

三層複合鋁金屬去除含氯有機物之研究(I)：Pd/Fe/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-94-2211-E-390-001

摘要

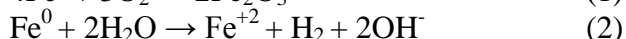
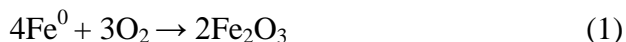
本研究利用三層鈰鐵鋁複合金屬(Pd/Fe/Al)，探討在中性還原環境下降解水中四氯化碳，同時比較在不同複合金屬配比下對反應速率之影響。結果顯示，鐵鋁複合金屬在鐵含量為 20% 時，鈰含量為鐵鋁複合金屬含量之 1% 時，有最佳之反應速率，因此本研究採用鐵金屬含量為 20%，鈰金屬含量為 1%，進行四氯化碳降解程序。由鐵鋁複合金屬對四氯化碳進行還原脫氯作用比較其 k 值發現，鐵鋁複合金屬與鈰鐵鋁複合金屬之反應速率常數分別為 0.08 hr^{-1} 、 0.97 hr^{-1} ，鈰鐵鋁複合金屬為鐵鋁複合金屬的 12 倍，推測鈰鐵鋁複合金屬在還原脫氯作用下與鈰之催化作用有關。透過複合金屬進行重複添加試驗，發現鈰鐵鋁複合金屬較鐵鋁複合金屬有更長效之使用壽命，顯示鈰鐵鋁複合金屬在地下環境復育的利用價值之可行性。

關鍵字：還原脫氯、鐵鋁複合金屬、四氯化碳、鈰鐵鋁複合金屬

一、前言

含氯有機物為目前現地地下水復育的污染之一，加上目前被廣泛運用在工業及農業上，如除草劑、殺蟲劑等皆含有含氯有機物，例如 DDT、五氯酚、六氯苯，為環境的一大威脅。大多數的含氯有機物有下列特性：(1) 密度比水重且低水溶性化合物(DNAPL)、(2) 親脂性化合物、(3) 具致癌性。因為含氯有機物為 DNAPL，所以當污染源進入含水層中將累積於不透水層底部，使得污染範圍逐漸擴大，造成復育工作的困難。現地地下水復育利用透水性反應牆結合零價鐵金屬為目前廣泛使用的復育技術，由於鐵金屬價格便宜，對環境的衝擊性低，可還原許多含氯有機溶劑，例如三氯乙烯、氯仿以及四氯化碳，故已被廣範的使用及研究(Gillham et al.,1994；Orth et al.,1996；Roberts et al.,1996；Matheson et al.,1994)。

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。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(Matheson et al.,1994)。



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。

由於先前連等人應用複合金屬的觀念，並且應用上零價鐵的角度，如果能保持內部電子源源不斷的供應，就可以形成表面隨時維持元素狀態避免沉澱物生成的零價鐵，因此以鋁金屬做為電子供應來源之Fe/Al複合金屬，保有有零價鐵金屬的優點並且可克服其表面生成沉澱物之缺點（李文善等，2004）。然而由於配製的Fe/Al複合金屬去除含氯有機物雖然可克服其表面生成沉澱物之缺點，但是卻無法去除含氯有機溶劑之中間產物，例如：二氯甲烷及氯仿。

添加催化劑能降低反應活化能，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，希望透過催化劑的特性，達到加速反應進行的效果，因此本研究選用Pd金屬作為催化劑，主要因為Pd金屬為在化學或環工上常用之催化劑，通常可催化涉及氫氣的化學反應(Grittini et al.,1995；Lien et al.,2005)。

經由上述之文獻與推論，本研究將結合上述兩種實驗結果，利用Pd結合Fe/Al複合金屬，不僅可以藉由鐵鋁複合金屬來解決表面沉澱物的產生，另一方面，可以利用Pd金屬為催化劑，使反應活化能降低，不僅可以使去除含氯有機溶劑的反應速率加快，還可以降解Fe/Al複合金屬所無法降解之中間產物。

二、實驗設備與方法

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；氯化鐵，純度97 %、廠牌為Aldrich；Potassium hexachloropalladate(K_2PdCl_6)，Pd純度26.3%、廠牌為Alfa Aesar；硼酸氫鈉，純度98 %、廠牌為Riedel-de Haen；鹽酸，純度36.5%~38%、廠牌為J.T. Baker；四氯化碳(CCl_4)，純度99.5%、廠牌為SHOWA。

2.3 複合金屬之合成

Fe/Al複合金屬之配比為重量比值(Fe/Al, wt %)，Fe/Al複合金屬總重為5 g，而Pd/Fe/Al複合金屬之配比為Fe/Al與Pd之重量比值(Pd/Fe/Al, wt %)，由於在配製Fe/Al可能會損失一些複合金屬，因此，以Fe/Al總重為3g與Pd之重量比值(Pd/Fe/Al, wt%)。Pd/Fe/Al之合成過程說明如下(抽氣櫃中進行)。以Fe/Al配比為20%，Pd/Fe/Al配比為1 %為例，首先取4.18 g的鋁粉置於1000 mL 燒杯，加入15 mL 之D.I. Water，以磁石攪拌直到鋁粉全溶於水中。把10 mL的HCl 加入鋁液中。此步驟反應十分激烈，需以10 ml的去離子水降溫。後把配製好的鐵溶液加入零價鋁液中形成鐵鋁複合金屬，合成後加入2000 mL之D.I. Water 冷卻金屬，將其過濾後，將Fe/Al複合金屬置於濃度為0.66 M之硼酸氫鈉水溶液中，中和鐵鋁複合金屬表面之酸性使金屬達中性狀態，並且過濾之。取 K_2PdCl_6 約0.1121 g置於燒杯中並放入10 mL之D.I. Water，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

本實驗設計以Fe/Al配比為20 %，及Pd含量分別為0.1 %、0.5 %、1 % (Pd含量與鐵鋁含量的配比) 三組不同配比的Pd/Fe/Al複合金屬來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水樣，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，初始水樣pH 值控制為6~8 間，並以鹽酸調整其pH 值。本批次試驗中：中性水樣之pH值為7 至8.5 間，分解之揮發性有機物為四氯化碳(31.74 mg/L)，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：

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3)$$

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 鐵鋁鈀複合金屬之表面特性分析

利用電子掃描顯微鏡結合 EDX(SEM-EDX)對鈀鐵鋁複合金屬進行化學元素定性及半定量分析(圖 1)，結果顯示，金屬表面上含有元素為 Fe、Al、Pd(其中 Au 為分析過程中所鍍上)。另外藉由 XRD 分析由圖 2 表示得鋁金屬的特徵繞射角度有四組分別在 37° 、 45° 、 65° 、 78° (2θ)，而鐵金屬則僅出現一組為 44.7° (2θ)。鐵金屬的特徵角度與鋁金屬其中一組極為接近，證實鐵金屬附於鋁金屬表面。不僅如此，鈀金屬之特徵角度出現在 40.1° (2θ)，與鐵金屬及鋁金屬接近。由上述之推論，鈀金屬附於鐵鋁複合金屬的表面。

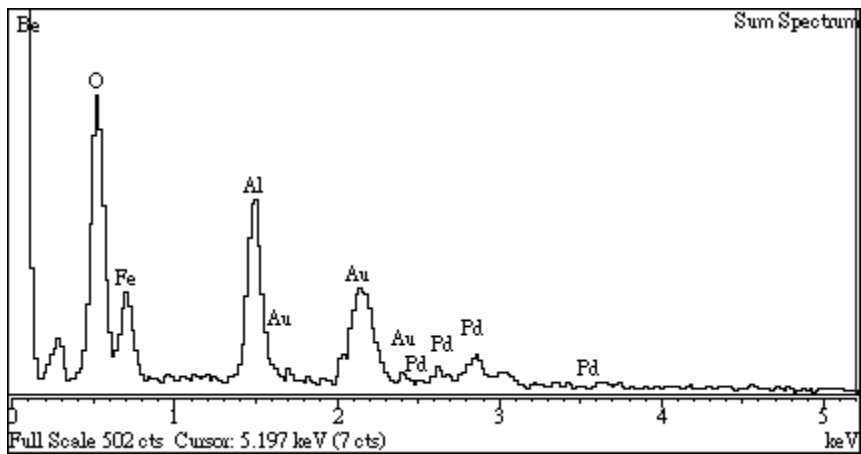


圖 1 Pd/Fe/Al 複合金屬之 SEM-EDX 分析圖譜

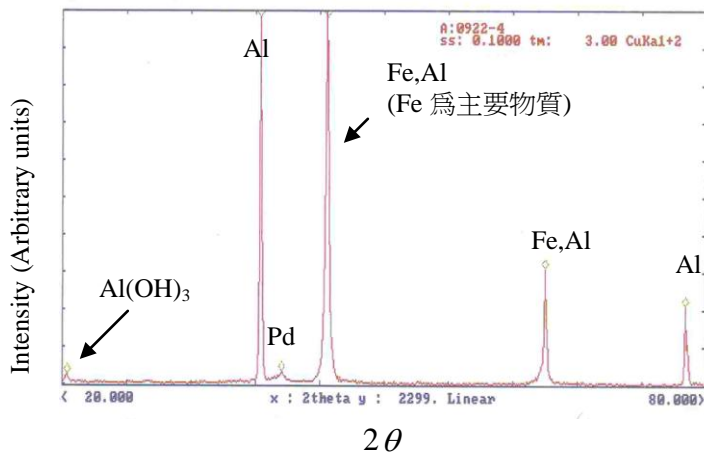


圖 2 Pd/Fe/Al 複合金屬反應前之 XRD 圖譜

3.2 反應動力學與複合金屬之最適配比

本研究為利用鐵鋁複合金屬添加 Pd 金屬對四氯化碳之反應速率常數比較，尋找 Pd/Fe/Al 最適配比。圖 3 為鈀鐵鋁複合金屬之假一階反應迴歸結果(透過方程式 3 求得)，其迴歸係數(R^2)在 0.95-0.99 之間，顯示反應行為應為一階反應。由於 Fe/Al 複合金屬去除四氯化碳有良好的降解，因此本研究沿用此技術，並且選用添加具催化能力的鈀金屬有助於使反應速率加快。本研究利用 Fe/Al 含量為 20%，Pd 含量與 Fe/Al 之配比分別為 0.1%、0.5%、1%。結果顯示如圖 4 比較 k 值得在 Pd 含量為 1% 時，反應速率常數最高。

表 1 Fe/Al 與 Pd/Fe/Al 複合金屬之 k 值、 R^2 與重複添加次數

| 複合金屬 | k 值(hr^{-1}) | R^2 |
|----------|---------------------------|--------|
| Pd/Fe/Al | 0.97 | 0.9636 |
| Fe/Al | 0.08 | 0.9835 |

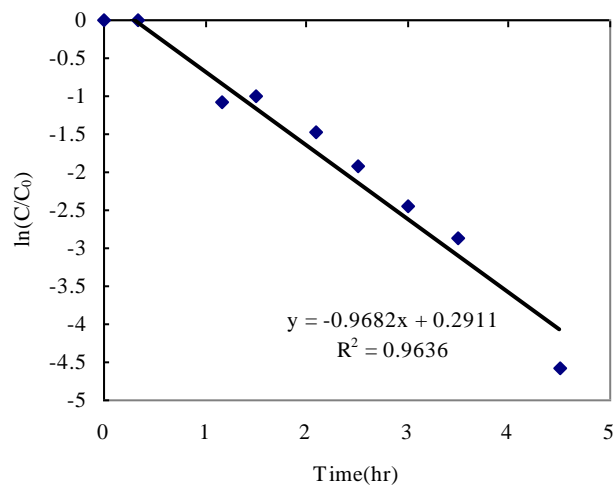


圖 3 Pd /Fe/Al 複合金屬在中性條件下降解四氯化碳之假一階反應迴歸結果 (Fe/Al 配比为 20%，Pd 含量為 Fe/Al 含量之 1%)

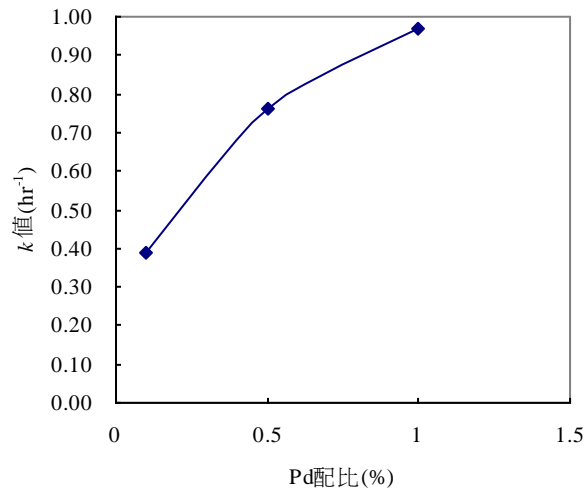


圖 4 不同 Pd 含量對降解四氯化碳之反應速率常數之比較(鐵鋁含量 20%)

3.3 添加鈀對鐵鋁複合金屬降解四氯化碳之比較

經由上述之實驗結果，在 Fe/Al 配比为 20%，Pd 含量與 Fe/Al 配比为 1% 時，降解四氯化碳的反應速率常數最佳，因此本研究主要探討鐵鋁複合金屬與鈀鐵鋁複合金屬降解四氯化碳之重複試驗，由圖 5(a)(b)可得鈀鐵鋁複合金屬所須降解的時間較鐵鋁複合金屬快且可重複添加使用的次數也較多。由表 1 表示鈀鐵鋁複合金屬與鐵鋁複合金屬之反應速率常數分別為 0.97hr^{-1} 及 0.08hr^{-1} ，鈀鐵鋁複合金屬的反應速率常數約為鐵鋁複合金屬的 12 倍左右，此結果說明添加 Pd 作為催化劑加速四氯化碳降解。綜合以上之結論，鈀金屬的添加有助於反應速率的加快，因此鈀金屬可視為反應中之催化劑。

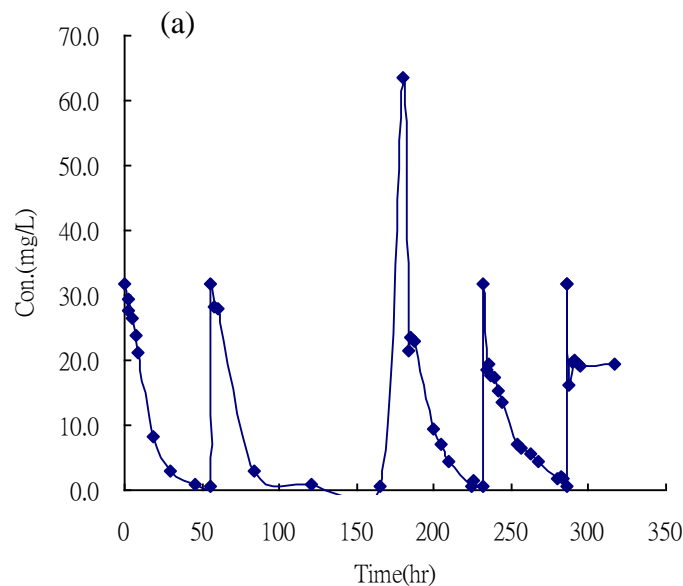


圖 5 利用(a)Fe/Al 複合金屬降解四氯化碳之重複添加試驗

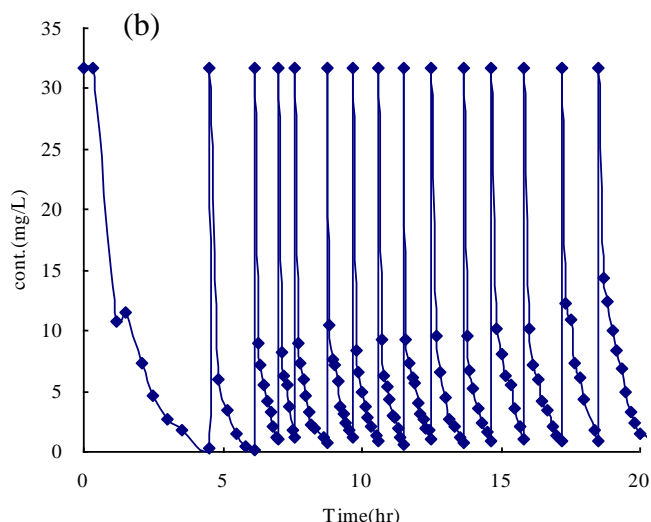


圖 5 利用(b)Pd/Fe/Al 複合金屬降解四氯化碳之重複添加試驗

四、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. Scherer and P.G. Tratnyek., "Kinetics of Halogenated Organic compound Degradation by Iron Metal." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2634-2640 (1996).
6. Matheson, L.J. and P.G. Tratnyek., "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*" 28, 2045-2053 (1994).
7. 李文善、連興隆 "鐵含量對鐵鋁複合金屬還原脫氯作用之探討" 2004 年中華民國環境工程年會，第二屆土壤與地下水研討會，台南(2004)。
8. Grittini, C., M. Malcomson., Q. 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).
9. Lien, H.L. and W.X. Zang, "Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Imetallic Particle." *J. Environ. Eng.*, 131(1), 4-10 (2005).