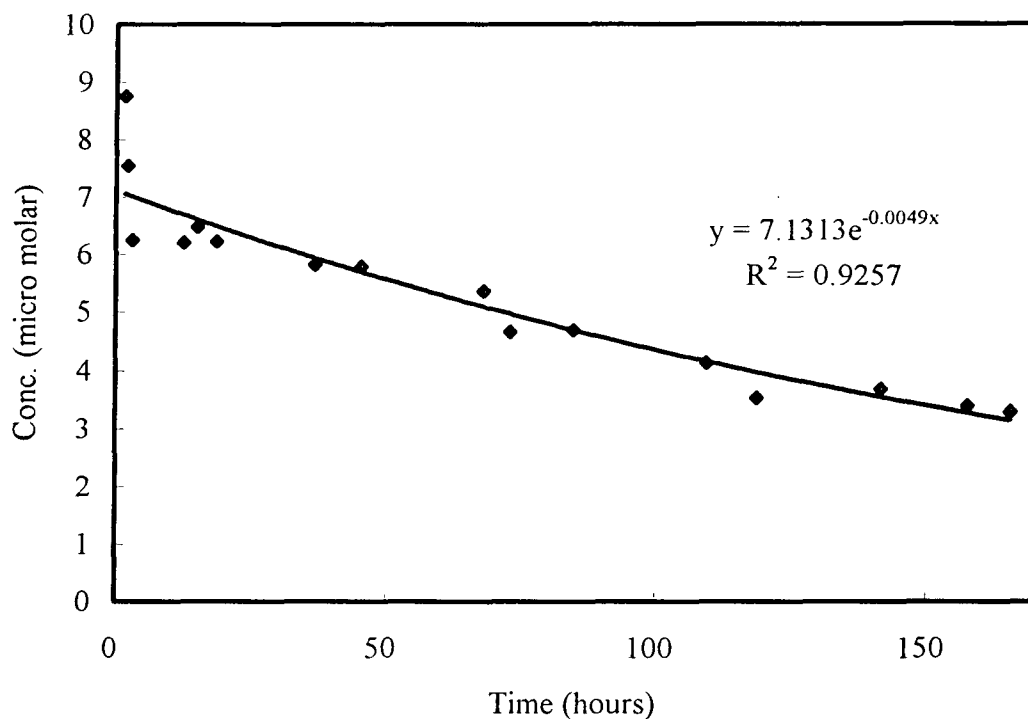


Figure 4-22. The concentration of CHCl_3 corresponds to the time of CCl_4 degradation in the experiments. Experiment without external voltage. The black line was the first order best-fit predicting for the degradation process.

圖 4-22.利用反應槽試驗零價鐵分解四氯化碳過程中三氯甲烷濃度之變化情形。圖中實線為指數衰減模擬之曲線反應系統中鐵之添加量為每個反應槽 30g / 650 ml。

衰減，圖 4-23 為在外加電壓情況下，三氯甲烷之分解情況，其分解趨勢較接近一階衰減模式。若二種情況皆以一階模式模擬，在無外加電壓下，其分解速率常數約為外加電壓情況下之四分之一。從圖 4-20，亦可以發現，在沒有外加電壓下，其二氯甲烷之濃度變化較小。從以上結果顯示，外加電壓對於零價金屬之還原脫氯分解反應確實有其促進效果。

(2). 外加電壓對零價鋅脫氯分解四氯化碳之研究

本研究亦同樣利用圖 3-2 之實驗配置來探討外施電壓對鋅之脫氯分解四氯化碳所產生之促進效果。實驗所用的鋅為 Aldrich 公司所生產之純度 99.8% 之鋅粒，其粒徑在 -10-50 mesh 之間，每個反應槽之添加量為 20 克，四氯化碳之初始濃度為 $7.5 \mu\text{M}$ ，實驗結果如圖 4-24 及圖 4-25 所示。在外加電壓之反應槽，在經過 0.67 小時後之第一次採樣時，其四氯化碳之濃度已在偵測極限以下，但在沒有外施電壓之反應槽，其四氯化碳之分解則緩慢許多，其半衰期約須 5.8 小時左右，由此可見，外施電壓對零價鋅之脫氯還原作用似乎也同樣具有促進作用。

利用外加電壓來促進零價金屬鐵或鋅對含氯有機化合物之分解反應對含氯有機化合物之分解確實有相當顯著之促進作用。但與複合金

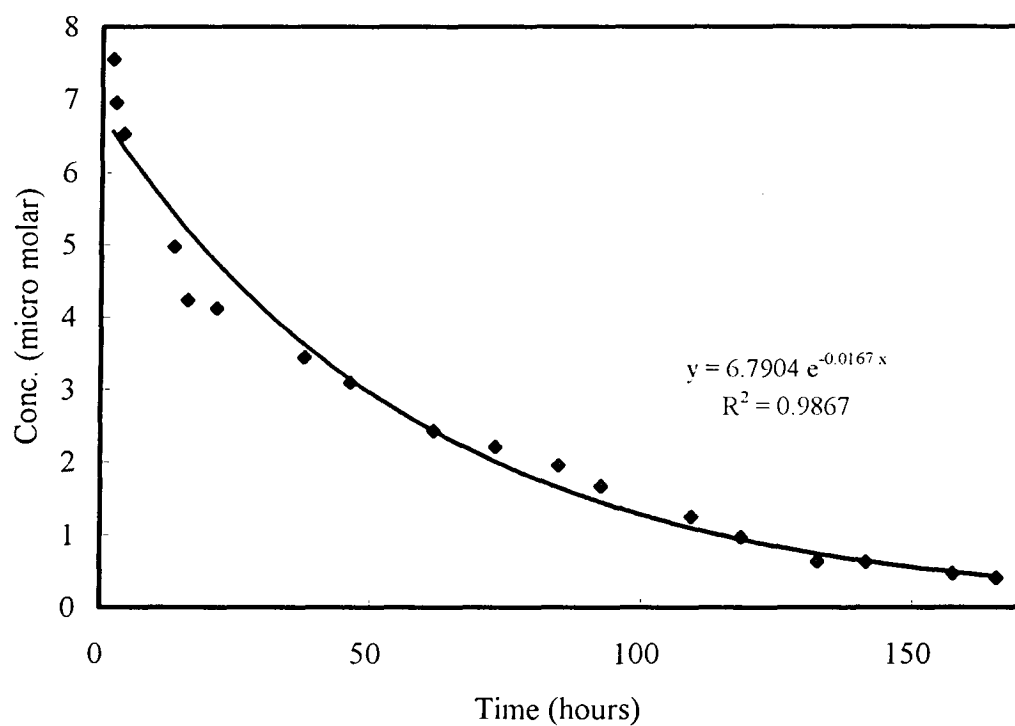


Figure 4-23. The concentration of CHCl_3 corresponds to the time of CCl_4 degradation in the experiments. Experiment with external voltage(13 volts). The black line was the first order best-fit predicting for the degradation process.

圖 4-23.利用外加電壓(13 volts)來促進零價鐵分解四氯化碳,其反應過程中三氯甲烷濃度之變化情形。圖中實線為利用一階衰減模式模擬之曲線。反應系統中鐵之添加量為每個反應槽 30g / 650 ml。

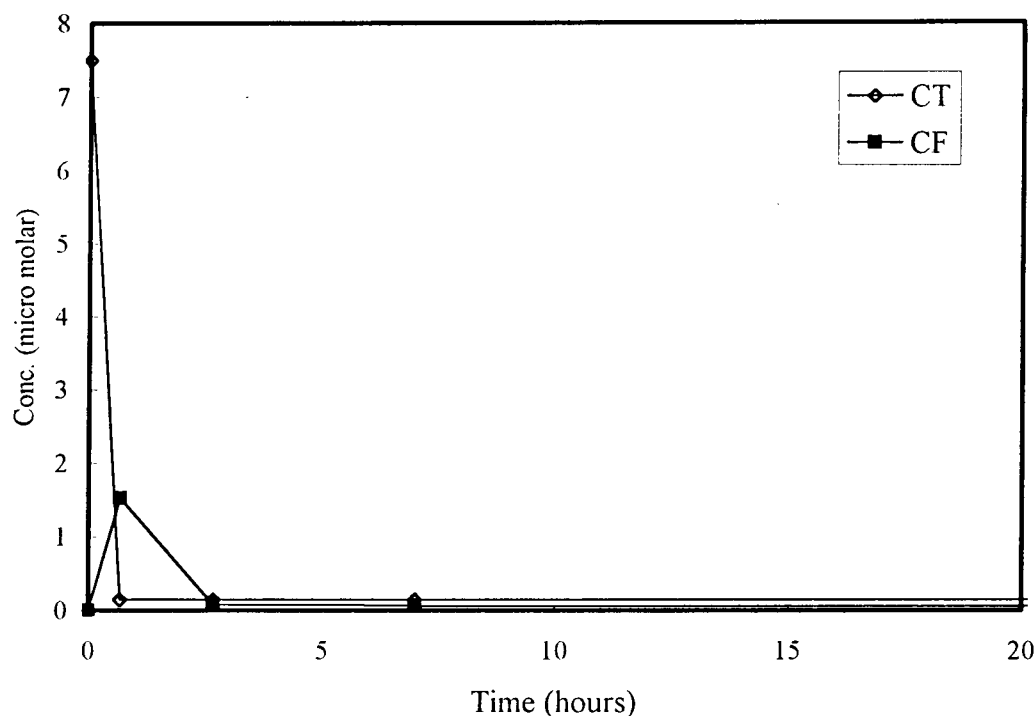


Figure 4-24. The concentration of CCl_4 and CHCl_3 correspond to the time of CCl_4 degradation in the experiments. Experiment with external voltage(13 volts), the initial conc. of CCl_4 was $7.5\mu\text{M}$. Each reactor was added 20 g of Zn^0 , unbuffered, mixed at 500 rpm, at room temperature (about 20°C).

圖 4-24. 在外加電壓(13volts)下，利用零價鋅分解四氯化碳之分解過程中，四氯化碳及氯仿之濃度變化情形。圖中 CT 表示四氯化碳之濃度變化情形,CF 表示三氯甲烷之濃度變化情形。系統中,鋅之添加量為每個反應槽添加 20g / 650 ml,四氯化碳之初始濃度約為 $7.5\mu\text{M}$, 於約 20°C 室溫,攪拌速率 500rpm 之反應條件下進行。

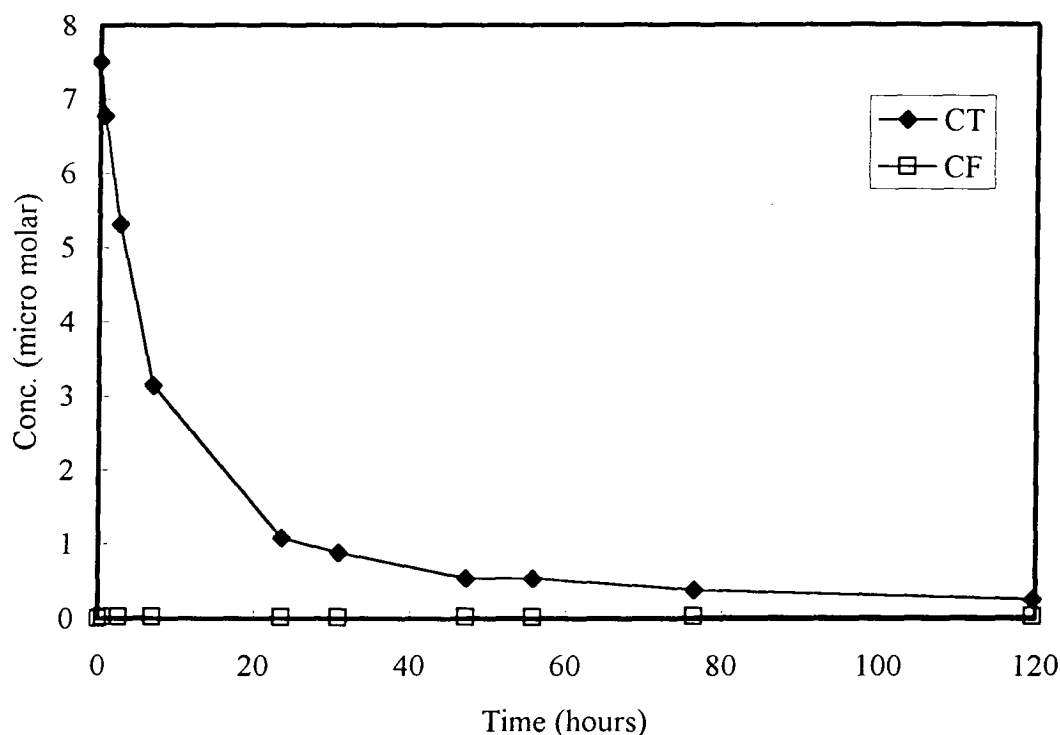


Figure 4-25. The concentration of CCl_4 and CHCl_3 correspond to the time of CCl_4 degradation in the experiments. Experiment without external voltage, the initial conc. of CCl_4 was $7.5\mu\text{M}$. Each reactor was added 20 g of Zn^0 , unbuffered, mixed at 500 rpm, at room temperature (about 20°C).

圖 4-25. 在無外加電壓下，利用零價鋅分解四氯化碳之分解過程中，四氯化碳及氯仿之濃度變化情形。圖中 CT 表示四氯化碳之濃度變化情形，CF 表示三氯甲烷之濃度變化情形。系統中，鋅之添加量為每個反應槽添加 20g / 650 ml，四氯化碳之初始濃度約為 $7.5\mu\text{M}$ ，於約 20°C 室溫，攪拌速率 500rpm 之反應條件下進行。

屬比較，本研究發現利用複合金屬之促進效果要比外加電壓的方式來的強，且利用複合金屬技術可以免去外加電壓的維護及操作費用。

4-5.填充管柱模擬斗閘系統中反應性透水牆試驗

4-5-1.複合金屬 Fe/Ni 及 Zn/Ni 填充管柱分解 TCE

本研究藉由攪拌均勻混合 Fe 和 Ni,以及 Zn 和 Ni,形成複合金屬填充於玻璃管柱來模擬斗閘系統中之反應性透水牆。TCE 水溶液之濃度係參考 RCA 污染場址之實際污染濃度範圍,分階段以五種不同濃度 2.5、5.0、7.5、12.5 以及 25mg/L 之配製水樣進行試驗。因一般地下水之流速差異相當的大,因此對於水樣流經管柱之流速,本研究利用蠕動定流量馬達控制流速,流速變化範圍從 27 cm/day 漸增至最大約 20 m/day。

研究結果顯示,結合金屬 Zn/Ni 及 Fe/Ni 對 TCE 有相當好的分解效果。填充 Zn/Ni 的管柱,從管柱最初開始啟用,其對 TCE 之分解效果即非常的完全。TCE 水樣濃度從 2.5 mg/L 漸增至 12.5mg/L,流速從 27 cm/day 增加至 20 m/day,在管柱第一個採樣口(距進流口 30cm 處)所測到的 TCE 濃度均在偵測極限以下(偵測極限為 0.24 ug/l)。只有當進流水樣濃度增至 24mg/L,且在高流速時(20m/day),在第一個採樣口才有了微量的 TCE 偵測到,其濃度約為 2.5ug/L,而在第二個採樣口(距進流口 60 cm 處)所採得之水樣,其 TCE 濃度已在偵測極限以下。對於填充 Fe/Ni 之管柱,其在管柱最初開始啟用時,其出流水之

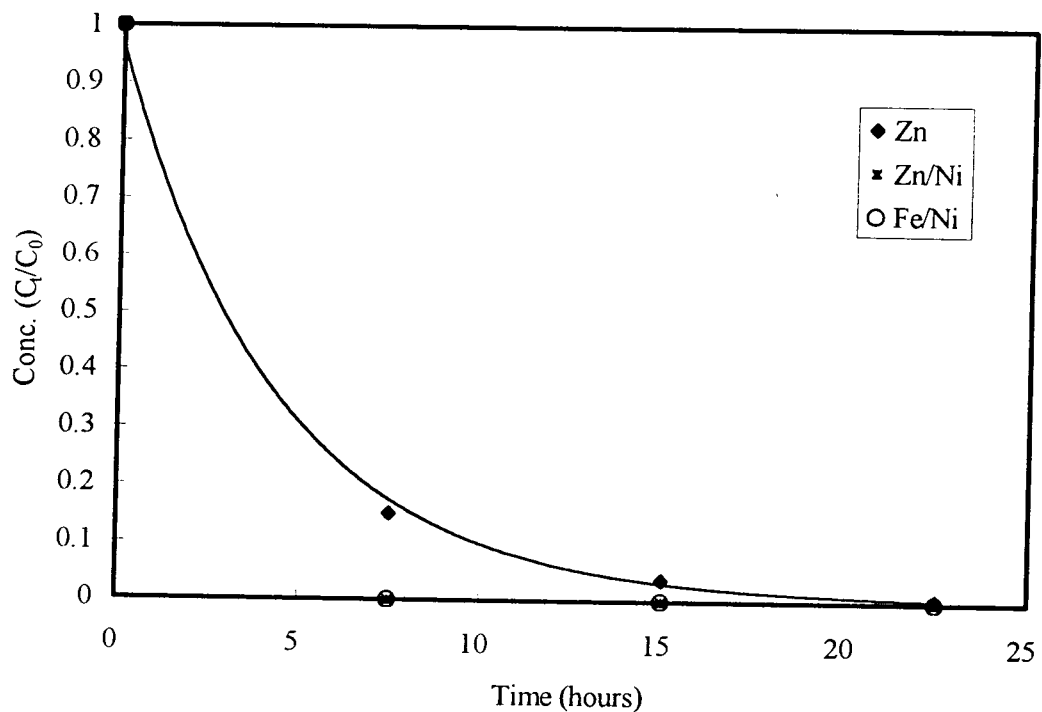


Figure 4-26. TCE degradation by using single metal Zn and bimetallics Zn/Ni, Fe/Ni. Columns tests were performed. The initial concentrations of TCE aqueous solutions were within 2.5 and 25 mg/l, and the flow rates were between 27 cm/day and 20 m/day. The best-fit predicting for TCE degradation by Zn was: $C_t/C_0 = 0.96e^{-0.23t}$ ($R^2=0.996$).

圖 4-26.利用單一金屬 Zn 及複合金屬 Zn/Ni, Fe/Ni 來分解三氯乙烯。實驗利用填充管柱進行,三氯乙烯水樣之初始濃度範圍在 2.5 至 25 mg/L 之間,流速在 27 cm/day 至 20 m/day 之間。利用單一金屬之階一衰減模式模擬結果為: $C_t/C_0 = 0.96e^{-0.23t}$ ($R^2=0.996$)

水樣仍殘留有低濃度之 TCE，在進流水之 TCE 濃度為 2.5mg/l，流速為 125 cm/day 之情況下，於管柱啟用後 10 個小時，於第一個採樣口所測得到的 TCE 濃度為 47.6 ug/l，於 18 個小時後為 37.6ug/l，於 34 個小時後為 2.5ug/l，而於 58 個小時後其濃度已降低至偵測極限以下，自此以後，無論 TCE 之進流水濃度從 2.5mg/l 增至 25mg/l，流速從 27 cm/day 增至 20m/day，此管柱之各採樣口所測得之 TCE 濃度幾乎全都在偵測極限以下。此現象與先前所做過的批次試驗結果似乎有相同之處，在批次試驗中曾發現,Fe/Ni 複合金屬對於 TCE 之分解反應在反應之初有遲緩的現象，但經過一段緩慢反應期約 3 小時後，TCE 即能快速的被分解。

本研究對於 Zn/Ni 及 Fe/Ni 之管柱試驗，超過二個月連續的試驗結果顯示，在經過二個月的反應，二根管柱對於 TCE 之分解效果仍相當的好，進流水之 TCE 濃度在 10mg/L，流速在 3m/day 之操作情況下，二根管柱之所有採樣口所採得之水樣其 TCE 濃度幾乎全都在偵測極限之下，結果如圖 4-26 所示。雖然有少數一、二次的分析發現有微量的 TCE 殘留，但其濃度都在 1 ug/l 以下，仍遠低於飲用水管制標準濃度 5 ug/l。

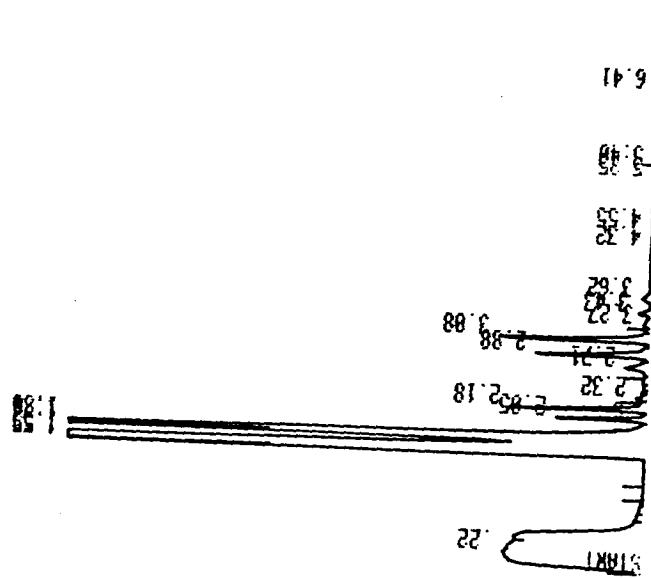
經過六個月後，填充 Fe/Ni 複合金屬之管柱已明顯呈現黃棕色

的現象，判斷應該是有部份的零價鐵已經氧化成三價的鐵所呈現的顏色轉變。而填充 Zn/Ni 複合金屬之管柱，從外觀上可以明顯看出在金屬顆粒的表面及管柱的孔隙間有白色的膠狀物形成，判斷應該是鋅氧化後所形成的白色氫氧化物。雖然二根管柱從外觀上都有明顯的類似氧化物或氫氧化物形成的現象，但從試驗中發現，二根管柱之透水度仍然相當的好，沒有明顯的衰減現象，這結果顯示：管柱在經過六個月的填充時間，雖然如預期的會有氧化現象，而且亦有類似沉澱物或膠狀物形成的現象產生，但對於填充管柱之透水性仍不會造成顯著的影響。

在這同時，本研究亦經由第一個採樣口採取水樣，同時進行 GC-ECD 及 GC-FID 之分析，從 GC-ECD 之分析結果，雖有微量 TCE 殘留，但都在飲用水水質標準 $5\mu\text{g/L}$ 以下，至於 TCE 分解之中間產物 trans-1,2-DCE、cis-1,2-DCE 及 1,1,-DCE 之濃度都在偵測極限以下。從 GC-FID 可以分析到一些低分子量之化合物，圖 4-27 為自 Fe/Ni 管柱之第一個採樣口所採得之水樣，同時進行 GC-ECD 及 GC-FID 之分析圖譜，兩相比較下，可以確定 TCE 及其含氯子產物之濃度都在偵測極限以下，且還有一些低分子量之碳氫化合物產生。

從以上之研究結果顯示，利用 Zn/Ni 或 Fe/Ni 複合金屬技術來整

1.60-1.81: blank peak

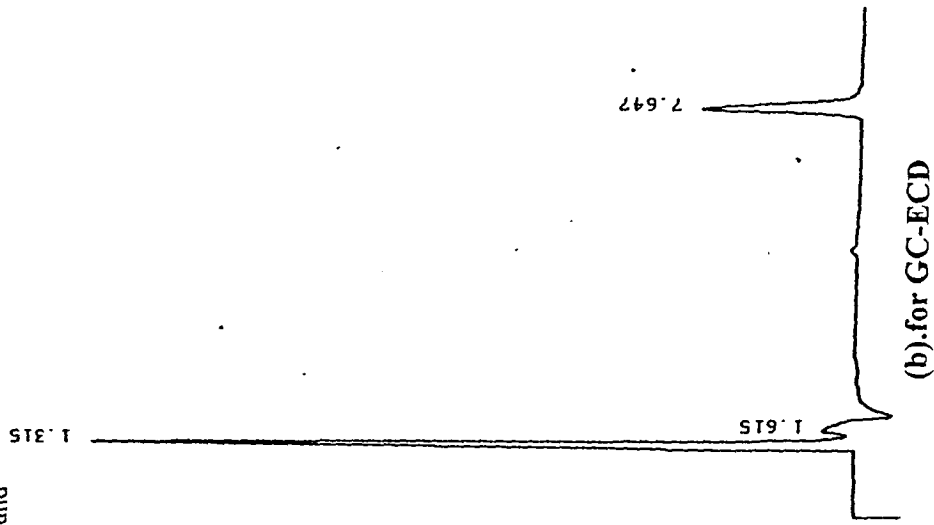


(a).for GC-FID

Retention time / compound

1.30: blank peak

7.64: TCE



(b).for GC-ECD

FIGURE 4-27. The gas chromatograph of TCE degradation products by Fe/Ni column at the first sampling open .
(a).for GC-FID (b).for GC-ECD

治受含氯有機污染物 TCE 污染之地下水，頗有可行性。雖然金屬材料在歷經一段時間之反應可能會有氧化及沉澱物形成之現象，但從目前之研究結果顯示，其對管柱之透水性及對含氯有機化合物之反應性仍然沒有明顯的衰減現象，此結果與 O'Hannesin and Gillham (1998) 於現地復育試驗所提出之結果頗為接近，本研究認為 Zn/Ni 及 Fe/Ni 複合金屬在現地復育應用上應該也能維持一段相當長的作用時間。

4-5-2. 以單一金屬 Zn 填充管柱來分解 TCE

在與複合金屬相同的操作條件試驗下，本研究亦同時探討填充單一金屬 Zn 管柱對 TCE 水樣之處理效果。研究結果如圖 4-26 所示。以填充 Zn 之管柱來處理 TCE 水樣，TCE 水樣濃度從 2.5 mg/L 變化至 25 mg/L，水流流速從 27cm/day，變化至 20m/day，反應溫度平均 25°C 左右，TCE 之分解反應以一階指數衰減模式進行：

$$C=C_0e^{-kt}$$

分解速率常數 k 值平均約為 $0.23h^{-1}$ ，半衰期約在 3 個小時左右。以此分解速率估算，若受污染場址地下水中之 TCE 濃度為 25mg/L，則地下水在反應性 Zn 金屬牆內之水力停留時間則須設計在 37 個小時以上，如此經整治後之出流水濃度才能符合飲用水之管制標準 5 $\mu g/L$ 。

4-6.處理水水質之變化

4-6-1.處理水 pH 之變化

為了了解零價金屬對處理水水質 pH 值之影響，本研究利用批次試驗，針對試劑水及含有 TCE 之水樣分別添加 Zn、Fe 單一金屬及 Zn/Ni、Fe/Ni 複合金屬，探討其 pH 值隨反應時間之變化關係。結果如圖 4-28 及 4-29 所示：圖 4-28 為添加單一零價金屬鐵及鋅對試劑水及含 TCE 之水樣(17.64 mg/L)之 pH 值之改變。圖 4-29 為複合金屬 Zn/Ni 及 Fe/Ni 對水質 pH 之影響。結果發現，添加 Fe 及 Fe/Ni 之試劑水及 TCE 水樣其 pH 值由最初之 6.8 左右，在反應時間 1.5 個小時後第一次取樣時，其 pH 值已提升至 10.2 以上，而且隨著反應時間之增長，其 pH 值仍有緩慢上升的趨勢。在反應時間 93 個小時後，添加單一金屬鐵之樣品，其 pH 已超過 10.8，而添加複合金屬 Fe/Ni 之水樣，其 pH 值更已超過 11.0。

添加 Zn 及 Zn/Ni 之試劑水及 TCE 水樣，其 pH 值僅有些微的變化，其 pH 值從反應開始至反應後 93 個小時之反應期間，大都維持在 6.5 至 8.5 之間。仔細比較圖 4-28 及圖 4-29 可以發現，單一金屬鐵或鋅，其對試劑水及含 TCE 之水樣之 pH 改變幾乎相當的接近，而複合金屬 Zn/Ni 及 Fe/Ni，其對試劑水及含 TCE 之水樣之 pH 改變則

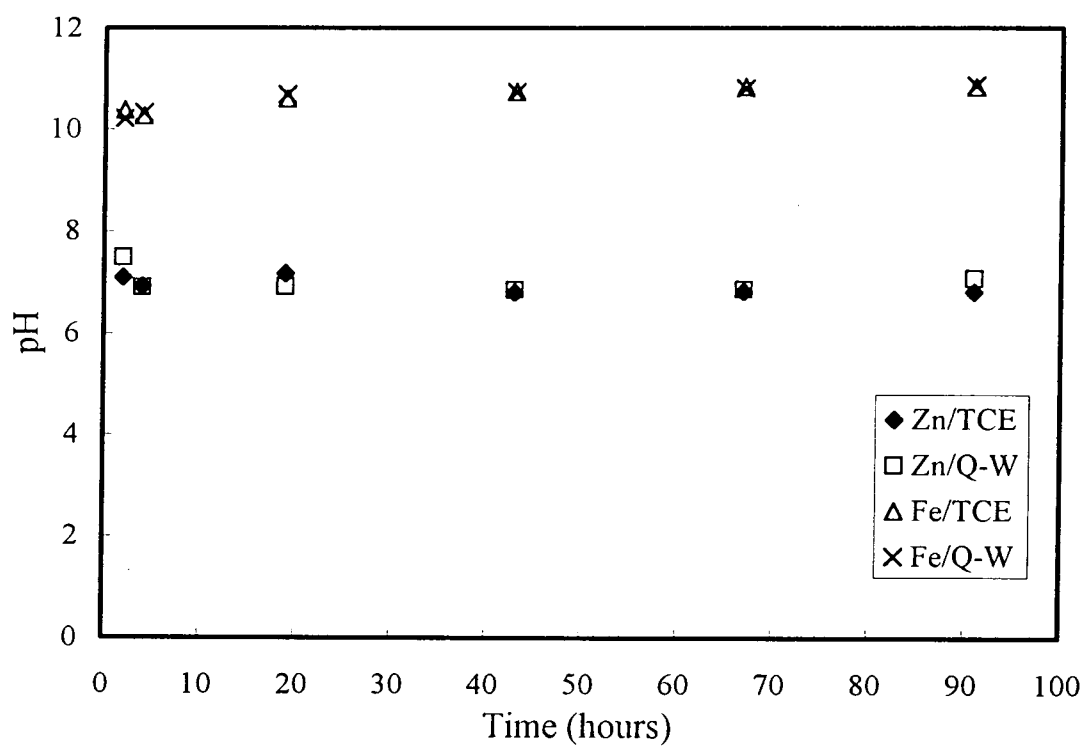


Figure 4-28. The variation of the pH value for TCE aqueous solutions and milli-Q water degradation by metals Zn and Fe.

圖 4-28. 批次試驗中 TCE 水樣及試劑水與單一金屬鋅及鐵反應後，水溶液之 pH 值隨反應時間之變化關係

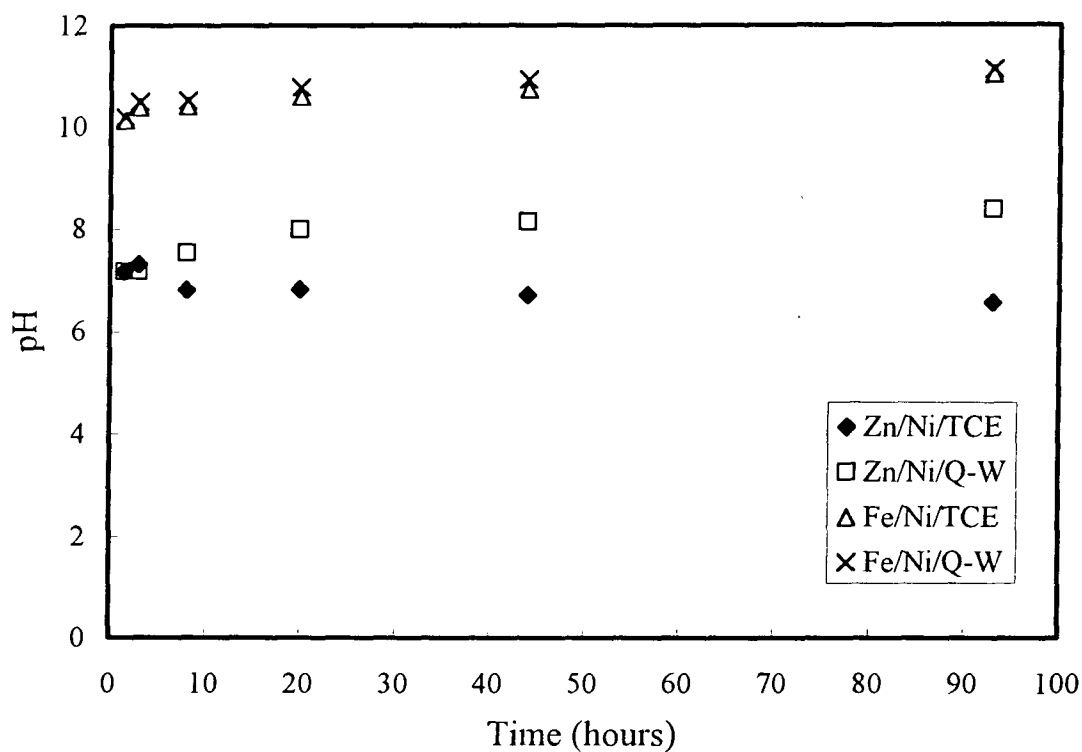


Figure 4-29. The variation of the pH value for TCE aqueous solutions and milli-Q water degradation by bimetals Zn/Ni and Fe/Ni.

圖 4-29. 批次試驗中 TCE 水樣及試劑水與複合金屬 Zn/Ni 及 Fe/Ni 反應後，水溶液之 pH 值隨反應時間之變化關係

有較明顯的差異。一般看來，對含 TCE 之水樣其 pH 值要比試劑水小一些，本研究認為此結果主要因為單一零價金屬對 TCE 之還原分解反應速率甚慢，所以對於含 TCE 之水樣其 pH 值之變化與試劑水幾乎一樣，沒有明顯的差距。而對於添加鎳所形成之複合金屬，由於鎳的催化作用，使 TCE 之反應速率加快許多，因此可以明顯看出 TCE 水樣與試劑水之差異。

對於單純的試劑水，其與金屬只產生下列的反應：



而對於含 TCE 的水樣，其可能進一步產生 TCE 脫氯分解的反應：



單純的試劑水與零價金屬反應後會產生 OH⁻離子，而使 pH 值上升；而含 TCE 水樣之反應，因 TCE 之還原反應將會釋放出 H⁺離子，而使水樣之 pH 值降低。此理論可以解釋為何含 TCE 之水樣其 pH 值要比試劑水低。從圖 4-29 可以明顯看出，添加 Zn/Ni 之 TCE 水樣其與添加 Zn/Ni 之試劑水間 pH 值明顯差距，此結果與 Zn/Ni 對 TCE 之快速分解作用恰可吻合。

本研究同時針對管柱試驗採取管柱頂端之出流水，量測其 pH 值，觀察流經反應性金屬管柱出流水之 pH 變化。三支管柱之出流水以及進流水之 pH 值隨試驗進行時間之變化情形如圖 4-30 所示。研究結果發現，流經 Fe/Ni 複合金屬管柱之出流水其 pH 值亦有顯著增加的現象。進流水之 pH 值幾乎平均都在 6.5 至 7.1 之間，流經 Zn/Ni 複合金屬及 Zn 單一金屬管柱之出流水，其 pH 值平均大都在 6.5 至 7.5 之間，其 pH 值之變化都在 1 以內，其 pH 之大小隨試驗進行時間似乎沒有什麼明顯的變化趨勢。對於流經填充 Fe/Ni 複合金屬管柱之出流水，其 pH 值之變化最大可增加超過 4 以上，在試驗初期，Fe/Ni 管柱之出流水 pH 值可達 11 以上(11.36)，但隨著試驗之進行，其出流水之 pH 值有逐漸降低之趨勢，經過約半個月之試驗，其 pH 降至 11 以下，經過 25 天後，其 pH 值則降至 10 以下。

從 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 之溶解度積來看，在單純的 $\text{Zn}^0\text{-H}_2\text{O}$ 及 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統下，在平衡狀態時，pH 值之變化若只依 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 之溶解度來估算，則達平衡時， $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統之 pH 值約在 9.4 左右($K_{\text{sp}}, \text{Fe}(\text{OH})_2=5\times 10^{-15}$)，而 $\text{Zn}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統之 pH 值達平衡時則約在 8.6 左右($K_{\text{sp}}, \text{Zn}(\text{OH})_2=4.5\times 10^{-17}$)。從長時間的觀察來看，Fe/Ni 管柱之出流水，其 pH 值有朝向 9.4 方向降低的趨勢。本研究認為 pH 值的降低，趨向反應平衡為原因之一，而另一可能原因係因 Fe 經長

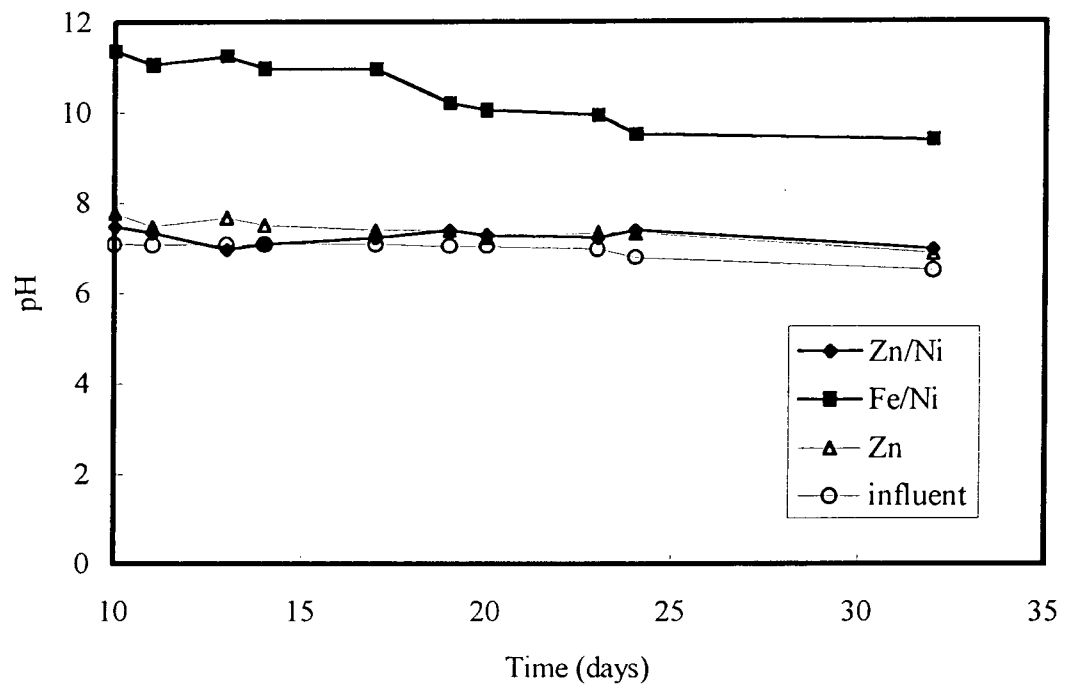


Figure 4-30. The variation of the pH value for the inflow TCE aqueous solutions and the treated effluents.

圖 4-30. 填充管柱試驗過程中 TCE 進流水樣及經過管柱處理後之出流水樣其 pH 之變化情形。

時間之作用，部份已被水中之溶氧氧化成三價鐵(Fe^{+3})，形成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱所造成的。因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之溶解度極低，因而造成 pH 值之下降。而至於 $\text{Zn}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統，由於其 pH 之變化範圍在中性接進 pH=7 之範圍，在量測時，環境所造成之干擾較大，本難看出其些微的變化。而另一主要原因，係因氫氧化鋅為一兩性氫氧化物，其對 OH^- 之緩衝能力相當的強，可形成多種氫氧化鋅複合物。本研究推斷此為造成 $\text{Zn}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統中，pH 值維持在中性範圍相當穩定的主要原因。

從管柱外觀上之觀察可以發現,隨著試驗時間之延續，Fe/Ni 填充管柱內之金屬顏色有逐漸轉為棕色的現象,顯示確實 Fe 有逐漸氧化成 Fe^{+3} 的情形。

4-6-2.處理水中金屬離子之滲出情形

為了瞭解零價金屬處理技術處理水之飲用安全性，本研究分別以批次試驗及管柱試驗進行處理水重金屬滲出情形之探討，以做為評估本技術於現地應用之考量及技術改善之依據。

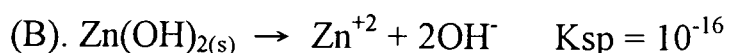
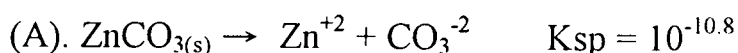
本研究利用 AA 進行重金屬鐵、鋅及鎳離子濃度之分析。在本研究中，三種金屬之標準溶液濃度在 0.025 mg/L 時皆可由儀器偵測到其吸光值，而儀器對鐵之適合偵測範圍為 0.3~10 mg/L，對鋅之適合

偵測範圍為 0.05~2 mg/L，對鎳之適合偵測範圍為 0.15~5 mg/L。為了瞭解含氯有機化合物之分解對重金屬滲出濃度所造成之影響，本研究同時針對試劑水及含 TCE 之水樣進行批次試驗，瞭解各金屬離子之滲出濃度隨反應時間之變化關係。

圖 4-31 為鋅離子濃度在試劑水及含 TCE 水樣隨反應時間之變化關係，從圖中可以看出，鋅在試劑水中之溶解量由開始反應後 2 小時時之 0.30 mg/L 有逐漸上升之趨勢，於反應後 19 小時時達最大溶解量為 0.44 mg/L，之後又有緩慢下降趨勢，其平均溶解量約在 0.35 mg/L 左右。而鋅在 TCE 水溶液中之溶解量，由最初 2 小時時之 0.31 mg/L，隨著反應時間之增長，TCE 濃度之逐漸降低而有逐漸增加之傾向，於反應後 93 小時，總溶解鋅離子濃度在 TCE 水樣中之溶解度達 1.02mg/L。

由於鋅具有兩性氫氧化物的特性，因此在 Zn-H₂O 系統下，鋅可以形成多種複合型態溶解在水中，溶解態的鋅包括有：【Zn⁺²】、

【Zn(OH)⁺】、【Zn(OH)₂⁰】、【Zn(OH)₃⁻】、及【Zn(OH)₄⁻²】。鋅的總溶解量可以經由下列的關係式計算來估算：



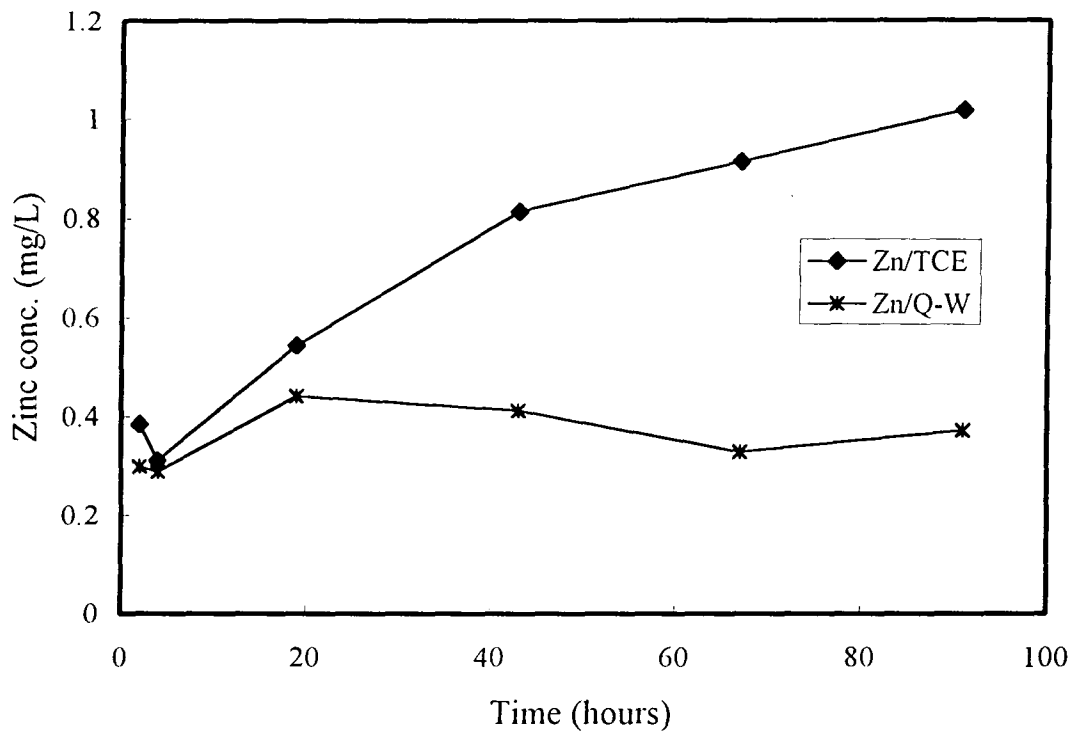


Figure 4-31. The variation of the dissolution of zinc ions concentration corresponded to the time of TCE solutions and mili-Q water contacted with Zn. The initial concentration of TCE solutions were 17.64mg/L.

圖 4-31. 批次試驗中利用單一金屬鋅處理 TCE 水溶液及試劑水過程中，鋅離子之濃度變化情形。三氯乙烯之初始濃度為 17.64mg/L。

$$(C). Zn(OH)^+ = 10^{-11.9} / [OH^-]$$

$$(D). Zn(OH)_2^0 = 10^{-5.9}$$

$$(E). Zn(OH)_3^- = 10^{-1.8} \times [OH^-]$$

$$(F). Zn(OH)_4^{2-} = 10^{-0.5} \times [OH^-]^2$$

$$\text{總溶解鋅量 } [Zn]_T = [Zn^{+2}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2^0] + [Zn(OH)_3^-] \\ + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

當 $[OH^-]^2 / [CO_3^{2-}] > 10^{-5.2}$ 時，由 $Zn(OH)_2$ 決定 $[Zn^{+2}]$ 之溶解量，

$$[Zn^{+2}] = 10^{-16} / [OH^-]^2$$

當 $[OH^-]^2 / [CO_3^{2-}] < 10^{-5.2}$ 時，由 $ZnCO_3$ 決定 $[Zn^{+2}]$ 之溶解量，

$$[Zn^{+2}] = 10^{-10.8} / [CO_3^{2-}]$$

式中 $[CO_3^{2-}]$ 之濃度可由下式求得：

$$[CO_3^{2-}] = K_1 K_2 [H_2CO_3] / [H^+]$$

式中 K_1 ：為 H_2CO_3 之第一解離常數

K_2 ：為 H_2CO_3 之第二解離常數

$[H_2CO_3]$ ：為 CO_2 在水中之溶解度

於 $25^\circ C$ ，1 atm 下，經計算 $[H_2CO_3] = 1.1 \times 10^{-5} M$

在 $pH=7$ 時， $[CO_3^{2-}] = 2.3 \times 10^{-15} M$

經過上列諸式之計算，可得到不同 pH 時，水中之總溶解鋅離子濃度。在 $pH=7$ 時，經計算鋅離子之總溶解量約為 640 mg/L，本研究

之結果與理論計算所得還有一段相當大差距。

圖 4-32 為利用 Zn/Ni 進行試劑水及含 TCE 水樣測試之分析結果。從圖中可以發現，鎳的添加使得試劑水中鋅離子之溶解量大大的減少，幾乎都在偵測極限以下。鋅在 Zn/Ni 系統中之溶解量，由最初 1.5 小時所測得之 0.091 mg/L 快速的增加，於 20 小時時，所測得之溶解量達最大為 7.04 mg/L。從實驗結果確知，Zn/Ni 對 TCE 之反應於 20 小時後，幾乎所有的 TCE 皆已完全分解，理論上 1 莫耳的 TCE 若完全經由零價鋅還原脫氯分解，則會產生 1.5 莫耳的鋅離子，本反應 TCE 之初始濃度約為 17 mg/L，理論上會產生約 13 mg/L 之鋅離子，而實際之最大溶解鋅濃度僅占理論量之 54% 左右。本研究認為造成鋅離子溶解量減的原因包括：形成沉澱物、部份鋅離子仍附著在鋅顆粒表面沒有釋放至溶液中，而另一原因可能源自於鎳之作用。

經過 Fe/Ni 及 Fe 處理過之試劑水及 TCE 水溶液，其鐵的溶解量都相當的低，遠低於儀器之適當偵測範圍，推估其濃度約在 0.15 mg/L 左右，其主要原因不外乎因為高 pH 所造成的影響。經 Fe/Ni 及 Fe 處理過之水樣，其 pH 都在 10 以上，甚至超過 11，若依 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 之溶解度來計算，在 pH=10 時，其 $[\text{Fe}^{+2}]$ 之溶解量約為 0.01 mg/L 左右。由於 pH 值之升高，使得經反應所產生的 Fe^{+2} 離子形成沉澱物無法溶

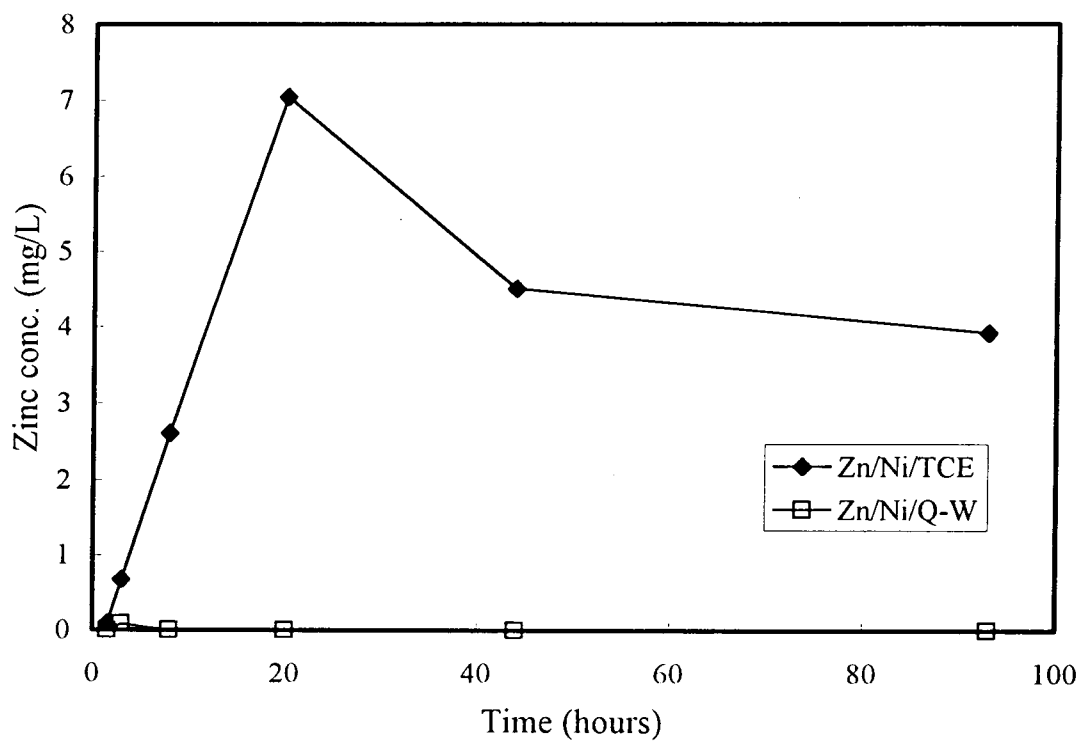


Figure 4-32. The variation of the dissolution of zinc ions concentration corresponded to the time of TCE solutions and mili-Q water contacted with bimetals Zn/Ni. The initial concentration of TCE solutions were 17.64mg/L.

圖 4-32. 批次試驗中利用複合金屬 Zn/Ni 處理 TCE 水溶液及試劑水過程中，鋅離子之濃度變化情形。三氯乙烯之初始濃度為 17.64mg/L。

解出來。也因此無法藉由 Fe^{+2} 溶出之濃度來瞭解 TCE 之分解情形。

鎳在本研究技術中所扮演的角色為一催化劑，本身並不參與反應的進行，因此 TCE 之分解反應應不會對鎳離子之溶出造成影響。但，因鎳在水溶液中亦會產生氧化作用，而溶解在水中。在含 Zn/Ni 之試劑水及 TCE 水溶液中均可分析到鎳離子之存在，其濃度約在 0.4 mg/L 左右，但鎳離子之濃度與 pH 值有相當大影響，研究中發現當 $\text{pH} \geq 8$ 時，水中鎳離子之濃度都低於偵測極限。在含 Fe/Ni 之試劑水及 TCE 水溶液中均分析不到鎳離子，其主要原因亦是因為高 pH 所產生的結果。若依 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之溶解度來估算，當 $\text{pH}=9$ 時， $[\text{Ni}^{+2}]$ 之溶解度為 0.094 mg/L，當 $\text{pH}=10$ 時， $[\text{Ni}^{+2}]$ 之溶解度更可降至 0.00094 mg/L，也因此很容易瞭解，為何添加 Fe/Ni 及 Fe 之水樣沒有鎳離子之溶出情況。

本研究亦同時針對填充金屬管柱之處理水樣，進行溶解金屬離子濃度分析，結果如圖 4-33 所示，流經 Fe/Ni 管柱之出流水亦如同批次試驗結果一樣，其溶解濃度皆低於偵測極限。

流經 Zn/Ni 複合金屬管柱之出流水，其水中鋅離子濃度相當穩定，大都維持在 0.2 mg/L 左右。流經單一金屬鋅管柱之出流水，在管柱開始啟用時有較高濃度之鋅離子溶出，其濃度約在 1.1 mg/L，但

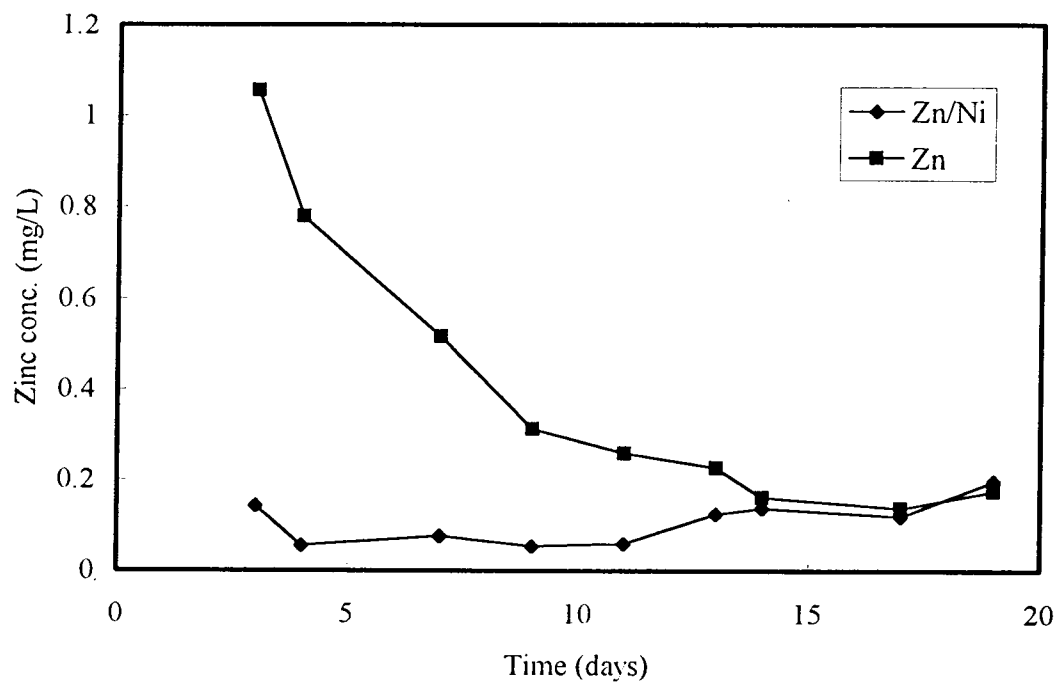


Figure 4-33. The variations of the dissolution of zinc ions in the effluent from a column packed with bimetallics Zn/Ni and a column packed with single metal Zn.

圖 4-33. 填充單一金屬鋅及複合金屬 Zn/Ni 之管柱其出流水中鋅離子滲出濃度隨試驗時間之變化情形。

隨著試驗進行時間之增長，其濃度有逐漸減低之現象，最後維持在 0.2 mg/L 左右。對於 Zn/Ni 及 Fe/Ni 二根填充管柱之出流水，其鎳離子的含量都在偵測極限以下。

從管柱出流水之分析結果可以發現，鐵及鎳金屬離子之滲出濃度都相當的低，應皆可符合飲用水水源之管制標準值(鐵為 0.3 mg/L，鎳為 0.1 mg/L)。雖然鋅離子之釋出濃度較高，但鋅為人體必需元素之一，其飲用水之管制標準值較高為 5 mg/L，因此，經本研究方法處理之出流水，雖其有鋅離子釋出之情況，但其濃度都遠低於飲用水水源之管制標準，以此技術作為地下水之整治復育方法，其處理水作為飲用水源，對人體健康應該不會造成危害。

4-6-3.處理水中氯離子之濃度變化

氯鹽之飲用水管制標準相當的高為 250 mg/L，因此地下水中含氯有機化合物分解所產生的氯離子顯然不會對此一技術帶來虞慮。本研究探討氯離子濃度變化之目的，主要想藉此瞭解 TCE 分解反應之質量平衡問題。

本研究利用批次試驗之進行，探討 Fe、Zn、Fe/Ni 及 Zn/Ni 對 TCE 分解過程中氯離子濃度之變化情況。藉由離子層析儀來分析氯離子之

濃度。結果發現，經由 Fe 及 Zn 之試驗，其氯離子之濃度皆在偵測極限以下，而經由 Fe/Ni 及 Zn/Ni 反應之結果如圖 4-34 所示。由圖顯示：經由 Zn/Ni 及 Fe/Ni 二種複合金屬之試驗，其氯離子濃度隨反應時間之增長有逐漸增加的趨勢，經 Zn/Ni 處理，在 20 小時時達最高濃度 5.2 mg/L，經 Fe/Ni 處理，在 45 個小時後達最高濃度為 4.9 mg/L。其氯離子濃度增加趨勢與 TCE 之分解趨勢頗為吻合。但從實驗結果中發現，17.6 mg/L 之 TCE 完全分解其氯鹽之最高濃度應在 14.3 mg/L 左右，但反應所測得之最高濃度值為 5.2 mg/L，只達 36%。且從結果中可以發現，氯離子達最高濃度後又有逐漸減少的趨勢，本研究認為所產生的氯離子有部份可能會與金屬離子形成複合離子，或吸附在金屬的表面。

為了進一步証實 TCE 分解所產生之氯離子可能因吸附或形成複合物而無法達到質量平衡，本研究利用氯鹽之標準溶液配製已知濃度之氯鹽溶液，利用不同金屬進行試驗，經過將近 48 小時的混合後(在 25°C，130 rpm 恆溫震盪下)，分析溶液中氯離子濃度，結果如圖 4-35 所示，添加 Zn/Ni 之含氯鹽水樣，其氯鹽濃度僅剩不到原來濃度之 1%，添加 Zn 之水樣，其氯鹽濃度約為原來之 30%，添加 Fe/Ni 之水樣其氯鹽濃度為原來之 71%，添加 Fe 之水樣，其氯鹽濃度為原來之

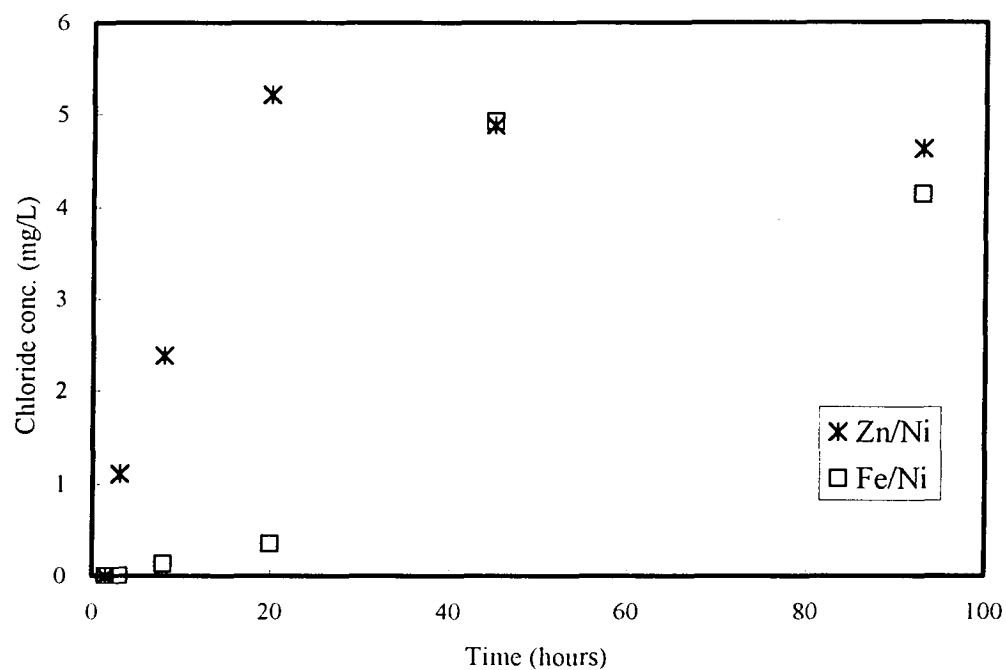


Figure 4-34. The variation of chloride ions concentration corresponded to the time of TCE degradation by using Zn/Ni and Fe/Ni. The initial concentration of TCE was 17.6 mg/L.

圖 4-34. 批次試驗中利用複合金屬 Zn/Ni 及 Fe/Ni 分解 TCE 過程中，氯離子之濃度變化情形。三氯乙烯之初始濃度為 17.6 mg/L。

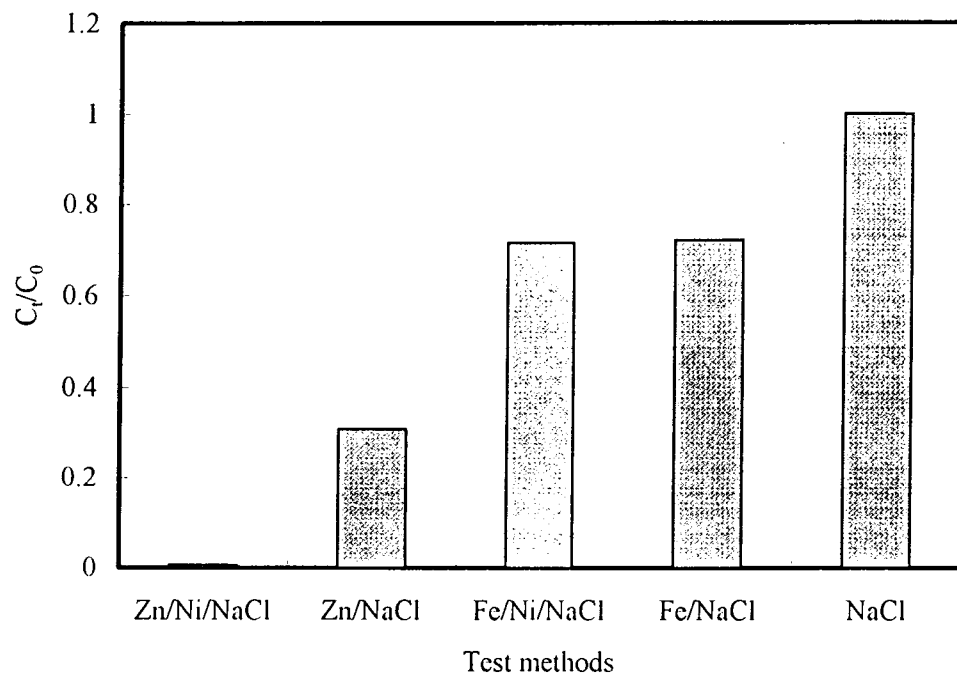


Figure 4-35. The variation of the chloride concentration for NaCl solutions treated with different metals. The initial concentration of chloride ions was 1.8 mg/L.

圖 4-35. 不同金屬處理方法對氯化鈉溶液中氯離子之濃度衰減情形。氯離子之初始濃度為 1.8 mg/L。

72%。結果証實金屬離子之添加確實會減少水中氯離子之濃度。

本研究認為金屬添加造成氯離子濃度減少之主要原因為：(1).氯離子與金屬離子形成複合物。 Zn^{+2} 、 Fe^{+2} 皆可與氯離子形成多種的複合物如： $[\text{ZnCl}^+]$ 、 $[\text{ZnCl}_2^0]$ 、 $[\text{ZnCl}_3^-]$ 、 $[\text{ZnCl}_4^{-2}]$ 、 $[\text{FeCl}^+]$ 、 $[\text{FeCl}_2^0]$ 、 $[\text{FeCl}_3^-]$ 及 $[\text{FeCl}_4^{-2}]$ 等等，表 4-2 為各種複合物之形成常數。此等複合物之形成降低了水中氯離子之濃度。(2).氯離子與金屬離子產生吸附作用。金屬離子具有空軌域，而氯離子又具有未鍵結之電子對，因此氯離子容易被吸附在金屬離子的表面，而降低其在水溶液中之濃度。

本研究亦同時針對三支填充管柱之出流水，量測其氯離子濃度，結果如圖 4-36 所示，經過 Fe/Ni 管柱之出流水其氯離子含量較高，經過 Zn/Ni 管柱及 Zn 管柱之出流水，其氯離子含量大都在偵測極限以下。從圖 4-36 可以看出,經過 Fe/Ni 複合金屬管柱之出流水，其氯離子之濃度從最初最高之 2 mg/L 左右，至最低 70 $\mu\text{g/L}$ 左右，而經 Zn/Ni 及 Zn 管柱之出流水，其大部份所測得的濃度都在儀器偵測極限(30.2 $\mu\text{g/L}$)以下，少數幾次可測得之濃度也都在 100 $\mu\text{g/L}$ 以下。此結果與圖 4-35 金屬對氯鹽濃度之試驗結果有相同的趨勢。

Table 4-2. The formation constants of various chloride and hydroxide complex of Zn^{+2} , Fe^{+2} , and Fe^{+3} .(33)

	K_1	K_2	K_3	K_4
chloride				
Iron (II)	$10^{0.36}$	-	-	-
Iron (III)	$10^{1.48}$	$10^{2.13}$	$10^{1.99}$	$10^{0.01}$
Zinc	$10^{0.43}$	$10^{0.61}$	$10^{0.53}$	$10^{0.20}$
hydroxide				
Iron (II)	$10^{5.56}$	$10^{9.77}$	$10^{9.67}$	$10^{8.58}$
Iron (III)	$10^{11.87}$	$10^{21.17}$	$10^{29.67}$	-
Zinc	$10^{14.3}$	$10^{28.3}$	$10^{41.9}$	$10^{55.3}$
Nickel	$10^{4.97}$	$10^{8.55}$	$10^{11.33}$	-

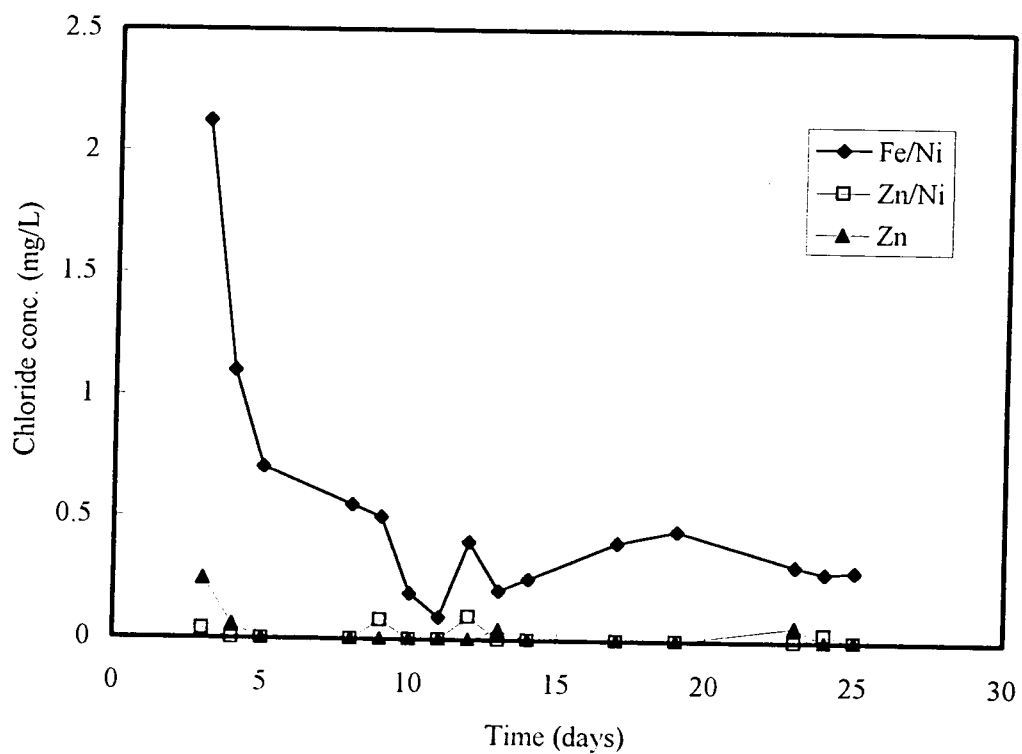


Figure 4-36. The variation of the concentrations of chlorine ion in the effluent from the bimetallics Fe/Ni, Zn/Ni columns and the single metal Zn column.

圖 4-36. 填充管柱試驗中,各管柱出流水中氯離子濃度隨試驗時間之變化情形。

第五章 結論與建議

從理論及本研究之結果皆顯示，零價金屬鐵在自然環境條件下，其表面容易氧化而失去其對含氯有機化合物的分解能力，而零價金屬鋅之研究結果也正如理論上所預測般，其對含氯有機化合物之分解速率要較零價鐵快許多。以純度 99.999% 剛開封之零價鐵來分解 TCE，若以一階衰減模式來模擬，其半衰期至少要 239 小時，而以零價鋅來分解，其半衰期最短可達 26.8 小時，以零價鋅來處理 TCE 其分解速率要較零價鐵快將近 10 倍。而零價鋅之另一特點為其在自然環境下容易保存，在相同的貯存條件下，零價鐵在經過半年後，其對三氯乙烯及四氯化碳之分解能力已經衰退，但零價鋅在超過一年的存放後，其對 TCE 及 CCl_4 之分解能力仍然不減。

從經零價鐵及零價鋅處理過之水質分析結果顯示：經零價鐵處理過之水質，其 pH 值有明顯上升的現象，其 pH 值可高達 11 以上，而經零價鋅處理過之水質，pH 值仍維持在中性左右。經零價鐵處理過之出流水其鐵離子的含量都在偵測極限以下，本研究認為其主要由於高 pH 值所致。而經零價鋅處理過之出流水，其鋅離子滲出濃度雖然較高，但其含量也都在符合地下水水源飲用標準之內。

綜合研究結果，單從技術層面來考量時，以單一金屬來處理 TCE 等含氯有機化合物時，不論是處理效率、金屬活性之保持或是處理水質之變化問題，零價鋅似乎要比零價鐵是更佳的選擇。

在本研究中，利用鈮、鎳與零價鐵、鋅結合形成複合金屬來分解 TCE、 CCl_4 等含氯有機化合物，結果顯示：所結合形成的複合金屬對 TCE 等化合物之分解有非常好的促進效果，特別是對於容易失去反應活性之零價鐵，當添加了鈮或鎳金屬後，對原本量測不到，幾乎可以說沒有分解現象的 TCE 分解反應，都有非常好的促進作用。以之前所提到，純度 99.999% 剛開封的零價鐵與鈮、鎳所形成的複合金屬來參與 TCE 之分解反應，當其與鎳結合時，TCE 之半衰期可縮短至 4.5 個小時，與鈮結合時，其 TCE 之半衰期更可縮短至 1.3 個小時。對於鋅與鈮、鎳結合所形成的複合金屬，其對 TCE 等含氯有機化合物之分解速率更快，鋅、鎳所形成的複合金屬，可以使 TCE 之分解半衰期縮短至 0.86 個小時，鋅、鈮所形成的複合金屬，其 TCE 之半衰期更可縮短至 0.46 個小時。

複合金屬對 TCE 等含氯有機化合物分解反應之特點為：其分解過程中，含氯中間產物之濃度都非常明顯的減少。以單一金屬鋅來分解 TCE 及 CCl_4 時，在分解過程中，可以分析到 1,1-DCE、

1,2-trans-DCE、1,2-cis-DCE 及氯仿、二氯甲烷等中間產物，其約占初始濃度 30%左右，但經由本研究所採用之複合金屬，其中間產物量幾乎都在偵測極限以下。

對於無法以單一金屬鐵、鋅來分解之低含氯量有機化合物如：二氯甲烷，應用複合金屬可以有效的將其分解，應用 Fe/Ni 複合金屬，二氯甲烷之分解半衰期約為 75 個小時，應用 Zn/Ni 複合金屬，其分解半衰期約為 30 個小時，約在 235 個小時時，可以衰減至偵測極限以下。

對於處理水質之安全考量問題，經本研究之管柱試驗結果顯示，流經 Zn/Ni 及 Fe/Ni 管柱之出流水，其 TCE 及其分解產物之濃度都低於偵測極限，而其鎳離子之濃度也皆在偵測極限以下。流經 Fe/Ni 管柱之出流水，其鐵離子之滲出濃度也都在偵測極限以下，流經 Zn/Ni 管柱之出流水，雖其鋅離子有滲出情況發生，但濃度皆小於 0.2 mg/L，遠低於地下水水源飲用水標準。因此，對於金屬處理技術應用於地下水水源處理其對人體健康之影響應該是不足以憂慮。

後續的研究工作，除了反應系統前後的質量平衡仍是一個有待進一步釐清的問題，特別針對脫氯分解反應後之產物去向，仍須尋找更

佳的分析技術，逐步將其鑑定出來。而零價金屬在反應系統中所扮演的角色，以及金屬材質及特性對反應速率之影響等，仍需要更多的研究來加以證實。

零價金屬技術目前最為大家所質疑的問題為其長期使用後之變化及其處理後出流水質之金屬離子滲出情況。依本研究目前所研究之結果，其都仍在相當穩定及安全的情況下。目前零價金屬技術在國外已將其應用至現地測試，在擁有此技術專利的 Gillham 在其長達五年的現地測試報告中亦再度的證實其長期整治的功效。至於更長遠的影響，以及更後續的處理工作所可能產生的問題，仍須有志於此一技術之研究者等待時間來發現。

零價金屬技術發展至今，發現其不僅可以應用在工業廢水及地下水含氯有機化合物之脫氯分解反應，甚至可以用來還原水中之硝酸鹽及亞硝酸鹽，因此相信，零價金屬技術未來對於地下水之污染整治應有相當大的發展潛勢。

第六章 參考文獻

蔡文田，1992，"含氯有機溶劑之毒性及新陳代謝機制"，工業污染防治，第11卷，第三期，175-178頁。

蔡秋華、郭錦洛，1988，"台灣北部地區地下水氯化化合物污染調查"，地下水資源研討會論文集。

凌永健，2000，"工業所產生的環境荷爾蒙物質及管制"，環境荷爾蒙研討會論文集。

李美慧，2000，"常見環境荷爾蒙物質及其影響"，環境荷爾蒙研討會論文集。

王一雄，1997，"土壤環境污染與農藥"，明文書局。

中華民國行政院環境保護署，2000，"飲用水水源管制標準"。

楊萬發，1992，"水及廢水處理化學"，茂昌圖書有限公司，521-524。

田中正三郎，1980，"應用電化學"，後漢出版社，47.

胡興中，1998，"觸媒原理與應用"，高立圖書有限公司，三版。

Agrawal, A. and Tratnyek, P.G., **1996**, " Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 153-160.

Appleton, E.L., **1996**, " A nickel-iron wall against contaminated groundwater", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 536-539.

Arnold, W.A. and Roberts, A.L., **1998**, " Pathways of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Zn(0)", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3017-3925.

Ballapragada, B.S., Stensel, H.D., Puhakka, J.A., Ferguson, J.F., **1997**, " Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1728-1734.

Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L., **1982**, " Process chemistry for water and wastewater treatment", Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall.

Bond, G.C., **1987**, " Heterogeneous catalysis: principles and applications", Oxford: Clarendon Press.

Burris, D.R., Campbell, T.J., Manoranjan, V.S., **1995**, " Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron—water system", *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2850-2855.

Criddle, C.S. and McCarty, P.L., **1991**, " Electrolytic model system for reductive dehalogenation in aqueous environments", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 973-978.

Fennelly, J.P. and Roberts, A.L., **1998**, " Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1980-1988.

Gavaskar, A.R., Gupta, N., Sass, B.M., Janosy, R.J., O'Sullivan, D., **1998**, " Permeable barriers for ground water remediation design, construction, and monitoring", Battelle Press., U.S.A..

Gavaskar, A.R., Sass, B.M., Drescher, E., Cumming, L., Giammar, D., Gupta, N., **1998**, " Enhancing the reactivity of permeable barrier media", Physical, Chemical, and Thermal Technologies, Battelle Press, C1-5, U.S.A., 91-96.

Gillham, R.W., and O'Hannesin, S.F., **1992**, " Metal-catalyzed abiotic degradation of halogenated organic compounds", IAH Conference: Modern Trends in Hydrogeology, Hamilton, Ontario, May 10-13, 94-103.

Gillham, R.W., **1993**, " Cleaning halogenated contaminants from groundwater", U.S. Patent No. 5,266,213, Nov. 30.

Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F., **1994**, " Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron", *Ground Water*, 32, 958-967.

Gold, G., Angst, W., Holliger, C., Schwarzenbach, R.P., **1997**, " Corrinoid-mediated reduction of tetrachloroethene, trichloroethene, and

trichlorofluoroethene in homogeneous aqueous solution: reaction kinetics and reaction mechanisms ", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 253–260.

Hardy, L.I. and Gillham, R.W., 1996, " Formation of hydrocarbons from the reduction of aqueous CO₂ by zero-valent iron", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 57-65.

<http://www.eic.or.jp/eanet/e/end/sp98.html>, 1998, " Strategic programs on environmental disruptors'98", Japan Environment Agency, May.

Hung, H.M. and Hoffmann, M.R., 1998, " Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of CCl₄ by elemental iron in the presence of ultrasound", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3011-3016.

Johnson, T.L., Scherer, M.M., Tratnyek, P.G., 1996, "Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2634 – 2640.

Karel Verschueren, 1984, " Handbook of Environmental Data on organic chemicals", 2nd, Rainbow-bridge Book Co., Ltd..

Kueper, B. & Associates, LTD., 1998, " Groundwater remediation technical practicability evaluation report- Taoyuan site, Taiwan, R.O.C.", April.

LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C., 1994, " Hazardous waster management", McGraw-Hill Inc.

Lien, H.L. and Zhang, W.X., **1999**, " Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles", *J. Environmental Engineering*, November, 1042-1047.

Mabey, W. and Mill, T.J., **1978**, *Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 383-415.

Mackay, D.M. and Cherry, J.A., **1989**, " Groundwater contamination: pump-and-treat remediation", *Environ. Sci. Technol.*, 23, 630-636.

Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G., **1994**, " Reduction dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal" , *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053.

Muftikian, R.; Fernando, Q., Korte, N., **1995**, "A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water", *Wat. Res.*, 29, 2434 –2439.

O’Hannesin, S.F. and Gillham, R.W., **1998**, " Long-term performance of an in situ “ iron wall” for remediation of VOCs", *Ground Water*, 36, 1, 164–170.

Orth, W.S. and Gillham, R.W., **1996**, " Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using $\text{Fe}^{(0)}$ ", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 66-71.

Powell, R.M. and Puls, R.W., **1997**, " Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero-valence-state iron", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2244-2251.

Reardon, E.J., **1995**, " Anaerobic corrosion of granular iron: measurement

and interpretation of hydrogen evolution rates", *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2936-2945.

Reynolds, G.W., Hoff, J.T. and Gillham, R.W., 1990, " Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 135-142.

Roberts, A.L., Totten, L.A., Arnold, W.A., Burris, D.R., Campbell, T.J., 1996, " Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent Metals", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2654-2659.

Scherer, M.M., Westall, J.C., Ziomek-moroz, M., Tratnyek, P.G., 1997, " Kinetics of carbon tetrachloride reduction at an oxide-free iron electrode", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2385-2391.

Senzaki, T., 1988, " Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: III. Treatment of tetrachloroethane with iron powder II", *Kogyo Yosui* 391: 29-35.

Senzaki, T. and Kumangai, Y., 1988, " Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: Treatment of 1,1,2,2-tetrachloroethane with iron powder", *Kogyo Yosui* 357: 2-7.

Senzaki, T. and Kumangai, Y., 1988, " Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: II. Treatment of tetrachloroethane with iron powder", *Kogyo Yosui* 369: 19-25.

Siantar, D.P., Schreier, C.G., Chou, C.S., Reinhard, M., 1996, " Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated

water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysis", *Wat.Res.*, 30, 2315-2322.

Smyth, D., Cherry, J., Jowett, R., **1995**, " Treat groundwater in place—in situ funnel-and-gate system corrals water for treatment", *Soil & Groundwater Clean*, December, 36-43.

Sweeny, K.H., and Fischer, J.R., **1972**, " Reductive degradation of halogenated pesticides". U.S. Patent 4,382,865.

Sweeny, K.H., and Fischer, J.R., **1973**, " Decomposition of halogenated pesticides". U.S. Patent 3,737,384.

Sweeny, K.H., **1981**, " The reductive treatment of industrial wastewater: I. Process description", American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, Water-1980, 77(209): 67-71.

Sweeny, K.H., **1981**, " The reductive treatment of industrial wastewater: II. Process description", American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, Water-1980, 77(209): 72-88.

Sweeny, K.H., **1983**, " Treatment of reducible halo hydrocarbons containing aqueous stream. U.S. Patent 4,382,865.

Su, C. and Puls, R.W., **1999**, " Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 163-168.

Tremblay, D., Tulis, D., Kostecki, P., Edwald, K., **1995**, " Innovation skyrockets at 50000 LUST sites", *Soil & Groundwater Cleanup*, December, 6-13.

Vogel, T.M., Criddle, C.S., McCarty, P.L., **1987**, " Transformations of halogenated aliphatic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 722-736.

Wang, C.B., Zhang, W.X., **1997**, " Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2154-2156.

Weathers, L.J., Parkin, G. F., Alvarez, P. J., **1997**, " Utilization of cathodic hydrogen as electron doner for chloroform cometabolism by a mixed, methanogenic culture", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 880-885.

Weber, E.J., **1996**, " Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 716-719.

Zhang, W.X., Wang, C.B. and Lien, H.L., **1998**, " Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles", *Catalysis Today*, 40, 387-395.

附錄一：發表文章

第一篇

發表處：期刊 CHEMOSPHERE

接受日期：6/20/2000



PERGAMON

Chemosphere 000 (2000) 000-000

CHEMOSPHERE

Feasibility of using metals to remediate water containing TCE

Shu-fen Cheng *, Shian-chee Wu

Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, 71, Chou-Shan Road, Taipei, Taiwan, ROC

Received 7 March 2000; received in revised form 20 June 2000; accepted 22 June 2000

Abstract

The feasibility of treating underground water contaminated by a chlorinated organic compound with bimetallics Fe/Ni, Zn/Ni and Zn single metal was studied. Column tests to simulate a reactive permeable wall in a funnel-and-gate system were used. Research results indicated that bimetallic Fe⁰/Ni⁰ and Zn⁰/Ni⁰ all had a very strong degraded power to trichloroethylene (TCE) at concentration up to 25 mg/l under different flow rates (27 cm/day–20 m/day). Furthermore, the concentrations of TCE and various ions in the treated effluent were nearly lower than the values specified in related standards for drinking water in Taiwan. These results showed that this technique could be effectively and safely used as an underground water remediation process. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Chlorinated organic compound; Bimetallic; Remediation; Funnel-and-gate

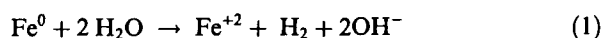
1. Introduction

Trichloroethylene (TCE) is commonly used in the industry, mainly for degreasing, production of resins and plastics, and extraction of organic compounds. The use of TCE in large quantities without proper disposal procedures can often cause soil and underground water contaminations. For example, RCA factory at Taoyuan, Taiwan, has caused serious soil and underground water contaminations in the factory site and the nearby ground due to improper treatment of chlorinated compounds, such as tetrachloroethylene and TCE.

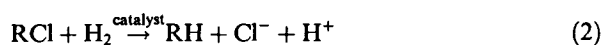
Zero-valent iron in combination with a funnel-and-gate system is a new finding in the underground water remediation technique (Smyth et al., 1995). Researches on this technique carried out by others (Gillham and O'Hannesin, 1994; Matheson and Tratnyek, 1994; Orth and Gillham, 1996; Weber, 1996; O'Hannesin and Gillham, 1998) have demonstrated that zero-valent iron indeed is effective in removing chlorinated organic

compounds. It has been shown that under natural conditions, the surface of zero-valent iron is liable to form an oxide film thereby reducing its reactivity, and consequently affecting its value in in-situ applications (Wang and Zhang, 1997).

The dechlorinated reaction of zero-valent iron to chlorinated organic compounds essentially involves two mechanisms (Vogel et al., 1987; Smyth et al., 1995): (1) the chlorinated compound is adsorbed on the surface of metal iron and directly generates an electron conversion, and (2) the zero-valent iron first reacts with water molecules in the reaction system



and generates hydrogen gas which, in the presence of a catalyst is able to dechlorinate the chlorinated organic compounds



Based on the above-mentioned two reaction mechanisms, the metal needs to have a high reducing power or a high hydrogen overvoltage from the electrochemical point of view. The term "hydrogen overvoltage" means

*Corresponding author. Fax: +886-2-2362-9435.

E-mail address: d4541004@ms.cc.ntu.edu.tw (S.-f. Cheng).

a voltage below which hydrogen generated by a metal undergoing the reaction of Eq. (1) in an aqueous solution exists in an atomic state. Hydrogen in its atomic state is the source of the primary reducing power in such a reaction system. When the voltage exceeds the hydrogen overvoltage of a metal, hydrogen atoms will combine together hydrogen molecules that no longer possess the reducing power. Therefore, a metal with a higher hydrogen overvoltage will have more hydrogen existing in its atomic state thereby generating a stronger reducing power. Zn^0 not only has a higher standard reduction potential $E_0 = -0.763 \text{ V}$ (Selley, 1977), but also is a metal with a high hydrogen overvoltage 0.70 V . Therefore, electrochemically Zn^0 is a good substitution in reducing a chlorinated compound.

When hydrogen atoms form hydrogen molecules, the reducing power thereof requires the assistance of a catalyst. Nickel is a good catalyst in the hydrogenation reaction and can dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms adhering on the surface of nickel metal (Bond, 1987; Appleton, 1996). Furthermore, nickel also has a rather strong chemical adsorption property to many chlorinated hydrocarbons (Bond, 1987). From the catalyst theories, for a molecule to undergo a catalytic reaction on the surface of a solid, it first must be chemically adsorbed. The surface atom of metal nickel has an empty orbit and is capable of adsorbing a compound having an un-bonded electron pair through a strong chemical adsorption (Bond, 1987). Therefore, the use of nickel as a catalyst for the hydrogen-dechlorinated reaction of a chlorinated organic compound should be a good choice.

In the past, our research project used batch tests to compare the dechlorinated reactions of zero-valent iron and zinc to a chlorinated organic compound (Cheng and Wu, 1998, 2000). The results demonstrated that zinc had a better reactivity than iron, and the reactivity of zinc would not deteriorate rapidly even under oxygenated conditions. Furthermore, our research project also used batch tests to compare the dechlorinated reactions of bimetallics formed by adding nickel to Fe^0 and Zn^0 on chlorinated compounds. The results indicate that the addition of nickel significantly accelerates the reaction.

This research mainly used columns packed with zero-valent metals to simulate the reactive permeable wall in a funnel-and-gate system. Experiments were carried out continuously by simulating the typical flow rates of underground water. The concentrations of TCE aqueous solutions represent those present in the RCA contaminated site. The objectives of this study were to investigate the TCE degradation by zero-valent zinc and bimetallic Fe/Ni and Zn/Ni . It is hoped that the results from the research may offer an alternative remediation technique that could treat a contaminated site.

2. Methods

2.1. Experimental apparatus

This research used circular glass columns packed with reactive metals to simulate the reactive permeable wall in a funnel-and-gate system. The column had a length of 100 cm, with an inside diameter of 2.2 cm (a cross-sectional area of about 3.8 cm^2). The bottom end of the column was a water inlet. Sampling outlets were installed at locations 30, 60 and 90 cm from the bottom. A TCE aqueous solution was stored in a 2 l brown serum bottle. A vermicular metering motor was used to control the flow rates into the columns. After flowing through the reactive metals, the effluent was collected in collection bottles through a Teflon hose connected to the top end of the column.

2.2. Packing material of columns

This research simultaneously used three columns, each packed with different metal materials. The first column was packed with a mixture of Zn^0 and Ni^0 with a weight ratio of 5:1, i.e., 1000 g of Zn^0 and 200 g of Ni^0 . Zn^0 (Aldrich) was in the form of granules (10 + 50 mesh) with a purity of 99.8%. Ni^0 (Aldrich) was a powder (100 mesh) with a purity of 99.99%. The average column porosity was 0.55. The second column was packed with a mixture material of Fe^0 and Ni^0 , also with a packing ratio of 5:1; wherein Fe^0 (Acros) was a powder (325 mesh) with a purity of 99%. The average column porosity was 0.42. The third column was packed with a single metal Zn^0 (Acros) in the form of granules, 30 mesh, P.A. grade, with a purity of 99.7%. The average column porosity was 0.53.

2.3. Preparation of TCE aqueous solutions

TCE was obtained from Merck (99.5%). The TCE stock solution was prepared by dissolving 1 g of TCE solvent in 100 ml of methanol (Methanol, Acros, 99.8%). TCE aqueous solutions were prepared by diluting the stock solution with Milli-Q reagent water. The Milli-Q reagent water was pre-sparged with argon gas to remove dissolved oxygen.

2.4. Column operator

The concentrations of the TCE aqueous solution (2.5–25 mg/l) follow the actual pollution concentration range at the RCA contaminated site (Kueper, 1998). Due to the rather large flow rate differentials in the underground water, the flow rate of the aqueous solutions flowing through the column was gradually increased from 27 cm/day to a maximum of about 20 m/day by using a vermicular metering motor.

2.5. Sampling

During the experiment, a 10 ml syringe was used to periodically withdraw 5 ml of aqueous sample from the sampling ports and the sample was immediately injected into a 15 ml brown serum vial, and sealed with an aluminum crimp cap with a Teflon faced septum. The vials were placed in a thermostat at 25°C for over 1 h to let the compounds reach the equilibrium between the headspace and the aqueous phase. Furthermore, samples were also taken from the effluent to analyze the pH and the concentrations of chloride ions and metal ions of Fe^0 , Zn^0 and Ni^0 .

2.6. Analysis

The concentrations of TCE were determined by using the gas chromatography headspace equilibration method. For each sample, 5 μl of the headspace gas was taken by using a glass gas syringe, and then injected into the GC instrument.

Analyses for TCE were conducted using a 5890II Hewlett–Packard gas chromatography equipped with a 30 m $\times$ 0.53 mm (I.D.) $\times$ 3.0 μm (thickness), DB-624 capillary column (J&W) and an electron capture detector. The temperature was set as follows: oven temperature: 50°C, injection port temperature: 220°C, detector temperature: 250°C. Nitrogen was used as the carrier gas at a flow rate of about 4.5 ml/min. The method detection limit (MDL) for TCE was 0.2 $\mu\text{g/l}$.

The chloride ions were analyzed by ion chromatography (Dionex). The packing column was IonPac ASII (4 mm, 10–32) with the MDL of 30 $\mu\text{g/l}$. The ion concentrations of nickel, zinc and iron in the effluent were analyzed in an atomic absorption spectrophotometer (Perkin–Elmer 5000) of which the detection limits of zinc, nickel and iron were 0.02, 0.15 and 0.02 mg/l, respectively. The pH value was measured by an electrode method (Orion, EA 920).

3. Results and discussions

3.1. TCE degradation by bimetallic Fe/Ni and Zn/Ni

Before column tests, batch tests had been performed in serum vials for TCE degradation by using single metals Fe^0 , Zn^0 and bimetallic Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 . Results are shown in Fig. 1. Glass columns packed with bimetallic formed by homogeneously mixing Fe^0 with Ni^0 , and Zn^0 with Ni^0 were used to simulate the reactive permeable wall in the funnel-and-gate system. Results indicated that bimetallics Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 had a very good TCE degradation. In fact, the column packed with Zn^0/Ni^0 exhibited a nearly complete TCE degradation immediately after the column study. The con-

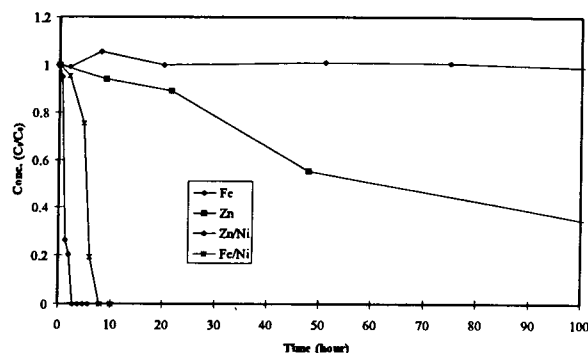


Fig. 1. TCE degradation by using single metal: Fe^0 (3 g), Zn^0 (3 g) and bimetallic: Zn^0/Ni^0 (3 g/3 g), Fe^0/Ni^0 (3 g/3 g). Conditions: Batch tests were performed in serum vials (15 ml) in contact with 3 mg/l TCE at 25°C, 130 rpm.

centration of the TCE aqueous solution was increased gradually from 2.5 to 12.5 mg/l and the flow rate from 27 cm/day to 20 m/day. The concentrations of TCE measured at the first sampling port of the column (30 cm from the inlet) were all below the MDL (0.2 $\mu\text{g/l}$). A trace amount of TCE (about 2.5 $\mu\text{g/l}$) was detected at the first sampling port only when the concentration of the aqueous sample was increased to 25 mg/l and the flow rate at 20 m/day. The TCE concentrations of the aqueous samples taken at the second sampling port (60 cm from the inlet opening) were below the detection limit.

For a column packed with Fe^0/Ni^0 , the effluent still had a low concentration of TCE after the start up. Under conditions where the TCE concentration of the inlet water was 2.5 mg/l and the flow rate was 125 cm/day, the concentration of TCE measured at the first port was 48 $\mu\text{g/l}$ 10 h later, 38 $\mu\text{g/l}$ after 18 h, 2.5 $\mu\text{g/l}$ after 34 h, and below the detection limit after 58 h. Thereafter, the concentrations of TCE measured at each sampling port were nearly all below the detection limit when the TCE concentration of inlet water varied from 2.5 to 25 mg/l and the flow rate of the inlet water from 27 cm/day to 20 m/day. These results seemed to be similar to those of batch experiments done previously (Fig. 1). The batch experiments showed that the bimetallic Fe^0/Ni^0 had a slow degradation reaction to TCE at the initial stage of the reaction. However, TCE can be rapidly degraded after a slow reaction period of about 3 h.

The column experiments of Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 of the present research were carried out continuously for two months. The results showed that the degradation effects of the two columns packed with bimetallics after two months were still good. Under operating conditions where the concentration of TCE was 10 mg/l and the flow rate 3 m/day, the TCE concentrations of the aqueous samples taken at all sampling ports of the two columns were nearly all below the detection limit. Even though the results of one or two analyses showed the

presence of a minute amount of TCE, the concentrations of TCE were all below 1.0 $\mu\text{g/l}$, far below the 5 $\mu\text{g/l}$ specified in the drinking water standards in Taiwan. The results of this research indicated that the use of bimetallics Zn/Ni or Fe/Ni in treating underground water contaminated by chlorinated compounds, such as TCE, was a reliable method.

3.2. Degradation of TCE by single metal (Zn^0)

Under same operating conditions as bimetallic (the concentration of TCE aqueous sample varied from 2.5 to 25 mg/l, the water flow rate varied from 27 cm/day to 20 m/day, and the average reaction temperature was around 25°C), this research also studied the effects of using single metal Zn^0 to treat the TCE aqueous solution. The results showed that the degradation reaction of TCE was carried out in a first-order decay model. For example, Fig. 2 shows the results at the initial concentration of 10 mg/l TCE and the flow rate 96 cm/day. The first-order degradation rate constant was about 0.23 h^{-1} and the half-life was about 3 h. Based on this degradation rate, if the TCE aqueous solution concentration of the underground water at a contaminated site was 25 mg/l, the retention time of the aqueous solution in the reactive Zn^0 metal wall shall be designed to exceed 37 h in order for the concentration of the treated effluent to meet the regulation of 5 $\mu\text{g/l}$ specified in the drinking water standard.

3.3. Variation of effluent quality

3.3.1. Variation of pH

The increasing of the pH would make the carbonic acid and bicarbonate that are present in groundwater produce the following reactions:

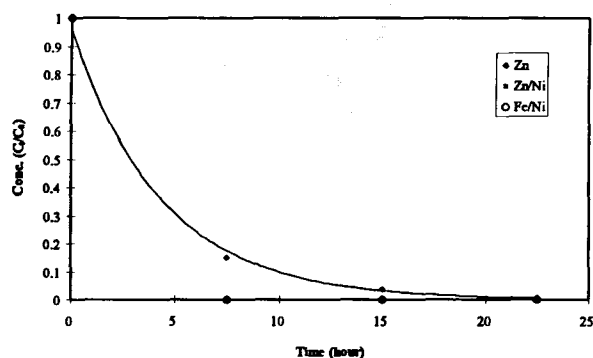
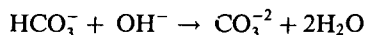
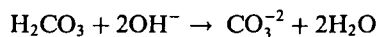


Fig. 2. TCE degradation by using single metal Zn and bimetallic Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 . Column conditions: The initial concentration of TCE aqueous solution was 10 mg/l, and the flow rate was 96 cm/day. The fit equation for TCE degradation by Zn was: $C/C_0 = 0.96e^{-0.23t}$ ($R^2 = 0.996$).



The formation of carbonate ions would react with ions, such as Ca^{+2} , Mg^{+2} and Fe^{+2} that are present in groundwater to form the precipitates. It would deposit on the surface of the zero-valent metals, potentially reduce the reactivity of the metals and decrease the porosity and hydraulic conductivity of the permeable wall. Therefore, the variation of the pH value in the system would be an important factor.

The effluent at the top of the column was also sampled to observe the pH variation of the effluent flowing through the reactive metal. The data in Fig. 3 show the pH variation with time for the feed and effluent of the three columns. Results showed that the pH of the effluent flown through a bimetallic Fe/Ni column had a conspicuous increase. The value of pH of the inlet solution was nearly all within 6.5 and 7.1. While the effluent pH values through bimetallic Zn/Ni and Zn single metal were within 7.0 and 7.5, respectively. The increase of pH was less than one unit and the pH had no obvious change during the experiment. Furthermore, there was no conspicuous relationship between the variation of pH and the concentration of TCE in the inlet aqueous. The effluent pH value through a column packed with bimetallic Fe/Ni varied up to pH unit of 4. During the initial stage of the experiment, the effluent pH value could be more than 11 (pH = 11.4), and gradually decreased with the progress of the experiment. The pH value was below 11 after about half a month into the experiment, and dropped below 10 after 25 days. Base on the solubility product of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_2$, when the independent system of $\text{Zn}^0\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O}$ reach a state of equilibrium, the pH value of the $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O}$ system is about 9.4 ($K_{\text{sp}}, \text{Fe}(\text{OH})_2 = 5 \times 10^{-15}$) and the pH value of the $\text{Zn}^0\text{--H}_2\text{O}$ system is about 8.6. For a long period, the effluent pH value in the Fe/Ni column nearly reached the equilibrium status. Another reason for the decrease

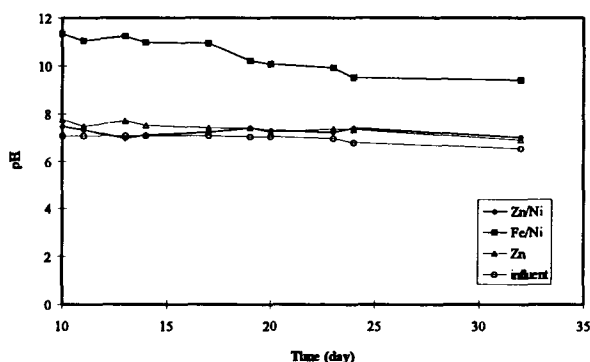


Fig. 3. The variation of the pH values for the inflow TCE aqueous solutions and the treated effluents.

Table 1
The formation constants of various chloride and hydroxide complexes of Zn^{+2} , Fe^{+2} , and Fe^{+3} (Dean, 1973)

	K_1	K_2	K_3	K_4
Chloride				
Iron (II)	$10^{0.36}$	—	—	—
Iron (III)	$10^{1.48}$	$10^{2.13}$	$10^{1.99}$	$10^{0.01}$
Zinc	$10^{0.43}$	$10^{0.61}$	$10^{0.53}$	$10^{0.20}$
Hydroxide				
Iron (II)	$10^{5.56}$	$10^{9.77}$	$10^{9.67}$	$10^{8.58}$
Iron (III)	$10^{11.87}$	$10^{21.17}$	$10^{29.67}$	—
Zinc	$10^{14.3}$	$10^{28.3}$	$10^{41.9}$	$10^{55.3}$
Nickel	$10^{4.97}$	$10^{8.55}$	$10^{11.33}$	—

of the pH value was that, after a long period of time, a portion of Fe had been oxidized into Fe^{+3} , forming $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ↓ precipitation or other hydroxide ions of Fe^{+3} (refer to the formation constants in Table 1). As for the results of the effluents from the Zn and Zn/Ni columns, the variation of the pH values are all near the neutral range. Since $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is a amphoteric compound, it provides great buffer capacity for OH^- .

3.3.2. Dissolution of metal ions in the effluent

An atomic absorption spectrophotometer was used to measure the concentration of Fe, Zn and Ni ions in the effluent at the top end of each column in order to evaluate the metal content of the treated water for drinking water source. The analysis results showed that the concentrations of Ni ions in the effluent of the Fe^0/Ni^0 and Zn^0/Ni^0 columns were all below the detection limit. Here, Ni^0 plays a catalyst role and is not considered a main reactant. Therefore, there should have been no dissolution.

In a pure water reduction system, Fe^0 is essentially dissolved in water in three forms of Fe^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ (Benefield et al., 1982). Through a theoretical calculation, the total solubility is about 0.16 mg/l at

pH = 10, and about 0.016 mg/l at pH = 11. Therefore, it was reasonable for the content of Fe ions to be below the detection limit in a complex reaction system. The results of experimental and theoretical calculations all demonstrate that the contents of heavy metal in the effluent treated by the bimetallics Fe/Ni are all below the regulation of 0.3 mg/l specified for drinking water in Taiwan. The plots in Fig. 4 show the dissolution of Zn ions in the effluent from separate columns packed with bimetallics Zn/Ni and with a single metal Zn^0 . The effluent through the single metal Zn column had a higher concentration of Zn ion. The concentration of Zn ions reached a maximum of 1060 $\mu\text{g/l}$, decreased gradually along with the progress of the experiment, and finally stabilized at about 200 $\mu\text{g/l}$. The concentration of Zn ions in the effluent from the bimetallic Zn/Ni column was lower, generally below 200 $\mu\text{g/l}$. Zinc is one of the elements essential to human body and has a higher standard of 5 mg/l for drinking water (Taiwan). The concentrations of Zn ions in the effluents of the present study were all far below the standard for drinking water. Therefore, if underground water were to be treated according to the technique of this research, the treated water as a drinking water source should not cause a human health hazard.

3.3.3. Concentration of chloride ions in effluent

Ion chromatography was used to measure the concentration of chloride ions in the effluent collected from the top end of the three columns. Results showed that the concentrations of chloride ions were higher in the effluent from the Fe/Ni column, and those from Zn/Ni and Zn columns were almost below the detection limit (Fig. 5), with a few detectable concentrations below 100 $\mu\text{g/l}$ (the standard of chloride for drinking water in Taiwan is 250 mg/l). The variation of the concentration of chloride ions in the effluent from the bimetallics Fe/Ni column did not have a special trend and ranged from the

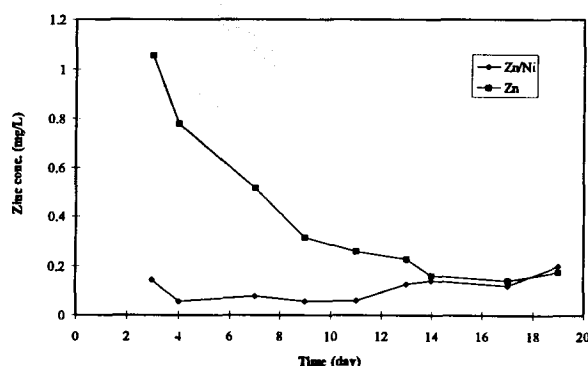


Fig. 4. The variations of the dissolution of zinc ions in the effluent from a column packed with bimetallic Zn/Ni and a column packed with single metal Zn.

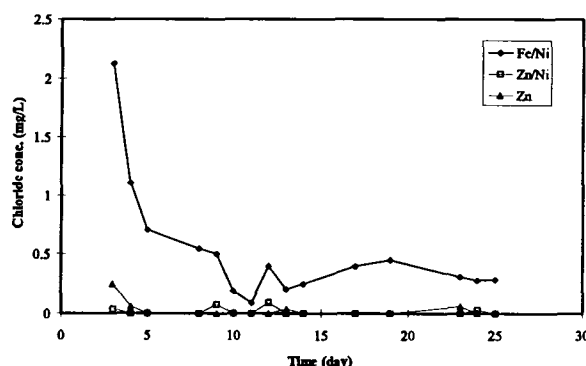


Fig. 5. The variations of the concentrations of chloride ions in the effluent from the bimetallic Fe/Ni, Zn/Ni columns and single metal Zn column.

initial maximum of about 2 mg/l to the minimum of about 70 µg/l (Fig. 5).

According to results mentioned above, the samples from the Fe/Ni column had lower concentration of Fe ions and higher concentration of chloride ions. Samples from the Zn/Ni and Zn column had higher concentration of Zn ions and lower concentration of chloride ions. This phenomenon could be explained from the theory of complex metal formation. Zn^{+2} was easier to form a variety of complex compounds with Cl^- than Fe^{+2} , and the complex formation constant of Zn^{+2} is larger than that of Fe^{+2} (Table 1) and most of the chloride ions in the aqueous samples from the Zn contained column combined with Zn^{+2} to form a complex thereby causing a reduction in the concentration of chloride ions in the effluent. The formation of the metal complex also causes an increase in the solubility of the Zn ions, and subsequently an increase of the concentration in the effluent. The situation of Fe was opposite to that of Zn.

4. Conclusion

Columns packed with bimetallics Zn/Ni, Fe/Ni or single metal Zn were used to simulate the reactive permeable wall in the "funnel-and-gate system" for TCE removal. Results indicated that the concentration of TCE aqueous samples taken at the first sampling port of the bimetallic Fe/Ni and Zn/Ni columns were nearly all below 1.0 µg/l; and the TCE concentrations of the aqueous samples taken at the second sampling port (i.e., 60 cm from the bottom inlet of the column) were all below the detection limit (0.2 µg/l), far below the standard of 5 µg/l for drinking water.

Regarding the aqueous quality of the effluent from the column, this research has demonstrated that the dissolution concentrations of Fe, Zn, and chloride ions are all far below the standards for drinking water; and the dissolution concentration of Ni ions is also below the detection limit of the instrument. Therefore, treated underground water can be used as drinking water source without causing a health hazard.

The use of bimetallics Fe/Ni and Zn/Ni as a packing material in the gate of the funnel-and-gate system for treating the underground water contaminated by chlorinated organic compounds not only is an efficient method, but also meets the standards of drinking water. This technique should be a feasible method in treating a contaminated site. Further studies of this technique should be carried out in order to understand how to effectively and economically apply this method to a remediation process of a contaminated site, or even to the treatment of industrial wastewater.

5. Uncited references

Moeller and O'Connor (1972).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the National Science Council, ROC, (Contract No. NSC 89-2621-Z-002-010) for this research work.

References

- Appleton, E.L., 1996. A nickel-iron wall against contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 30, 536–539.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L., 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Bond, G.C., 1987. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. Clarendon Press, Oxford.
- Cheng, S.F., Wu, S.C., 1998. Enhancing chlorinated methanes degradation by modifying the Fe^0 reduction system. *Physical, Chemical, and Thermal Technologies*. Battelle Press, USA, C1-5, pp. 299–304.
- Cheng, S.F., Wu, S.C., 2000. The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals. *Chemosphere* (in print).
- Dean, J.A., 1973. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York.
- Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F., 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 32, 958–967.
- Kueper, B. and Associated, Ltd., 1998. Groundwater remediation technical practicability evaluation report – Taoyuan site, Taiwan, ROC, April.
- Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994. Reduction dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045–2053.
- Moeller, T., O'Connor, R., 1972. *Ions in Aqueous Systems*. McGraw-Hill, New York.
- O'Hannesin, S.F., Gillham, R.W., 1998. Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs. *Ground Water* 36, 164–170.
- Orth, W.S., Gillham, R.W., 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 . *Environ. Sci. Technol.* 30, 66–71.
- Selley, N.J., 1977. *Experimental Approach to Electrochemistry*. Wiley, New York.
- Smyth, D., Cherry, J., Jowett, R., 1995. Treat groundwater in place – in situ funnel-and-gate system corrals water for treatment. *Soil and Groundwater Cleanup*, 36–43.
- Vogel, M.T., Criddle, C.S., McCarty, P.L., 1987. Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 21, 722–736.
- Wang, C.B., Zhang, W.X., 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154–2156.
- Weber, E.J., 1996. Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 30, 716–719.

第二篇

發表處：10th Joint KKNN Symposium Kaist,
Korea, June 22-24, 2000

The Removal of Chlorinated Organic Compounds in Groundwater by Zero-valent Metals

Shu-fen Cheng, Shian-chee Wu

**Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University,
Taipei, Taiwan, R.O.C. (e-mail: d4541004@ms.cc.ntu.edu.tw)**

Keyword: Chlorinated organic compound; Zero-valent metal; Bimetallic

ABSTRACT

The objectives of this study were, first, to compare the effects of Zn^0 and Fe^0 on the degradation of chlorinated organic compounds and to evaluate the feasibility of using Zn^0 in a groundwater remediation practice, second, to investigate the catalytic effects of nickel with the company of zero-valent iron or zinc, bimetallic Fe/Ni and Zn/Ni, during the degradation processes.

Results indicated that the degrading capability of Zn^0 on TCE was nearly 10 times higher than that of Fe^0 . Also, in a typical storage condition, the activity of Zn^0 lasted longer than that of Fe^0 .

Results also indicated that bimetallic, Fe^0/Ni^0 or Zn^0/Ni^0 , showed significant promotional effects on the degradation of TCE, CCl_4 , and CH_2Cl_2 . The degradation rates were 50-times faster than that of a single metal only. For the Fe^0 that had lost its reactivity, the bimetallic combination was able to increase its reactivity toward chlorinated organic compounds. Moreover, while using bimetallic there was only a rather small amount of chlorinated intermediates produced during the remediation.

Keyword: Chlorinated organic compound; Zero-valent metal; Bimetallic

INTRODUCTION

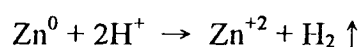
Chlorinated organic compounds, such as perchloroethylene, trichloroethylene, carbontetrachloride, chloroform, dichloromethane, pentachlorophenol, hexachlorobenzene, are widely used in the industrial and agricultural uses as solvents and pesticide intermediates. In recent years, the improper use and disposal of these chemicals have led to contamination of the subsurface, including soil and the groundwater. Many chlorinated organic compounds are known or suspected carcinogens and a lot of them are suspected of having endocrine disrupting effects. Therefore, their presence in the environment is of our great concern.

The use of zero-valent iron as a reductant in the degradation reactions of chlorinated organic compounds was a new discovery and the effects thereof have been confirmed by some recent studies (Matheson and Tratnyek, 1994; Gillham and O'Hannesin, 1994; Smyth et al., 1995; Orth and Gillham, 1996; Agrawal and Tratnyek, 1996; Weber, 1996; O'Hannesin and Gillham, 1998). In natural environmental conditions, however, zero-valent iron tends to develop its oxide state. Therefore, the surface of iron was often covered with an oxide film thereby losing its reactivity.

Researches of Su and Puls (1999) and Zhang et al. (1998) and our past studies (Cheng and Wu, 1998; Cheng and Wu, 2000) indicated that Fe^0 from some specific origins or not properly stored, had extremely low dechlorination reactivity to chlorinated organic compounds. Matheson and Tratnyek (1994) and Su and Puls (1999) prewashed Fe^0 with aqueous solution of HCl to remove the oxide film on the surface thereof to revitalize the reactivity of Fe^0 . Ruiz et al. (1998) used the oscillation of ultrasonic waves to remove the oxide film on the surface of Fe^0 . More researches are needed to look for treatment methods to enhance the reactivity of Fe^0 .

Matheson and Tratnyek (1994) proposed three pathways for the reductive dechlorination reactions of Fe^0 to chlorinated organic compounds: the first was a direct electron transfer from

iron metal at the metal surface; the second was catalytic hydrogenolysis by the H_2 that was formed by the reduction of H_2O during anaerobic corrosion; the third was reduction by the Fe^{+2} , which was resulted from the corrosion of the metal. From the viewpoint of electrochemical theory, the first pathway means that a metal with a stronger reducing power was preferable for the dechlorination reactions of the chlorinated organic compounds. In an oxygen-free Zn- H_2O or Fe- H_2O system containing H^+ , the surface of a metal (such as Zn^0) will generate the following reaction:



According to electrolysis chemical theory, the reduction power of a cathode in an electrolysis system is mainly derived from the function of hydrogen atoms. Once the hydrogen atoms, through the reaction of $H+H \rightarrow H_2 \uparrow$, combine together and form a hydrogen gas in a bubble form, they no longer participate in the reductive reactions. Furthermore, the accumulation of H_2 gas bubbles on the metal surface will hinder the progress of the reactions (Matheson and Tratnyek, 1994; Ballapragada et al., 1997). Due to the different characteristics of metals, the formation rate of hydrogen gas on the surface of each metal varies; this was called the hydrogen overvoltage of the metal. The second pathway means that a metal with a higher hydrogen overvoltage was advantageous to the reduction of the chlorinated organic compounds. The reduction potential of Zn^0 is stronger than that of Fe^0 , and Zn^0 is a metal with a high hydrogen overvoltage, second only to that of mercury. Hence, from the above two points of view, Zn^0 should be the better selection in degradation of chlorinated organic compounds.

When hydrogen atoms form hydrogen molecules, the reducing power thereof required the assistance of a catalyst. Nickel was a good catalyst in the hydrogenation reaction and could dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms adhering on the surface of nickel metal (Bond, 1987). Meanwhile, nickel also had a rather strong chemical adsorption property to many chlorinated hydrocarbons. From the catalyst theories, for a molecule to undergo a catalytic

reaction on the surface of a solid, the molecule first must be chemically adsorbed. The surface atom of metal nickel had an empty orbit and was capable of adsorbing a compound having an un-bonded electron pair through a strong chemical adsorption. Therefore, the used of nickel as a catalyst for the hydrogenated dechlorinated reaction of a chlorinated organic compound should be a good choice.

The primary objectives in this study were to compare the effects of Zn^0 and Fe^0 on the degradation of chlorinated organic compounds in order to investigate the feasibility of using Zn^0 in a groundwater remediation process, and to investigate the promotional effects of combination with other metals to form the bimetallic on the degradation of the chlorinated organic compounds. The bimetallic include Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 . Through the experimental evaluations of various metals, a better technique for the remediation of sites contaminated by the chlorinated organic compounds could be found. The chlorinated organic compounds studied were TCE、 CCl_4 and CH_2Cl_2 .

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals and Materials Chlorinated compounds, trichloroethylene (TCE) was obtained from Merck Co.(99.5+ %, GR grade); 1,1-dichloroethylene(1,1-DCE)(purity>99.9%, G.C. grade); trans-1,2-dichloroethylene (trans-1,2-DCE)(purity>97%, G.C. grade) and cis-1,2-dichloroethylene (cis-1,2-DCE)(purity>95%, G.C. grade) were from Fluka. Chlorinated methanes, CCl_4 and CHCl_3 were obtained from Merck Co. (P. A. grade), CH_2Cl_2 was obtained from Alps Co. (L. C. grade). The stock solutions were prepared by weighting pure chlorinated reagents to dissolve in methanol. Methanol was obtained from Acros Co. (99.8+ %, P.A. grade). The aqueous solutions were prepared by diluting the stock solutions with Milli-Q reagent water that was sparged with argon gas previously to remove oxygen gas.

Three kinds of iron were used: Fe⁰ (A) was obtained from Aldrich, powder Fe⁰ (purity 97%), Fe⁰ (B) was obtained from Riedel-deHaen, powdered Fe⁰ (99+ %, R.G., made by reduction), Fe⁰ (C) was a granular iron, produced by Aldrich Co., with a purity of 99.999%, stored in N₂). Zinc, granular Zn⁰ (-10+50 mesh, 99.8 %, A.C.S. reagent), was obtained from Aldrich. Nickel, powdered Ni⁰ (-100 mesh, 99.99 %), was obtained from Aldrich.

Methods Batch tests were conducted to investigate the degradation reactions of chlorinated compounds. For single-metal tests, three grams of metal were added to each amber serum vial (with measured internal volumes of 15mL). Each vial was filled with the aqueous solution of chlorinated compounds with no headspace, and was then sealed immediately with aluminum crimp caps with Teflon faced septum. All of the vials were placed in an oscillator (with an oscillaton frequency of 130 rpm, at 30°C). At each sampling time, 5mL of sub-samples were transferred via a syringe from the samples to other clean vials, and then were sealed immediately with aluminum crimp caps with Teflon faced septum. Before analysis, all the sub-samples were stored in the oven (set at 30°C) for more than 0.5 hour to let the concentration reach equilibrium between the headspace and the aqueous phase. For bimetallic tests, 3 grams of nickel and 3 grams of tested metal were added to each vial. The remaining steps were the same as those for the single metal tests.

Analytical Methods The concentrations of chlorinated compounds and their daughter compounds were determined by using the gas chromatography headspace equilibration method. For each sample, 10 μL of the headspace gas were taken by using a glass gas-tight syringe, and then was delivered into the GC injector.

Analyses for high chlorinated compounds were conducted by using a 5890II Hewlett Packard gas chromatograph equipped with a 30 m×0.53 mm (I. D.) ×3.0 μm(film thickness), DB624 analytical column (J&W) and an electron capture detector (ECD). Analyses for low

chlorinated compounds and hydrocarbon compounds were conducted by using a 5890A Hewlett Packard gas chromatograph equipped with a 30 m x 0.53 mm (I. D.) x 1.5 μ m (film thickness), RTX-5MS analytical column (Restek Corp.) and a flame ionization detector (FID). The temperature program was set as follows: oven temperature: 50°C, injection port temperature: 220°C, detector temperature: 250°C. Nitrogen was used as the carrier gas at a flow rate of about 4.5 mL / min. The method detection limits (MDL) by GC-ECD were: 4.9 μ g / L for CCl_4 , 5.0 μ g / L for CHCl_3 , 7.7 μ g / L for CH_2Cl_2 , 0.2 μ g/L for TCE, 27.8 μ g/L for trans-1,2-DCE, 57.6 μ g/L for cis-1,2-DCE, and 5.0 μ g/L for 1,1-DCE. The method detection limits (MDL) by GC-FID were: 78.5 μ g/L for TCE, 13.4 μ g/L for trans-1,2-DCE, 5.5 μ g/L for cis-1,2-DCE, and 10.7 μ g/L for 1,1-DCE.

RESULTS AND DISCUSSION

The effects of Fe^0 and Zn^0 on the degradation reactions of CCl_4

Fe^0 (B) and Zn^0 unsealed for over 6 months under general sealing and storage did not receive any pretreatment prior to their use. Fig. 1 shows the trend of the concentration of CCl_4 and CHCl_3 along with time after the addition of Fe^0 (A) and Fe^0 (B). The results indicate that the concentration of CCl_4 and CHCl_3 almost showed no conspicuous decrease during a reaction period of more than 120 hours. Fig. 2 shows the trend of the concentrations of CCl_4 and its degradation sub-products CHCl_3 and CH_2Cl_2 along with time after the addition of Zn^0 . CCl_4 was fully degraded within one hour; and CHCl_3 and CH_2Cl_2 consequently appeared along the gradual disappearance of CCl_4 . The concentration of CHCl_3 reached the maximum an hour after the commencement of the reaction, i.e. at a time when CCl_4 was fully degraded; and the concentration thereof fell below its detection limit after four hours. The maximum concentration of CHCl_3 was about 21% of the initial concentration of CCl_4 . The concentration of CH_2Cl_2 increased gradually along with the disappearance of CCl_4 and CHCl_3 , and reached a maximum of about 17% of the initial concentration of CCl_4 after CCl_4 and CHCl_3 were fully degraded.

The effects of Fe⁰ and Zn⁰ on the degradation reactions of TCE

This research used three types of Fe⁰: Fe⁰ (A) was a powder iron, produced by Aldrich Co., purity is 97%; Fe⁰ (B) was a powdered iron, produced by Riedel-deHaen Co., with a purity of 99%, made by reduction, and had been unsealed for a few months under proper sealing and storage and showing no oxidation, Fe⁰(C) was a granular iron of 10~40 mesh, produced by Aldrich Co., with a purity of 99.999%, stored in N₂, and never unsealed prior to its use. Results showed that Fe⁰ (A) and Fe⁰ (B) had almost no promotional effect on the degradation of TCE after nearly 250 hours of reaction, as shown in Fig. 3. On the other hand, the Aldrich granular Fe⁰ (C) had a significant effect. Under the system used in our research, the degradation reaction of TCE indicated a half-life of 239 hours, about 10 days.

Results indicate that the degradation reaction of Zn⁰ to TCE approximates to a first-order degradation reaction model ($R^2 > 0.99$) as shown in Fig. 4. The reaction rate thereof can be shown by the following equation 1:

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-kt} \quad (1)$$

where C_0 is the initial TCE concentration (mg/L), C_t is the TCE concentration (mg/L) at a reaction time t (hour), and k is the degradation rate constant (h^{-1}). Zn⁰ system has a degradation rate constant, k , of 0.013 (h^{-1}) and a half-life of 56.8 hours. Zn⁰ reagent had been unsealed for more than one year, and yet the degradation rate thereof to TCE was quite fast in comparison with Fe⁰. Therefore, the activity of Zn⁰ lasted longer and the diminishing of the surface activity was slower than that of iron. In other words, the preservation of Zn⁰ was easier than Fe⁰ before using in a remediation practice.

The results of Fig. 1 to Fig. 4 clearly indicate that the use of Zn⁰ to the degradation of TCE and CCl₄ is more effective than that of Fe⁰. The formation of a superficial oxide film should

be the major reason of the inactivation of Fe^0 . In recent years, many researchers, such as Matheson and Tratnyek (1994) and Su and Puls (1999), proposed the use of acid-prewashing to remove the superficial oxide film of Fe^0 in order to increase the activity of Fe^0 during the reactions. However, the formation of oxide was a spontaneous reaction for Fe^0 in a natural environment and the oxide formed was at a most stable state. Therefore, it was quite difficult to maintain the surface activity of Fe^0 in a natural environment.

The effectiveness of Zn^0 on the degradation reactions of TCE and CCl_4 , as predicted base on the electrochemical theories, are better than that of Fe^0 . A higher standard reduction potential and a higher hydrogen overvoltage are the major reasons that Zn^0 had better effects. On the other hands, in a general storage environment similar to that of Fe^0 , Zn^0 maintains its reactivity to TCE and CCl_4 . From either the results of the metal to the degradation reactions of TCE and CCl_4 or from the stability of the metal material per se, Zn^0 is a better selection for the degradation of the chlorinated organic compounds.

The effects of bimetallic Fe^0/Ni^0 on the degradation reactions of CCl_4 and TCE

Batch tests were used with the combination of Fe^0 (B), which had lost its activity during storage, and Ni^0 , in the degradation reactions of CCl_4 and TCE. Results are shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively. Fig. 5 shows the trend of the concentrations of CCl_4 and its degradation sub-products CHCl_3 and CH_2Cl_2 , along with time after the addition of Fe^0/Ni^0 . CCl_4 almost completely disappeared six hours after the commencement of the reaction and the $t_{1/2}$ was about 2.9 hours.

Fig. 6 shows the variation of TCE concentration to the reaction time in a degradation reaction system of TCE where Fe^0 (B) in conjunction with Ni^0 was used. The degradation process of TCE approximates a linear slow attenuation model at the initial stage. After a short period of reaction, however, the degradation reaction model approximates a logarithmic rapid attenuation model. It can be assumed that the reaction rate at the initial stage was predominantly

controlled by the transport mechanism (Burris et al., 1995; Scherer et al., 1997).

Results of Fig. 5 and Fig. 6 indicated that the degradation of CCl_4 and TCE by Fe^0/Ni^0 was not only faster than that by a single metal, its reaction was rather complete. The concentrations of the chlorinated intermediates such as CHCl_3 , CH_2Cl_2 , trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCE, 1,1-DCE and so on, were all rather small. The results indicate that the introduction of Ni^0 into the reaction system conspicuously increases the reducing power.

The effects of bimetallic Zn/Ni on the degradation reactions of TCE

This research combined Zn^0 with a second metal of Ni^0 in the degradation reaction of TCE in order to understand the promotional effect of Ni^0 on the degradation of TCE by Zn^0 . The research results indicate that the addition of Ni^0 dramatically increases the degradation reaction rate of TCE by Zn^0 . As Fig. 7 showing, when Ni^0 is added, the half-life of the reaction system can be reduced to about 3% of that of the reaction system where Zn^0 is used singly. The half-life by the Aldrich granular Zn^0 was 56.8 hours, which fell to 1.69 hours after combining with Ni^0 .

The effects of bimetallic Fe^0/Ni^0 and Zn^0/Ni^0 on the degradation reactions of CH_2Cl_2

Many researches have proved that Fe^0 had not any apparent measurable effect on the degradation of CH_2Cl_2 (Orth and Gillham, 1996). Since previous experiments indicated that Fe^0/Ni^0 could effectively and completely dechlorinate CCl_4 , therefore, this research tried to combine Fe^0 and Zn^0 with Ni^0 to investigate their promotional effects on the degradation reactions of CH_2Cl_2 . The results clearly indicate that the combination of Zn^0 and Fe^0 with Ni^0 can indeed effectively promote the degradation reaction of CH_2Cl_2 (Fig. 8). The combination of Zn^0 and Ni^0 could degrade CH_2Cl_2 at a rate faster than the combination of Fe^0 and Ni^0 . Using Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 , the time required to reduce the concentration of CH_2Cl_2 to 50% of the original concentration is about 30 hours and 75 hours, respectively.

The bimetallic formed by Zn^0 or Fe^0 in conjunction with Ni^0 have a tremendous promotional effect on the degradation reactions of TCE and other chlorinated compounds. Moreover, there was almost no formation of any chlorinated organic intermediate during the entire reaction process of the degradation of TCE and CCl_4 .

CONCLUSION

Results clearly show that Fe^0 without receiving special storage and treatments will have almost no conspicuous effects on the degradation reactions of TCE and CCl_4 . Under the same condition, however, Zn^0 could generate effective effects on the degradation reactions of TCE and CCl_4 , and the promotional effects were rather conspicuous. Therefore, due to the convenience and efficiency of applications, the use of Zn^0 in the remediation of sites contaminated by chlorinated organic compounds is worthwhile for further evaluations.

Results of the degradation tests of TCE and CCl_4 by using the combination of Fe^0 and Zn^0 with Ni^0 showed that their reducing power were rather good, and they could be effectively and completely dechlorinated and degraded. Moreover, there was a rather small amount of chlorinated intermediates produced during the reaction process. The bimetallic Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 could even effectively promote the reductive degradation of CH_2Cl_2 that was hard to be reduced and degraded by using single zero-valent metal Fe^0 or Zn^0 . By using Zn^0/Ni^0 , the $t_{1/2}$ for the degradation of CH_2Cl_2 was about 30 hours.

Regarding Fe^0 which has lost its reactivity, the formation of bimetallic is able to increase its reactivity to chlorinated organic compounds. The most interesting point is the strong reducing dechlorination power of bimetallic Fe^0/Ni^0 and Zn^0/Ni^0 to the lower chlorinated organic compounds.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the National Science Council, R.O.C., (Contract no. NSC 89-2621-Z-002-010) for this research work.

REFERENCES

- Agrawal, A. and Tratnyek, P.G., 1996. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 153-160.
- Ballapragada, B.S.; Stensel, H.D.; Puhakka, J.A. and Ferguson, J.F., 1997. Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1728-1734.
- Bond, G.C., 1987. *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. Oxford: Clarendon Press.
- Burris, D.R.; Campbell, T.J. and Manoranjan, V.S., 1995. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron—water system, *Environ. Sci. Technol.* 29, 2850-2855.
- Cheng, S.F., Wu, S.C., 1998. Enhancing chlorinated methanes degradation by modifying the Fe^0 reduction system. *Physical, Chemical, and Thermal Technologies*, C1-5, 299-304, Battelle Press. U.S.A..
- Cheng, S.F., Wu, S.C., 2000. The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals. *Chemosphere*, in print.
- Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F., 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 32, 958-967.
- Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994. Reduction dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045-2053.
- O'Hannesin, S.F., Gillham, R.W., 1998. Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs. *Ground Water* 36, 164-170.
- Orth, W.S., Gillham, R.W., 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using $\text{Fe}^{(0)}$. *Environ. Sci. Technol.* 30, 66-71.
- Ruiz, N.E.; Reinhart, D.R.; Clausen, C.A.; Geiger, C.L. and Lau, N., 1998. Enhanced zero-valent iron degradation of chlorinated solvents using ultrasonic energy, *Designing and Applying*

Treatment Technologies, C1-6, 71-76, Battelle Press. U.S.A..

Scherer, M.M.; Westall, J.C.; Ziomek-moroz, M. and Tratnyek, P.G., 1997. Kinetics of carbon tetrachloride reduction at an oxide-free iron electrode. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2385-2391.

Smyth, D.; Cherry, J. and Jowett, R., 1995. Treat groundwater in place- in situ funnel-and-gate system corrals water for treatment. *Soil & Groundwater Clean up*. December, 36-43.

Su, C. and Puls, R.W., 1999. Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect apparent activation energy, and intermediate products, *Environ. Sci. Technol.* 33, 163-168.

Weber, E.J., 1996. Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 30, 716-719.

Zhang, W.X.; Wang, C.B. and Lien, H.L., 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*. 40, 387-395.

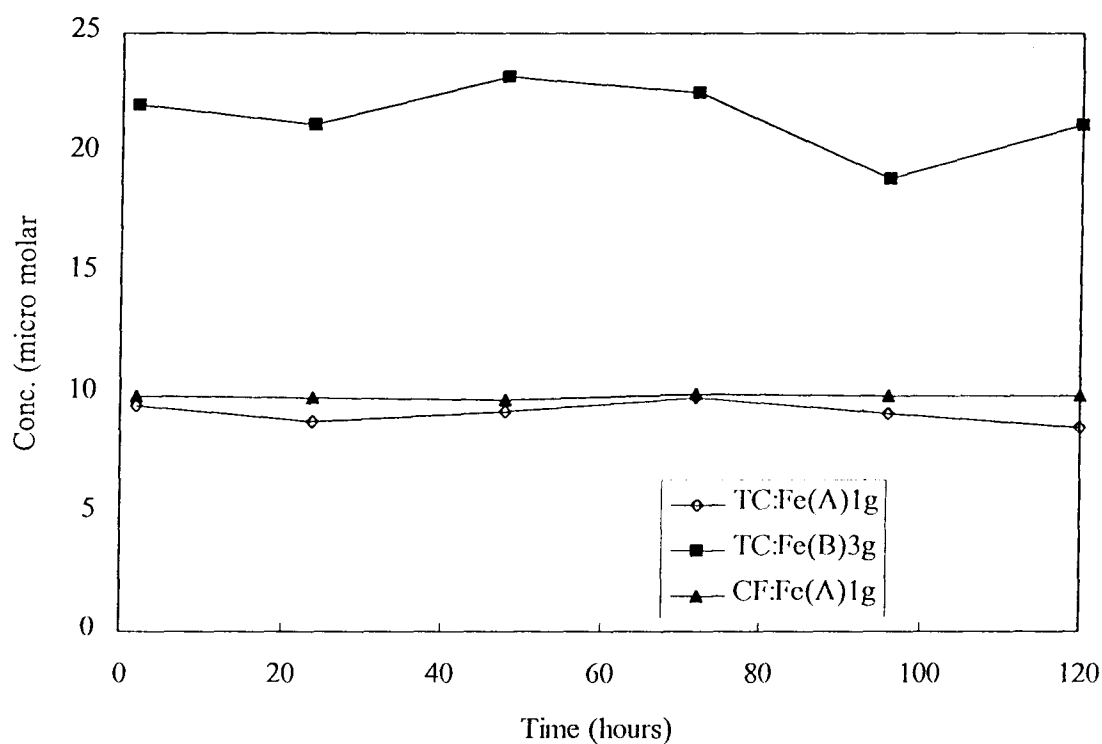


Fig.1. The degradation of CCl_4 and CHCl_3 by using Fe^0 (A) and Fe^0 (B). Batch tests were performed by using 1 g of Aldrich powdered Fe^0 (A) and 3 g of Riedel-deHaen powdered Fe^0 (B) (unsealed more than 6 months) in serum vials (15 mL by volume) in contacted with about $10\mu\text{M}$ CCl_4 and $22\mu\text{M}$ CHCl_3 solutions at 30°C , and mixed by a shaker at 130 rpm

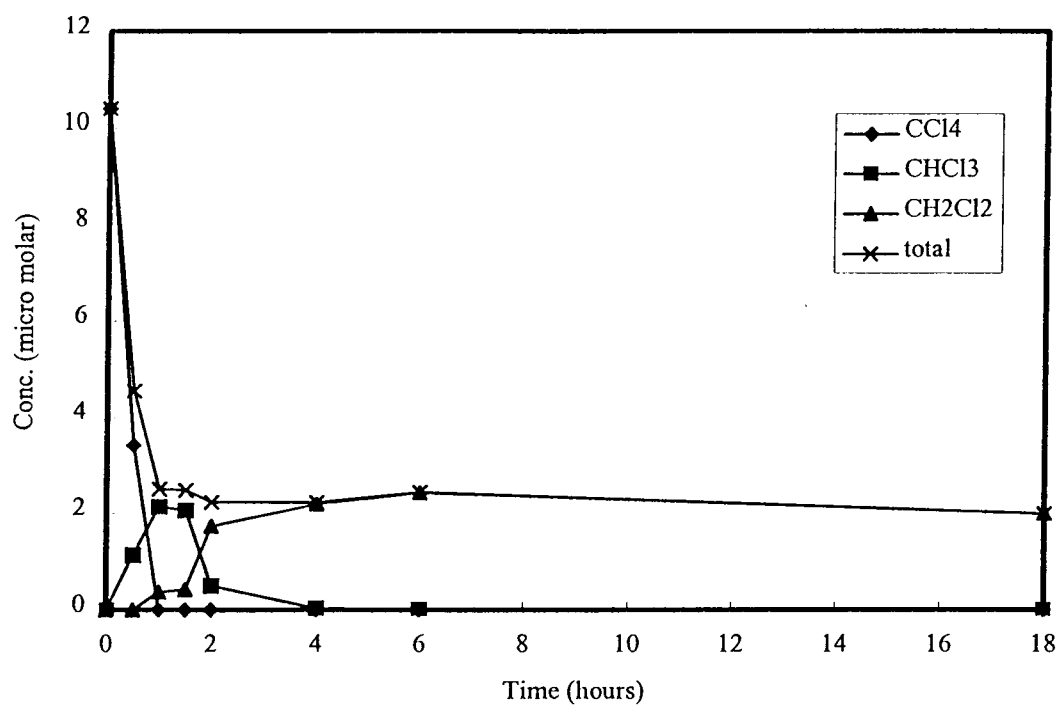


Fig.2. The concentration of chlorinated methanes for CCl₄ degradation by using Zn⁰. Batch tests were performed in serum vials (15 ml by volume) by using 3 g of Aldrich granular Zn⁰ in contact with 1.6 mg-CCl₄L⁻¹ at 30°C, and mixed by a shaker at 130 rpm.

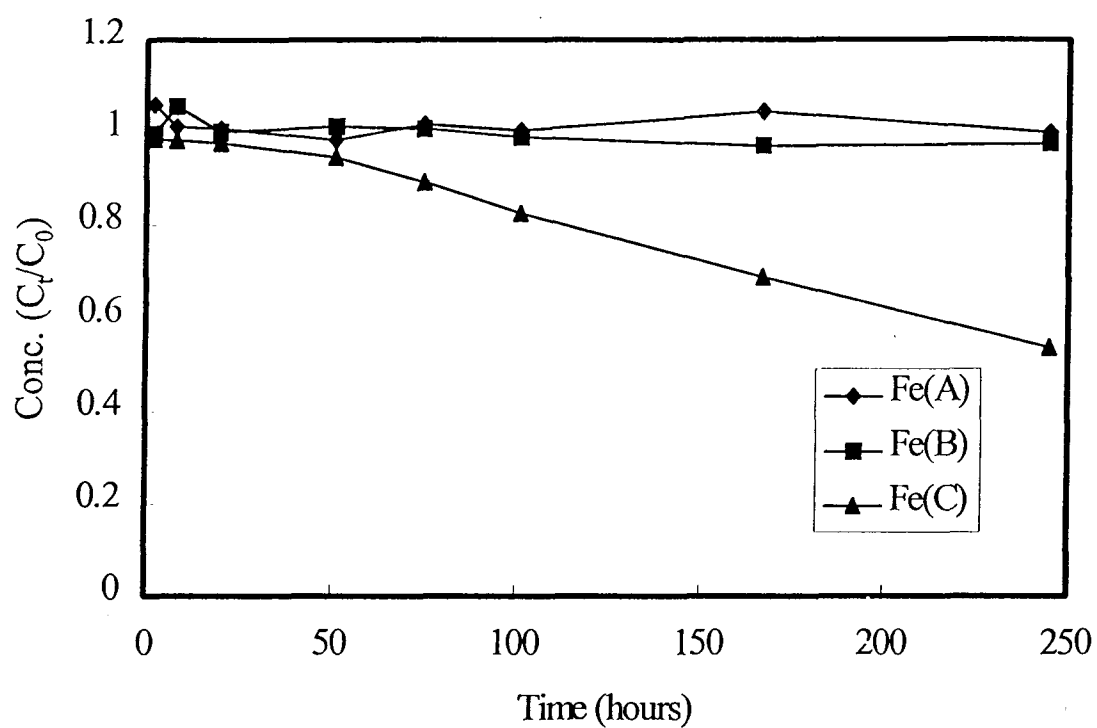


Fig.3. TCE degradation by using Fe^0 . Batch tests were performed by using 3 g of Fe^0 in serum vials (15 mL by volume) in contacted with 3 mg-TCE L^{-1} solution at 30°C , and mixed by a shaker at 130 rpm. Fe(A) comes from Aldrich, purity 97 %, powder. Fe(B) come from Riedel-deHaen, purity 99 %. Fe(C) come from Aldrich, purity 99.999 %, granular.

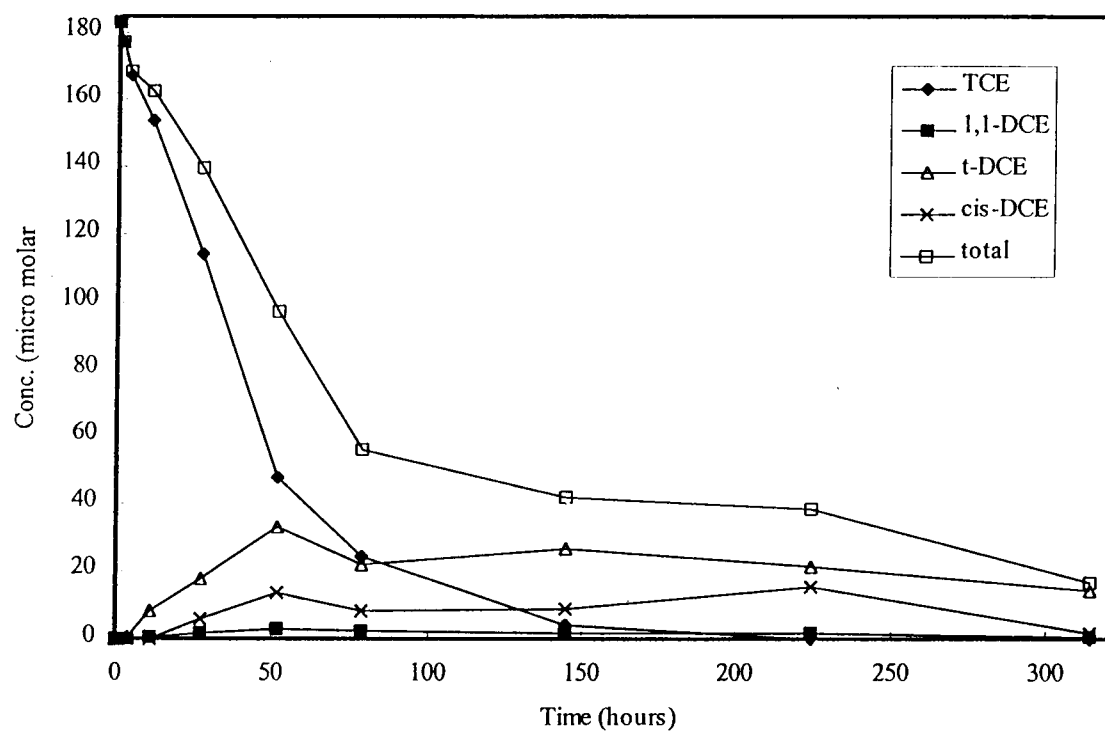


Fig.4. The concentration of TCE and its daughter compounds for TCE degradation by using Zn^0 . Batch tests were performed in serum vials (15mL by volume) by using 3 g of Zn^0 in contact with 180 μ M TCE at 30°C, and mixed by a shaker at 130 rpm.

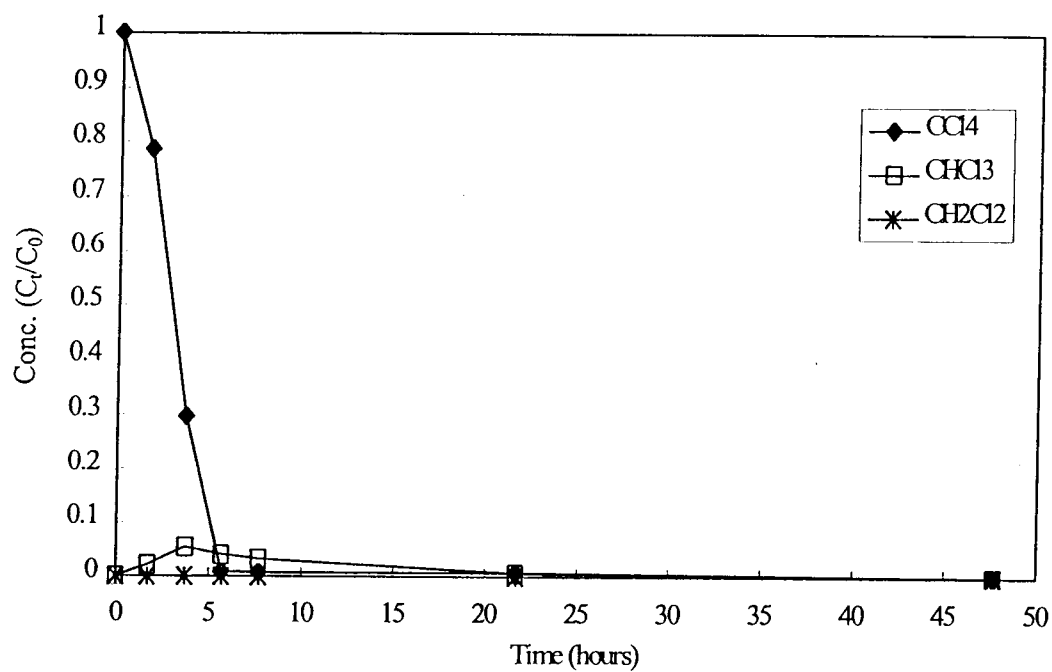


Fig.5. The concentration of chlorinated methanes for CCl₄ degradation by using Fe⁰/Ni⁰. Batch tests were performed in serum vials (15 mL by volume) by using 3g of Riedel-deHaen Fe⁰ powdered combined with 3g of Aldrich powdered Ni⁰ in contact with 1.6 mg CCl₄ L⁻¹ at 30°C, and mix with the shaker at 130 rpm.

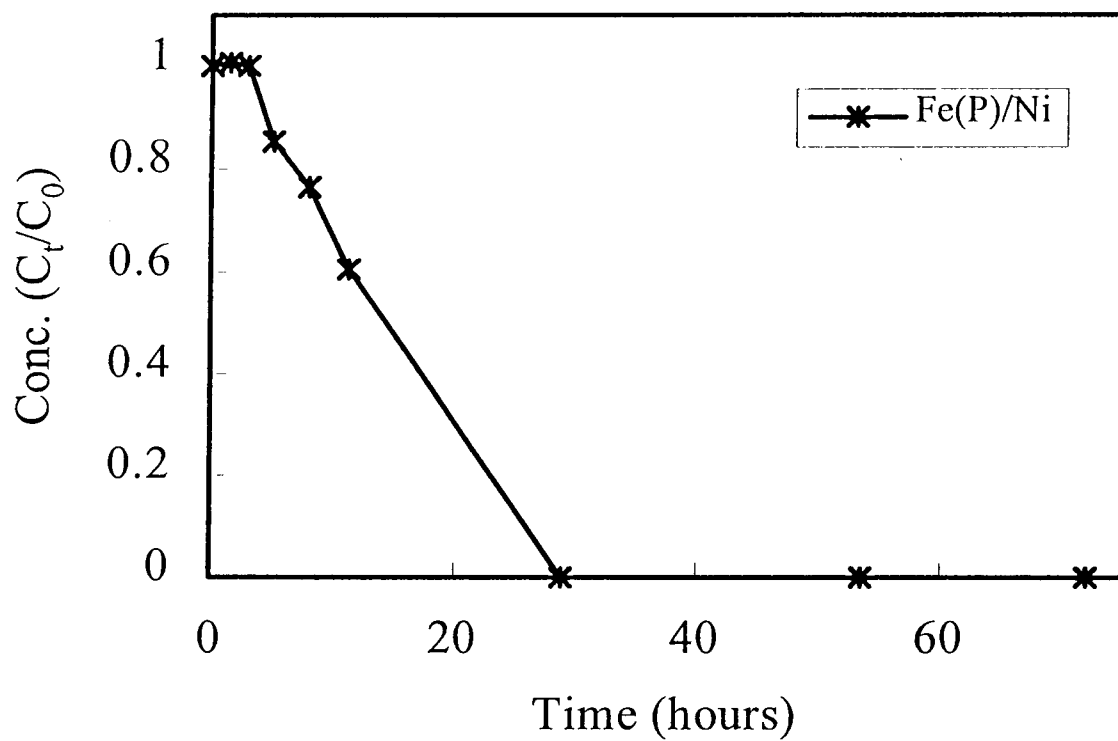


Fig.6. TCE degradation by using powdered Fe⁰ (B) combined with Ni⁰. Batch tests were performed in serum vials (15 ml by volume) in contacted with 3 mg TCE L⁻¹ at 25°C, 130 rpm. Curve Fe(P)/Ni: 3 g of Fe⁰ and 3 g of Ni⁰ were used.

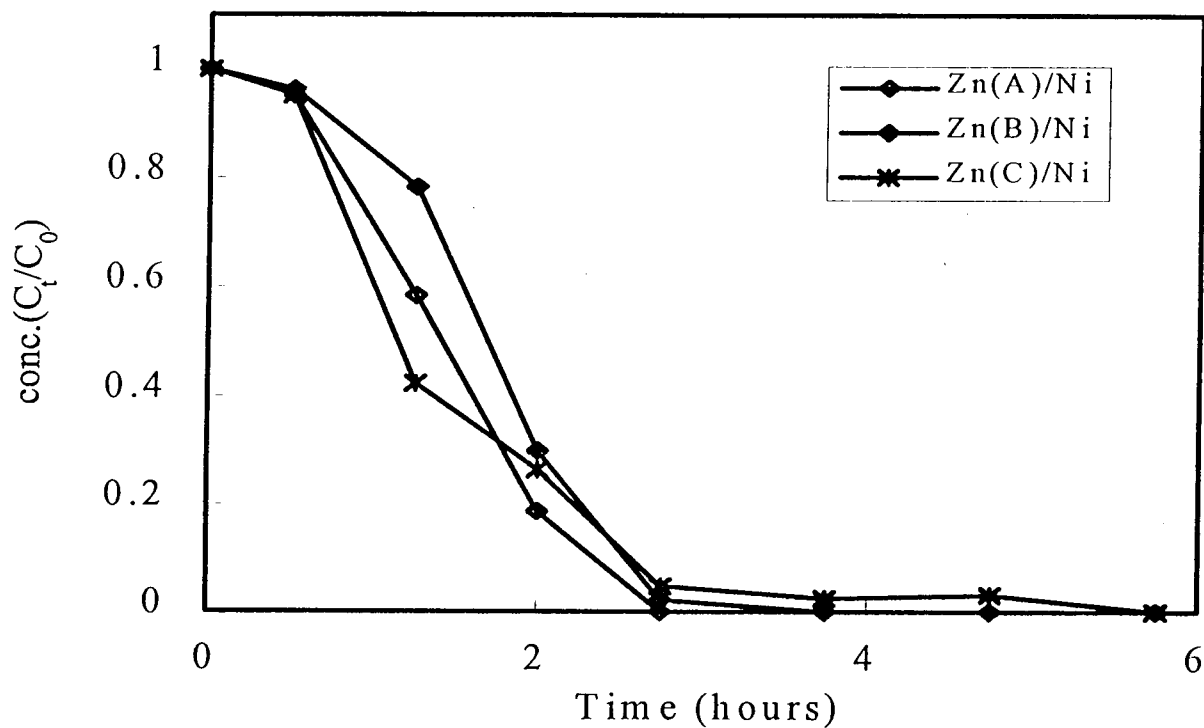


Fig.7. TCE degradation by using different Zn^0 combined with Ni^0 . Batch tests were performed by using 3 g of Zn^0 and 3 g of Ni^0 in serum vials (15 ml by volume) in contacted with 3 mg TCE L^{-1} at $25^{\circ}C$, 130 rpm. Zn(A): Hanawa powdered Zn, Zn(B): Aldrich granular Zn, Zn(C): Acros granular Zn

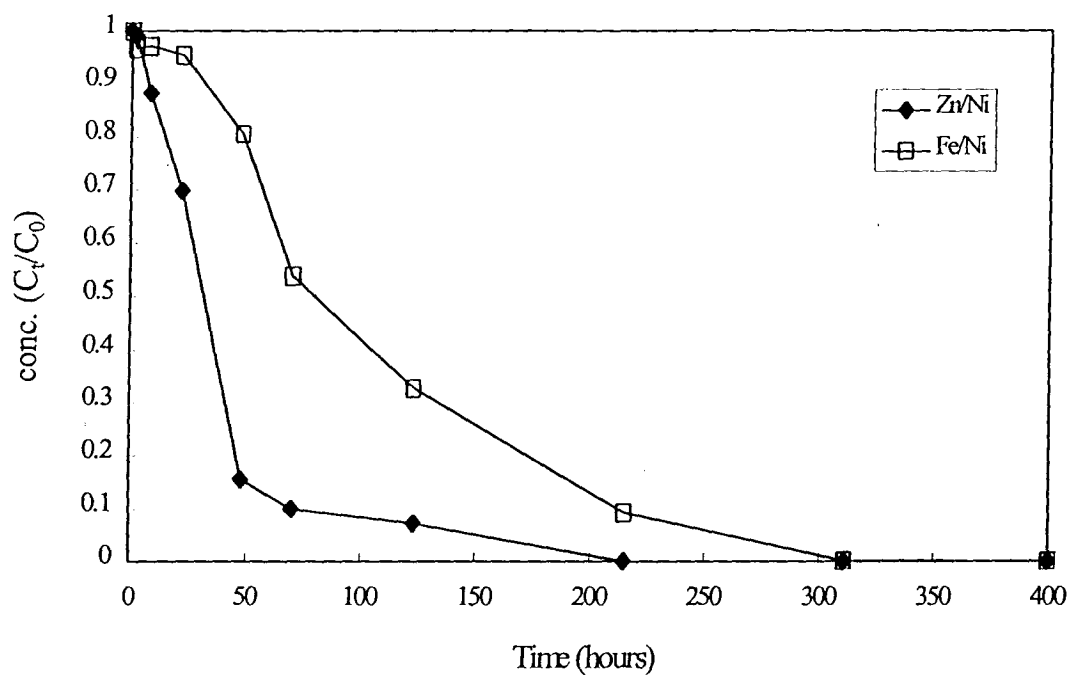


Fig.8. CH_2Cl_2 degradation by bimetallic Zn^0/Ni^0 and Fe^0/Ni^0 . Batch tests were performed in serum vials (15 mL by volume) by using 3g of Aldrich granular Zn^0 or 3g of Riedel-deHaen powdered Fe^0 combined with 3g of Aldrich powdered Ni^0 in contact with $1.3 \text{ mg CH}_2\text{Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ at 30°C , and mix by a shaker at 130 rpm.