

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

(永續發展研究推動委員會)

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※
※ 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 ※
※ —子計畫四：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(II) ※
※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：☐個別型計畫 ☒整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2621-Z-002-069

執行期限：89年8月1日~90年7月31日

計畫主持人：吳先琪

共同主持人：陳世裕

研究人員：陳怡靜、楊森同、黃紅慈

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中華民國九十年十月

中文摘要

本研究計畫為國科會永續會整合型計畫「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」之子計畫之一，目的即研發含氯有機化合物污染場址地下水以複合金屬處理之最新復育技術，研究內容包括 1. 探討活性欄柵中填充材料之組成對反應速率之影響，2. 探討水力停留時間及透水層組成之影響，3. 建立處理系統之預測模式。

研究利用鐵粉、催化金屬與石英砂均勻混合裝填之管柱，模擬實地複合金屬反應牆整治受含氯有機物污染的地下水的情況。由鐵鎳雙金屬批次實驗處理三氯乙烯(TCE)結果可知工業級鐵粉具有良好的反應性，可取代試劑級的鐵粉。雖然其反應速率較低，其原因應為工業級鐵粉顆粒較大，故比表面積較小所造成。工業級鎳粉和試劑級鎳粉相較之下則沒有任何催化效果。測試鈀催化劑對反應的催化效果實驗中，不論添加氧化鋁為載體 Pd(A)或以活性碳為載體 Pd(B)之鈀催化劑均有顯著的效果，半衰期分別為 5-10 小時及 <1 小時。在管柱實驗中當鈀觸媒添加量為 14.7g/L 時，系統反應速率常數為 7.79 hr^{-1} ，當鈀觸媒添加量倍增為 29.4 g/L 時，系統反應速率常數也倍增為 15.7 hr^{-1} ，在實驗變動範圍內，鈀觸媒添加量和系統反應速率常數有良好的線性關係。

以國內某地下水污染場址為例，以斗閘系統圍堵 TCE 溶解相，可以利用本研究所得之反應速率參數及地下水流速，估計所需之反應牆厚度為 0.6 公分。此子計畫研究之結果，可供場址復育技術之效益評估。本研究結果所得之成本及設計參數值，可供其他子計畫做為建立決策支援系統及分析不確定性之用。

Abstract

As a sub-project of the integrated project "Serial integrated remediation technology for chlorinated-compound-contaminated sites" this research is aimed at the development of dual-metal reduction technique for the remediation of chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater. The contents of this study includes: 1. investigation of the effects of the type of the reductive media in the reactive permeable barrier; 2. illustrating the impacts of the hydraulic retention time of the contaminants and the composition of the porous media; 3. developing the evaluating model for the treatment system.

Columns packed with iron power, catalytic metals and quartz sands were used to simulate the contaminated groundwater aquifer. Batch experiments with iron-nickel reduction showed that the technical grade iron power had sufficient reactivity. However, the technical grade nickel showed no reactivity. Platinum-coated catalysts showed excellent catalytic capability either with Al_2O_3 -carrier or activated-carbon carrier. The half life of TCE was 5-10 hours or less than 1 hour, respectively. The reductive-dechlorination rate coefficients are 7.79 hr^{-1} and 15.7 hr^{-1} for the columns with the platinum-coated catalyst content of 14.7 g/L and 19.4 g/L , respectively. The value of the rate coefficient is linearly proportional to the fraction of the catalyst.

The required thickness of the permeable reactive wall is 0.6 cm for the effective reduction of the concentration of TCE to the clean-up standard if funnel-and-gate technique were used to confine the dissolved TCE in one of the groundwater contaminated site in Taiwan. The results, including the estimates of the design parameters and the information of cost and effectiveness, of this study can be used by other sub-projects for developing decision-supporting system and for the evaluation of uncertainty.

目錄

第一章	前言	1
第二章	理論背景.....	4
	2.1 含氯有機物的特性.....	4
	2.2 零價鐵將含氯有機物還原脫氯的反應機制.....	5
	2.3 加速含氯有機物還原脫氯的研究現況.....	7
	2.4 固態催化反應的反應動力.....	8
	2.5 現地水質對反應的影響.....	9
第三章	研究內容與方法.....	11
	3.1 研究內容.....	11
	3.2 實驗裝置.....	13
	3.3 實驗操作.....	15
	3.4 實驗藥品.....	16
	3.5 分析方法.....	17
第四章	結果與討論.....	18
	4.1 各種複合金屬的批次式反應性測試.....	18
	4.2 管柱實驗中鈀觸媒添加量對反應的影響.....	22
	4.3 管柱實驗中鐵粉添加量對反應的影響.....	24
	4.4 添加觸媒金屬還原脫氯應用於現場之評估.....	25
第五章	結論與建議.....	27
參考文獻		29

第一章 前言

含氯有機溶劑如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯，由於其具有特殊的物化特性，所以在工業上製程上廣泛地被使用。但是使用之後如果未妥善的處理及處置，便會造成大量的含氯有機溶劑進入土壤中。這些物質的化學性質穩定，不易被土壤中的微生物自然分解，容易在土壤中累積進而污染地下水。且由於大多數的含氯有機物比重大於水，而水中溶解度又低，故容易穿透土壤含水層形成深層又廣大的污染區域，使得污染場址的復育工作變得相當困難。

對於含氯有機物所造成的地下水污染，以往常常使用抽取處理法(Pump and Treat)處理。但就過去使用的經驗，抽取處理法對於這類比水重的非水溶液相液體(Dense Non-Aqueous Phase Liquids; DNAPLs)需要極長的整治時間，進而使污染整治的成本大量的提高。因此有必要繼續研究高效率及低成本的復育技術，以提高污染整治的成效。

本研究計畫為國科會永續會整合型計畫「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」之子計畫之一，目的即研發含氯有機化合物污染場址地下水之最新復育技術，且由此子計畫研究之結果，提供該復育技術之效益評估方法，成本及設計參數值，予其他子計畫做為建立決策支援系統及

分析不確定性之用。

最近幾年來利用現地斗柵系統(In-situ funnel-and-gate system)配合零價鐵所構成的處理系統在地下水整治技術中受到廣泛的討論。此技術的原理在於利用污染物會隨著地下水流動的特性，將斗柵系統埋設在地下水流下游，以導引污染物通過裝填零價鐵的反應區，零價鐵可將含氯有機物藉由還原脫氯反應去除。由於此技術為被動式的污染整治技術，安裝之後不需額外的操作費用，且零價鐵可長期使用，故後續維護成本低。

目前對於零價鐵復育技術的研究主要在於釐清反應機制，尋找促進零價鐵表面活性的技術，以提高其效率，降低成本。本研究之主要目的為研究複合金屬間自發性反應的促進效果。其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，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。本年度原擬進行之砂箱試驗，因其設備費用於核定經費時被刪除，故暫不執行。

本年度研究內容主要如下：

1. 探討活性攔柵中填充材料之組成對反應速率之影響，
2. 探討水力停留時間及透水層組成之影響，

3. 建立處理系統之預測模式。

研究方法主要利用管柱模擬連續式處理，探討流速、水力停留時間對反應之影響，以做為 funnel-and-gate 系統設計時之參考。其次並探討活性欄柵中填充材料之組成對反應速率之影響，主要針對各種不同特性的砂，及砂和零價金屬的填充比例進行研究。同時根據反應動力實驗之結果及其他子計畫發展出來之宿命模式建立處理系統之預測模式。本研究亦嘗試利用添加鈰觸媒的方式來提高零價鐵還原脫氯含氯有機物的速率。研究內容包括以管柱實驗模擬實場的操作，研究鈰鐵複合金屬的反應機制及反應動力，現地水質對反應的影響，各種含氯有機物的反應特性。

第二章 理論背景與文獻回顧

2.1 含氯有機物的特性

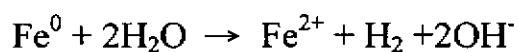
含氯有機物不論在工業上或農業上均廣泛的被使用。在工業上常使用的含氯有機物如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和 1,1,1-三氯乙烷等。由於其具有高溶解力、低可燃性、低爆炸性及化學安定性，故常常作為脫脂、清洗、萃取、發泡等溶劑(蔡, 1992)。在農業上大部分的除草劑、殺菌劑和殺蟲劑都屬於含氯有機物，例如五氯酚、六氯苯、氯丹和滴滴涕等。

含氯有機物通常具有不易生物分解的特性，故容易在環境中累積。且含氯有機物多屬於親脂肪性的化合物，一旦進入生物體中大多儲存在脂肪組織中，不易被生物代謝分解，故容易隨著食物鏈的轉移而產生生物濃縮作用(李, 2000)。另外含氯有機物通常對生物具有強烈的毒性，例如三氯乙烯、四氯乙烯、四氯化碳和氯仿已被證實對動物具有高度的至癌潛勢(LaGrega et al., 1994)。

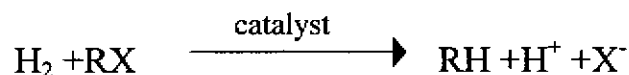
大多數的含氯有機物均為密度比水重的低水溶性化合物，一旦產生洩漏或未經妥善處置將大量進入土壤環境中，其容易穿透土壤含水層而累積在不透水層底部，形成深層又廣大的污染區域，使得污染場址的復育工作變得相當困難。

2.2 零價鐵對含氯有機物的還原脫氯反應機制

Matheson and Tratnyek(1994)提出零價鐵對含氯有機物的兩個反應途徑。第一種反應途徑為含氯有機物直接與金屬表面接觸的反應，含氯有機物必須吸附在鐵金屬表面上，電子直接從鐵表面傳送到有機物產生還原脫氯反應，如圖 2-1A 所示。第二個反應途徑為在水溶液存在下，零價鐵先與水作用產生如下反應：



再利用上式所產生的氫氣在系統中催化劑的催化下產生如下的脫氯分解反應：



RX 表示含氯有機物，整個反應途徑如圖 2-1B 所示。

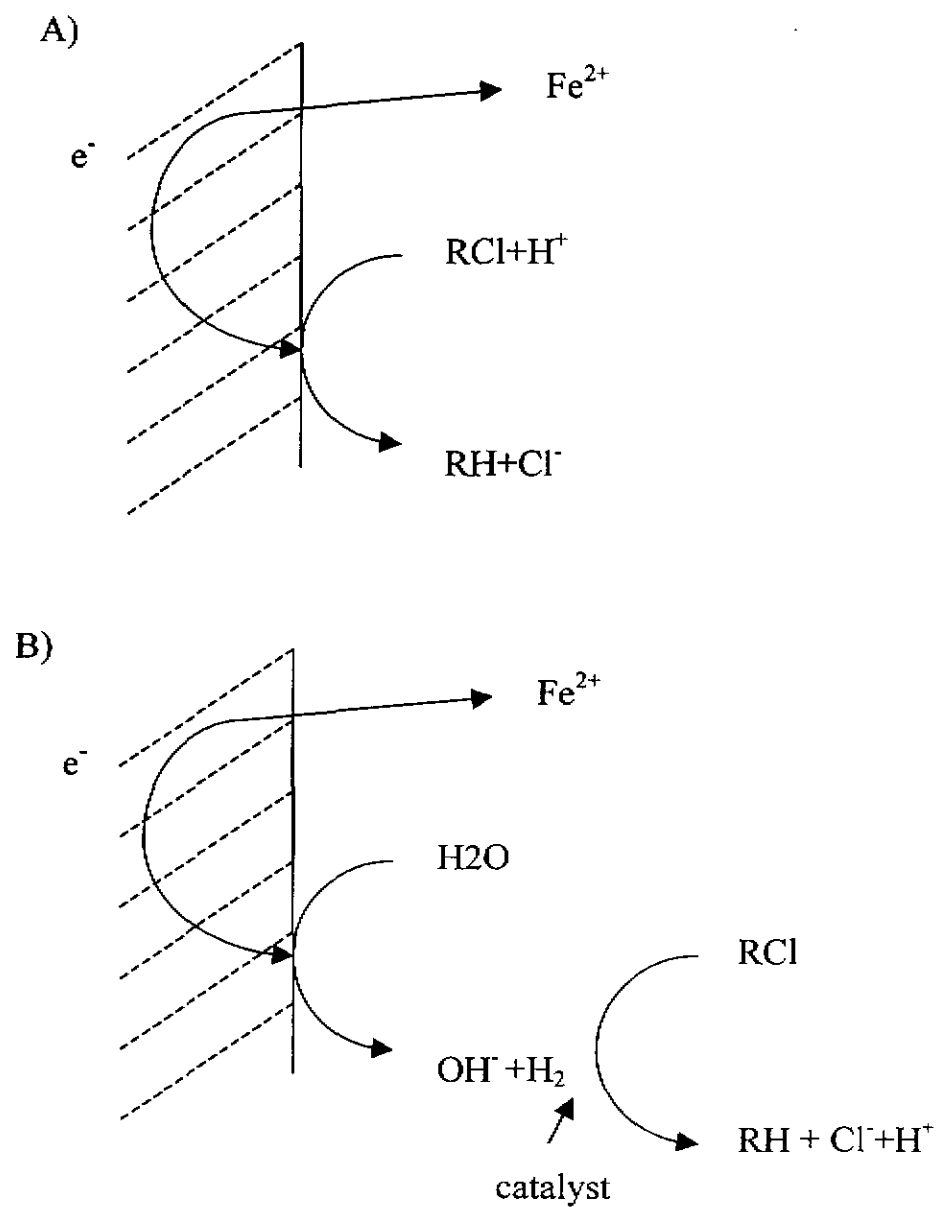


圖 2-1.無氧的 Fe^0-H_2O 系統下可能產生的還原脫氯途徑:(A)在鐵金屬表面上直接產生電子轉移;(B) 由水還原生成的氫氣產生催化氫化反應。(Matheson and Tratnyek. 1994)

2.3 加速含氯有機物還原脫氯的研究現況

由於增加零價鐵的反應速率將可以降低整個現地處理設施材料成本及安裝成本，因此如何增加零價鐵的反應速率受到廣泛的研究。目前最常見的方式是將催化金屬(鎳或鈀)鍍在零價金屬的表面上以促進還原脫氯的速率，其對氯烯類、氯烷類和氯苯類均有良好的脫氯速率(Mufitikian et al., 1995; Grittini et al., 1995; Appleton, 1996; Korte et al., 1997; Li and Klabunde, 1998; Odziemkowski et al., 1998; Zhang et al., 1998)。例如只要在零價鐵的表面上鍍上 0.05%(w/w)鈀即可顯著提升三氯乙烯和四氯化碳的還原速率，其還原速率較單獨的零價鐵高一至兩個數量級(Mufitikian et al., 1995; Korte et al., 1997)。但對氯酚類而言，鈀鐵複合金屬則無促進效果，其原因是氯酚類具有強烈親水性故不易吸附在鈀的表面上而進行反應(Cheng et al., 1997; Kim and Carraway, 2000)。

Mufitikian et al.(1995)發現三氯乙烯的脫氯速率受到許多因子的影響，例如：鈀的表面積、鐵的表面積、鈀和鐵的表面積比例、三氯乙烯的濃度、溶液中溶氧和 pH 值。Mufitikian et al.(1995)認為三氯乙烯的還原脫氯主要發生在鈀觸媒的表面上，因為三氯乙烯會在鈀觸媒的表面生成強烈的 Pd-Cl 鍵(Bodnariuk et al., 1989)，而由零價鐵氧化

所產生的電子及氫均有參與還原脫氯程序中的反應控制步驟，還原脫氯的最終產物為乙烯、二價鐵離子和氯離子。

Mufitikian et al.(1996)指出鈀的催化活性會隨著時間而下降，因為在零價鐵表面上生成的鐵氧化物或鐵氫氧化物會阻礙反應物到達催化劑表面。為了避免催化劑被鐵氧化物所遮蔽，某些研究者利用負載於氧化鋁或沸石的鈀觸媒及經由曝氣或電解所產生的溶解氫來還原脫氯含氯有機物，其同樣得到良好的反應速率 (Siantar et al., 1996; Schuth and Reinhard, 1998; Schreier and Reinhard, 1995; Lowry and Reinhard, 1999; Lowry and Reinhard, 2000; McNab and Ruiz, 1998)。

2.4 固態催化反應的反應動力

由於還原脫氯反應發生在鈀催化劑的表面上，所以在研究反應動力時必須同時考慮物質傳送和反應速率的關係。對於一個多孔性催化粒子而言，所有造成反應阻力的過程有下列幾項：

1. 薄膜阻力：反應物從主流體擴散到催化劑之外表面。
2. 孔擴散阻力：因為球體內部的面積比外表面積大很多，因此大部分的反應均在粒子本身內發生，反應物需通過孔隙以進入粒子內。
3. 表面反應阻力：首先反應物分子與催化劑表面分子結合，進而反應產生生成物，最後生成物從催化劑表面釋放到孔隙中的流體。

4. 生成物的孔擴散阻力: 生成物由粒子內擴散到粒子外。

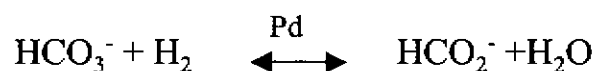
5. 生成物的薄膜阻力: 生成物由粒子表面擴散到主流體中。

上述的各種阻力可能在不同的操作條件下成為整個反應的速率控制步驟，例如當系統中的質傳時間大於水力停留時間或表面反應速率大於質量傳送速率時，系統反應速率即受到限制(Hatfield et al., 1996)。

另外於管柱系統中添加砂粒雖可增加導水係數卻會對反應速率產生質傳限制(Burris et al 1996)。

2.5 現地水質對反應的影響

在早期的研究即顯示碳酸氫根可藉由在鈀催化的存在下和氫氣反應形成甲酸根(Hill et al., 1988)。這個反應的反應式如下：



因此碳酸氫根可能和含氯有機物競爭活性的催化表面。另外甲酸根可再藉由鈀催化反應分解形成一氧化碳，由於一氧化碳會強烈的吸附在鈀的表面上，因此會造成催化劑的毒化而不具催化活性(Hill et al., 1988)。經由以鈀催化劑為基礎的現地模場試驗亦顯示存在於地下水中的碳酸氫根是一個潛在的催化抑制劑(McNab and Ruiz, 1998)。

經由鈀催化劑對氣相的三氯乙烯、二氯甲烷、氯苯所作的還原脫氯反應研究，發現脫氯反應所產生的氯離子和 HCl 也會對鈀催化劑產生活性的抑制(Bozzelli et al., 1992)。同樣地有許文獻指出當在硫化

氮和二氧化硫氣體存在時，即使只是幾個 ppm 的濃度即可對催化劑造成抑制(Berube et al., 1987)。不過上述的反應均是在高溫高壓的氣相反應程序下進行。目前也有水相的批次式反應研究指出含硫的物種(如 HS^- 、 SO_3^{2-})會對造成催化劑毒化(Schreier and Reinhard, 1995)。詳細的抑制機制目前仍不清楚，但其過程可能像氣相反應一樣，硫原子會擴散進入鈀催化劑的本體或在鈀的表面形成強烈吸附，這些改變會抑制反應物的吸附或反應中間物的形成(Berube et al., 1987)。

第三章 研究內容與方法

3.1 研究內容

本研究利用鐵粉、催化金屬與石英砂均勻混合裝填之管柱，模擬實地複合金屬反應牆整治受含氯有機物污染的地下水的情況。研究中針對反應牆之重要設計參數進行探討。

為達成上述預期目標，本研究之整體流程規劃如圖 3-1 所示，研究內容分述如下：

1. 收集國內外相關文獻資料，根據文獻中的管柱設計觀念，並配合本研究需求，進行管柱之設計及裝備，以利研究之進行。
2. 擬定採樣分析項目，建立分析方法並熟悉儀器操作。
3. 改變管柱中之複合金屬和石英砂的填充比例及進流水的流速以探討污染物於反應牆內的反應速率限制因子。

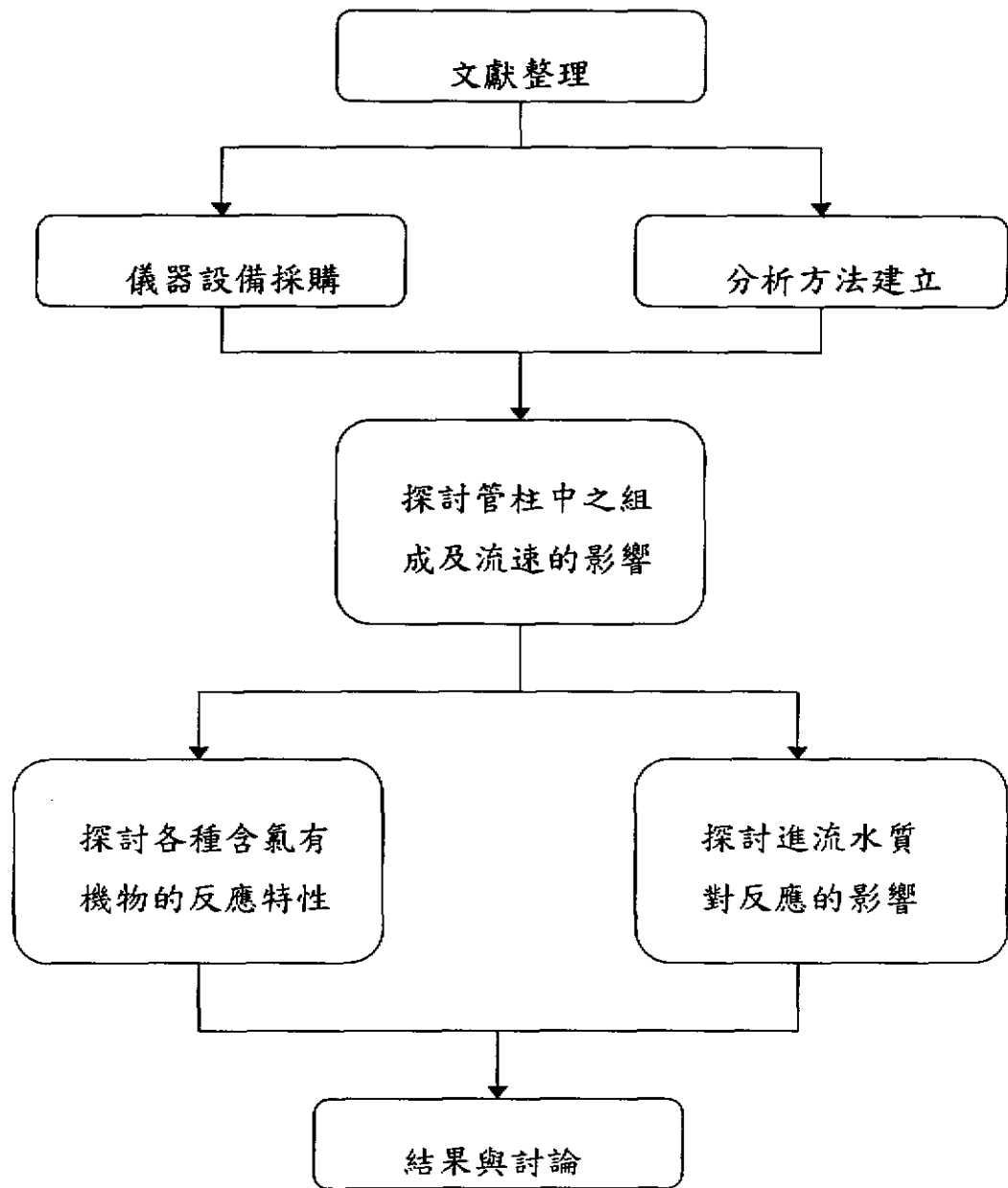


圖 3-1. 研究方法流程圖

3.2 實驗裝置

本研究利用管柱實驗模擬現地處理狀況，在距離管柱進流端不同位置的取樣口取樣，得到污染物流經反應介質的濃度變化情形。實驗裝置主要包含盛裝進流水的鐵氟龍氣密袋、定量蠕動幫浦、進行還原脫氯反應的玻璃管柱，各裝置間除了蠕動幫浦中採用Tygon管，其餘以鐵氟龍管線連接。實驗裝置如圖3-2所示。

由於進流水中之氯烯類為高揮發性物質，若盛裝進流水之設備存在氣相空間則會造成氯烯類揮發至氣相中，如此則無法維持固定的進流水濃度。因此本研究採用鐵氟龍氣密袋來盛裝進流水，如此當進流水被抽出後才不會產生氣相空間。進流水儲備溶液經由定量蠕動幫浦所提供之動力進入還原管柱中進行反應。管柱為圓柱型玻璃管，全長60 cm，內徑5cm，截面積為 19.62 cm^2 。將鐵粉、鈦催化劑及石英砂均勻混合填入管柱內，以作為還原脫氯反應的介質。在距離管柱底部多孔板2.5、5、7.5、10、15、20、30、40、50 cm處設置採樣口。採樣口上覆蓋鐵氟龍墊片並以中空螺旋蓋鎖緊，再以Luer lock型針頭穿刺採樣口至管柱中心，之後將針頭封閉。取水樣時以氣密式抽取針筒連結針頭取樣。管柱為垂直架設，進流水由下往上流，如此可避免氣體累積在管柱中造成堵塞。

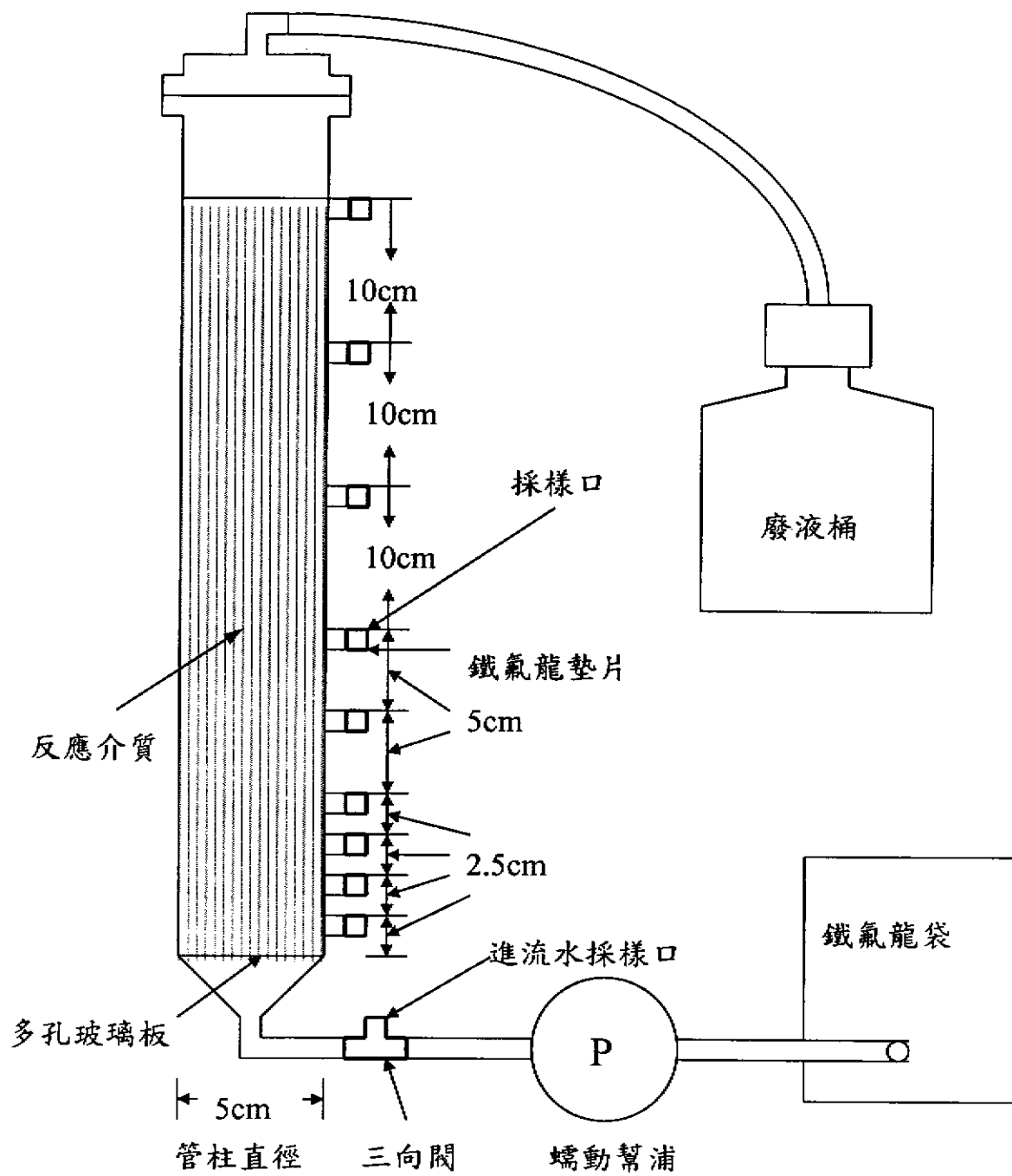


圖 3-2. 實驗設備裝置圖

3.3 實驗操作

3.3.1 儲備溶液的配製

將 5L 超純水置入褐色玻璃瓶中，以氮氣吹提，吹提時間為 30min，使水中溶氧降至 1-2mg/L 以下，以模擬地下水中的低溶氧狀態。依設定之含氯烯類藥劑種類及濃度，以微量抽取針抽取適量含氯烯類藥劑後加入褐色玻璃瓶中，同時立即加蓋密封不留頂部空間。利用磁石攪拌器高速攪拌至少八小時，使加入之藥劑完全溶解。攪拌完畢後開啟瓶蓋利用蠕動幫浦將玻璃瓶內之溶液填裝入鐵氟龍氣密袋中，待填裝完成後再利用蠕動幫浦將鐵氟龍氣密袋中之多餘氣體抽除，使鐵氟龍氣密袋內完全為水溶液，最後旋緊氣密袋之開關，待實驗時做為進流水。

3.3.2 還原管柱裝填

為確保鐵粉、鈰催化劑及石英砂在管柱內是完全均勻混合，故在裝填管柱時分成多次裝填。每次依比例秤取鐵粉、鈰催化劑及石英砂使之重量總和為 100g，將其置入燒杯中以玻棒均勻攪拌，再將其填充入管柱內。重複上述步驟直到填充高度達到 50cm 為止。之後在填入石英砂使填充高度達到 55cm。反應介質裝填完畢後，以經過脫氣

之超純水由管柱底部緩緩進流，等到超純水將管柱內之氣體推出管柱並充滿後，將管柱上下端皆關閉待實驗時使用。

3.3.3 血清瓶批次式實驗

本研究中對於取得之反應金屬先以批次實驗測試其反應性。批次實驗於 15ml 棕色血清瓶中，添加欲參加反應的零價金屬，之後將 TCE 水樣填滿血清瓶，並立即以附有鐵氟龍墊片的鋁蓋加以密封不留上部空間，最後再將裝有水樣之血清瓶置於恆溫震盪器中。恆溫震盪器設定 35°C 並以 80rpm 劇烈震盪使其均勻混合，到達一定時間後再開封以上部空間氣體分析法測定溶液中 TCE 濃度。

3.4 實驗材料與藥品

實驗中所使用之零價金屬如下：

鐵粉A(粒徑30-150mesh、純度99.5%、製造商為Hoganas、工業原料級)、鐵粉B(粒徑小於200mesh、純度99%、製造商為Riedel-deHean、試劑級)、鎳粉A(粒徑200- 500 mesh、純度99.8%、製造商為Westaim、工業原料級)、鎳粉B(粒徑小於100mesh、純度99.99%、製造商為Acros、試劑級)、鈀催化劑A(粒徑小於325mesh、成份為0.5%Pd + 99.5% Al₂O₃、製造商為Acros、試劑級)、鈀催化劑B(粒徑小於325 mesh、成份為1%Pd + 99%活性碳、製造商為Aldrich、試劑級)。

3.5 分析方法

3.5.1 上部空間氣體分析法

對於含有高揮發性之含氯有機化合物之水樣採取上部空間氣體分析法。利用 10 ml 玻璃注射針筒採取水樣 5 ml，將其注入 15 ml 之棕色血清瓶內，立即以內襯鐵氟龍墊片的鋁蓋密封。密封後血清瓶置於 30°C 之恆溫箱中，置放時間大於一個小時，使含氯有機化合物在氣液之間達到平衡。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，將其直接注射至氣相層析儀中。

3.5.2 氣相層析儀配合電子捕捉偵測器之操作條件

對於高揮發性的含氯有機物直接抽取其上部空間氣體注入含電子捕捉偵測器的氣相層析儀中分析。其中三氯乙烯的分析條件為採用 RTX-5MS 的毛細管柱(30m X 0.53mm X 1.5 μ m)，載流氣體為超高純度氮氣，流量為 8 ml/min，注射部溫度為 220 °C，偵測部溫度為 250 °C，烘箱溫度為 70 °C 恆溫，管柱內氣體流速為 36.4 ml/min，三氯乙烯的停留時間為 2.5 min。

第四章 結果與討論

4.1 各種複合金屬的批次式反應性測試

本研究首先比較價格低廉的工業級鐵粉和鎳粉與試劑級鐵粉和鎳粉的差異，其結果如圖 4-1。由圖中可知均為試劑級的鐵鎳組合 Fe(B)/Ni(B) 有最快的反應速率，工業級鐵粉搭配試劑級鎳粉的 Fe(A)/Ni(B) 居次，而和工業級鎳粉搭配的鐵粉不論是工業級或是試劑級的均無明顯反應性。分析以上結果可知工業級鐵粉具有良好的反應性可取代試劑級的鐵粉。雖然其反應速率較低，但其原因應為工業級鐵粉顆粒較大，故比表面積較小所造成。工業級鎳粉和試劑級鎳粉相較之下則沒有任何催化效果。比較兩者基本性質差異不大，但工業級鎳粉所附之元素分析顯示其含有 0.05% 的硫，由於硫對於鎳、鈀這些催化金屬具有強烈的毒化效應，故其含量雖低卻極可能是工業級鎳粉不具催化效果的原因。

由於催化金屬的純度與表面特性要求甚高，經參考國外其他文獻，有學者提出以鈀觸媒催化氫氣與含氯有機物進行還原脫氯反應 (Schreier and Reinhard, 1995; McNab and Ruiz, 1998; Lowry and Reinhard, 2000)，由於其反應原理與本研究相似，故亦測試鈀催化劑對反應的催化效果。其批次式反應效果如圖 4-2。就 TCE 消失的速率

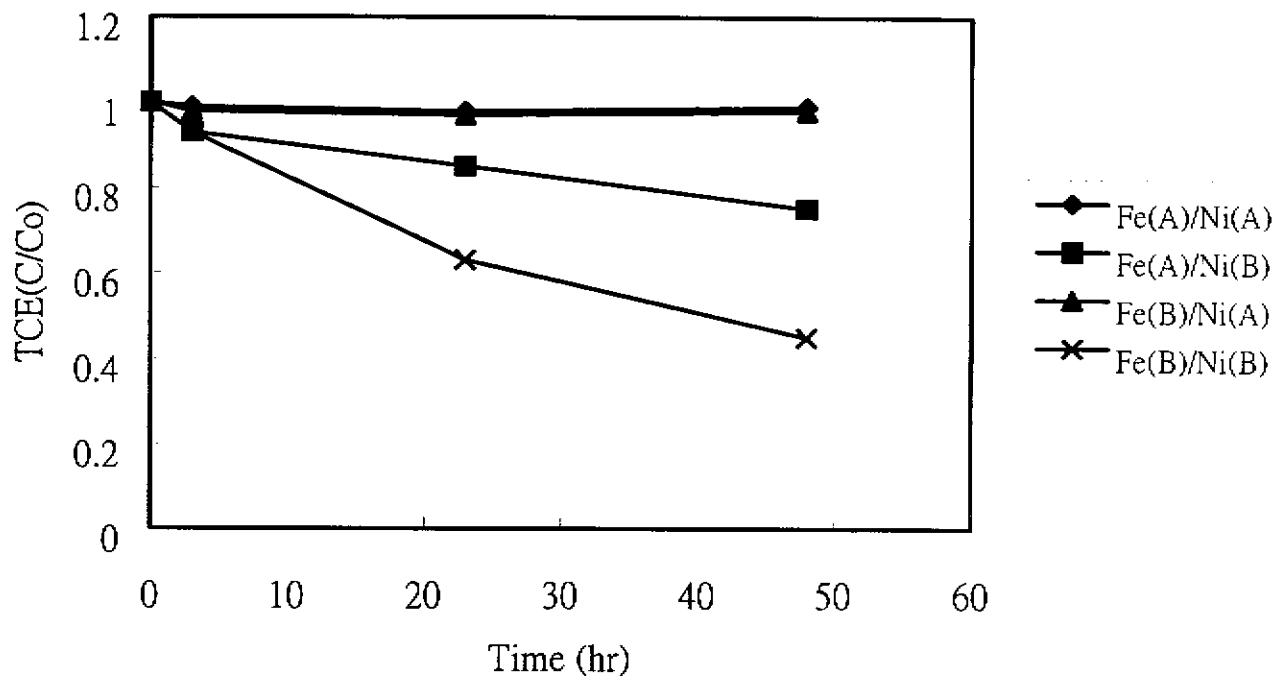


圖 4-1. 不同來源的鐵和鎳對三氯乙烯的分解情況。實驗以批次反應進行，於血清瓶中添加 3g 的鐵和 3g 的鎳，並以 10ppm 之三氯乙烯水樣填滿血清瓶。

Fe(A): 工業原料鐵粉、Fe(B): 試劑級鐵粉、Ni(A): 工業原料鎳粉、Ni(B): 試劑級鎳粉。

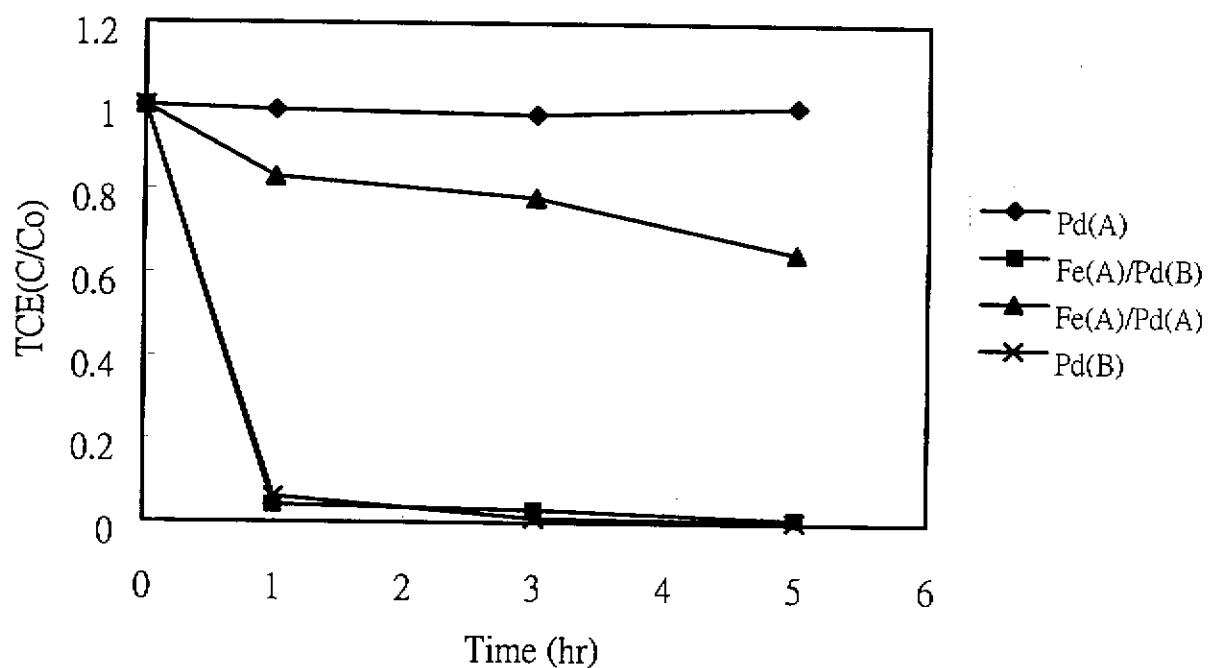


圖 4-2.不同來源的鈀催化劑添加零價鐵後對三氯乙烯的分解情況。實驗以批次反應進行，於血清瓶中添加適量的鐵和鈀催化劑，並以 10ppm 之三氯乙烯水樣填滿血清瓶。Pd(A):添加 0.05g 以氧化鋁為載體的鈀催化劑、Pd(B):添加 0.05g 以活性碳為載體的鈀催化劑、Fe(A)/Pd(A):添加 3g 的工業原料鐵粉和 0.05g 以氧化鋁為載體的鈀催化劑、Fe(A)/Pd(B):表系統中添加 3g 的工業原料鐵粉和 0.05g 以活性碳為載體的鈀催化劑。

而言，不論添加 Pd(A)或 Pd(B)均有顯著的效果，半衰期分別為 5-10 小時及 <1 小時。不過由於 Pd(B)的載體為活性碳，故在對照實驗中單獨的 Pd(B)經由吸附作用亦可使 TCE 消失，故無法正確測定 Pd(B)的催化效果。整體而言添加鈀觸媒較添加鎳粉有更顯著的效果，且添加量比鎳粉少很多。另外鈀較鎳不易被毒化而降低催化效果。且若使用鎳當催化劑，其用量相當大，且需長時間埋設於地下，有造成重金屬污染的可能性。

4.2 管柱實驗中鈀觸媒添加量對反應的影響

由於三氯乙烯還原脫氯的反應發生在鈀觸媒的表面上，故鈀觸媒添加量的增加能夠提供更多的反應表面，增加還原脫氯的速率。本研究在管柱內添加不同量的鈀觸媒，探討鈀觸媒添加量與三氯乙烯還原脫氯速率的關係。實驗條件為管柱流速=6.3 m/d，鐵粉添加量=882 g/L，石英砂添加量=1.47 kg/L，三氯乙烯進流濃度=10 ppm。實驗結果如圖 4-3 所示，三氯乙烯的反應動力模式和一級反應動力模式有良好的相關性($R^2>0.99$)，當鈀觸媒添加量為 14.7g/L 時，系統反應速率常數為 7.79 hr^{-1} ，當鈀觸媒添加量倍增為 29.4 g/L 時，系統反應速率常數也倍增為 15.7 hr^{-1} ，在實驗變動範圍內鈀觸媒添加量和系統反應速率常數有良好的線性關係。

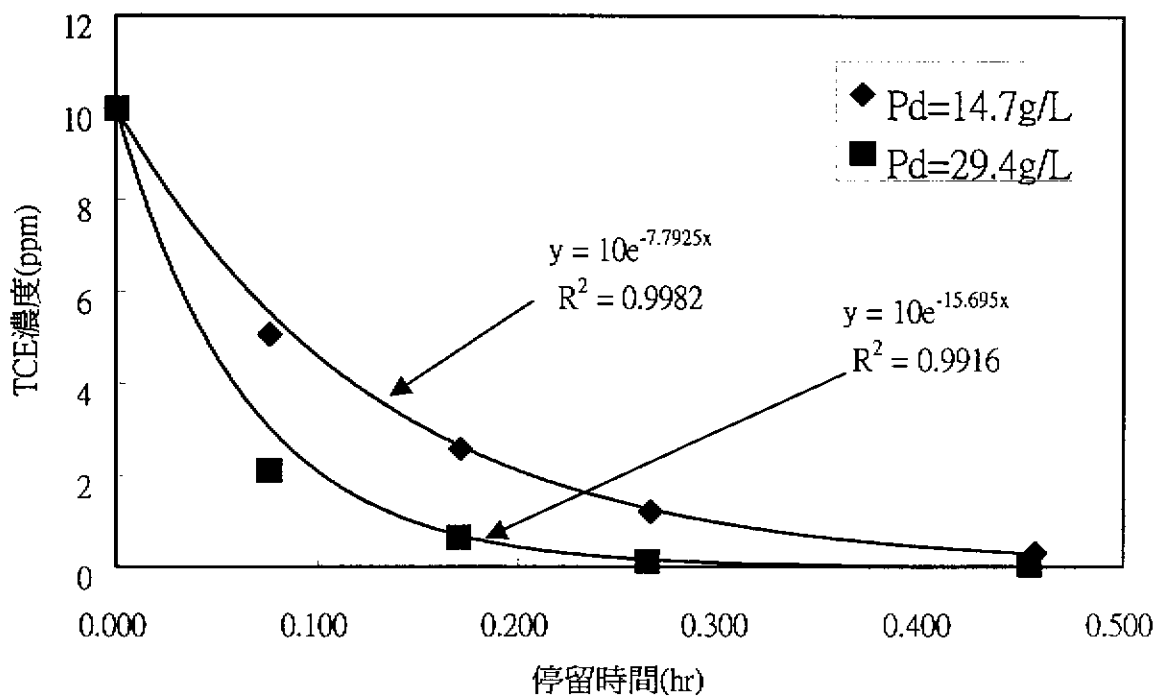


圖 4-3.鈀催化劑添加量對反應速率的影響。管柱流速=6.3 m/d，鐵添加量=882 g/L，石英砂添加量=1.47 kg/L，三氯乙烯進流濃度=10 ppm。

4.3 管柱實驗中鐵粉添加量對反應的影響

由於三氯乙烯還原脫氯反應需三氯乙烯與溶解氫同時吸附在鈀觸媒的表面上，故鐵粉添加量的增加能夠提供更多的溶解氫，增加還原脫氯的速率。本研究在管柱內添加不同量的鐵粉，探討鐵粉添加量與三氯乙烯還原脫氯速率的關係。實驗條件為管柱流速=6.3 m/d，鈀觸媒添加量=14.7 g/L，石英砂添加量=1.47 kg/L，三氯乙烯進流濃度=10 ppm。實驗結果如圖 4-4 所示，三氯乙烯的反應動力模式和一級反應動力模式有良好的相關性($R^2>0.98$)，當鐵粉添加量為 882 g/L 時，系統反應速率常數為 7.79 hr^{-1} ，當鈀觸媒添加量減半為 441 g/L 時，系統反應速率常數增加為 22.44 hr^{-1} 。實驗結果顯示減少鐵粉添加量反而增加系統反應速率，其結果合一般推論不合。其原因可能由於還原脫氯反應需三氯乙烯與溶解氫同時吸附在鈀觸媒的表面上，故三氯乙烯與溶解氫彼此產生競爭吸附，如果溶解氫過量而將鈀的催化表面佔據，使三氯乙烯在鈀催化表面上的吸附量減少，將會降低反應速率。反之，減少溶解氫濃度將增加三氯乙烯在鈀催化表面上的吸附量，進而增加反應速率。

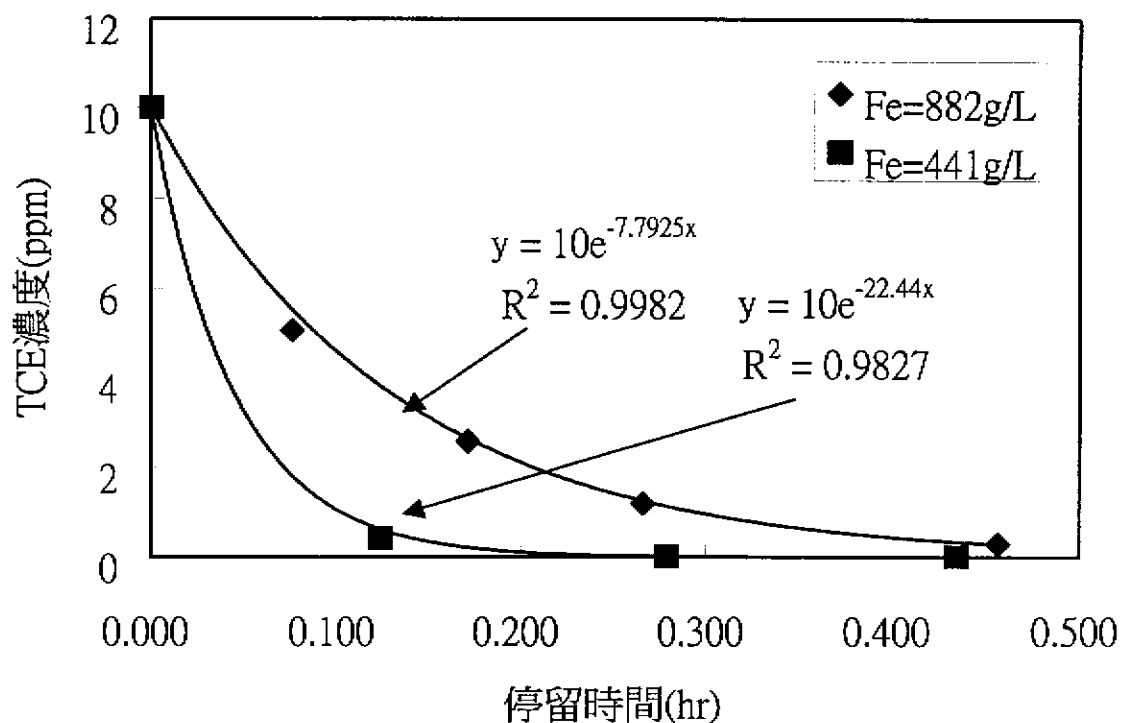


圖 4-4. 鐵添加量對反應速率的影響。鈰添加量 = 14.7 g/L，石英砂添加量=1.47 kg/L，三氯乙烯進流濃度=10 ppm。

4.4 添加觸媒金屬還原脫氯應用於現場之評估

國內某場址地下水受到四氯乙烯(perchloroethene, PCE)、三氯乙烯(trichloroethene, TCE)等含氯碳氫化合物污染，且據信有非水溶液相之溶劑存在，其中水溶液中 TCE 濃度曾經測得達 8100 μ g/L。如果以本

研究所發展之反應性透水牆，以斗閘系統圍堵此溶解相，可以利用
4.3 節所得之反應速率參數及地下水流速，估計所需之反應牆厚度。

欲將 TCE 之濃度由 $8100\mu\text{g/L}$ 降低至整治目標 $70\mu\text{g/L}$ ，若以鈰觸媒添加量 14.7g/L ，鐵粉添加量 $=882\text{g/L}$ ，石英砂添加量 $=1.47\text{kg/L}$ 來設計反應牆，則停留時間需要 0.61 小時。根據該場址之地下水整治技術可行性評估報告(Geomatrix Consultants, Inc., 1998)，地下水之流速約為每天 0.8 英尺(約 0.24m/day)。估計到停留時間需要 0.61 小時所需之反應牆厚度為 0.6cm。若以安全係數 5 計算所需之反應材料，則鐵粉需要 97000kg，石英砂需要 162000kg，鈰觸媒需要 1617kg。最大之費用可能是鈰觸媒之材料費用。

第五章 結論與建議

本研究計畫為國科會永續會整合型計畫「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」之子計畫之一，目的即研發含氯有機化合物污染場址地下水以複合金屬處理之最新復育技術，研究內容包括 1. 探討活性欄柵中填充材料之組成對反應速率之影響，2. 探討水力停留時間及透水層組成之影響，3. 建立處理系統之預測模式。

本年度研究所得之重要結論如下：

1. 由鐵鎳雙金屬批次實驗處理三氯乙烯(TCE)結果可知工業級鐵粉具有良好的反應性，可取代試劑級的鐵粉。雖然其反應速率較低，其原因應為工業級鐵粉顆粒較大，故比表面積較小所造成。工業級鎳粉和試劑級鎳粉相較之下則沒有任何催化效果。
2. 測試鈀催化劑對反應的催化效果實驗中，不論添加氧化鋁為載體 Pd(A)或以活性碳為載體 Pd(B)之鈀催化劑均有顯著的效果，半衰期分別為 5-10 小時及 <1 小時。
3. 研究利用鐵粉、催化金屬與石英砂均勻混合裝填之管柱，模擬實地複合金屬反應牆整治受含氯有機物污染的地下水的情況。當鈀觸媒添加量為 14.7g/L 時，系統反應速率常數為 7.79 hr^{-1} ，當鈀觸媒添加量倍增為 29.4 g/L 時，系統反應速率常數也倍增為 15.7 hr^{-1} ，在實驗變動範圍內，鈀觸媒添加量和系統反應速率常數有良好的線性關係。
4. 以國內某地下水污染場址為例，以斗閘系統圍堵 TCE 溶解相，可以利用本研究所得之反應速率參數及地下水流速，估計所需之反應牆厚度為 0.6 公分。
5. 此子計畫研究之結果，可供場址復育技術之效益評估。本研究結果所得到之成本及設計參數值，可供其他子計畫做為建立決策支援系統及分析不確定性之用。

由本研究的心得，提出之建議如下：

1. 以複合金屬處理含氯碳氫化合物是相當可行的方法，應該繼續研究發展，尤其應進行較大規模之現場先導試驗，俾更進一步瞭解此方法之特性，以利工程設計及方案評估之參考。
2. 鈀觸媒添加為最顯著之成本，故對其特性之研究及材料之研發，應可做為後續研究之方向，俾提昇其效率，降低其成本。

3. 現地水力特性，影響斗閘系統之收集效率及污染物在透水性反應牆中之停留時間，對復育效果影響很大。本團隊研究，應結合其他子計畫，共同研究斗閘系統效率之評估方法及提高處理效率之技術。尤其是現地不均質性對處理效率之影響，應加強研究，以期更有能力掌握。
4. 環保主管機關應與國科會合作，選定具有代表性之污染場址，補助經費，以不同處理方法在現地進行試驗，以比較不同方法之特性及適用範圍。

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, 第十一卷, 第三期, 175-178 頁.

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.

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

Berube, M., Sung, B., Vannice, M., 1987, “Catalyst deactivation by H_2S and SO_2 ”, *Appl. Catal.*, 31(1), 133-138.

Bozzelli, J., Chen, Y., Chuang, S., 1992, “The activity of Pd and Pt catalyst in the gas-phase dechlorination of TCE”, *Chem. Eng. Commun.*, 115, 1-7.

Burris, D. R., Hatfield, K., Wolfe, N. L., 1996, “Laboratory experiments with heterogeneous reactions in mixed porous media”, *J. Envir. Engrg.*, ASCE, 122(8), 685-691.

Cheng, I. F., Fernando, Q., Korte, N., 1997, “Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol”, *Environ. Sci. Technol.*, 31(4), 1074-1078.

Geomatrix Consultants, Inc., 1998, Groundwater Remediation Technical Practicability Evaluation Report, Taoyuan Site.

Grittini, C., Malcomson, M., Fernando, Q., Korte, N., 1995, "Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system", *Environ. Sci. Technol.*, 29(11), 2898-2900.

Hatfield, K., Burris, D. R., Wolfe, N. L., 1996, "Analytical model for heterogeneous reactions in mixed porous media", *J. Envir. Engrg.*, ASCE, 122(8), 676-684.

Hill, S., Winterbottom, J., 1988, "Using Pd catalyst and H₂ to reduce the bicarbonate to formate", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 41(2), 135-142.

Korte, N. E., Liang, L., Clausen, J., 1995, "The use of palladised iron as means of treating chlorinated contaminants", *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Extended Abstracts for the Special Symposium*, pp.42-45. Atlanta, GA.

Korte, N., Liang, L., Muftikian, R., Grittini, C., Fernando, Q., 1997, "The dechlorination of hydrocarbons — palladised iron utilized for groundwater

purification", *Platinum. Metals Rev.*, 41(1), 2-7.

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

Li, W., Klabunde, K. J., 1998, "Ultrafine zinc and nickel, palladium, silver coated zinc particles used for reductive dehalogenation of chlorinated ethylenes in aqueous solution", *Croatica Chemica Acta*, 71(40), 853-872.

Liang, L., Korte, N., Goodlaxson, J. D., Clausen, J., Fernando, Q., Muftikian, R., 1997, " Byproduct formation during the reduction of the TCE by zero-valence iron and palladized iron", *Ground water*, 25, 122-127.

Lowry, G. V., Reinhard, M., 1999,"Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas", *Environ. Sci. Technol.*, 33(11), 1905-1910

Lowry, G.V.; Reinhard, M., 2000, "Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control, and oxidative catalyst regeneration" *Environ. Sci. Technol.*, 34(15), 3217-3223.

Matheson, L. J., Tratnyek, P.G., 1994, "Reductive dehalogenation of

chlorinated methanes by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053.

McNab, W. W., Ruiz, R., 1998, "Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatics using electrolytically-generated hydrogen ", *Chemosphere* , 37(5), 925-936.

Muftikian, R., Fernando, Q., Kote, N., 1995, "A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water", *Water Res.*, 29, 2434-2441.

Muftikian, R., Nebesny, K., Fernando, Q., Korte, N., 1996, "X-ray photoelectron spectra of the palladium-iron bimetallic surface used for the rapid dechlorination of chlorinated organic environmental contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3593-3596.

Odziemkowski, M. S., Gillham, R. W., Focht, R., 1998, Environmental issues in the electronics/semiconductor industries and electrochemical/photochemical methods for pollution abatement, Simpson, C. R., Mendicino, L., Rajeshwar, k., Fenton, J. M., Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Vol. 98-5, 91-102.

Orth, R. G., and McKenzie, D. E., 1995, "Reductive dechlorination of

chlorinated alkanes and alkenes by iron metal and metal mixtures", Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Extended Abstracts for the Special Symposium, pp.50. Atlanta, GA.

Schreier, C. G., Reinhard, M., 1995, "Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water", *Chemosphere*, 31(6), 3475-3487.

Schüth, C., Reinhard, M., 1998, "Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water", *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 215-221.

Siantar, D. P., Schreier, C. G., Chou, C., Reinhard, M., 1996, "Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts", *Wat. Res.*, 30(10), 2315-2322.

Wang, C., Zhang, W., 1997, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", *Environ. Sci. Technol.*, 31(7), 2154-2156.

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