

三層複合鋁金屬去除含氯有機物之研究(II)：Pd/Cu/Al

陳麗華，高雄大學土木與環境工程學系 大學生
連興隆，高雄大學土木與環境工程學系 副教授

計畫編號：NSC-95-2221-E-390-013-MY3

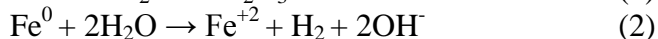
摘要

本研究利用銅鋁複合金屬，結合催化金屬製成三層複合鋁金屬，探討降解水中四氯化碳，而第三層金屬分別為鈦金屬及銀金屬。結果顯示，相對於銅鋁複合金屬，所添加的第三層金屬加速去除四氯化碳之反應速率。對添加不同催化金屬而言，鈦銅鋁複合金屬與銀銅鋁複合金屬對四氯化碳去除速率常數分別為 2.89 hr^{-1} 、 1.89 hr^{-1} 。另外藉由四氯化碳重複添加試驗，鈦銅鋁複合金屬重複添加次數為 13 次，相對於銅鋁複合金屬僅重複添加 3 次，顯示鈦銅鋁複合金屬去除四氯化碳有較佳之成效。

關鍵字：銅鋁複合金屬、鈦銅鋁複合金屬、四氯化碳

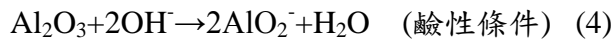
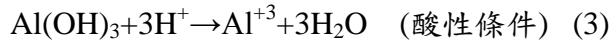
一、前言

透水性反應牆結合零價鐵為目前被廣泛利用之復育技術，由於鐵金屬的價格便宜，對環境之衝擊性低，因此可以還原有害的含氯有機物，例如：氯仿、四氯化碳，為目前研究之重點（Gillham et al.,1994；Orth et al.,1996；Roberts et al.,1996；Matheson et al.,1994）。但是零價鐵金屬去除含氯有機物質為一種氧化還原作用，因此在反應過程中，造成零價鐵表面形成沉澱物如氫氧化鐵或氧化鐵的生成，也會使水中的 pH 值增高（Johson et al., 1996）。



另外，由於零價鐵表面的金屬沉澱物增加，且在高 pH 值下亦會降低零價鐵之活性，使零價鐵牆處理效果不佳，也會因為去除不完全而產生對人體有毒的中間產物，例如：去除四氯化碳產生之中間產物為二氯甲烷，反而對人體有害且更難分解。

鋁以各種形式存在於環境及生活中，可說是地球上含量最多的元素，且它的價格較便宜，對環境衝擊性較小，由於鋁金屬的還原電位為 -1.662 V 比鐵金屬的還原電位 (-0.44V) 高，所以利用零價鋁還原去除污染物的能力應比零價鐵強，但是由於過高的還原電位使零價鋁表面快速形成氧化鋁保護膜，導致電子無法有效傳遞，為零價鋁去除污染物的問題之一。一般而言，只有在 pH 值偏酸性或鹼性條件下，鋁金屬由於表面氧化鋁被洗去，強烈的腐蝕作用使鋁金屬成為有效的還原劑（Lien et al.,2002）：



在中性範圍下，鋁金屬將因表面氧化鋁的保護作用，而無法有效傳遞電子。

銅金屬具有較低還原電位，其還原電位為+0.34 V，遠比鋁金屬的還原電位低，因此銅金屬能保護鋁金屬，使鋁金屬不易形成氧化鋁保護膜，也可以作為銅金屬的電子提供者。因此藉由 Cu/Al 複合金屬去除四氯化碳，可使得反應速率比僅有鋁金屬快。對 Cu/Al 複合金屬降解二氯甲烷而言，雖然是少數可以去除二氯甲烷的複合金屬，但反應的時間慢 (Lien et al.,2002)。

觸媒，亦可稱催化劑，是一種化學物質，能降低化學反應的活化能，促使反應發生或加速反應速率，但本身在反應前後沒有改變，也不會減少。因此希望藉由觸媒加速反應速率及去除效果。本研究選用鈀金屬及銀金屬，主要原因為鈀金屬與銀金屬為常用之催化劑，例如：磷酸銀等，皆可作為催化劑來使用 (Grittini.,1995；Lien et al.,2005)。另外由文獻中提及利用 Al 作為電子提供者再附上鈀金屬如圖 1 所示，圖 1(a)鋁金屬去除四氯化碳，藉由鋁金屬為電子提供者進行電子的傳遞去除四氯化碳而產生大量氫氣，此作用稱為「直接還原脫氯作用」，圖 1(b)為附上鈀金屬後去除四氯化碳，其中氫原子停留於鈀金屬的表面使四氯化碳被去除，此作用稱為「間接還原脫氯作用」 (Matheson.,1994；Brewster et al.,1954)。

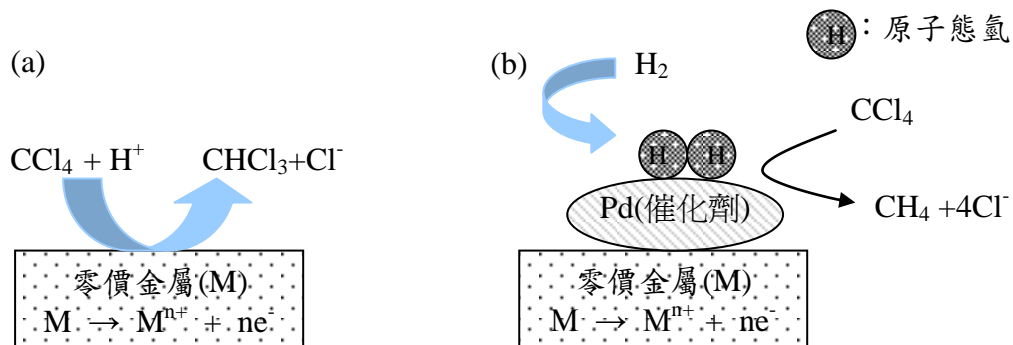


圖 1 鋁金屬去除四氯化碳(a)直接還原脫氯(b)間接還原脫氯

經由上述文獻推論，本研究將利用不同的催化金屬(Pd、Ag)結合銅鋁複合金屬複合金屬，利用銅金屬的較低還原電位使鋁金屬被保護不易形成氧化鋁保護膜外，另一方面藉由可以利用催化金屬為催化劑，加速反應的進行，使生成的三層複合金屬能去除更難分解之揮發性有機物。

二、實驗方法與材料

2.1 儀器分析方法

建立氣相層析儀分析技術以定量有機氯及其生成產物

使用 HP-4890 氣相層析儀配置火焰離子化偵測器(FID)，與 DB-5 管柱分析含氯有機物，注射區溫度為 200°C，偵測入口溫度為 300°C，內部烘箱(Oven)之升溫模式為 45°C 恆溫 6 分鐘，停留時間則為 5 分鐘。

金屬表面分析

使用 COULTER SA 3100 比表面積測定儀(Coulter Co.)分析複合金屬之比表面積，脫氣時間為 60 min，脫氣溫度為 120°C。使用 Hitachi S-4300 掃描式電子顯微鏡〈SEM+ EDX〉對複合金屬的表面進行微觀分析及其化學元素之定性及半定量分析，其操作電壓為 1.5 KV。

2.2 材料

鋁粉，純度 99.5 %、廠牌為 Alfa Aesar；硫酸銅(CuSO₄)，純度 97.5 %、廠牌為 SIGMA；氫氧化鈉(NaOH)，純度 96 %、廠牌為 SHOWA；Potassium hexachloropalladate(K₂PdCl₆)，Pd 純度 26.3 %、廠牌為 Alfa Aesar；氯化銀(AgCl)，純度 99.5 %、SHOWA，99.5%)；四氯化碳(CCl₄)，純度 99.5 %、廠牌為 SHOWA。

2.3 複合金屬之合成

取 0.27 M 的硫酸銅粉末置入燒杯中，加入 30 ml 之純水攪拌，此時再加入 1.5 g 的氫氧化鈉顆粒，等到反應完全溶液呈藍色稠狀後，再加入 5 g 之零價鋁粉，並且持續攪拌約 2 分鐘後，以適當量之純水降溫，將合成好之複合金屬用大量清水清洗過濾收集之。若要附上 Pd 或者是 Ag 之催化劑，則以配製好的 Cu-Al 複合金屬，取 Cu/A 總重之 1 % 比率的 Pd 與 Ag，故以 Pd 為例，取 0.1121 g 的 K₂PdCl₆ 置入燒杯，加入 10 ml 之純水，以震盪器震盪至完全溶解後再將合成好之複合金屬置入燒杯中，以震盪並且攪拌使其混合，當反應完成後過濾收集之。

2.4 批次試驗

本研究設計以 Cu/Al，Pd/Cu/Al 及 Ag/Cu/Al 三種不同複合金屬，進行對四氯化碳分解反應動力學的批次試驗，並且從實驗於 150 ml 氣密式玻璃反應瓶內進行，內含 100 mL 純水，注入四氯化碳濃度為 31.74 mg/L，複合金屬含量皆為 3 g，初始溫度為 25°C，震盪速率為 50 rpm。

2.5 反應動力學分析

本實驗利用假一階反應進行動力學分析：

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (5)$$

其中 C 為污染物濃度(mg/L)，k 為假一階速率常數(h⁻¹)，t 為反應時間(h)。

三、 結果與討論

3.1 複合鋁金屬之表面特性分析

利用電子掃描顯微鏡結合 EDX(SEM-EDX)對鈀銅鋁複合金屬進行化學元素定性及半定量分析(圖 2)。其中圖 2(a)為鈀銅鋁複合金屬之 SEM 圖，圖 2(b)(c)(d)分別為鋁金屬、銅金屬、鈀金屬之 EDS 分布圖，證實鈀金屬附於銅鋁複合金屬的表面，形成三層複合鋁金屬。

表 1 為銅鋁複合金屬之比表面積分析，其中銅鋁複合金屬比表面積為 100.1 m²/g，鈀銅鋁複合金屬比表面積為 118.52 m²/g，因此對加入鈀金屬對兩者比表面積沒有太大的差異。另外鈀銅鋁複合金屬之比表面積為三組樣品分析之平均值，而銅鋁複合金屬之比表面積為兩組樣品分析之平均值。

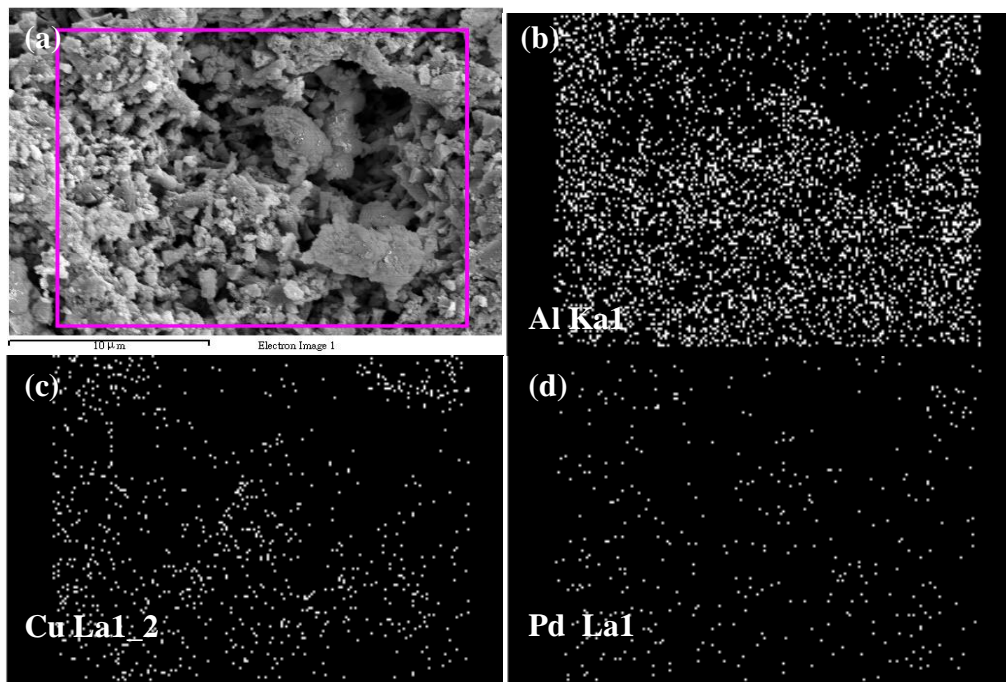


圖 2 SEM-EDS 結果：(a)Pd/Cu/Al(Pd 5%)之 SEM 圖。圖(b)-(d)之 EDS 分析顯示 Pd 有附於 Cu/Al 複合金屬上。

表 1 不同複合鋁金屬之比表面積

複合金屬	Cu/Al	Pd/Cu/Al
比表面積(m ² /g)	100.1	118.42
標準差	3.46	9.8

3.2 不同複合金屬對四氯化碳降解速率之比較

本研究主要以銅鋁複合金屬附上第三層金屬作為催化劑，探討三層複合鋁金屬去除難分解揮發性有機物之降解情形。由於文獻中提及銅鋁複合金屬降解四氯化碳已指出在鹼性條件下降解效果佳(Lien H-L et al.,2002)，因此本研究利用銅鋁複合金屬降解四氯化碳與另外兩種複合鋁金屬比較，結果顯示，表 2 為不同複合鋁金屬去除四氯化碳之反應速率常數，表示所添加的鈰金屬與銀金屬有助於四氯化碳之降解。添加第三層金屬種類而言，添加鈰金屬與銀金屬之反應速率常數分別為 2.89 hr⁻¹、1.89 hr⁻¹。另外由於去除四氯化碳生成的中間產物氯仿及二氯甲烷，其中以二氯甲烷之有害性比四氯化碳高，故由圖 3 及圖 4 比較三種複合鋁金屬去除四氯化碳對中間產物之生成，結果顯示，添加鈰金屬所生成二氯甲烷之含量約為 10 %比銀金屬生成含量低(如圖 4(a)(b)所示)，因此可作為日後利用鈰銅鋁複合金屬來去除二氯甲烷之可行性。

表 2 利用不同三層複合鋁金屬去除四氯化碳之假一階反應迴歸結果

複合金屬	k 值	R ²
Cu/Al	1.27	0.9105
Pd/Cu/Al	2.89	0.9934
Ag/Cu/Al	1.89	0.9752

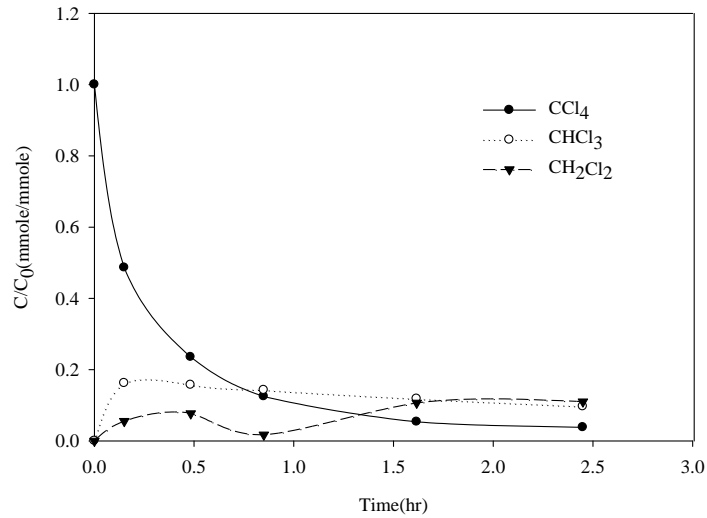


圖 3 利用 Cu/Al 降解四氯化碳(pH 值約 10-11)

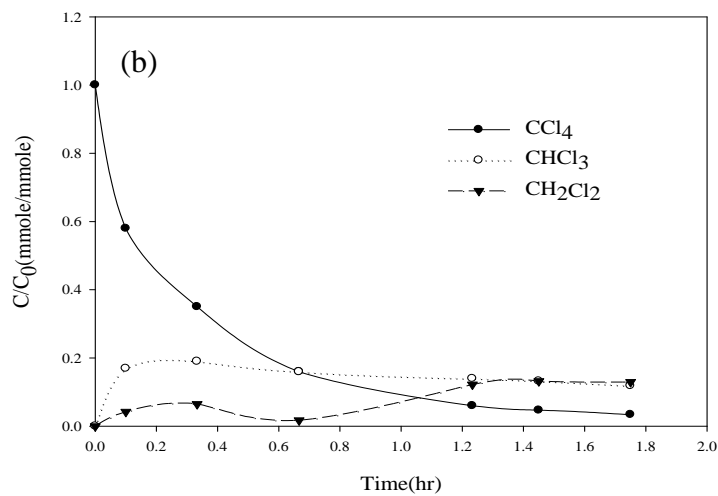
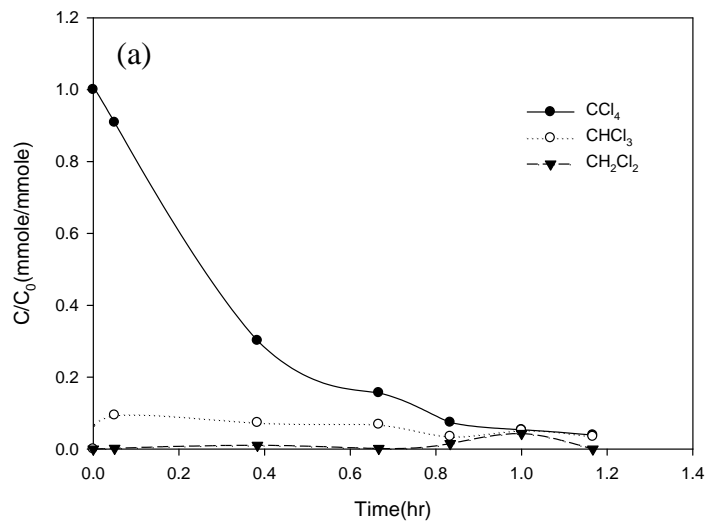


圖 4 利用(a) Pd/Cu/Al(b)Ag/Cu/Al 降解四氯化碳(pH 值約 10~11)

3.3 重複添加實驗

本研究分別將銅鋁複合金屬與鈀銅鋁複合金屬進行去除四氯化碳之重複添加試驗，結果顯示，從圖 5 (a)與(b)比較，Pd/Cu/Al 重複添加之次數多(13 次)，亦可明顯看出反應速率加快，相對 Cu/Al 僅重複添加 3 次，反應速率隨添加次數而減慢。其原因為 Cu/Al 複合金屬中銅金屬為利用直接還原脫氯的方式，藉由電子的傳遞，使四氯化碳降解去除。

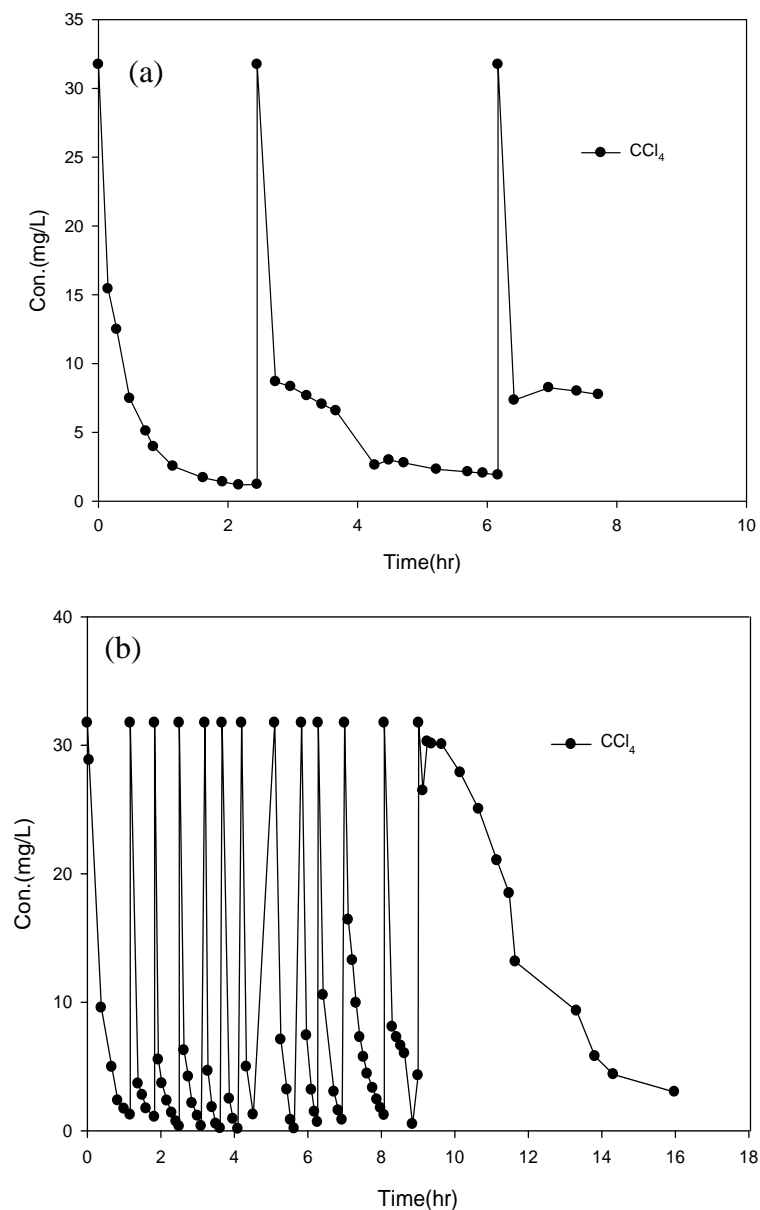


圖 5 利用(a)Cu/Al(b)Pd/Cu/Al 降解四氯化碳之重複添加試驗(pH 值約 10-11)

四、結論

本研究之結果整理如下：

1. 本研究藉由銅鋁複合金屬，結合催化金屬(Pd、Ag)，在鹼性的條件下，有效處理四氯化碳，且以 Pd/Cu/Al 去除效果最好。
2. 在重複添加試驗中，鈀銅鋁複合金屬重複添加的次數(13 次)為銅鋁複合金屬(3 次)的 4 倍，因此可以說明添加鈀金屬有催化之能力，可嘗試用於解決銅鋁複合金屬降解二氯甲烷之難分解的問題。

五、參考文獻

1. Gillham, R.W. and S.F. O'Hannesin., "Enhanced Degradation of Halogenated aliphatics by Zero-Valent iron." *Ground Water*, 32, 958-967 (1994).
2. Orth, S.W. and R.W. Gillham., "Dechlorination of Trichlorethene in Aqueous solution Using Fe(0)." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 66-71 (1996).
3. Roberts, A.L., L.A. Totten., W.A. Arnold., D.R. Burris and T.J. Campbell., "Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2654-2659 (1996).
4. Matheson, L.J. and P.G. Tratnyek., "Reductive Dehalogenation of Chlorinated methanes by Iron Metal." *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053 (1994).
5. Johnson, T.L., M.M. Scherer and P.G. Tratnyek., "Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2634-2640 (1996).
6. Lien, H.L. and W. Zhang., "Enhanced Dehalogenation of Halogenated methanes by Bimetallic Cu/Al." *Chemosphere*, 49, 371-378 (2002).
7. Grittini, C., M. Q. Malcomson., Fernando and N. Korte., "Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System." *Environ. Sci. Technol.*, 29(11), 2898-2900 (1995).
8. Lien, H.L. and W.X. Zang., "Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particle." *J. Environ. Eng.*, 131(1), 4-10 (2005).
9. Brewster, J.H., "Mechanisms of Reductions at Metal Surface. I. A general working hypothesis." *J. Am. Chem. Soc.*, 76(24), 6361-6363 (1954).