

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

開發氧化還原可調控式透水性反應牆應用於地下水整 治之研究 期末報告

主 辦 單 位：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位： 國立高雄大學土木與環境工程學系

計 畫 主 持 人： 連興隆

中 華 民 國 101年10 月 印製

摘要

本研究利用 Fe/Al、Cu/Fe/Al 及電子媒介體改質之複合鋁金屬(EM-Cu/Fe/Al) 探討其氧化還原能力的可調控性，以做為透水性反應牆地下水整治技術之填充材料，達到可同時處理氧化性與還原性污染物之目的。研究選用四氯化碳做為還原降解之標的物，甲酸與染料作為氧化性污染物之標的物。實驗分批次與連續流管柱實驗進行，透過產物分析與 EPR 分析，確認上述材料個別之氧化能力與還原能力。就 Fe/Al 複合金屬而言，此材料為本計畫所發現最佳之材料，同時具有還原四氯化碳之能力與氧化甲酸與染料之能力；Cu/Fe/Al 複合金屬具有極佳之還原四氯化碳能力；EM-Cu/Fe/Al 複合金屬經超過 5 種以上的合成技術的嘗試，發現以維生素 B₁₂ 為電子媒介體者(B₁₂-Cu/Fe/Al)，無法有效固定於材料表面，故效果不佳，然而，以 TPPS 為電子媒介體者(TPPS-Cu/Fe/Al)，則可以固定於材料表面，達到較佳之還原四氯化碳之效率。就還原能力而言，Fe/Al 在 pH=4 的情況下最好，在 4 小時之內，去除率達 76%；而 Cu/Fe/Al 在 pH=10 的情況下最好，在 0.5 hr 之內，去除率可達 80%，去除速率 $k=1.5181$ ，相較於 Fe/Al 去除速率為其 16 倍，顯示 Cu/Fe/Al 在 pH=10 之去除效率相當快，因此兩種複合材料比較起來以 Cu/Fe/Al 為最佳。TPPS-Cu/Fe/Al 又略優於 Cu/Fe/Al，然系統性之研究仍持續進行中。就氧化能力而言，Fe/Al 降解甲酸之效應與 Fenton 反應做比較，由 TOC 量測可知，Fe/Al(50g/L) 去除效率可以高達 93.6%，與 Fenton 反應相近，顯示 Fe/Al 複合金屬具有氧化的能力。利用 EPR 測定自由基，得知鐵鋁複合金屬在無添加任何藥劑時，是以甲基自由基與氫氧自由基為主要生成氧化劑物種。管柱實驗的結果顯示，Fe/Al 對染料 COD 的長期去除效率為 43%(約 1 個月)，Cu/Fe/Al 對四氯化碳之去除則可達 96% 以上，其操作時間超過 7 天，說明不但有很好的去除效率，也能保有長期的穩定性。

Abstract

This research is aimed at investigating the reductive and oxidative ability for Fe/Al, Cu/Fe/Al and electron mediator modified Cu/Fe/Al (EM-Cu/Fe/Al) that may serve as reactive reagents for permeable reactive barriers. The goal is to develop a new reactive reagent that can treat both oxidative and reductive contaminants simultaneously. Carbon tetrachloride was selected as the probe for reductive reactions while formic acid and dyes were used as the probe for oxidative reactions. Both batch and continuous column experiments were conducted. The product analysis and EPR analysis were carried out to investigate the reaction behaviors. For bimetallic Fe/Al, it was found to be the best material capable of simultaneous oxidizing formic acid and reducing carbon tetrachloride. Cu/Fe/Al trimetal possessed good reductive ability for carbon tetrachloride reduction. However, attempts to synthesize EM-Cu/Fe/Al were unsuccessful even though more than 5 trials were tested by using vitamin B₁₂ as the electron mediator. Nevertheless, the use of TPPS as the electron mediator finally opened an avenue for successful synthesis of EM-Cu/Fe/Al. Cu/Fe/Al exhibited a good reductive ability, which is 16 times faster than Fe/Al. TPPS-Cu/Fe/Al is slightly better than Cu/Fe/Al, yet, further study is certainly needed. Fe/Al showed an excellent oxidative ability for the oxidation of formic acid and dye. EPR analysis indicated that methyl radicals were involved in the reaction system while hydroxyl radicals were also discovered. The column test suggested that the longevity of both Fe/Al and Cu/Fe/Al were fairly well for potentially using in the field.

第一章 前言

1.1 研究緣起

環境工程師對地下水污染的整治，就如同醫師對病人的治病一般(圖 1)。醫師發現病人的病灶，例如腫瘤等，對病患開刀移除病灶避免其繼續擴大危害病患健康，此為第一要務。之後，針對病患的狀況擬定治療之療程，例如持續的投藥與定期的回診追蹤，以確保病患術後之復原良好，如果病灶位置無法開刀，標靶治療成了少數可以選擇的療法。地下水污染的整治也是如此，如果能夠針對污染源進行移除(source removal)，則可以有效的解決地下水污染的絕大部分問題，然而，常常由於無法找出污染源的位置(例如：DNAPLs)或已知的污染源無法移除(例如：工廠搬遷問題)，以致於只能針對地下水的污染進行持續性的整治。在歐美各國，充填零價鐵金屬之透水性反應牆(permeable reactive barrier, PRB)為近 20 年來最成功的地下水復育技術之一[Flury et al., 2009; Phillips et al., 2010; Higgins et al., 2009; Zolla et al., 2009]，但實場的長期操作經驗顯示，透水性反應牆之處理效果，由於受限於水中 pH 的影響，造成鐵金屬表面氧化物的生成導致處理效果有隨時間遞減的趨勢[Phillips et al., 2010; O'Hannesin et al., 1998; Puls et al. 1999]。PRB 為被動式整治技術，但具有長效性，一般操作年限至少有 5 年的時間，可視為慢性投藥技術。奈米零價鐵金屬則是地下水整治技術的另一種代表，奈米零價鐵金屬粒徑大小約 10-100 nm，比表面積約 35 m²/g，具有殼核結構 (core-shell)。其外殼為具吸附能力之氧化鐵 (FeOOH)，內層為具還原能力之零價鐵，不但保留所有一般鐵金屬的優點，更由於比表面積的顯著增加 (30~300 倍)，其處理效率遠高於一般的鐵金屬，降低中間產物的生成，同時，可藉由直接注入地下水的方式，提供了更多的機動性與便利性[USEPA, 2008; Wei et al. 2010; Kirschling et al. 2010]。由於奈米鐵的時效性較 PRB 短，但操作彈性高，處理效率佳，可提供類似標靶治療的概念，針對急迫性的地下水污染進行快速的處理。

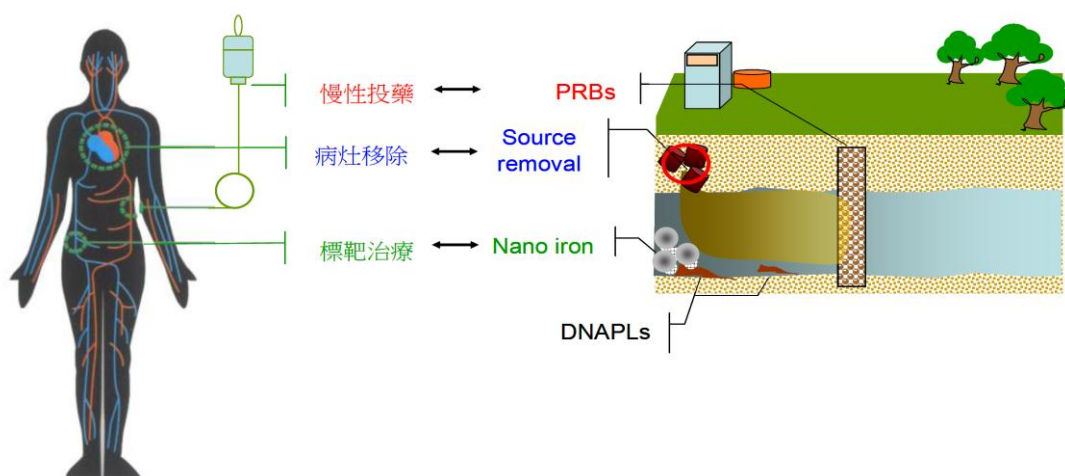
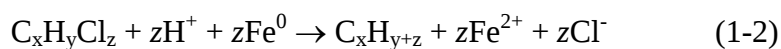
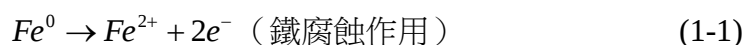


圖 1. 地下水整治技術與人體醫療間之關連性

在地下水的物化整治技術上，PRB 仍被視為是最有效的技術之一，其原因是在污染源無法移除的前提下，長期的處理能力成為成本考量的核心關鍵因素。與醫師治病的藥物一般，越多的藥物提供醫師選擇，對病因複雜度高的病患治療的彈性越高，透水性反應牆的填充材料越多元，面對複雜的地下水污染問題的處理成功的機會越大。傳統的零價鐵透水性反應牆對含氯有機污染物與重金屬的去除皆有良好之功效，除了重金屬的吸附作用外，對還原性含氯有機物污染物而言，主要是透過氧化還原反應，也就是零價鐵做為還原劑，將含氯有機污染物經由還原脫氯反應(Reductive dechlorination) 達到去除之目的[Matheson et al., 1994]：



然而，仍有一些環境中不易分解之還原性污染物是零價鐵金屬無法處理的，例如：二氯甲烷[Lien and Zhang, 1999]、二氯乙烷[Lien and Zhang, 2005]，這些不易分解之含氯污染物，有些是其他污染物降解之產物，且毒性比原污染物更強，如二氯甲烷是四氯化碳的還原脫氯產物。因此，如何處理這些更難降解之含氯污染物，是一項重要且具挑戰性之研究課題。此外，地下水中另一類污染物如芳香族碳氫化合物等，屬氧化性物質，無法為零價鐵透水性反應牆所處理。因此，針

對這些不易分解之還原性污染物與氧化性污染物，如能開發出一合適的地下水整治材質來處理，將可提升 PRB 技術在應用上的廣度與操作彈性，提供環境工程師在技術的選擇上，有更多的”武器”處理複雜的地下水污染物問題。

本計畫將開發「氧化還原可調控式」透水性反應牆，利用填充材料具備可提供電子與產生氫氧自由基之雙重特性，透過工程技術的調控，選擇產生電子與氫氧自由基的比例，將地下水含有之複雜污染物分別去除。如圖 2 所示，當地下水中同時含有苯與四氯化碳，可在透水性反應牆的前緣填充材質調控成提供電子的還原劑模式，後端調控成提供自由基的氧化劑模式，使四氯化碳在反應牆前段分解成二氯甲烷或甲烷，而苯以及尚未被去除的二氯甲烷則可於後段氧化分解成二氧化碳。

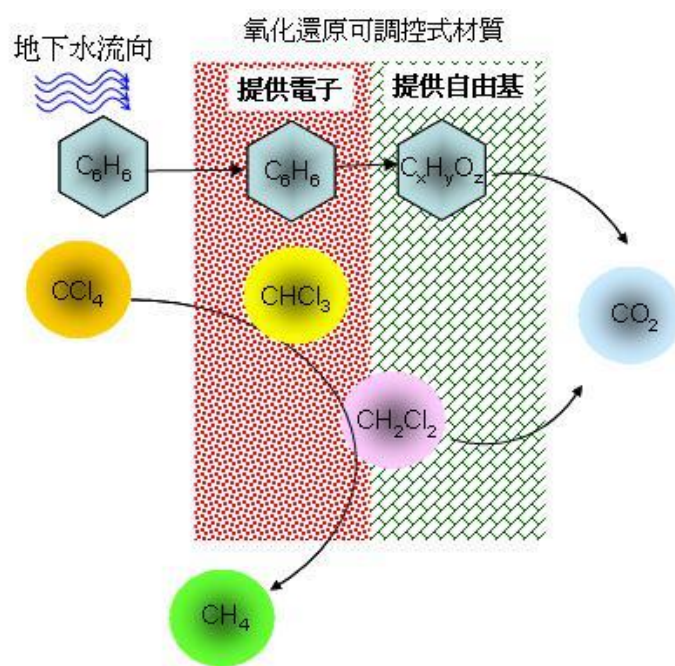


圖 2. 本計畫所提「氧化還原可調控式」透水性反應牆概念示意圖

1.2 研究目的

本計畫將利用填充材料具備可提供電子與產生氫氧自由基之雙重特性，開發「氧化還原可調控式」透水性反應牆，將地下水含有之複雜污染物分別去除。此一材料是以零價鋁為基材，透過多層複合金屬的概念結合維生素 B₁₂ 的表面修飾 (圖 3)，使該材料具備氧化還原可調控式的能力，故僅需以最簡化的工程手段(有氧/無氧之控制)，即可達到調控的目的。

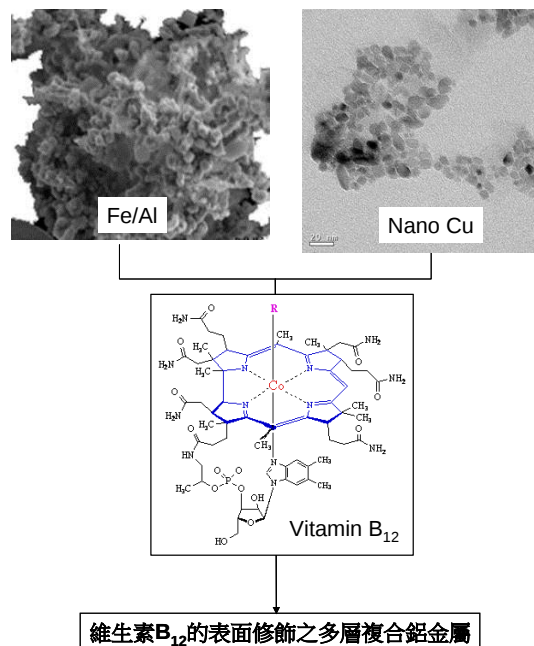


圖 3. 多層複合金屬概念結合維生素 B₁₂ 的表面修飾使材料具備氧化還原可調控式的能力

1.3 計畫重要性

在地下水的物化整治技術中，氧化處理技術多仰賴強氧化劑的添加，例如：過氧化氫、高錳酸鉀、過硫酸鹽(Persulfate)等，藉由直接氧化或 Fenton-like 的反應形成自由基。由於添加的氧化劑為水溶液型態，故氧化作用在均相反應(homogeneous)下進行極為迅速，而使這類的技術通常具備高反應性但低時效性的特性，因此，較適合做類似標靶治療的地下水污染緊急處理技術，針對中長期的污染，在成本效益的考量下，仍有可以改善的空間。本計畫預計研發之「氧化還原可調控式」透水性反應牆，將使用固體填充材料在不須添加過氧化氫等強氧化劑的情況下，藉由水中溶氧(或適度的曝氣作用)的反應產生氫氧自由基，達到氧化污染物之目的。所以，此材料—多層複合鋁金屬或經表面修飾之複合鋁金屬—可視為異相(heterogeneous)氫氧自由基生成固體材質，同時，它亦具備提供電子之能力，故可藉由適當的操作條件的控制，調控其氧化還原能力的比例。就申請人所知，本計畫所研發之材料應為全球第一個具備可調控氧化還原能力的物質，另一方面，由於為固體材料，其釋放或產生氫氧自由基之時效性將較水溶液型態之強氧化劑為長，可配合 PRB 技術達到類似慢性投藥概念之長期整治效果。

1.4 計畫概述

本計畫將以批次實驗與管柱實驗探討利用零價鋁金屬為基材之填充材料做為「氧化還原可調控式」透水性反應牆之可行性，選用之三種材料為：Fe/Al 複合金屬、Cu/Fe/Al 複合金屬與維生素 B₁₂ 表面修飾 Cu/Fe/Al 複合金屬 (B₁₂-Cu/Fe/Al)，測試之污染物有：四氯化碳、二氯甲烷、甲酸及須經 Fenton 反應去除之染料，其中，四氯化碳與二氯甲烷為還原性污染物，後者不易分解；甲酸及染料為氧化性污染物。透過這三種材料可規劃出三類型的「氧化還原可調控式」透水性反應牆，以管柱實驗為例 (圖 4)，第一型為 Cu/Al 與 Fe/Al 複合金屬的組合，Cu/Al 已被證實可有效去除含氯有機污染物(故本計劃未納入 Cu/Al 的測試)，負責還原處理端，Fe/Al 則負責氧化處理端；第二型為 Cu/Fe/Al 複合金屬之單一填充材料，可視為第一型之改良；第三型則再進一步的將維生素 B₁₂ 固定於 Cu/Fe/Al 複合金屬表面，預期透過其催化效果加速反應進行。第一型的操作概念是確保”可同時進行氧化與還原處理”的透水性反應牆是可行的，但實則並未達到「氧化還原可調控式」的目標，第二型與第三型則在適度的曝氣量(或水中溶氧量)控制條件下，將可達到「氧化還原可調控式」的目標，然而，對於哪一類型的材料較合適應用於透水性反應牆，則尚需經由本計畫之實驗分析與成本考量。

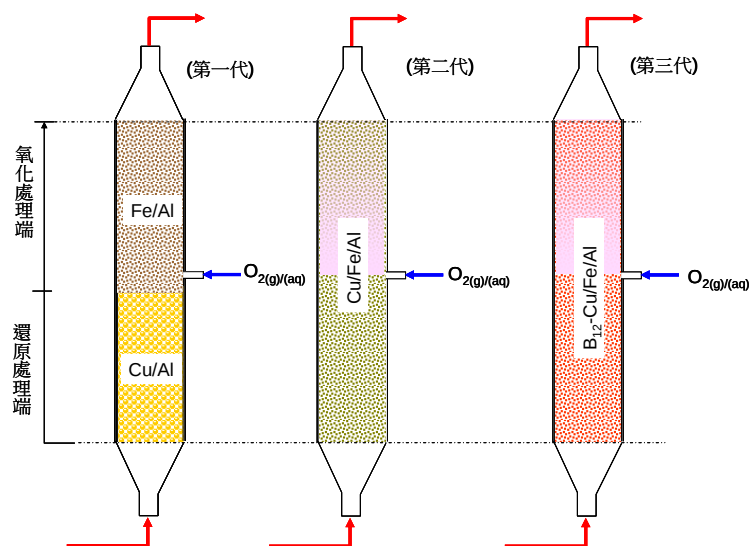


圖 4. 「氧化還原可調控式」透水性反應牆使用之三種不同的測試材料與組合

1.5 研究內容

以批次實驗與管柱實驗進行研究，利用批次實驗選出其最佳反應條件，管柱實驗則是用來模擬地下水的運用狀況，在這研究中選用之三種材料為：Fe/Al 複合金屬、Cu/Fe/Al 複合金屬與維生素 B₁₂ 表面修飾 Cu/Fe/Al 複合金屬(B₁₂-Cu/Fe/Al)。在這之中改變銅的含量以及 Cu/Fe/Al 複合金屬的劑量，了解其最佳配比及使用量，另外改變不同的 pH 值，觀察 Fe/Al、Cu/Fe/Al 以及 B₁₂-Cu/Fe/Al 的最佳反應條件。除此之外利用 EPR 做自由基的量測，以及利用 ICP 做金屬離子的測定，以更了解其作用機制。

第二章 文獻回顧

摘要

利用文獻回顧瞭解地下水的整治方法，並知道複合金屬的應用，以及維生素B₁₂的使用及固定，並清楚目標處理污染物的特性、環境危害性以及運用性。

2.1 地下水的污染與整治

地下水的運用相當廣泛，通常會用來作為農田灌溉、魚塭用水、工業用水甚至是民生用水，因此地下水是扮演著相當重要的角色，一旦地下水遭到污染，相對所產生的危害性以及衝擊性就相當的大。一般在農業上的施肥、噴灑農藥，會經由土壤滲透至地下水，在工業上許多工廠或者一些科技產業會使用相當大量的有機溶劑來作為清潔劑或是溶劑等用途，當儲槽或管線的洩漏，或者工廠廢水的排放，這些都是會造成污染的原由，而這些污染物則會危害環境同時也影響人體的健康。針對這些污染物的整治，先了解台灣對這些污染物的管制標準，以下是台灣法規，對於地下水指標有機污染物，訂定的法規標準。[行政院環保署, 2011]

表 1. 地下水中污染物之管制標準 [行政院環保署，2011]

	污染物	甲苯	四氯化碳	氯仿	1,2-二氯乙烷	三氯乙烯	二氯甲烷
管制 標準	第一類	1	0.005	0.1	0.005	0.005	0.005
	第二類	10	0.05	1.0	0.05	0.05	0.05

*濃度單位：mg/L

*第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水。

*第二類：第一類以外之地下水。

地下水整治可分為控制及處理兩個部分。地下水控制的目的包括：(1)遏止或限制污染團的移動、(2)阻止污染源繼續產生污染、(3)避免乾淨的地下水流經污染源、(4)避免受污染的地下水流經飲用水源、(5)降低污染源下方的地下水位以免形成滲漏。地下水處理的目的則是：(1)能永久去除或減低污染物之毒性、(2)降低污染團之移動性、(3)降低污染體積。

地下水處理方法大致可概分為：(1)抽取與處理、(2)生物處理法、(3)物理處理法、(4)化學處理法。在此我們運用結合物理以及化學處理的透水性反應牆，作為

整治的方法。

2.1.1 透水性反應牆

透水性反應牆是一個充滿希望的一種整治技術，其對於含鹵素的有機污染物具有相當好的處理效果[Puls et al., 1998; Liang et al., 2000]。其原理為，將透水性反應牆設置於受污染地下水之前緣，待地下水通過反應牆時，其內部填充之污染劑與污染物反應，以達去除污染物之目的[Beitinger, 1998]。圖5為透水性反應牆示意圖[EnviroMetal Technologies Inc., 2008]。其優點為，可以在不改變地下水流狀態下，以較低的操作及維護成本去除地下水之污染物，且對於難確定之 DNAPL 污染源位置 (hot spot) 之污染團仍能有效去除。另外透水性反應牆是一種被動式的反應介質，運用於地下水的整治技術，傳統的反應牆運用的是100% 的顆粒狀零價鐵用來去除水中的重金屬，像是鉻金屬，另外也用來移除地下水中的有機污染物，像是含氯有機物三氯乙烯[Puls et al., 1999]，於圖6顯示其運用的狀況。

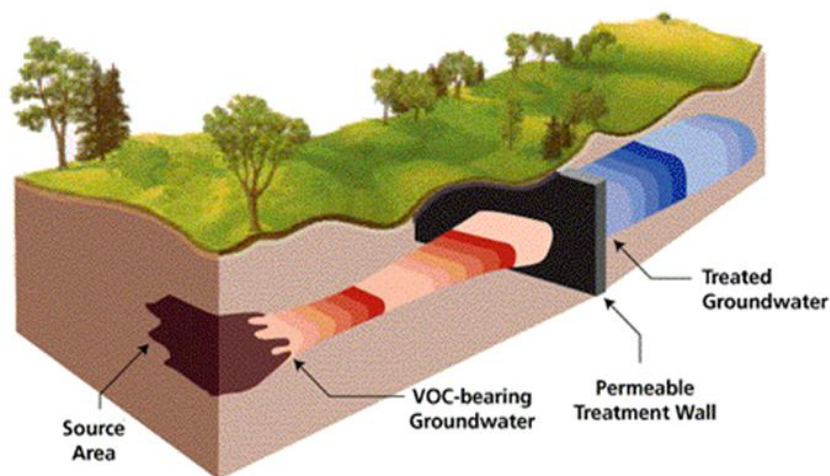


圖 5. 透水性反應牆示意圖 [EnviroMetal Technologies Inc., 2008]

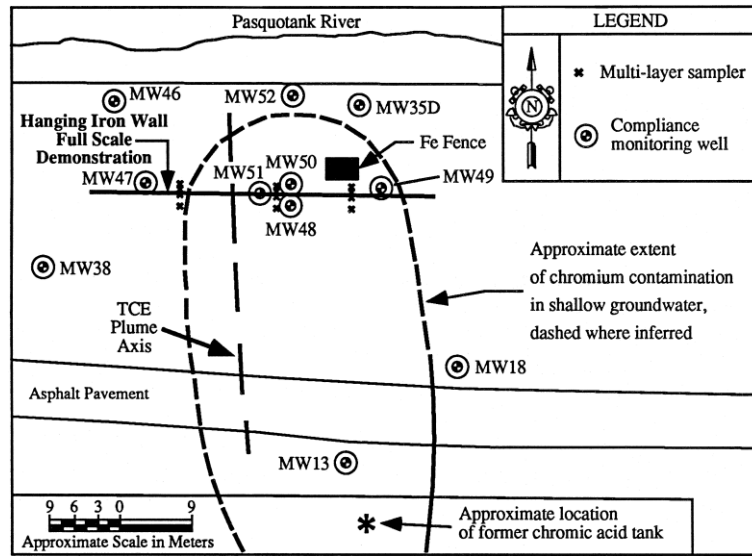
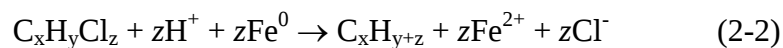
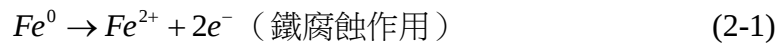


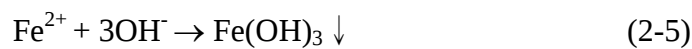
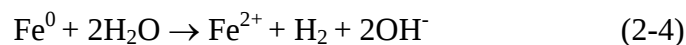
圖 6. 鐵牆和偵測系統運用於含有鉻和氯污染的地區 [Puls et al., 1999]

2.1.2 奈米零價鐵之地下水整治技術

零價鐵能夠去除廣泛的含鹵素有機化合物，Gvaskar 等人指出，在 1972 年 Weeney and Fiscer 發現零價金屬可在室溫下破壞含氯有機物[Gvaskar et al., 1998]，由以下方程式為零價鐵去除含氯有機物之作用情形。零價鐵提供電子給含氯有機物，以達到還原脫氯(Reductive dechlorination)之目的[Matheson et al., 1994]。



然而零價鐵金屬去除含氯有機物為一種氧化還原作用，因此在反應的過程中會造成零價鐵表面形成沉澱物如氫氧化鐵或氧化鐵的生成，使其反應下降，也會使水中 pH 值增高[Matheson et al., 1994](方程式 2-3、2-4、2-5)。



因此改使用奈米零價鐵，其效果則較傳統的零價鐵好，除了接觸的表面積較

大之外，奈米零價鐵會形成殼核結構(core-shell)。其外殼為具吸附能力之氧化鐵(FeOOH)，內層為具還原能力之零價鐵，不但保留所有一般鐵金屬的優點，更由於比表面積的顯著增加(30~300倍)，其處理效率遠高於一般的鐵金屬，降低中間產物的生成，同時，可藉由直接注入地下水的方式，提供了更多的機動性與便利性[USEPA, 2008; Wei et al., 2010; Kirschling et al., 2010]。

2.1.3 零價鋁之整治

零價鐵在高 pH 值的情況降解效果較不佳，相對地零價鋁在高 pH 值的條件下能夠成為更好的反應試劑，因為零價鋁在有 OH⁻的情況下比較不會產生氧化物沉澱，所以在鹼性的情況下零價鋁會較零價鐵佳 [Lien and Zhang, 1999; Lien and Zhang, 2005]。零價鋁提供的標準還原電位為 1.662V，然而在中性的情況下三氧化二鋁會快速的形成，限制它作為反應介質的應用程序，所以使用複合金屬來彌補其缺陷[Lien and Zhang, 2002; Lien and Lee, 2005; Lee et al., 2006]。

2.2 複合金屬的運用

有一些環境中不易分解之還原性污染物是零價鐵金屬無法處理的，例如：二氯甲烷[Lien and Zhang, 1999]、二氯乙烷[Lien and Zhang, 2005]，這些不易分解之含氯污染物，有些是其他污染物降解之產物，且毒性比原污染物更強，如二氯甲烷是四氯化碳的還原脫氯產物，因此改使用複合材料來取代單純零價鐵。

2.2.1 Fe/Al 複合金屬

Fe/Al 複合金屬是以中心為鋁，外層為鐵所組成，其主要就是應用鋁不斷地提供鐵電子，讓鐵能維持元素狀態，以達到去除的效用，如圖 7 顯示之作用情形，其不但保有零價鐵的優點外，也同時能夠克服表面生成沉澱物之缺點，除此之外還可以達到更佳的去效率[謝等, 2005]。另外其為已中心為鐵而外層為鋁的原因是因鋁金屬具有高還原位(1.66V)，相較之下鐵的電位能為(0.44V)，所以中心的鋁才能不斷地提供鐵電能。

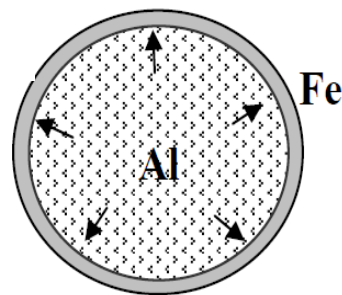
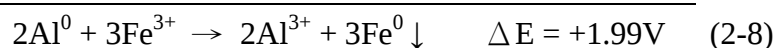
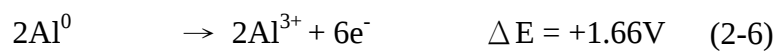


圖 7. 鐵鋁複合金屬示意圖

從以上論述可以得知鐵鋁複合金屬乃是由鋁提供電子給鐵，由以下的反應式可以更明確看出其電子傳遞之情形。零價鋁金屬氧化成三價鋁金屬，然後釋出電子，而亞鐵離子接受電子之後會還原成零價鐵。



一般鐵鋁的運用可以用來還原脫氯，像是對四氯化碳降解。圖 8 為 Chen 等學者運用 Fe/Al 複合金屬降解四氯化碳之概念圖，四氯化碳在零價鐵表面進行還原脫

氯，導致零價鐵氧化成亞鐵離子，使得水中的亞鐵離子濃度增加。但在鐵鋁複合金屬內部的零價鋁會提供電子給亞鐵離子，還原成零價鐵，得以再降解四氯化碳。而零價鋁被氧化成三價鋁離子，隨後形成氫氧化鋁而沉澱[Chen et al. 2008]。

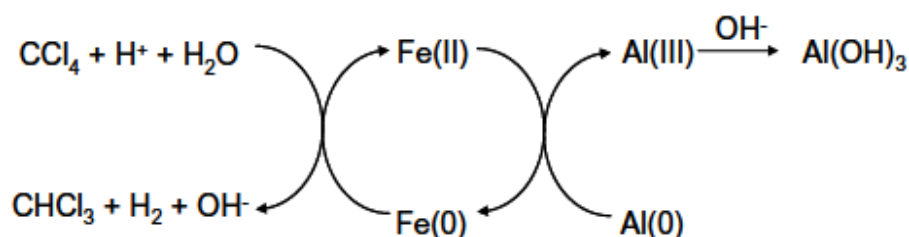


圖 8. 四氯化碳經由 Fe/Al 複合金屬降解處理 [Chen et al. 2008]

而針對鐵鋁複合金屬探討鐵金屬的含量對於四氯化碳之降解情形(圖 9)，其分別用 5、15、25、35、45 wt%作為探討，測定其表面積反應速率常數(K_{SA})，從中可發現在 15%有最佳效率，因此在研究中鐵含量設定為 15%作為探討。

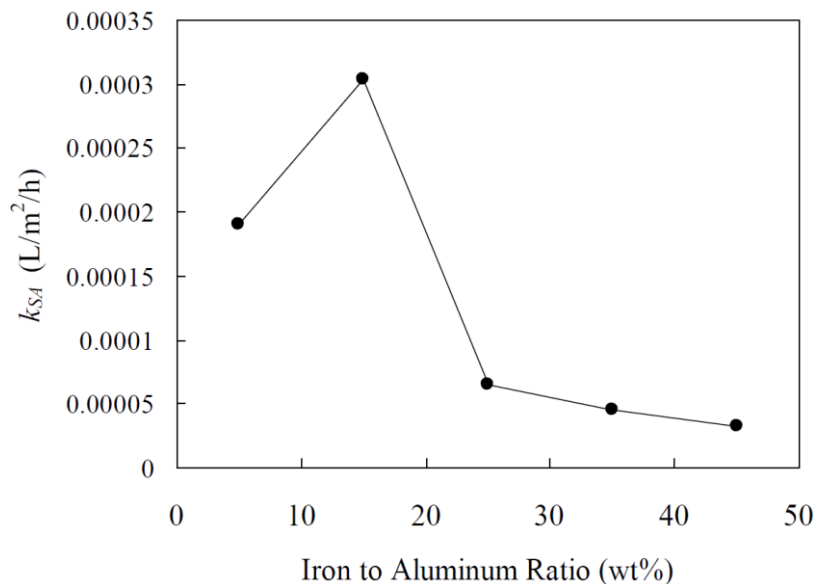


圖9. 鐵鋁的鐵含量對四氯化碳脫氯之有效性[Lee et al. 2006]

另外由電子顯微鏡(SEM)分析鐵鋁複合金屬(理論配比 15%)(圖 10a)，可發現複合金屬表面為顆粒狀結構，附著於鋁載體上。而元素 mapping 分析可看到顆粒狀為鐵金屬(圖 10c)，載體為鋁金屬(圖 10b)。而由 SEM-EDX 分析結果亦證實複合金

屬組成包含鋁元素與鐵元素[Chen et al. 2008]。

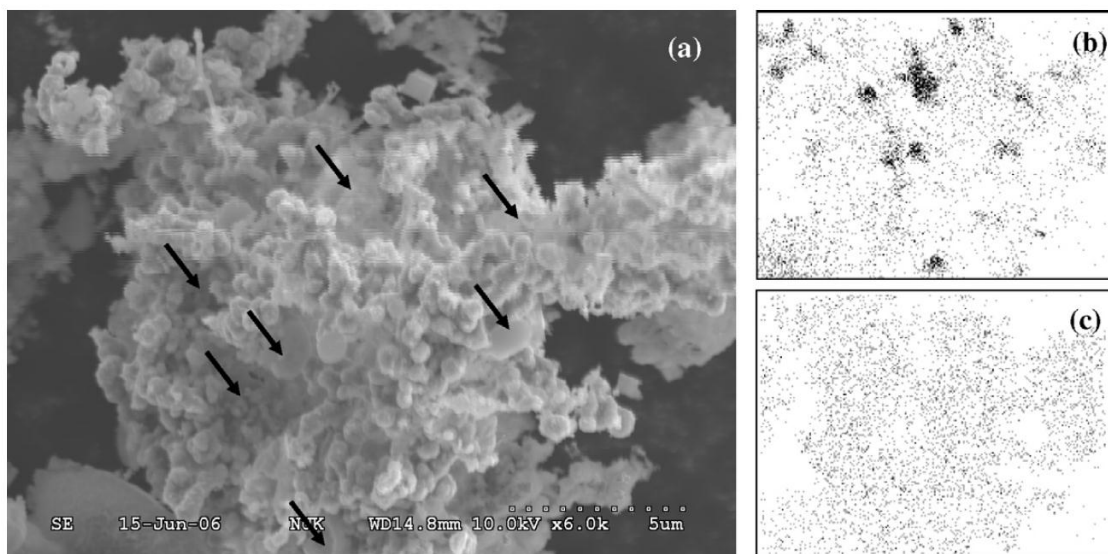
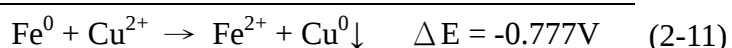
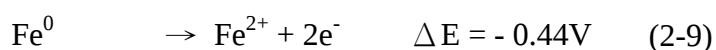


圖 10. (a) 鐵鋁複合金屬 SEM 圖，(b) (c) 分別為鐵鋁元素 mapping 圖

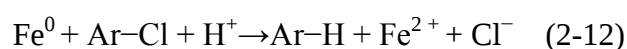
[Chen et al. 2008]

2.2.2 Cu/Fe 複合金屬

Cu/Fe 複合金屬是一個內層為鐵，外層為銅的複合金屬，鐵的電位能為-0.44V 而銅的電位能為 0.337V，其反應的方式為 2-9 式到 2-11 式。其一開始是零價鐵氧化成二價鐵並釋出電子，當二價銅接受電子之後會還原成零價銅。



Cao 等人的研究中提到銅扮演著催化劑的角色，雖然說鈰的效果更勝於銅，但是相較之下銅卻比鈰便宜很多，而在圖 11 展現了銅鐵複合金屬降解 1,2,4-三氯苯之情形，2-12 式也反應其作用之情形。鐵將電子傳遞給銅之後，在結合水中 H^+ ，其會使苯環上與氯產生斷鍵，而達到去除氯的效果[Cao et al., 2011]。



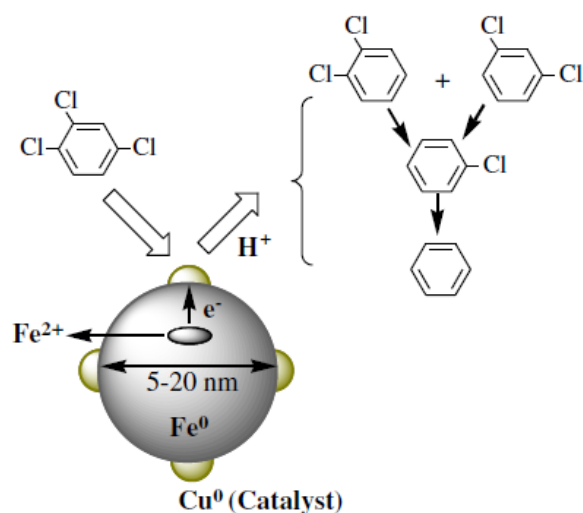


圖 11. Cu/Fe 複合金屬去除 1, 2, 4-trichlorobenzene [Cao et al., 2011]

銅鐵的運用除了去除含氯有機物質，像是三氯乙烯和 1,2,4-三氯苯，還有去除硝基苯以及硝酸鹽，由圖 12 的結果可以更清楚的了解銅鐵複合金屬的作用機制，其中有氫氧自由基的產生而幫助硝酸根離子轉換成氨根離子、氮及亞硝酸根離子，因此它是協助降解的因子之一[Hosseini et al., 2011]。另外在反應中可發現有氫離子的協助，因此它在酸性的情況下會較其他條件下的去除效率還高。根據 Wenying 等人的研究證實在酸性的條件下會優於鹼性，而在中性的情況下則屬最差 [Wenying et al., 2008]。

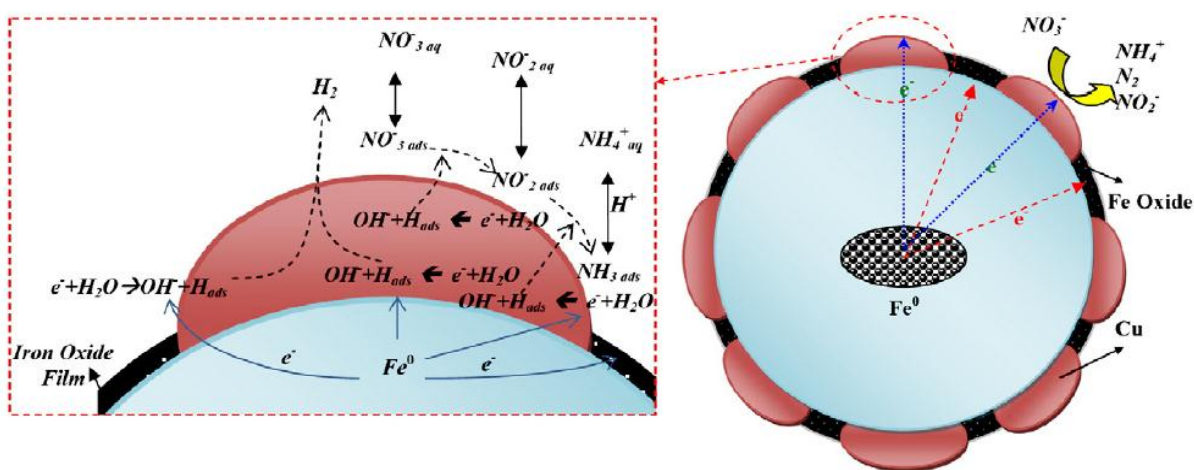
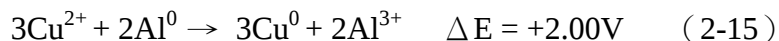


圖 12. 銅鐵複合金屬還原 NO_3^- -N 之概念模型 [Hosseini et al., 2011]

2.2.3 Cu/Al 複合金屬

銅為一惰性金屬，具有較低的還原電位(+0.34V)，因此利用銅覆蓋於鋁的表面以保護內層的零價鋁金屬，使鋁金屬表面不易生成氧化鋁殼，此為銅鋁複合金屬之概念[Lien and Zhang, 2002]。此外銅也為是一種具備催化功能之金屬 [Yang et al., 1997; Lien and Zhang, 2002]，因此銅鋁複合金屬可能藉由銅的催化能力以還原分解各種含氯污染物。。

銅鋁複合金屬乃是以鋁的還原能力將銅離子還原並附著於鋁之表面，零價鋁金屬放出電子，並形成三價鋁離子釋出水中（式 2-13），二價銅離子接受電子還原形成零價銅金屬（式 2-14），而三價鋁離子在鹼性條件下又會形成氫氧化鋁 (Al(OH₃))，因此總反應如式 2-15。另外文獻中提及銅鋁複合金屬無法在酸性條件下配製，其產物為單獨分散的零價銅金屬 [Lien and Zhang, 2002]，這可能是因為氫離子會加速銅在鐵表面上的結晶析出。



目前已證實藉由銅鋁複合金屬可以去除數種含氯有機物如四氯化碳、三氯甲烷、三溴甲烷 (CHBr₃)以及二氯甲烷等含氯有機污染物[Lien and Zhang, 2002]。在這些污染物之中，二氯甲烷 是一種難以被零價鐵金屬甚至奈米鈰鐵金屬分解的污染物[Lien and Zhang, 1999]。因此以銅鋁複合金屬作為還原分解含氯有機物之材料是一非常有潛力發展的新興技術。

2.3 自由基的測定

由於前面提到的 Fe/Al 複合金屬會產生氫氧自由基，因此做自由基的測定。自由基的定義簡單來說就是在外圍擁有不成對電子的原子、分子或離子。在穩定情況下，這些外圍的電子應該是成對的，當因某些原因使得原子或是分子失去或是多獲得一個電子時，此原子或是分子的外圍就擁有了不成對的電子，而形成了所謂的自由基[Evans and Halliwell, 1999]。因為具有不成對電子的緣故，自由基本身反應性很高(high reactive)，隨時想從周圍的其他原子或是分子處掠奪或是推送一個電子，來穩定自身的結構。因各種自由基的活性大、反應性強，故存在壽命極短，要直接加以偵測及定量屬不易，故一般的研究均採間接測定的方式來進行，偵測方法如下：

2.3.1 自旋捕捉法

最早由 Janzen 等學者在 1965 年提出，為最直接且方便的方法，其原理是利用自旋捕捉劑(spin trapping agent, STA)與自由基反應，使形成一較穩定的自由基產物，再以電子順磁共振光譜儀(Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer)測定由 STA 與自由基結合的產物光譜，來作定量分析，測定自由基之光譜。一般常見的捕捉劑有 DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-Oxide)、N-tertbutylhydroxylamine、PBN (alpha-phenyl N-tertiary-butyl nitron)、DBNBS (3,5-dibromo-4-nitrosobenzene sulfonate)、POBN (alpha -(4-pyridyl-1-oxide)-N-tertbutyl-nitron)等。但以此法在測定氫氧自由基時，可能會發生一個問題，那便是 STA 會分別與氫氧自由基及超氧陰離子自由基反應，其最後的產物均為 STA-OH，而無法準確定出的量。例如以 DMPO 當捕捉劑時，氫氧自由基及超氧陰離子自由基皆會與 DMPO 反應，生成 DMP-OH。因此便在溶液中加入 DMSO(C_2H_6OS)或乙醇(CH_3CH_2OH)，讓 DMSO 或乙醇先與氫氧自由基反應後再和 DMPO 反應，如此便可分別定出氫氧自由基及超氧陰離子自由基的量。

2.3.2 自由基捕捉劑法

各種不同的捕捉劑與氫氧自由基反應產生不同產物，產物的鑑定也依其性質不同而有所異。Fridorich 等學者以 methional 與氫氧自由基反應產生 ethylene 後直接用 GC 偵測來鑑定氫氧自由基；而後則有學者以 KMB(2-keto-4-thiomethyl-butyric

acid)與氫氧自由基反應產生 ethylene 並以 GC 來偵測。Richmond 等學者則是以 salicylate 當作捕捉劑，配合 GC 分離其產物來鑑定氫氧自由基；Radzik 等學者則分別以 phenol 與 aniline 為捕捉劑，並用 LC-ECD 偵測其產物 catechol、hydroquinone 與 p-aminophenol、o-aminophenol。Pritsos 等學者則是以 DMPO 捕捉反應產生的氫氧自由基，並以 HPLC-ECD 來偵測；Hanasaki 等學者則是用 DMSO 與氫氧自由基反應產生 methanethiophenic 再利用 Fast Yellow GC 將其衍生為 Diazosulphone，並用 HPLC-UV 偵測。

2.4 以 EPR 技術量測自由基生成

電子自旋共振(electron spin resonance, ESR)，舊稱電子順磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)，是屬於自旋 1/2 粒子的電子在靜磁場下發生的磁共振現象。因為類似靜磁場下自旋 1/2 原子核核磁共振的現象，又因利用到電子的順磁性，故稱作「電子順磁共振」。由於分子中的電子多數是成對存在，根據泡利不相容原理，每個電子對中的兩個電子必為一個自旋向上，另一個自旋向下，所以磁性互相抵消。因此只有擁有不成對電子存在的粒子(例如過渡元素中重金屬原子或自由基)，才能表現磁共振。

對於溶液中自由基強度之檢測，已有許多研究[Cheng et al., 2004; Ma et al., 2005; Ma et al., 2006]指出利用電子順磁共振儀(Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer, EPR)可有效檢測出自由基之強度，其中大多以 DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)做為自由基捕捉劑，DMPO 能迅速捕捉自由基，形成相對於自由基穩定之自旋化合物[Janzen et al., 1995]，而自旋化合物則可藉由 EPR 測得，自由基與 DMPO 反應如圖 13 所示：

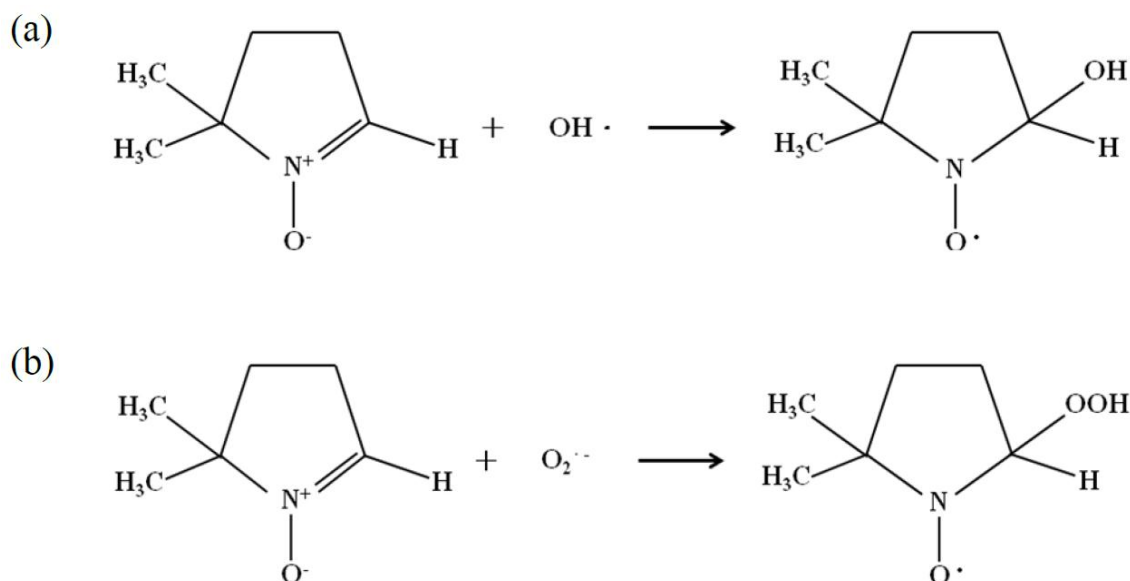


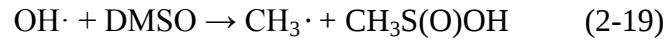
圖 13. 自由基與 DMPO 反應生成自旋化合物示意圖 (a) DMPO 與氫氧自由基($\text{OH}\cdot$) 反應生成 DMP-OH (b) DMPO 與超氧陰離子自由基反應生成($\text{O}_2^{\cdot-}$)DMP-OOH

而在 Paciolla 等學者利用鐵金屬附載在腐植酸上(Fe-Humic acids, Fe-HA)為材料去進行 EPR 測試，添加 DMPO 自由基捕捉劑去穩定生成 DMPO-OH，使其在 EPR 上有訊號的產生。如圖 14 2A 所示，一開始利用 Fe-HA 添加 H_2O_2 ，而 Fe-HA 在水體中會釋出亞鐵離子，再循著 Fenton 反應產生氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，如方程式 2-16、2-17 所示。因此在 EPR 測定上，有 4 支明顯的特徵波峰產生，經判定後為 DMPO-OH 自由基波峰[Paciolla et al., 1999]。

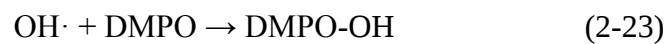
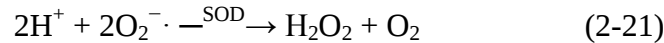


而在此文獻的接續實驗則是在 Fe-HA 與 H_2O_2 系統中添加了自由基清除劑 DMSO，使其產生甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)，如圖 14 2B 所示，DMSO 的添加目的是為了讓 Fenton-like 反應產生的 $\text{OH}\cdot$ 攻擊破壞 DMSO 化合物上的甲基鍵結而形成甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)，再去與 DMPO 螯合成 DMPO- CH_3 自由基衍生物，並產生 6 支明顯波峰，如方程式 2-18~2-20 所示，這是一連串的反应生成。但在 Fe-HA 與 H_2O_2 系統中依舊會有氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)的產生，形成 4 支波峰，但訊號強度比未添加自由基清除劑(DMSO)來得弱，因此在圖譜上會有 10 支波峰出現。且經由 DMPO- CH_3 訊

號產生，DMPO-OH 訊號值減少的現象，來驗證產生的特徵波峰訊號值為氫氧自由基，且會因為加入 DMSO 轉變成甲基自由基而使原本氫氧自由基濃度減低。



接著在同篇文獻也有添加超氧化物歧化酶(Superoxide dismutase, SOD)在 Fe-HA 與 H_2O_2 系統中，如圖 14 2C 所示。SOD 酵素在此系統中主要是做為催化劑，將超氧陰離子自由基(superoxide, $\text{O}_2^{\cdot-}$)結合生成過氧化氫(H_2O_2)及氧氣(O_2)，如式 2-21 表示之。添加 SOD 酵素的目的是為了探討在 Fe-HA 與 H_2O_2 反應系統中，是否會經由方程式 2-21~2-23 一連串反應而額外產生氫氧自由基，或是只有透過 Fenton 反應來產生氫氧自由基。但從文獻圖譜來看，添加 SOD 並沒有增加其 DMPO-OH 的訊號強度，因此可以確定超氧陰離子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)並沒有參與或形成在 Fe-HA 與 H_2O_2 系統中，DMPO-OH 的訊號值是單純從 Fe-HA 與 H_2O_2 系統中產生的。



最後在圖 14 2D 中，是加入過氧化氫酶(Catalase, CAT)在 Fe-HA 與 H_2O_2 系統中。添加過氧化氫酶在系統中主要是測試過氧化氫若被此酵素行分解反應成水及氧氣，如方程式 2-24 所示。如此一來水體中便無過氧化氫的存在，因此單純的 Fe-HA 便無法產生自由基，所以在 EPR 圖譜上便沒有任何訊號值出現。



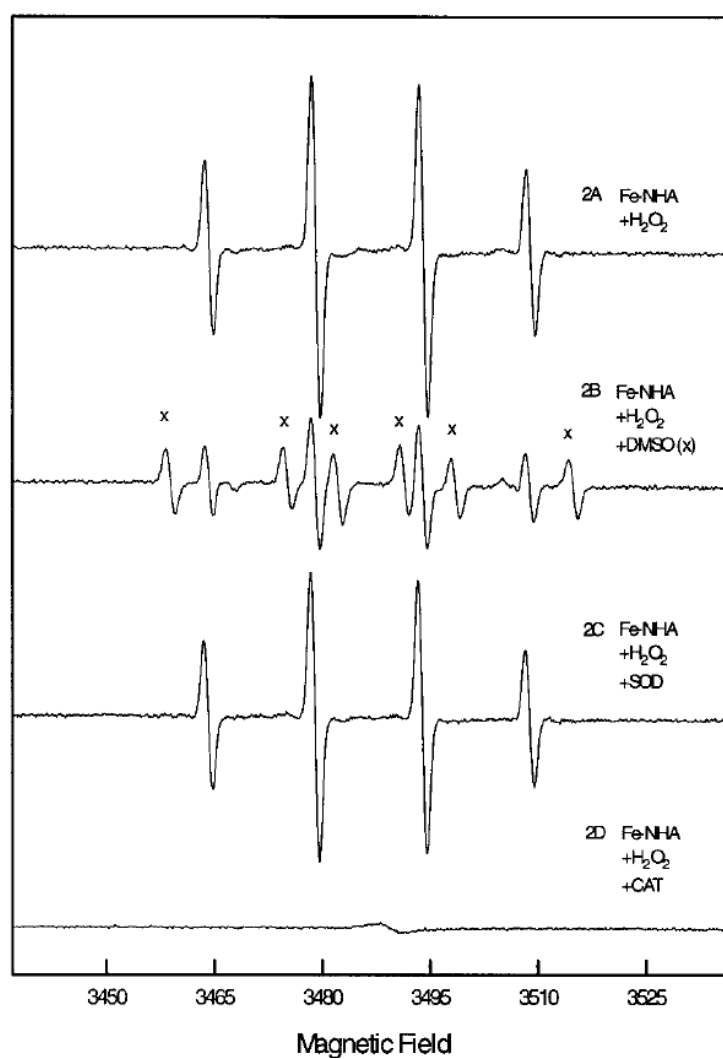


圖14. EPR測定Fe-HA與H₂O₂系統中自由基的訊號圖 [Paciolla et al., 1999]

2.5 電子媒介體

在還原條件下，添加電子媒介體 (Electron Mediators, EM)，可作為加速反應之催化劑。目前已知的電子攜帶者包括微生物、維生素 B₁₂ (Vitamin B₁₂)及其衍生物、Corrinoid、TPPS(tetraphenylporphinesulfonate)、胞色素、黃素、黃素蛋白、葉綠素、血質蛋白、輔酶 F₄₃₀ (Coenzyme F₄₃₀)等。除了微生物外，皆被視為具催化劑的功能 [連, 1994]。

2.5.1 維生素 B₁₂ 基本特性

維生素 B₁₂，化學簡式為 C₆₃H₈₈O₁₄N₁₄PCo，分子量為 1355.38。其結構如圖 15 所示，其分子中心部份之結構由平面大環分子所組成，此結構稱為 Corrin Ring，中心為一個為一個鈷原子，因此維生素 B₁₂ 也稱鈷胺素 (Cobalamin)。由動物中所分離的維生素 B₁₂，其軸向配位基為氰基 (CN)，因此稱為氰鈷胺素 (Cyanocobalamin)。由動物中所分離的維生素 B₁₂，其軸向配位基為氰基 (CN)，因此稱為氰鈷胺素 (Cyanocobalamin)。此軸向配位基（氰基）可被其他配位基取代，例如與水形成 Aquacobalamin (B_{12a})，或被甲基取代形成甲基維生素 B₁₂ (Methylcobalamin)等維生素 B₁₂ 之衍生物 [連, 1994]。

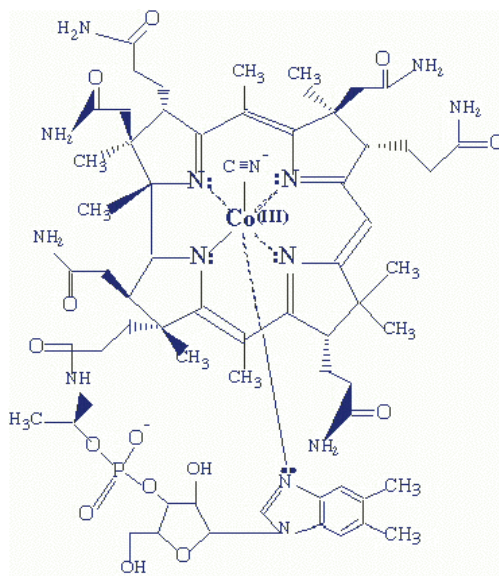


圖 15. 維生素 B₁₂ 之結構

2.5.2 維生素 B₁₂ 之運用

在過去的研究會添加檸檬酸鈦等還原劑，用以增強含氯有機物的降解效率，

其反應的情形如圖 16 [黃, 2009]。而在此研究中利用 Cu/Fe/Al 本身還原特性而未另行添加檸檬酸鈦。

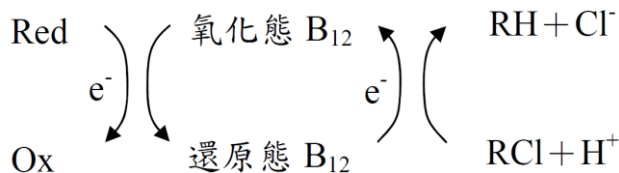


圖 16. 維生素 B₁₂ 參與反應示意圖，Red 表還原劑，Ox 表氧化劑 [黃, 2009]

另外根據過去的研究可以發現維生素 B₁₂ 對於含氯有機物具有很好得去除效果，Wood 等人使用維生素 B₁₂ 降解含氯烷類，發現維生素 B₁₂ 與四氯化碳反應生成 Co-CCl₃，與氯仿反應生成 Co-CHCl₂，與二氯甲烷反應生成 Co-CH₂Cl [Wood et al., 1968]。Kevin 等人也指出四氯乙烯經由檸檬酸鈦-B₁₂ 系統還原降解，產生含乙烷基之有機維生素 B₁₂ (Ethane Involves Organocobalamins)，例如二氯乙烯及一氯乙烯之乙烷基維生素 B₁₂ (Vinylcobalamin) 證實維生素 B₁₂ 複合物存在於脫氯反應中 [Kevin et al., 2005]。而 Hisaeda 等人利用維生素 B₁₂ 來處理 DDT 等含氯有機物，請作用的情形則在圖 17 顯示 [Hisaeda et al. 2003]。

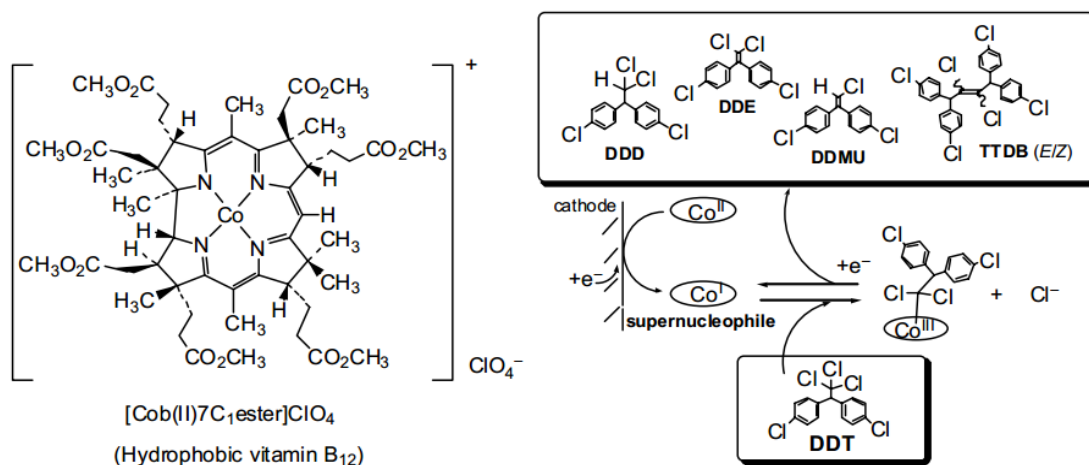


圖 17. B₁₂ 用來當作去除含氯有機物之催化劑 [Hisaeda et al. 2003]

但是用於地下水整治，需要長期的，因此將 B₁₂ 固定可以延長他的使用時間，故經由文獻回顧的結果可以瞭解如何達到固定，Dror 等學者則利用 tetramethyl orthosilicate (TMOS) 作為固定劑，因此作為 B₁₂ 固定的參考來源。 [Dror et al. 2005]

2.5.3 TPPS(tetraphenylporphinesulfonate)

TPPS 為人工合成之異環化合物(heterocyclic compound)，屬吡咯紫質(porphyrins)中一種，為親水性之電子媒介體[Kalyanasundaram and Neumann-Spallart, 1982,]，目前在環境工程之應用與研究不多，值得深入探討。

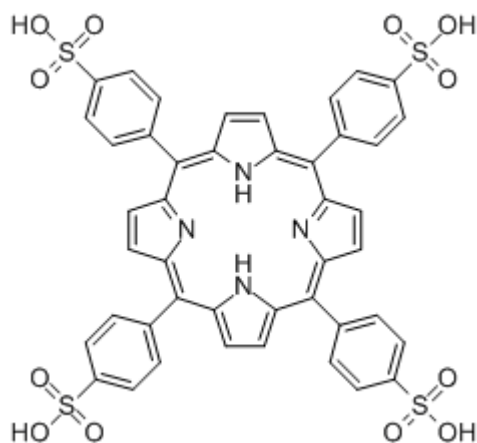


圖 18.meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS)

2.6 目標處理污染物

使用 Fe/Al 複合金屬、Cu/Fe/Al 複合金屬以及 EM-Cu/Fe/Al 作為測試其氧化還原可調控式，測試之污染物四氯化碳、二氯甲烷為還原性污染物之代表，而甲酸與商業用染料為氧化性污染物，因此探討四氯化碳、甲酸以及染料的處理情形。

2.6.1 四氯化碳

四氯化碳的化學分子式是 CCl_4 ，其分子量為 153.84。四氯化碳在地下水中的管制標準為 0.005 mg/L (飲用水水源水質保護區內之地下水)以及 0.05 mg/L(第一類以外之地下水)，[行政院環保署, 2011]。一般用來作為冷凍劑、金屬去油劑、農業用的消毒劑、氯化有機化合物、半導體製造以及溶劑(脂肪，油，橡膠等)，辛醇/水分配係數(log Kow)：2.83，揮發速率：12.8(乙酸丁酯=1)對人體具有嚴重的危害，會引起肝中毒 [物質安全資料表]。四氯化碳為常見管制型的毒化物，去除它的方式有很多，像是 $\text{FeS} + \text{Cu}$, Co , Ni 、Fe/Al、ZVI 以及 Ultrasonic 等方式[Choi et al., 2009, Chen et al., 2008, Jiao et al., 2009, Lee and Oh, 2010]。以還原脫氯方式處理其會降解成三氯甲烷、二氯甲烷以及甲烷，因此以其代謝產物可以觀察出是否為還原脫氯。

2.6.2 甲酸

甲酸為甲醇的代謝產物，其代謝的過程為醇→醛→酮→酸，甲酸又名蟻酸，具有腐蝕性，當長期暴露時會引起腎臟受損，另外甲酸的 pH 值達 2.38，同時擁有極高的溶水性，又散布在空氣中，因此會引起雨水的酸化現象，同時影響許多的生物[物質安全資料表]。另外在文獻回顧也有提到甲酸跟雨水的相關性[Jr et al., 2001; Willey et al., 2011]，而在研究中所要使用的部份則是將甲酸視為氧化性處理的污染物，因為甲酸會氧化成二氧化碳，因此利用總有機碳的測定，確認甲酸已達氧化。

2.6.3 商用染料

依據定義而言，染料屬於色素的一種，色素包含染料及顏料，兩者之區別為：染料可溶於水，為纖維吸收而不容易褪色之色素；顏料為不溶於水或無染色性之色素[葉茂淞, 2002]。染料用途廣泛，最大使用源為紡織業，約佔總量 75 %，為染

色實務上之方便性 [郭啟祥, 2003；謝朋翰, 2007]。依據環保署公告染整業的定義指從事棉、絲、毛料、人造絲、人造纖維或其它布料上漿、退漿、精練、漂白、染色、印花及整理等全部或部分作業程序之事業。染料為一種廣泛地使用在各類工業製程中的物質，使用後會產生染整廢水，染料一般可分為：分散染料、反應染料、酸性染料、鹽基性染料等，其中分散性染料的特性為不溶於水，不易分解吸收率低，但為聚酯纖維唯一染色之染料，少數用於尼龍、奧龍之染色，其染色方式為吸附作用，和一般水溶性染料不同，分散性染料依照化學結構可分為硝基系、偶氮系。其中偶氮性染料具有毒性，且可能轉化成致癌物質。零價金屬如零價鐵金屬或奈米級零價鐵金屬皆已被證實具有染料脫色之功能，然其脫色效果來自於官能基之還原反應，因此，水中殘餘之 COD 仍然偏高。目前對於染料 COD 之物化處理技術多採用高級氧化處理，如 Fenton 反應。

第三章 研究方法

摘要

本章節首先闡述本計畫之流程，將實驗架構清楚繪出，主要以批次實驗為主軸，分別以 Fe/Al、Cu/Fe/Al、B₁₂-Cu/Fe/Al 測定苯、CCl₄、CH₂Cl₂，確認其變數，之後再以管柱實驗測定之。

3.1 研究架構

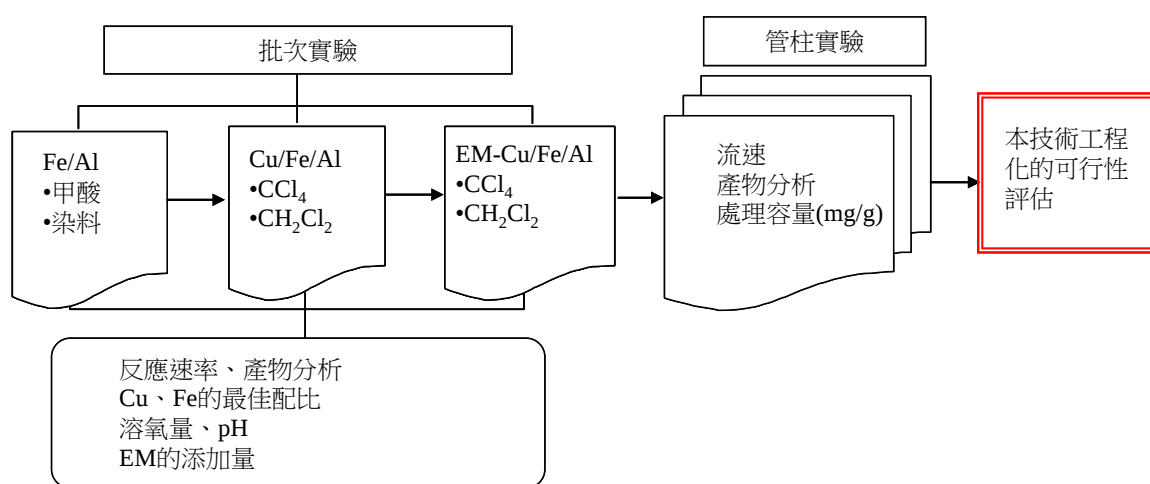


圖 19. 研究架構圖

3.2 氧化還原可調控式之材料合成技術

分別闡述 Fe/Al、Cu/Fe/Al、B₁₂-Cu/Fe/Al 之材料合成技術

3.2.1 Fe/Al 複合金屬

取鋁金屬 5 g 置於 1000 mL 燒杯，加入 10 mL 之去離子水以磁石攪拌器攪拌，將 10 mL 的 HCl 緩緩加入鋁溶液中，持續攪拌至劇烈反應發熱，然後將已知濃度之氯化鐵(FeCl₃)溶液加入後，形成鐵鋁複合金屬。合成後加入 50 mL 之去離子水冷卻金屬，並於抽氣過濾時以 200 mL 的去離子水沖洗，完成後置於厭氧操作箱內備用。

3.2.2 Cu/Fe/Al 複合金屬

將合成完之 Fe/Al 複合金屬一定量置於燒杯中，加入已知濃度之硫酸銅溶液並攪拌之可行成銅鐵鋁複合金屬。合成後加入 50 mL 之去離子水冷卻金屬，並於抽氣過濾時以 200 mL 的去離子水沖洗，完成後置於厭氧操作箱內備用。

3.2.3 B₁₂-Cu/Fe/Al 複合金屬

根據維生素 B₁₂ 結合 Cu/Fe/Al 的方法有很多種，以下列出所運用的幾種方法：

- ① 取維生素 B₁₂ 0.2896 g，以純水定量至 100 mL，最終濃度 2 mM，然後取 tetramethyl orthosilicate(TMOS)，TMOS：甲醇：B₁₂ 體積比為 1：5：8，將其放置 Hood 到乾燥為止，再將配製好的 Cu/Fe/Al 與固定態的維生素 B₁₂ 依一定比例混合而成，完成後置於厭氧操作箱內備用。
- ② 將 TMOS：甲醇：B₁₂ 體積比為 1：5：8 混合均勻後放置 Hood 風乾，乾燥後形成紅寶石狀，磨成粉之後呈現粉紅色粉末。
- ③ TMOS：甲醇：B₁₂ 莫爾比為 1：5：8 混合均勻後放置 Hood 風乾，乾燥後形成紅色睫毛狀，磨成粉之後呈現紅色粉末。
- ④ 在 Fe/Al 合成後將其過濾，再將其加入 CuSO₄ 溶液，形成 Cu/Fe/Al，再加入 B₁₂ 溶液，混合後過濾。
- ⑤ 利用乙醇以及 TMOS 和 Cu/Fe/Al 混合，在 60°C 迴流 7 小時，在迴流 6 小時的時候添加 B₁₂ 水溶液，結束後靜置降溫後過濾，其濾液為橘紅色。

3.2.4 B₁₂-Cu/Al 複合金屬

由於 Cu/Fe/Al 的降解效果已經非常好，因此改運用 Cu/Al 結合維生素 B₁₂，以下將列出幾種試驗方法：

- ① 將乙醇、TMOS、Cu/Al 和 B₁₂ 混合，之後在 60°C 迴流 7 小時結束後靜置降溫後過濾，濾液為桃紅色，放置一段時間呈現果凍狀。
- ② 200 mL 的乙醇加入 10 mL 的 TMOS 以及 5 mL 濃度 22 mM 之維生素 B₁₂ 混合均勻，利用 60°C 迴流 6 小時，冷卻後加入 Cu/Al 複合金屬，持續攪拌直到行成膠狀，將其放入 hood 乾燥，乾燥後將其磨成粉末形成 B₁₂-Cu/Al 複合金屬。
- ③ 首先先把維生素 B₁₂ 加入乙醇中與 TMOS 混合攪拌，經由水浴迴流的方式 60°C 加熱 6 小時後將其放置冷卻，冷卻後將 Cu/Al 加入其中，再進行攪拌直到形成

膠狀，之後放入 hood 乾燥。

- ④ 利用 20 mL 乙醇+5 mL 0.02M +5 mL TMOS 迴流 6 小時後將其拿去烘乾，再行磨碎與新合成之 Cu/Al 混合。
- ⑤ 一開始將 CuSO₄ 溶於水，加入 NaOH 形成濃稠狀，再加入 B₁₂ 及鋁粉混合均勻。

3.2.5 其他電子媒介體結合複合金屬

除了 B₁₂ 之外還運用 TPPS(C₄₄H₃₀N₄O₁₂S₄)以及磷鎢酸做為測試，以下是其運用方式：

- ① 將 0.288 g 的磷鎢酸+198 mL 蒸餾水 +2 mL 乙醇+2 mL TMOS 混合水浴迴流 6 小時後將其烘乾，再結合 Cu/Al 做測試。
- ② 利用 TPPS 取代 B₁₂，其合成方法是利用莫爾比 TMOS：甲醇：TPPS 為 1：6：0.17 以及 1：6：0.33，針對兩種劑量之 TPPS 作為比較

3.3 材料表面特性分析

本研究將使用國科會貴儀研究中心之精密分析儀器，以鑑定其表面特性，預計使用之儀器有：FTIR、SEM、XRD 與 EPR。

3.3.1 傅利葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

利用 FTIR 鑑定維生素 B₁₂ 是否固定於複合金屬之表面。試驗前，將製備好之 B₁₂-Cu/Fe/Al 複合金屬吹乾並與 KBr 粉末混合後，壓成透明錠片測定。

3.3.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

利用 Hitachi S-4300 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 做表面及化學元素之定性及半定量分析。實驗欲避免電子束與樣品之間因撞擊產生誤差，故環境需在 10⁻⁴~10⁻⁶ torr 真空環境、操作電壓 5 KV 下試驗。

3.3.3 X 光粉末繞射儀 (XRD)

利用 Hitachi Model HF-2000，X-ray 粉末繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)進行不同角度對廢棄鋁渣配製而成的鐵鋁複合金屬進行成份組成分析。試驗前會將金屬以氮氣吹乾並利用 200 號篩過濾。試驗掃描角度(2θ)為 20 至 80 度，並以每分鐘

兩度掃描之。測定完之圖譜則利用 JCPDS 標準圖譜資料庫進行比對，確認材料之組成。

3.3.4 電子順磁共振光譜儀 (EPR)

本研究將使用國立清華大學貴重儀器中心之電子順磁共振光譜儀 ELEXSYS 系列 E-580(德國 BRUKER Co.)，以及利用 DMPO 為自由基捕捉劑來進行量測分析，EPR 分析條件如表 2 所示。在本試驗中將會單純過氧化氫、Fenton 反應及鐵鋁複合金屬去添加自由基捕捉劑(DMPO)，另外會進行不同材料的添加及不同時間的量測，了解鐵鋁複合金屬的自由基生成種類及情況。

表 2. EPR 分析條件

項目	設定值
Center Field	3446.4~3546.39 G
Sweep Width	99.9878 G
Field Mod. Amplitude	1 Gpp
Field Mod. Frequency	10^5 Hz
Microwave Frequency	9.815793×10^9 Hz
Microwave Power	0.015 W
Receiver Gain	34
Receiver Time Constant	0.32768 s
Receiver Phase	0 deg
Receiver Harmonic	1

3.4 污染物分析方法

利用氣相層析儀、總有機碳分析儀以及感應耦合電漿質譜儀，分別分析有機氯生成產物、水中總有機碳以及水中金屬之濃度。

3.4.1 氣相層析儀分析技術

氣相層析儀分析技術以定量有機氯及其生成產物。有關含氯有機污染物之分析使用 HP-6890 機型之氣相層析儀配置電子補捉偵測器(ECD)，進行檢測分析。注射區與偵測器之溫度條件分別為 200 °C 及 300 °C，GC 烘箱(Oven)之升溫模式為：100 °C 定溫五分鐘。有關苯的分析則是使用 HP-4890 機型之氣相層析儀配置火焰離子化偵測器(FID)，操作條件與前述類似。

3.4.2 總有機碳(TOC)分析

利用 Model Apollo 9000 分析水樣中總有機碳的濃度。藉由測定總有機碳的是否減少來判定水樣中甲酸的降解變化，因為甲酸會氧化降解而礦化成二氧化碳而逸散到大氣中，使得水樣中的總有機碳減少，來證實甲酸是經由氧化而降解成二氧化碳。溫度設為 680 °C，有機碳儲備標準溶液以環保署公告方法使用 2.1254 g 無水鄰苯二甲酸氫鉀定量至 1000 配製濃度為 1000 mg 碳/L。

3.4.3 金屬離子之測量

使用感應耦合電漿光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Optima Optical Emission Spectrometer, ICP-OES, PerkinElmer)進行水中銅、鐵、鋁離子濃度之測量。電漿流量為 15 L/min，使用氣體為超純氬氣、高純氮氣及空氣。選定之鋁離子波長為 396.153 nm，鐵離子波長為 248.3 nm，銅離子波長為 327.393 nm。分析時取血清瓶中液體 1 mL，以二次純水稀釋至 20 mL，並以 0.45 µm 過濾頭過濾後進行ICP分析。

3.5 批次實驗

實驗於 165 mL 之血清瓶中進行，每次使用金屬重量為 1 g，污染水樣體積為 100 mL，污染物(四氯化碳、氧化性污染物)濃度設定範圍為 1-100 mg/L，在特定 pH 條件下進行批次試驗，並將血清瓶置於水平震盪儀上以震盪速率 175 rpm 使水樣充分混合反應。實驗中 pH 調整將使用 NaOH 和 HNO₃ 調整，並於一定時間於反應系統中取樣分析之，相關之操作參數請參閱表 3。透過批次實驗可獲得反應速率、產物、複合金屬之最佳配比、維生素 B₁₂ 劑量、環境因子影響等重要資訊

表 3. 本計畫批次實驗的操作條件規劃

材料	金屬 配比(%)	劑量 (g/L)	pH	CT/DCM (mg/L)	苯(或其他氧化性 污染物) (mg/L)	分析項目
Fe/Al	0.1-10	0.1-10	3-12	--	0.1-100	▪ 污染物隨時間變化之關係
Cu/Fe/Al	0.1-10	0.1-10	3-12	0.1-100	0.1-100	▪ 水中金屬離子與氯離子濃度
EM-Cu/Fe/Al	0.1-10	0.1-10	3-12	0.1-100	0.1-100	▪ 生成產物之定性與定量分析

操作溫度：室溫 25℃

3.5.1 Fe/Al 之 EPR 自由基測實驗

以 DMPO 做為自由基捕捉劑，反應材料為 Fe/Al。本實驗於室溫 25 °C、165 mL 之血清瓶中進行批次反應，並將血清瓶置於水平震盪儀上，以震盪速率 175 rpm 使水樣充分混合，並暴露於大氣中。每次使用金屬重量為 0.5~5 g，水樣體積為 100 mL，DMPO 濃度為 100 mM，批次實驗時間為 2~10 hr。並於固定之採樣時間由反應系統中取 1 mL 水樣及 1 mL DMPO 混合均勻，再利用 EPR 分析之。

3.6 管柱實驗

管柱實驗主要模擬實場的運用情形，因此藉由填充物質的不同，用以評估不同的作用，一開始做空白實驗採用整根管柱都填充石英的情況來作為控制組，如圖 20 中所顯示的情況，之後分別用 Fe/Al 以及 Cu/Fe/Al 測定氧化以及還原之情形。空白實驗通入的四氯化碳濃度為 10 mg/L，流速為 0.25 mL/min，水利停留時間為 3.69 hr，孔隙率為 31.32%，經過 62 hr 測量其貫穿點。水流經由蠕動幫浦將其自管柱下方通入，再由上方流出，最後在特定時間採樣收集並分析。



圖 20. 空白管柱實驗示意圖

3.6.1 氧化反應

本試驗使用單一管柱(內徑：3 cm、長：30 cm)進行染整廢水 COD 濃度去除試驗。於管柱上下填滿脫脂棉及石英砂，之後在管柱中段填充廢棄鋁屑配製出來的鐵鋁複合金屬，再利用蠕動幫浦控制流速為 1.3 mL/min，停留時間約為 80 分鐘，導入由廠商提供的生物處理後的染整廢水，COD 濃度大約在 250~300 mg/L，並記錄管柱出流口的廢水 COD 濃度值之變化。

如圖 21 所示，左邊為染整廢水經由蠕動幫浦(Master Flex)傳輸，由管柱下方

進入，上方排出。進流速度及停留時間參考批次實驗結果而設計。管柱出流水再經過 0.45 μm 過濾頭稀釋過濾，再添加 2 mL 水樣進入 COD 試劑，經 150 $^{\circ}\text{C}$ 燃燒 2 小時後，再利用分光光度計測定其 COD 濃度值。

染料 COD 去除試驗是使用 COD 試劑(Digestion Solution for COD)，廠牌為 HACH。將 2 mL 已稀釋過濾的水樣加入 COD 試劑管裡，搖晃後再經由 150 $^{\circ}\text{C}$ 高溫燃燒 2 小時，形成穩定錯合物。再由分光光度計在波長 620 nm 下測定，其偵測範圍為 20~1500 mg/L，本次試驗濃度皆在檢量線範圍內。

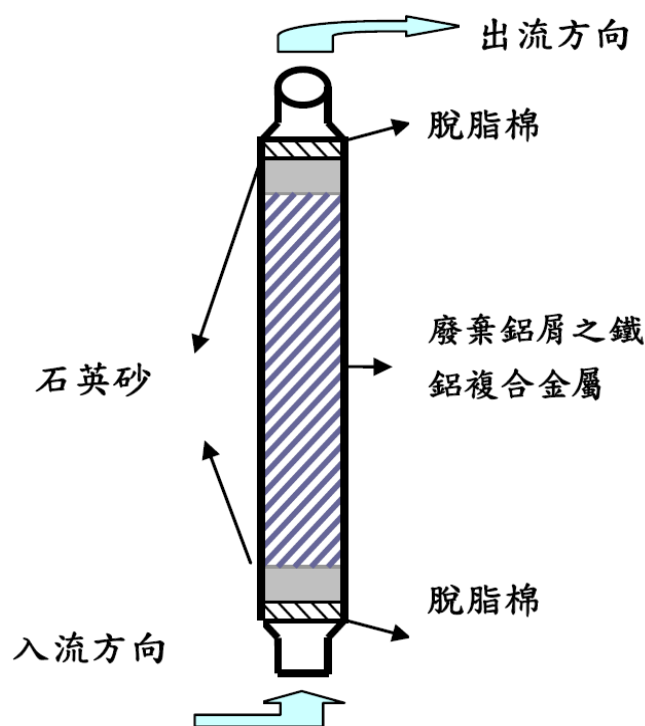


圖 21. 氧化管柱實驗示意圖

3.6.2 還原反應

本研究模擬地下水中流動的情形，採用連續流的方式，管柱尺寸長 30cm，內徑 3cm 之玻璃管柱，管內填充材料為 6.67g 的 Cu/Fe/Al 複合金屬，上下兩端則是填滿脫脂棉及石英砂，入口端將進樣的瓶子倒置(圖 22)，確保不會使四氯化碳因而揮發，利用蠕動幫浦進樣，流速一開始為 0.68 mL/min，停留時間約為 51.9 分鐘，在第 5 天之後將流速調整為 1.36 mL/min，水力停留時間轉為 25.9 分鐘，總實驗天數為 7 天，觀察其變化情形，採樣方式是在特定時間採用封瓶方式取樣，然後再

利用 GC-ECD 分析。另外其排出的水溶液以 ICP 分析 Cu、Fe、Al 各別每天的變化情形，了解其釋出濃度以及管制範圍，以確保不會造成環境另一方面的污染。



圖 22. Cu/Fe/Al 管柱實驗

3.7 反應動力學分析

反應速率與反應速率定律式，為探討化學反應動力學之基本概念。反應速率 (r) 之定義為：單位時間內一特定反應物之變化量(式 3-1)，其中 C 代表反應物濃度， K_{obs} 是偽一階反應之速率常數。另外作反應動力學是用來看出其反應速率的快慢，一旦 K_{obs} 值比較大就表示反應速率比較快。

$$\text{反應速率} \quad (r) = -\frac{dC}{dt} = K_{obs} \cdot C \quad (3-1)$$

第四章 結果與討論

4.1 材料表面鑑定

4.1.1 Fe/Al 與 Cu/Al 複合金屬

有關 Fe/Al 複合金屬應用於去除含氯有機污染物之研究及其相關之材料表面分析已發表於文獻中，整體而言，該材料是零價鐵顆粒狀結構，附著於鋁載體上(圖 23a)[Chen et al.,2008]。Cu/Al 複合金屬雖不是本計畫直接之研究對象，然為有助於了解 Cu/Fe/Al 三層複合金屬之表面結構，Cu/Al 複合金屬(15%Cu)仍有進行 SEM 分析，如圖 23b 所示。與 Fe/Al 複合金屬比較，兩者之間主要差別是 Cu/Al 複合金屬的表面形成針狀結構而非顆粒狀。

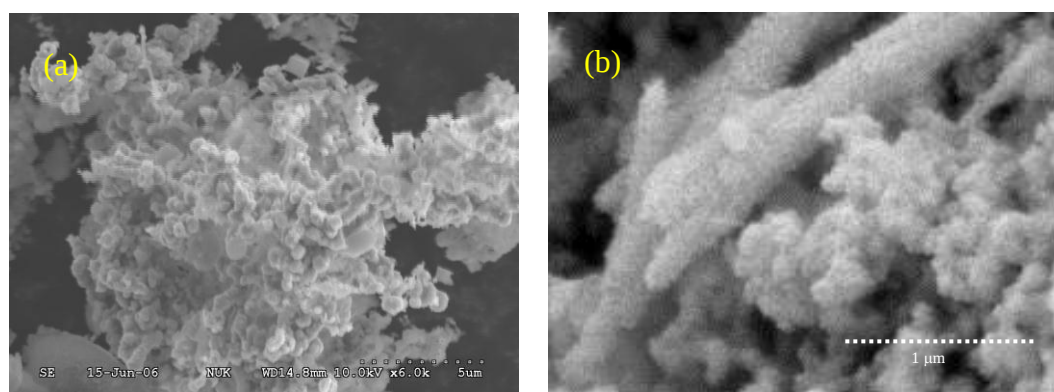


圖 23. a Fe/Al 複合金屬[Chen et al.,2008] b. Cu/Al 複合金屬

4.1.2 Cu/Fe/Al

為了瞭解不同比例的銅對於Cu/Fe/Al複合金屬之構造，故利用SEM掃描進行分析，結果發現，Cu含量為0.5%的Cu/Fe/Al複合金屬在放大倍率為3000倍的照片(圖 24)並未觀測到顯著之複合金屬的特徵。圖25是Cu含量為1%的Cu/Fe/Al複合金屬在放大倍率為3000倍的照片觀看合成之情況，可以發現類似Cu/Al複合金屬之針狀結構，顯示銅金屬應有附著於材料表面。圖26是Cu含量為10%的Cu/Fe/Al複合金屬在放大倍率為2000倍的SEM圖，多數粒狀物附著於材料表面。

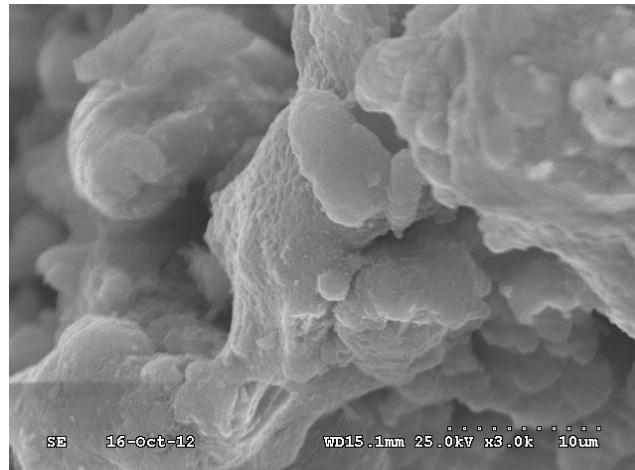


圖 24. Cu/Fe/Al 複合金屬之 SEM 照片 (Cu 含量為 0.5%)

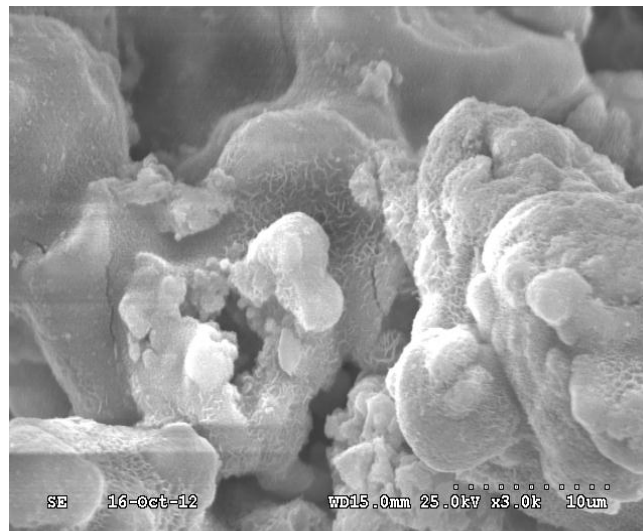


圖 25. Cu/Fe/Al 複合金屬之 SEM 照片 (Cu 含量為 1%)

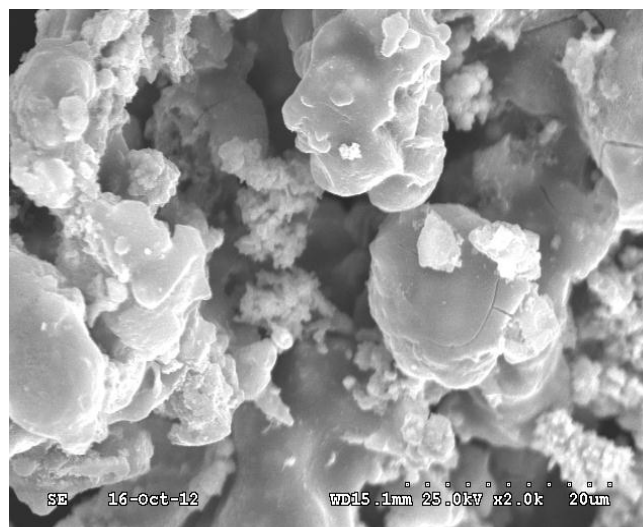


圖 26. Cu/Fe/Al 複合金屬之 SEM 照片 (Cu 含量為 10%)

為進一步確認複合金屬的組成，我們進行 Cu/Fe/Al 複合金屬的 XRD 之分析，如圖 27 並將分析結果與 X 光粉末繞射資料庫(PCPDFWIN-Powder Diffraction)比對(圖 28、29、30)，其中圖 23-25 分別為銅、鐵和鋁之標準圖譜。銅之繞射角 (2θ) 為 43.3° 、 50.4° 與 74.1° ；鐵之繞射角為 44.9° 與 65.2° ；鋁之繞射角則為 38.4° 、 44.7° 、 65.1° 、 78.2° 。

本研究中使用不同比例的銅做比較，由 XRD 分析可以發現其比例為 10%時有明顯銅的波峰，因為當銅比例為 10%時，有大量的銅覆蓋於 Fe/Al 之上，所以比起 0.5%和 1%多出銅的波峰。而在不同比例圖譜而言，可觀察到有鋁的存在，不管是何種比例所測出來的強度是一樣的。至於鐵的波峰會出現在 44.9° 與 65.2° 其與鋁的波峰 44.7° 和 65.1° 接近。

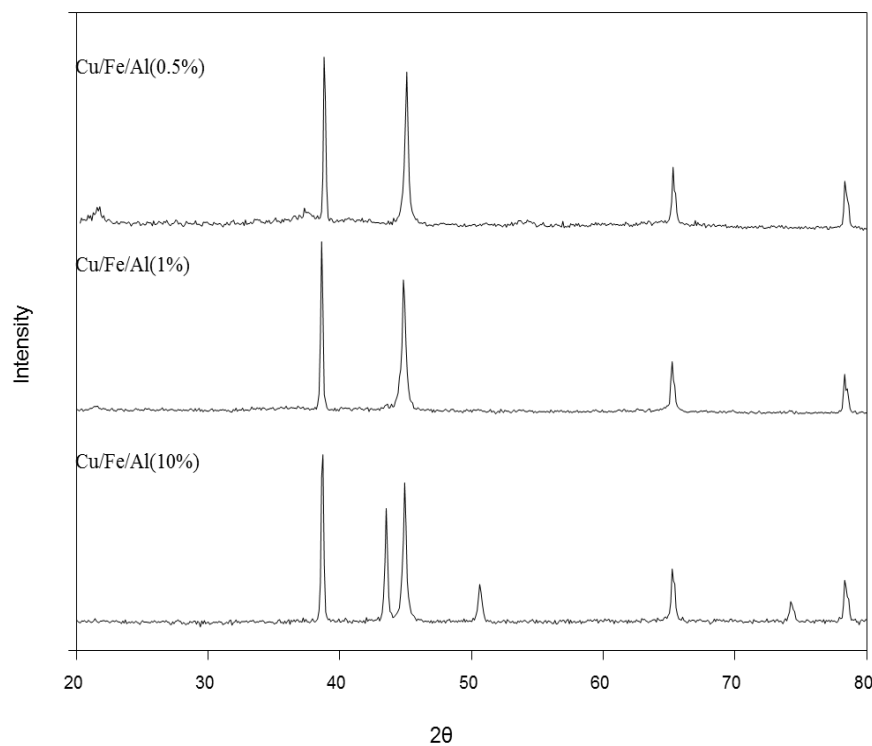


圖 27. 不同比例銅鐵鋁之 XRD 分析圖譜

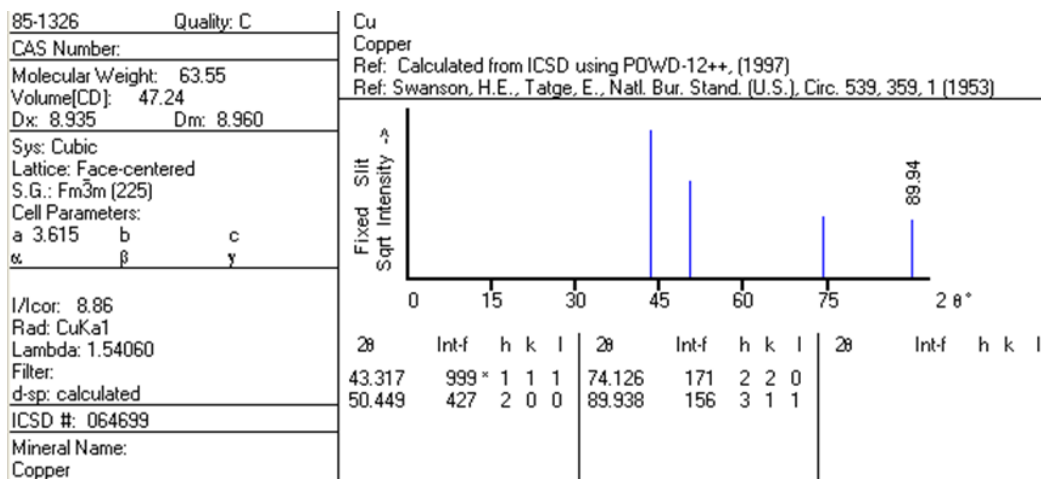


圖28. 銅之XRD標準圖譜 (PCPDFWIN)

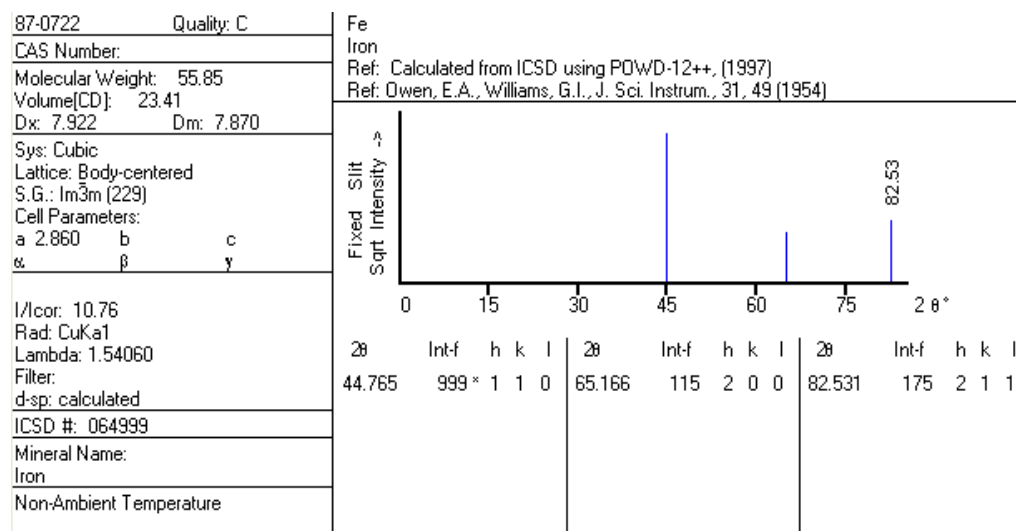


圖29. 鐵之XRD標準圖譜 (PCPDFWIN)

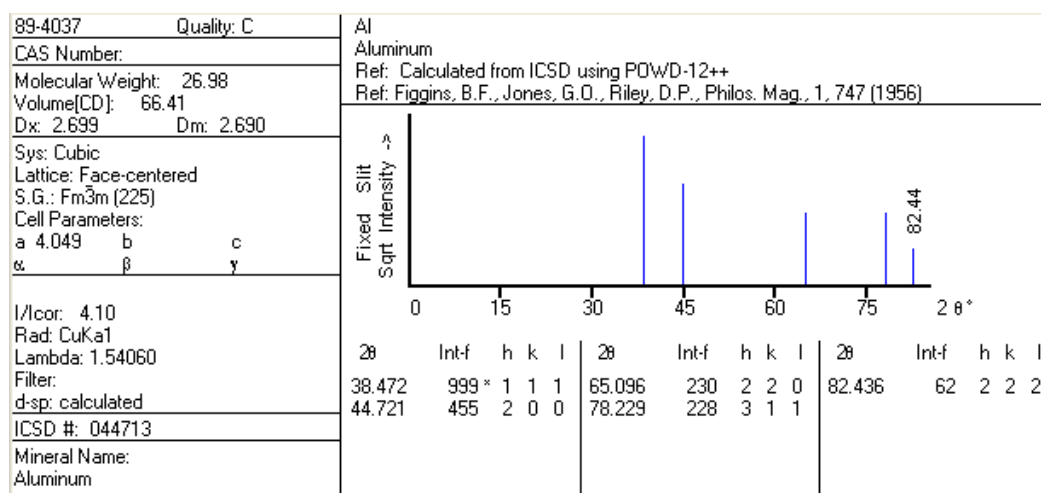


圖30. 鋁之XRD標準圖譜 (PCPDFWIN)

4.1.3 EM-Cu/Fe/Al

EM-Cu/Fe/Al 主要是針對 B₁₂-Cu/Fe/Al 進行表面官能基之分析，以確認維生素 B₁₂ 所作之表面改質是否成功複合於 Cu/Fe/Al 表面。圖 31 為 B₁₂-Cu/Al 與固體維生素 B₁₂ 的 FTIR 比較圖。其中 B₁₂-Cu/Al 的合成方法是利用 200 mL 的乙醇與 TMOS 和 B₁₂ 混合攪拌，經由水浴迴流的方式 60°C 加熱 6 小時後將其放置冷卻，冷卻後將 Cu/Al 加入其中，再進行攪拌直到形成膠狀後乾燥，待其乾燥後將其磨碎並進行 FTIR 分析。分析維生素 B₁₂ 與 B₁₂-Cu/Fe/Al 結果可以發現，兩者在 1646、1089、800 cm⁻¹ 等處出現相同之吸收波峰，其中，在 1664 cm⁻¹ 為 C=O 丙烯胺的側鍊(corrin ring)產生伸縮(Stretching)振動模式所造成 [Jin et al., 2009]。維生素 B₁₂ 在 1089 與 953 cm⁻¹ 的吸收波峰是磷酸鹽(PO₃⁻)的官能基的伸縮振動所致[Jin et al., 2009]，在 B₁₂-Cu/Fe/Al 的圖譜中，僅能觀察到 1089 cm⁻¹ 吸收峰而 953 cm⁻¹ 吸收波峰並不明顯。由 FTIR 之分析可以確認維生素 B₁₂ 能複合於金屬材料表面，但所附上之劑量可能不高，後續之改良應有其必要性。

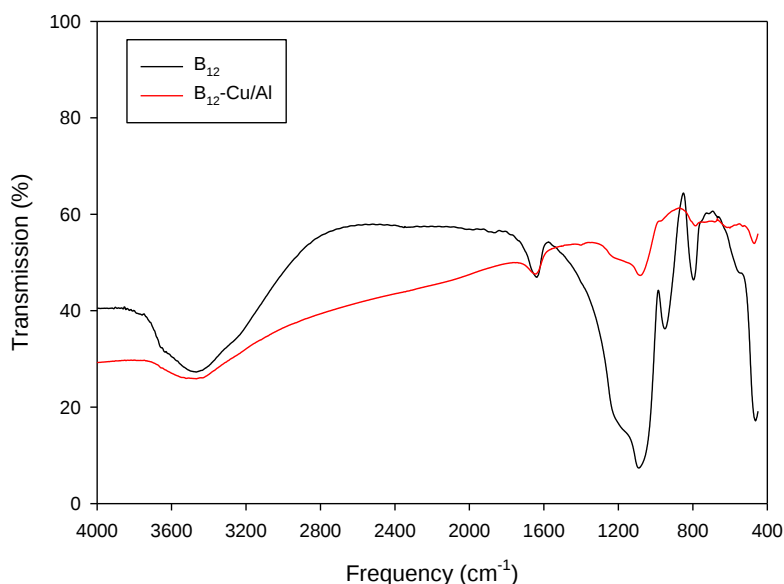


圖 31. B₁₂-Cu/Al 之 FTIR 分析圖

4.2 還原反應

本計畫以四氯化碳做為判定還原反應之化合物。四氯化碳的還原脫氯過程會產生中間代謝產物，像是三氯甲烷、二氯甲烷，如圖 32 所示。在研究中利用 2.5 g 的 Cu/Fe/Al 複合金屬與 10 mg/L 的四氯化碳，在 pH=10 的情況下反應 4 小時，觀察其降解的情況。由圖 33 可以發現四氯化碳降解效率相當快，在 2 小時之內降解達 9 成以上，另外圖中觀察一開始四氯化碳會大幅減少，三氯甲烷會隨之增加，一段時間後二氯甲烷的量會增加，由這個圖可以說明四氯化碳是以還原脫氯的方式達到降解。而根據 Chen 等學者在 2008 年的研究，發現產生的趨勢與之類似，說明在這個研究的四氯化碳是以還原脫氯的方式達到去除。

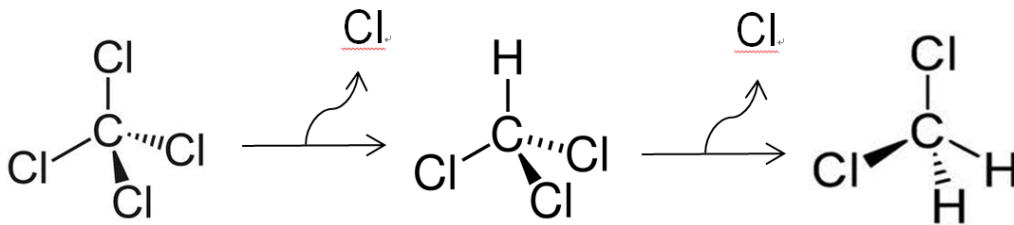


圖 32. 四氯化碳還原脫氯示意圖

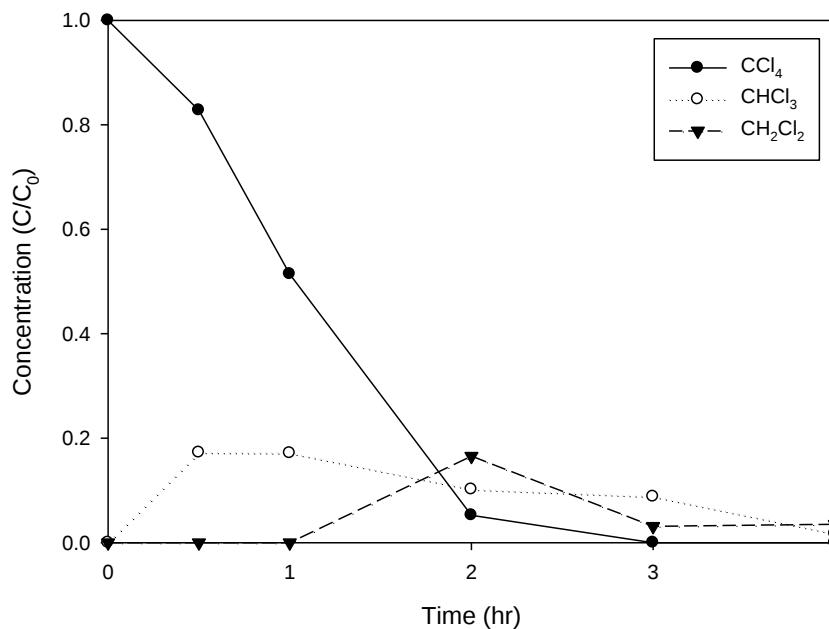


圖 33. 四氯化碳降解之中間代謝產物

4.2.1 Fe/Al 批次反應

在前面的文獻回顧中發現 Fe 含量為 15% 為最佳，因此將其比例設定在 15%，而在此利用不同 pH 值來探討 Fe/Al 複合金屬降解四氯化碳之適用性。

Fe^0 技術的應用會受到水體的 pH 值增加以及鐵產生鏽蝕的問題，導致處理效果降低，而 Fe/Al 複合金屬則在中性的情況下處理含氯有機物質可以保持在不被影響的情況，另外 Al 的存在可以降低鐵腐蝕的產物 [Chen et al. 2008]。

在圖 34 比較不同 pH 值，其去除效率，以 pH=4 最高，在反應時間 4 小時的時候，去除率達 76%，pH=7 和 pH=10 的去除效率則較差，4 小時去除率只分別達 63% 和 46%，說明在酸性的情況下有較佳的去除率。但是綜觀而言三種 pH 的去除率相差不大，經實驗測試後，發現其均為 pH=5 左右，因此推測其為相差不大之原因。

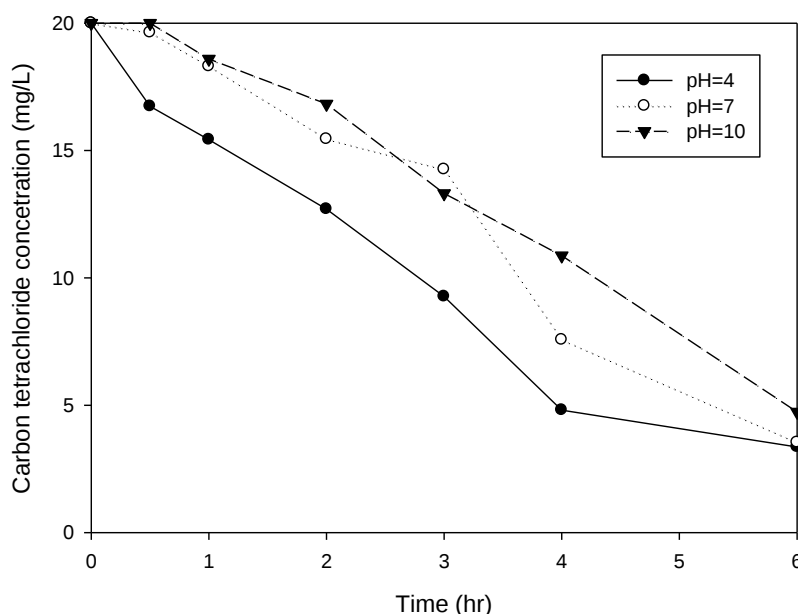


圖 34. Fe/Al 在不同 pH 對去除四氯化碳之影響

另外做不同 pH 之反應動力學分析，如圖 35，其為一階反應，在 pH=4, 7, 10 的 K_{obs} 分別為 0.09、0.06、0.04，其值越大表示降解速度越快，在此 pH=4 的值最大，換言之在酸性的情況下其去除效率最好，其在酸性的情況下會比較好主要是因為 H^+ 加速其反應，另外 Fe/Al 會產生 Fenton-like 反應，而在酸性的情況下 $\text{OH}^\cdot$ 相對較活躍，去除效率較高，因此 pH=4 的降解效率最好。

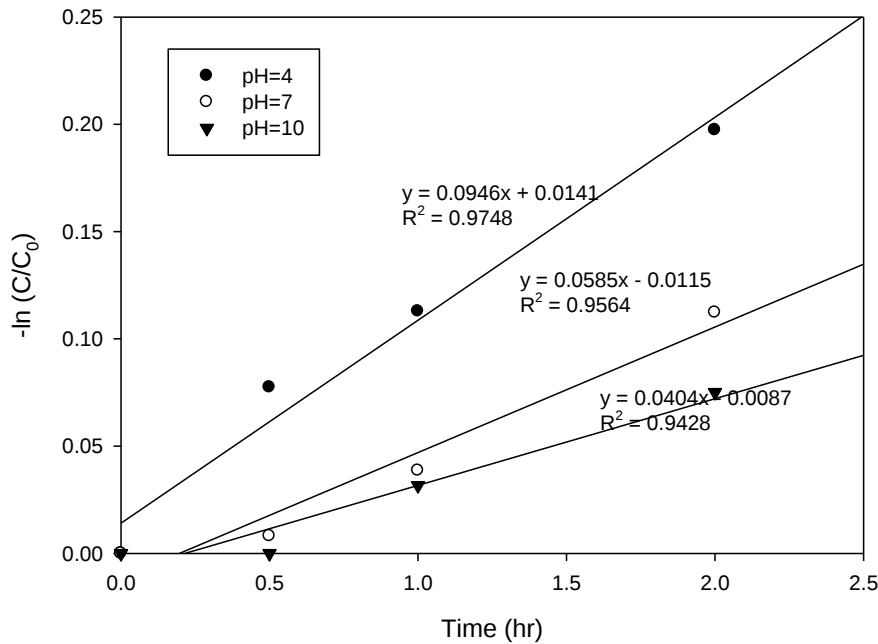


圖 35. 不同 pH 值對於 Fe/Al 去除四氯化碳之反應速率

4.2.2 Cu/Fe/Al 批次反應

在一開始先改變銅的比例以及銅的劑量作為探討，已確定所需配比以及劑量，在研究中分別使用三種比例之銅含量降解四氯化碳，使用的含量是 0.5%、1% 以及 10%，四氯化碳初始濃度 12 mg/L，反應時間 4hr。由結果顯示 10%的效果最差，而 0.5%和 1%結果相近，但以 1%效果最好，如圖 36 顯示。10%效果會最差是因為過多的銅會整個覆蓋鐵鋁，反而讓內部的鋁無法作用，致使其去除效率不好，由圖 37 也可看出其顏色偏紅色，顯示大量銅的包覆。而 1%會較 0.5%略佳的原因是因為多了一些銅的作用，且不像 10%的大量覆蓋，因此效果較佳。也因為 1%效果最佳，因此研究以 1%之銅含量作為後續發展之比例。

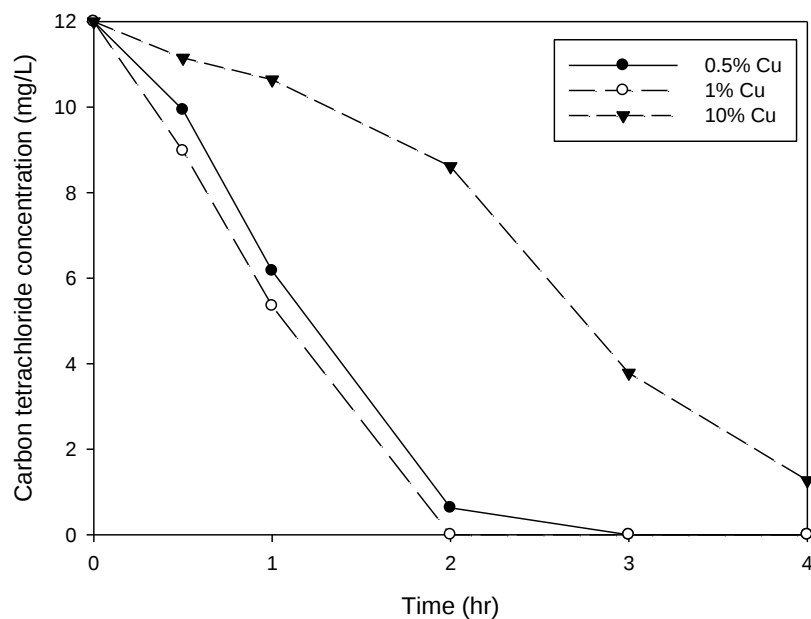


圖 36. 銅鐵鋁的銅含量對四氯化碳脫氯之情形

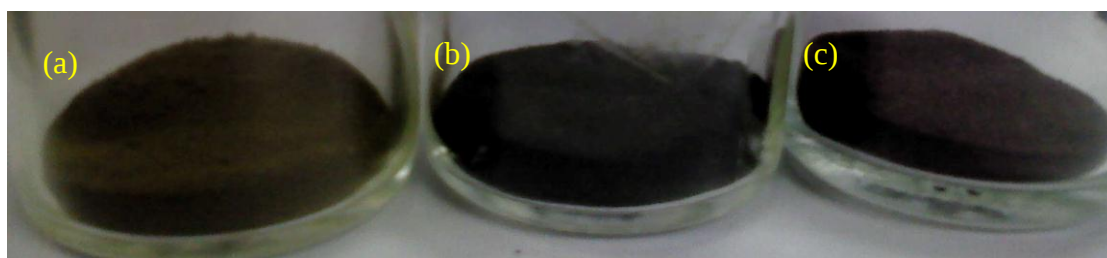


圖 37. 不同銅含量之銅鐵鋁複合金屬 (a) 0.5% (b) 1% (c) 10%

由前項試驗可以得知Cu含量為1%為最佳，因此在這項實驗中採以固定1%的含量，分別以1 g、3 g和5 g作為測試。由圖38可以發現5 g的效果最佳，而1 g相較之下較差，但是可以發現3 g去除效率僅略差於5 g且比1 g的效率好很多，除此之外其在2小時之內已達完全去除，顯示其去除效率是相當好的，另一方面以成本考量，因此選定3 g的Cu/Fe/Al作後續實驗。

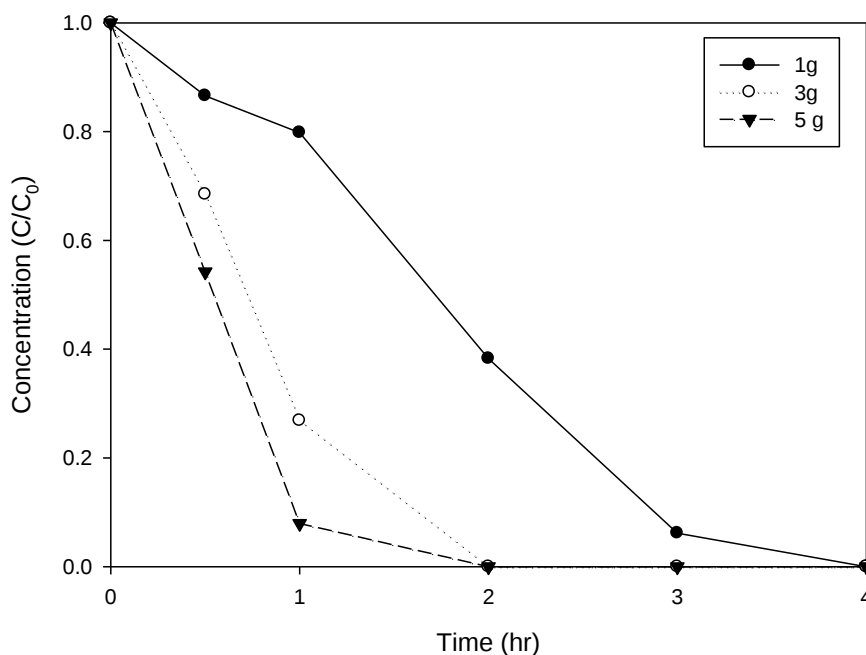


圖 38. 不同劑量的 Cu/Fe/Al 降解四氯化碳

確定銅含量為1%而Cu/Fe/Al劑量為3g 之後再改變其pH值，因為水中的pH值對於複合金屬去除有很大的影響，所以在此將pH值設定為4，7，10，探討在酸中鹼其適用性。

利用Cu/Fe/Al降解四氯化碳的結果，由圖39發現最好的情況為pH=10，在0.5 hr去除率達80%，在pH=7的時候效果最差，在0.5 hr去除率僅有37%，而就整個Cu/Fe/Al降解四氯化碳的情形而言，其效果是相當好的，因為在3 hr去除率都達95%以上。

另外根據反應前後之pH值測定，會發現在酸性及中性的情況下，反應後其均偏酸性，而在鹼性的情況下經過反應後，其pH值則為鹼性，另外根據Cu/Al比較不同pH值之情況，發現在鹼性的情況下亦較好，因此推估Cu/Fe/Al在pH=10較好的情況是因為在酸性情況下會破壞Cu/Al的結構[黃君傑，2008]，除此之外Cu/Fe/Al在鹼性增加OH⁻濃度，可使鋁金屬釋放更多電子供Cu²⁺還原。而在低pH時，高濃度的氫離子會還原成氫氣，減低置換速率。

相較於Fe/Al降解的效率，Cu/Fe/Al的效果更好，因為它除了含有Fe/Al對Fe的

還原作用之外，同時兼具了Cu/Fe對Fe的氧化作用，同時兼具了氧化以及還原的效果，使得Cu/Fe/Al的去除效率更高。

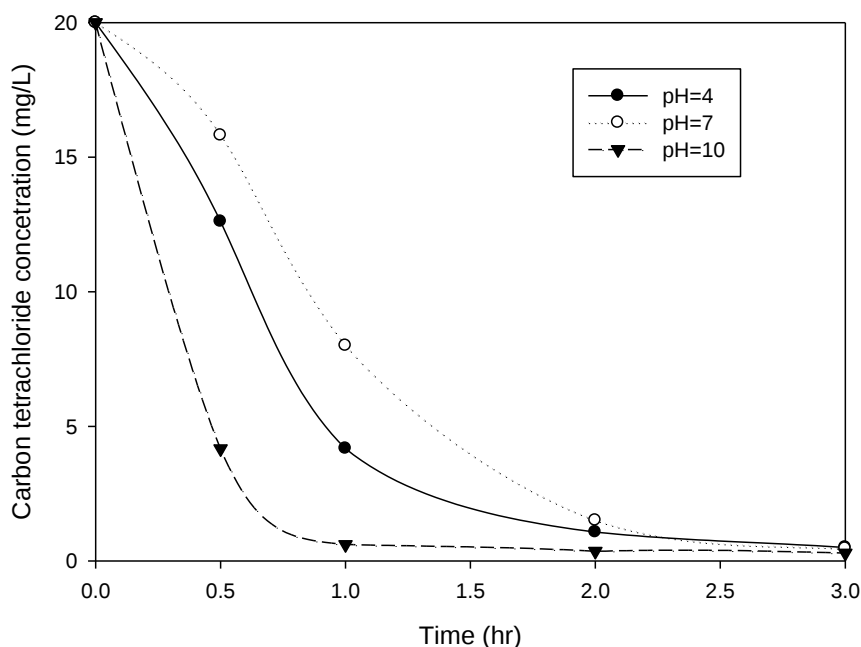


圖 39. Cu/Fe/Al 在不同 pH 對去除四氯化碳之影響

比較不同pH之Cu/Fe/Al作一階反應動力學分析，反應之時間為X軸，而 $\ln(C/C_0)$ 作為Y軸，由圖40可以看出在pH=4, 7, 10的 K_{obs} 值分別為0.66、0.58、1.52，可以發現1.52比0.66和0.58大許多，藉此可以說明當pH=12時其去除效率遠大於其他情況，而其在鹼性的情況下會比較好主要是因為在鹼性增加OH⁻濃度，可使鋁金屬釋放更多電子供Cu²⁺還原，而在低pH時，高濃度的氫離子會還原成氫氣，減低置換速率，因此Cu/Fe/Al在鹼性的情況下較好。

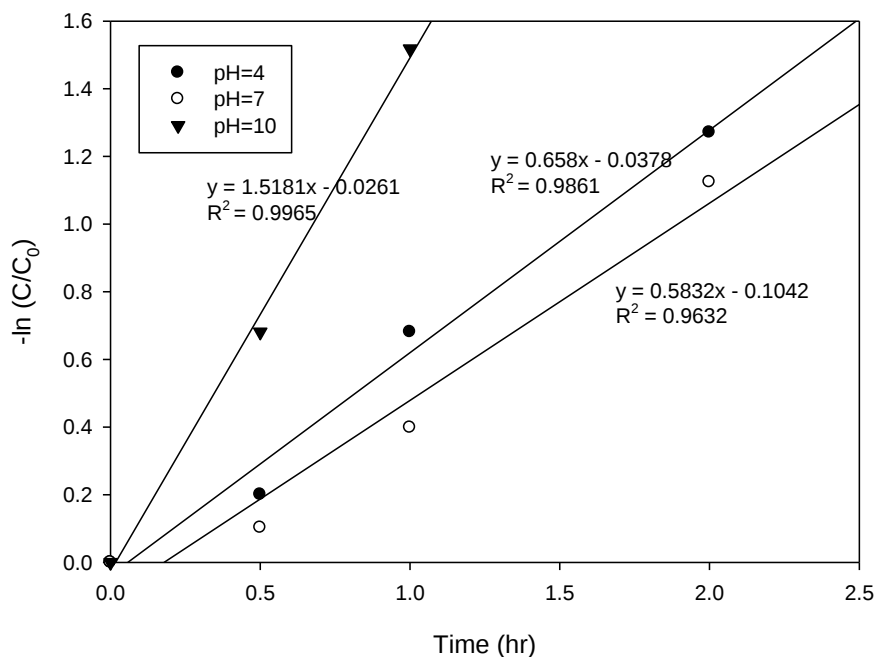


圖 40. 不同 pH 值對於 Cu/Fe/Al 去除四氯化碳之反應速率

4.2.3 電子媒介體與複合金屬之應用

電子媒介體，像維生素B₁₂、TPPS等具有催化的功效，但在應用上由於需要能進行長期的污染物降解處理，因此將電子媒介體固定於複合材料之表面有其必要性。本計畫使用5種不同之合成方法，嘗試將維生素B₁₂、TPPS固定於不同複合金屬之表面如圖41所示。在改質的過程中，關鍵是將電子媒介體固定(黏著)於金屬表面，但又不損及電子媒介體傳遞電子之能力。本計畫探討了兩種固定劑：TMOS與ATPS，針對兩種電子媒介體進行改質：維生素B₁₂、TPPS。

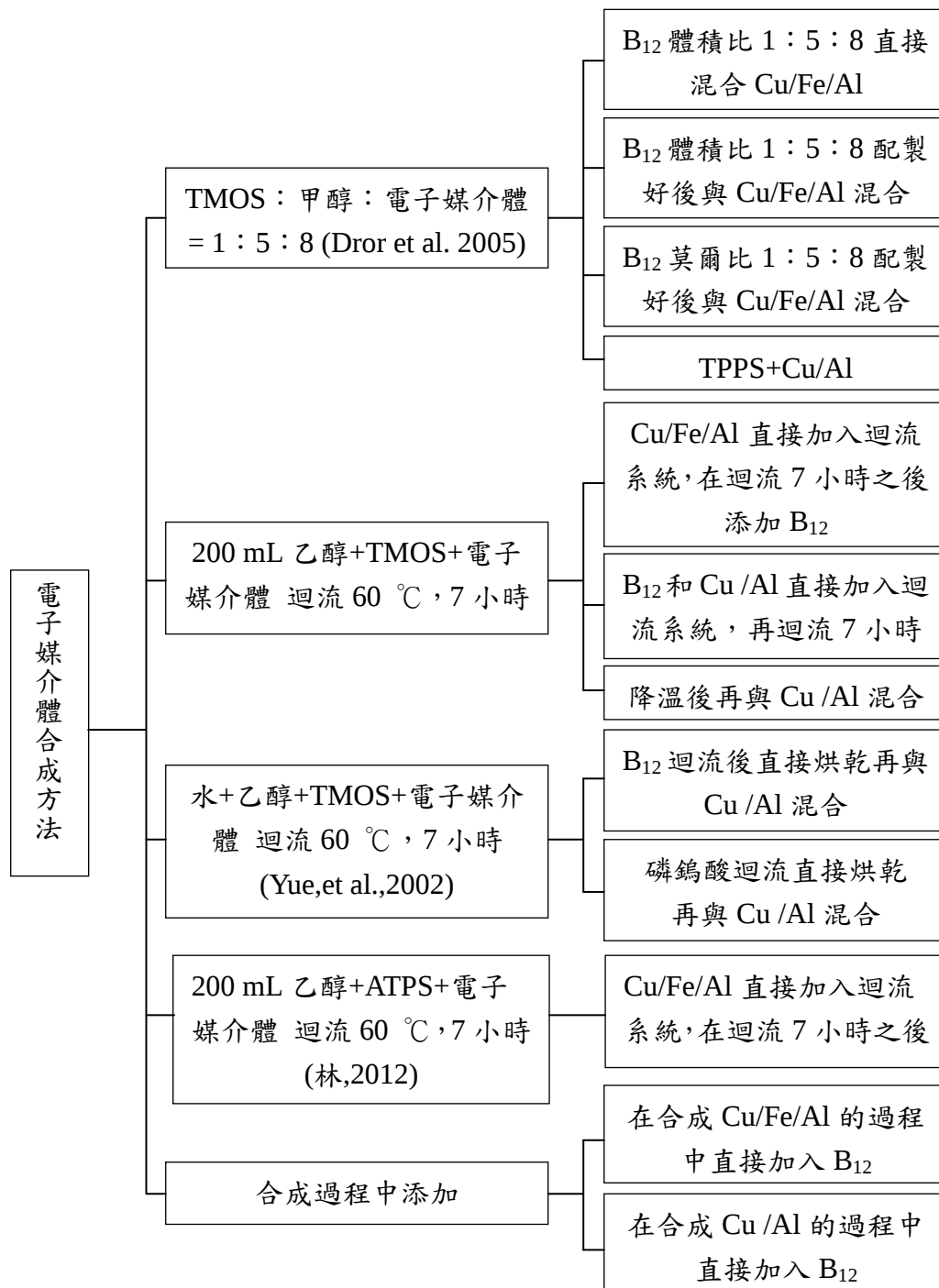


圖 41. 本計畫測試之 5 種固定電子媒介體於複合材料表面之方法

使用TMOS：甲醇： B_{12} 體積比為1：5：8直接加入Cu/Fe/Al，結果顯示複合金屬和 B_{12} 明顯的呈現分離的狀態，複合金屬也呈現氧化型態，如圖42所示，而當與Fe/Al、Cu/Fe/Al比較時(圖43)，發現效果相當差，可能的原因為Cu/Fe/Al不具提供電子的能力，因此改將 B_{12} 與Cu/Fe/Al分開合成探討其效果。

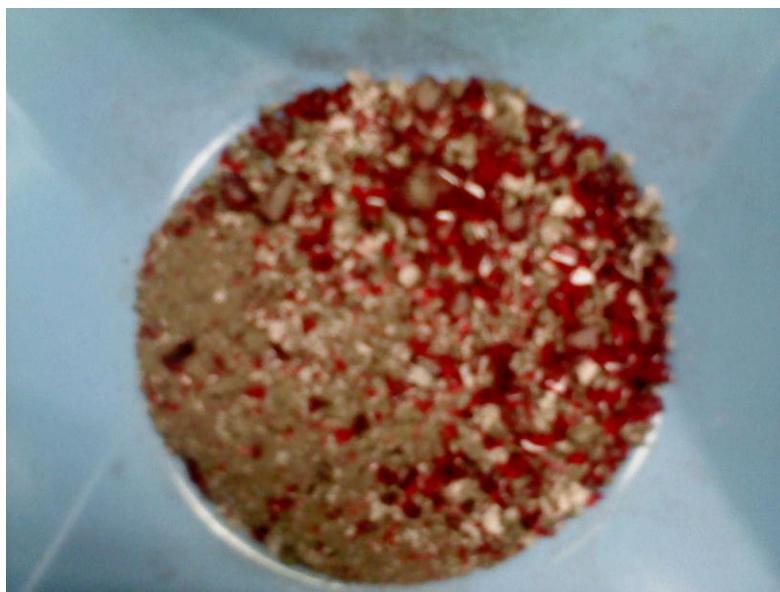


圖 42. B_{12} 與 Cu/Fe/Al 混合

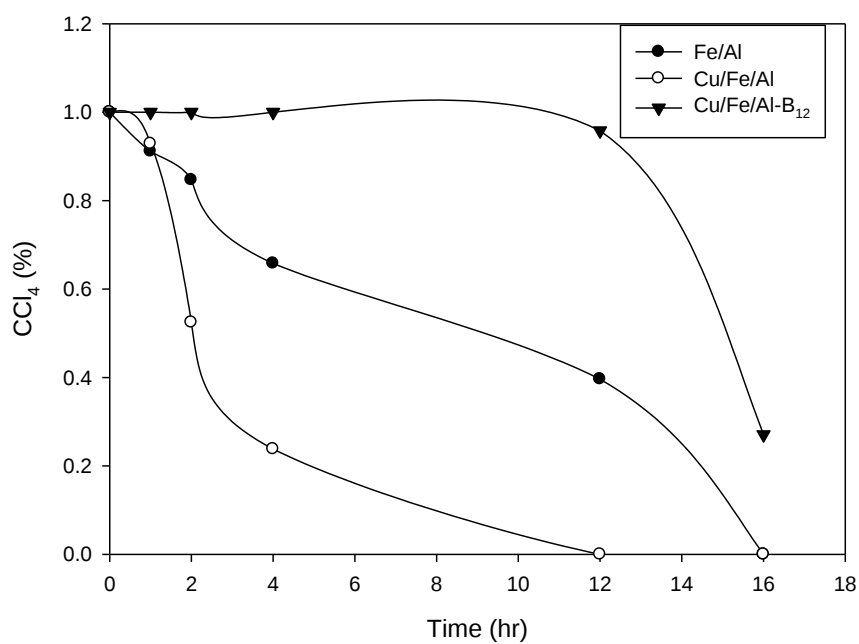


圖 43. Fe/Al、Cu/Fe/Al 和 B_{12} -Cu/Fe/Al 比較圖

由於Cu/Fe/Al由以上方式會產生氧化影響其去除效果，因此改將B₁₂與Cu/Fe/Al分別配製後，再進行混合。將TMOS：甲醇：B₁₂ 體積比為1：5：8混合均勻後放置Hood風乾，乾燥後形成紅寶石狀，磨成粉之後呈現粉紅色粉末(圖44)，放入水中與水不互溶，與未添加B₁₂之比較效果略差(圖45)。探究其原因為TMOS加過量，會讓粉末狀偏白是因為TMOS乾燥後的顏色，因此改變TMOS的劑量。另外雖然B₁₂-Cu/Fe/Al效果沒有Cu/Fe/Al好，但其在一個小時內幾乎完全去除，顯示還是有極佳的效果。



圖 44. B₁₂ 粉狀圖

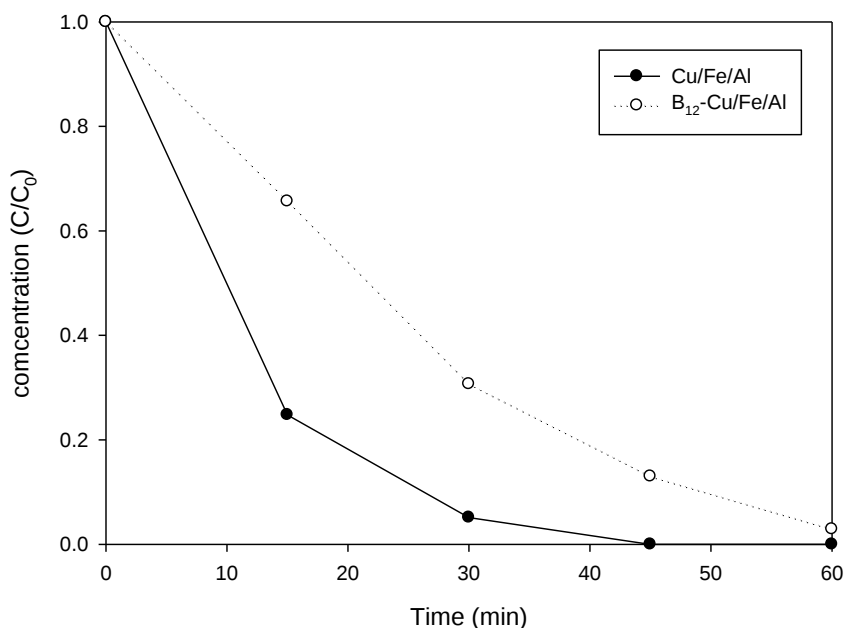


圖 45. Cu/Fe/Al 與 B₁₂-Cu/Fe/Al 之比較

由於前述TMOS劑量過多，因此改變其配製劑量，TMOS：甲醇：B₁₂莫爾比為1：5：8混合均勻後放置Hood風乾，乾燥後形成紅色睫毛狀，磨成粉之後呈現紅色粉末，但可能由於TMOS劑量不足，放入水中會完全溶於水，所以改變其配製方式。改變的方式有兩種，一種是在Fe/Al合成後將其過濾，再將其加入CuSO₄溶液，形成Cu/Fe/Al，再加入B₁₂溶液，混合後過濾，但由於其屬於物理性的合成，沒辦法固定在表面，且從表面觀看，沒有附上去的跡象，所以此方法不適合。另一種改質的嘗試是利用乙醇以及TMOS和Cu/Fe/Al混合，在60°C迴流7小時，在迴流6小時的時候添加B₁₂水溶液，結束後靜置降溫後過濾，其濾液為橘紅色，觀察Cu/Fe/Al表面並無明顯複合之情況，且其表面無氧化之現象，推測其原因是高溫造成Cu/Fe/Al產生變質，使其沒有氧化還原的能力，因此考慮不將Cu/Fe/Al放入高溫系統，另外由於Cu/Fe/Al本身去除效率很好，添加催化劑看不出其效果，因此改利用Cu/Al作為測試。

根據先前的實驗Cu/Al也有加到高溫水浴迴流系統，其方法是將乙醇、TMOS、Cu/Al和B₁₂混合，之後在60°C迴流7小時，結束後靜置降溫後過濾，濾液為桃紅色，放置一段時間呈現果凍狀，Cu/Al如同先前Cu/Fe/Al表面皆無氧化現象，其呈現結果如圖46，一般其氧化之後會形成藍綠色，而在此處仍為鐵灰色，因此說明其沒

有氧化現象，而推測其原因就跟前一組實驗一樣是因為高溫所影響，另外圖47的結果顯示 B_{12} -Cu/Al降解效率較Cu/Al為差。



圖 46. B_{12} -Cu/Al 合成圖

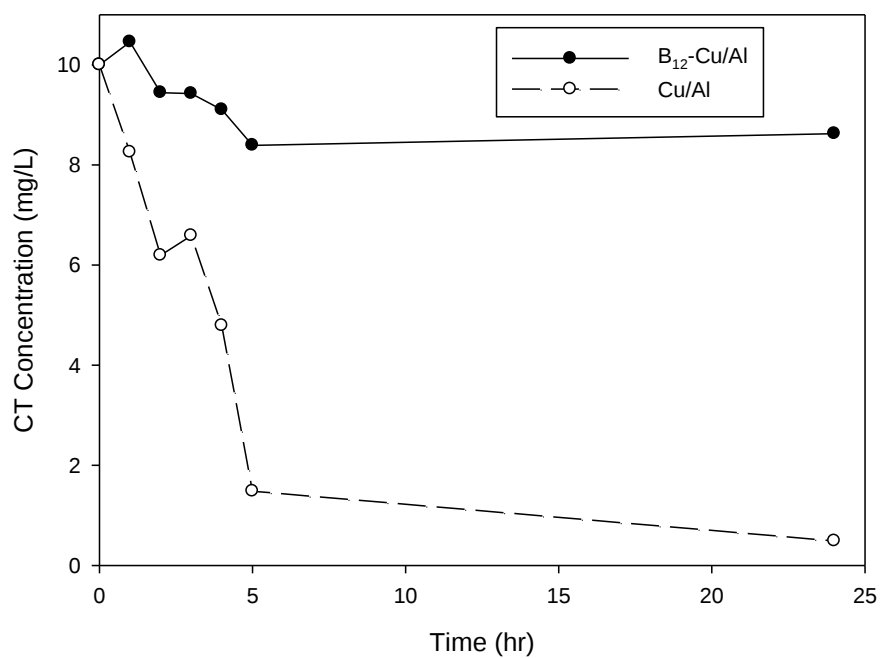


圖 47. Cu /Al 與 B_{12} -Cu/Al 比較圖 (迴流)

因為推測其可能為溫度造成，所以改在他降溫後再行混合，配置方法首先先把維生素B₁₂加入乙醇中與TMOS混合攪拌，經由水浴迴流的方式60°C加熱6小時後將其放置冷卻，如圖48所示，冷卻後將Cu/Al加入其中，再進行攪拌直到形成膠狀，之後放入hood乾燥，及會產生如圖49的情況，藍綠色為Cu/Al，紫紅色則為維生素B₁₂，然後將其加入四氯化碳進行反應，與Cu/Al做比較。經由圖50顯示合成之後的B₁₂-Cu/Al完全沒有去除效用，推估其原因有兩種，一為其在合成過程已經氧化，使得其不具氧化能力，另一方面是乙醇造成的破壞，為了排除這些原因，就將B₁₂與Cu/Al分開合成，以排除以上的疑慮。



圖 48. 維生素 B₁₂ 合成製備的過程



圖 49. B₁₂-Cu/Al 合成情形

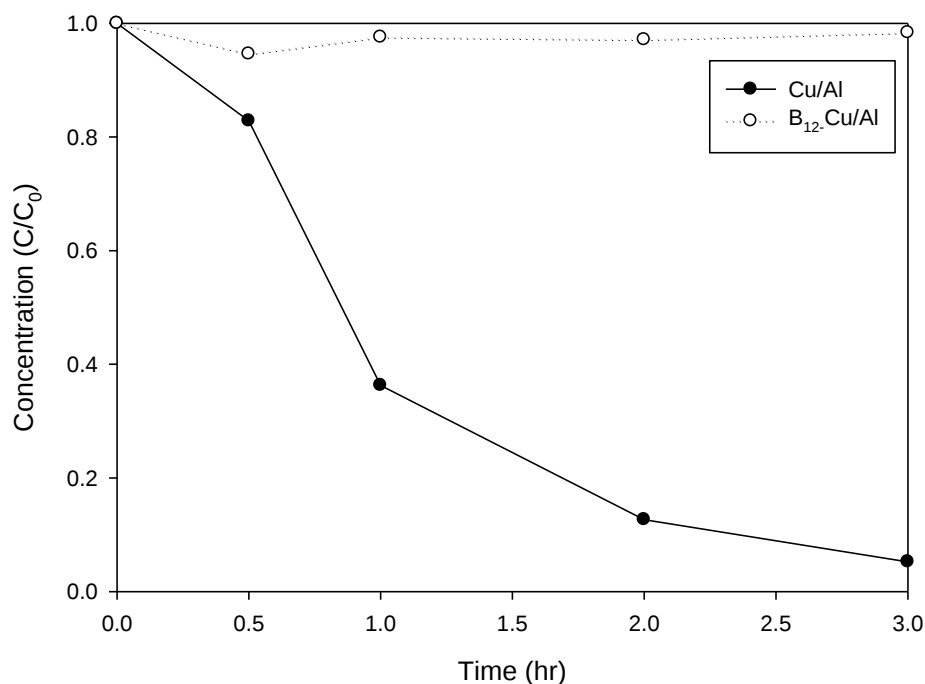


圖 50. Cu /Al 與 B₁₂-Cu/Al 比較圖 (水浴迴流後冷卻混合)

為了避免酒精跟材料放置過久而氧化的疑慮，採用其他的方法嘗試，利用20 mL乙醇+5 mL 0.02M +5 mL TMOS 迴流6小時後將其拿去烘乾，再行磨碎與新合成之Cu/Al混合，其反應的狀況如圖51。此合成方式可以發現合成之材料具降解四氯化碳之能力，但其去除效率並未比單純之Cu/Al複合金屬為比較佳(圖52)。除了水浴迴流之外，本計畫另改變其他合成方式，以尋找有效的合成方式。

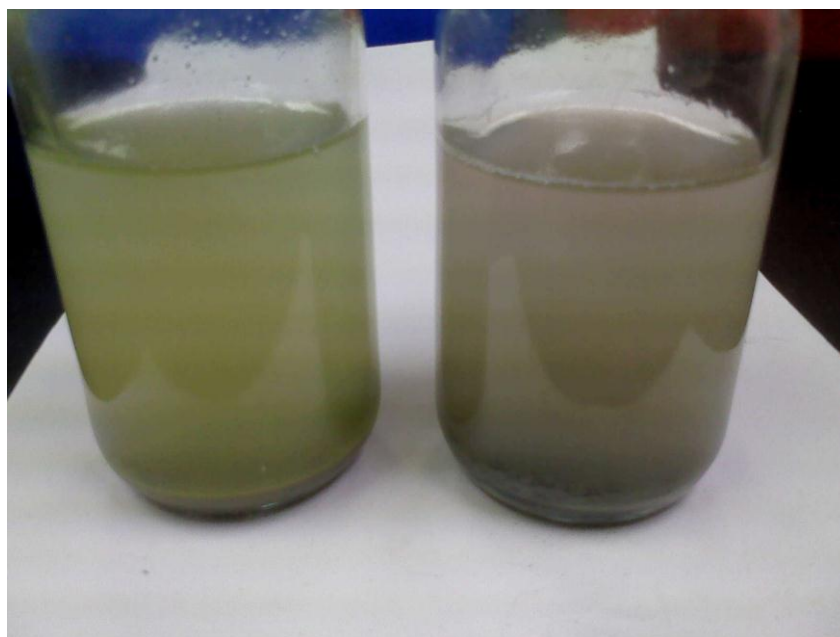


圖 51. Cu/Al 與 B₁₂-Cu/Al 批次反應比較圖

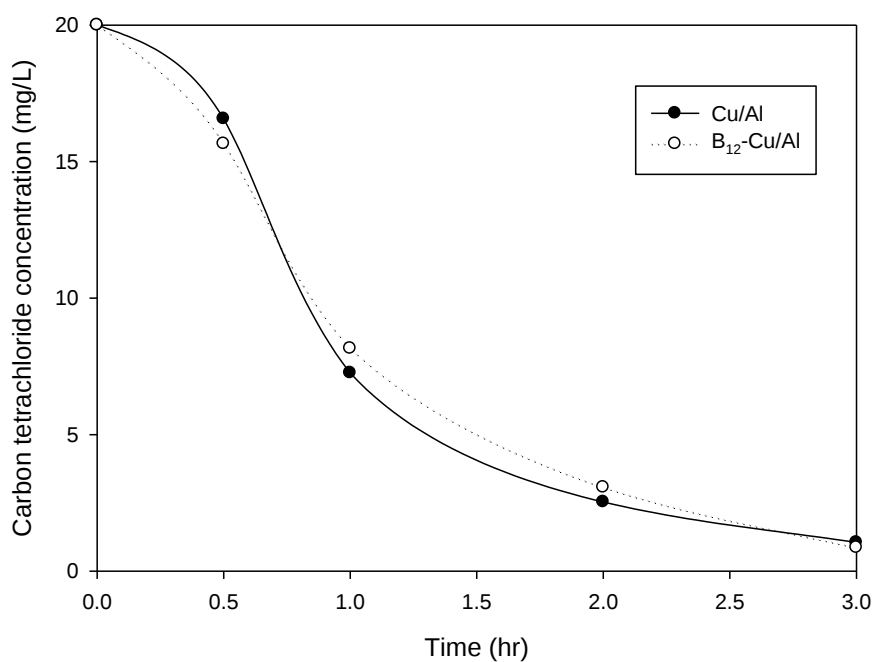


圖 52. Cu /Al 與 B₁₂-Cu/Al 比較圖 (水浴迴流後烘乾)

利用在複合金屬製備合成的過程進行添加，將CuSO₄溶於水，加入NaOH形成濃稠狀，再加入B₁₂及鋁粉混合均勻，其混合在水中的情形就如圖53所示，很明顯有B₁₂混合其中的顏色，顯示B₁₂已經溶於水中，由圖54看出其與Cu/Al比較，降解

效果沒有比較好，且在反應過程中產氣量減少許多，推估可能的原因是當 B_{12} 混入其中時反而影響其合成，因為加入時會使合成反應瞬間降溫，使製備過程所需之溫度不足。



圖 53. Cu/Al 與 B_{12} -Cu/Al 批次反應比較圖 (改變合成方法)

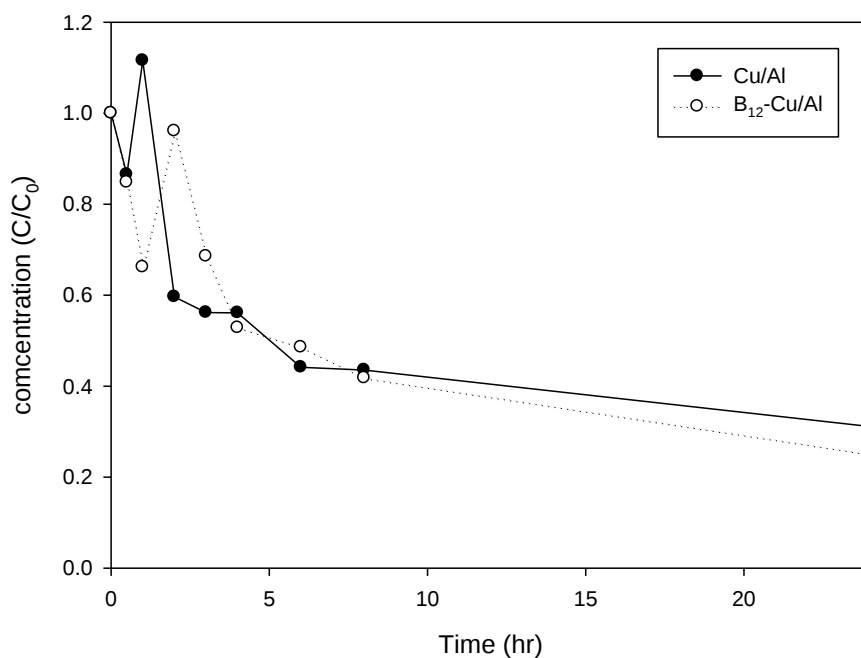


圖 54. Cu /Al 與 B_{12} -Cu/Al 比較圖 (改變合成方法)

除了探討 B_{12} 之外，其他電子媒介體如TPPS以及磷鎢酸亦被測試，以尋找合適之電子媒介體改質之複合鋁金屬材料。

將0.288 g的磷鎢酸+198 mL蒸餾水 +2 mL乙醇+2 mL TMOS混合水浴迴流6小時後將其烘乾，再結合Cu/Al做測試，由圖55可以看出磷鎢酸沒有催化的效果推測其原因為磷鎢酸會降低pH值，而Cu/Al在鹼性下比較好，因此效果不佳。

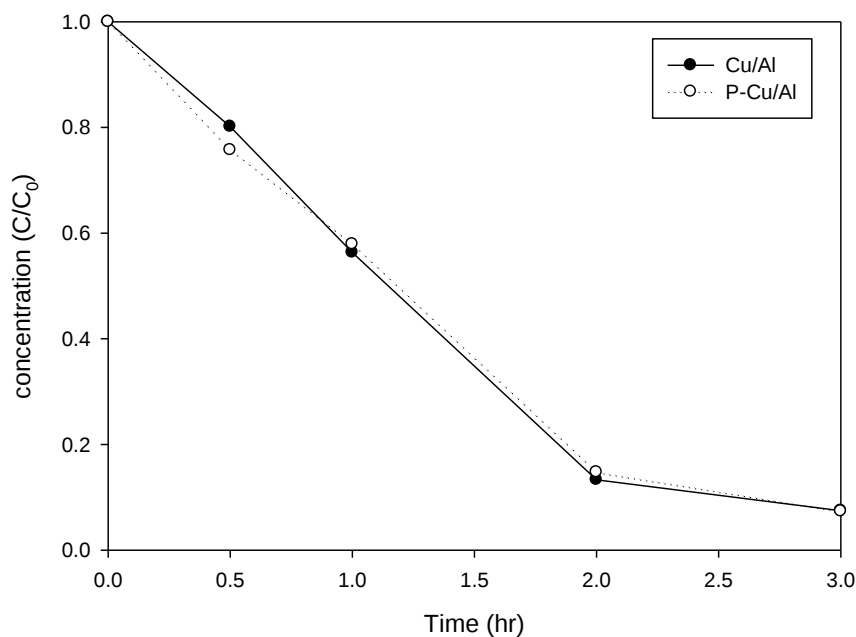


圖 55. Cu /Al 與磷鎢酸-Cu/Fe/Al 比較圖

利用TPPS取代 B_{12} ，其合成方法是利用莫爾比TMOS：甲醇：TPPS為1：6：0.17以及1：6：0.33，針對兩種劑量之TPPS作為比較，在圖56的結果顯示其去除效率有比Cu/Fe/Al還要好，且劑量越高效果越好。此一結果顯示，使用TPPS作為改質用之電子媒介體是較佳的選擇，同時也表示將電子媒介體固定於複合金屬表面是可行的技術。

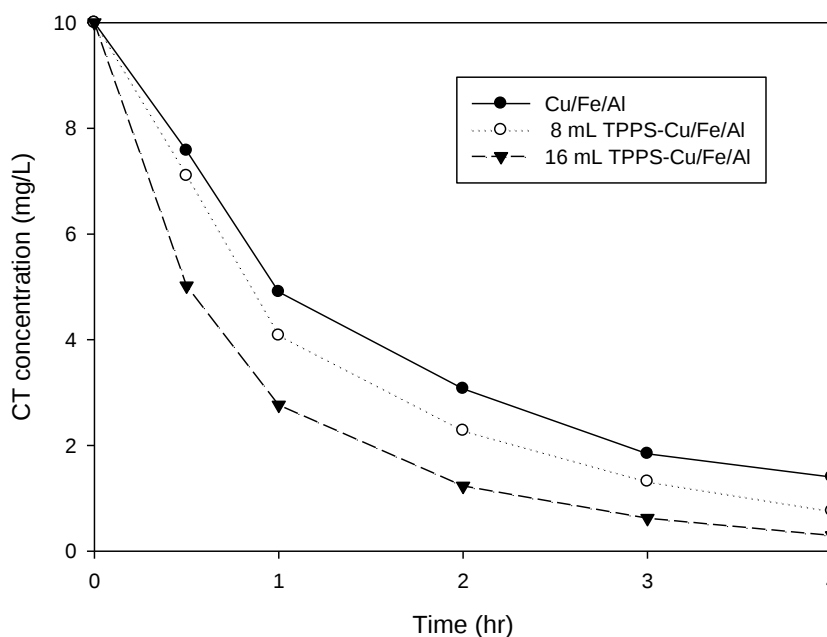


圖 56. Cu/Fe/Al 與 TPPS- Cu/Fe/Al 比較圖

4.2.4 Fe/Al、Cu/Fe/Al 之比較

分別利用 Fe/Al 和 Cu/Fe/Al 降解四氯化碳，經過 6 hr 的反應過程中發現四氯化碳的濃度會大幅的減少，於 6 hr 內其移除率均可到達 80 %以上。另外於圖 57 比較 Fe/Al 和 Cu/Fe/Al 在不同 pH 降解四氯化碳的成效，結果顯示無論是在酸性或鹼性的情況下，Cu/Fe/Al 降解效果都較 Fe/Al 好，不過在 pH=10 的情況下 Cu/Fe/Al 的效果顯著比 Fe/Al 好，當在 0.5 hr 時 Fe/Al 的濃度依然不變，但是 Cu/Fe/Al 在 0.5 hr 則能達到 80%-之去除率，因此說明 Cu/Fe/Al 在 pH=10 的去除效率最佳。另外 Fe/Al 在 pH=4 比較好的原因是因為在酸性的情況下會有大量的 H^+ ，這些 H^+ 會幫助 Fe/Al 降解四氯化碳，因此在酸性情況比較好。而 Cu/Fe/Al 在 pH=10 比較好的原因是因為在鹼性增加 OH^- 濃度，可使鋁金屬釋放更多電子供 Cu^{2+} 還原，而在低 pH 時，高濃度的氫離子會還原成氫氣，減低置換速率，從中可以發現 Cu 佔很大的影響，多加了 Cu 會讓原本在酸性情況比較好的 Fe/Al 轉變為在鹼性情況比較好之 Cu/Fe/Al。

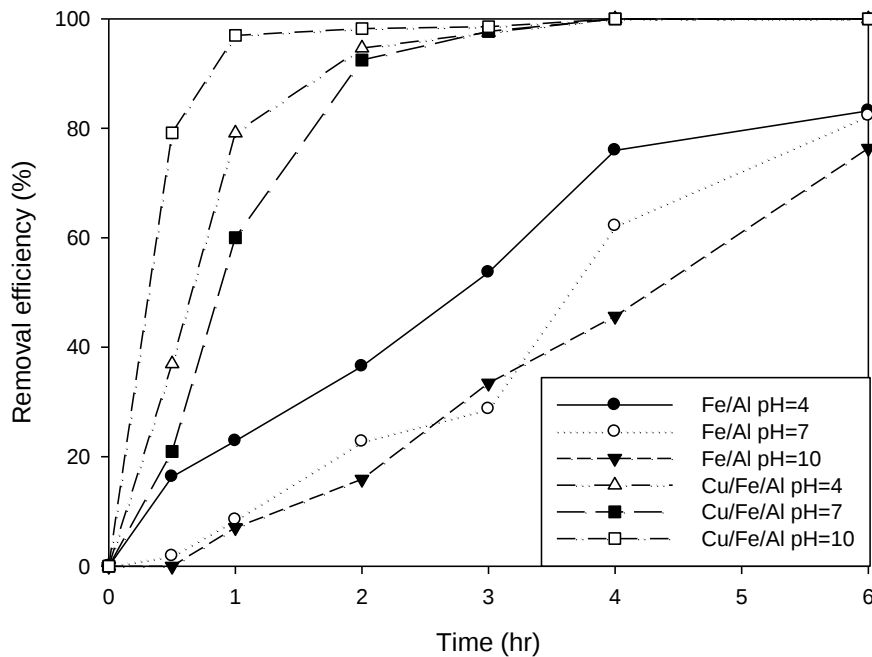


圖 57. Fe/Al 和 Cu/Fe/Al 在不同 pH 值降解四氯化碳之比較

4.2.5 管柱實驗

利用石英砂作為空白管柱實驗，其通入的四氯化碳濃度為10 mg/L，流速為0.25 mL/min，水利停留時間為3.69 hr，孔隙率為31.32%，經過62 hr測量其貫穿點，由圖58可以發現其貫穿時間點為30小時，四氯化碳濃度為初始濃度之80%，顯示管柱之氣密性並不完全，因此，在後續之Cu/Fe/Al的研究中，我們除了改善管柱系統之氣密性外，也透過持續的初始濃度的量測，以確保實驗之準確性。

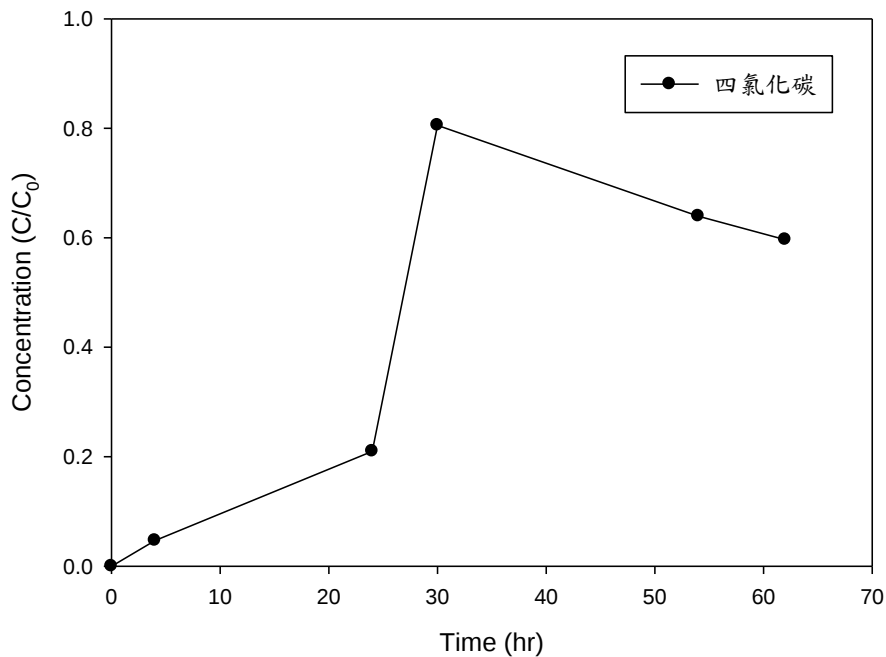


圖 58. 四氯化碳對石英砂之填充管柱之貫穿曲線

經過貫穿試驗測試之後改以 Cu/Fe/Al 複合金屬填充管柱，本研究模擬地下水中流動的情形，採用連續流的方式，管柱尺寸長 30cm，內徑 3cm 之玻璃管柱，管內填充材料為 66.7g 的 Cu/Fe/Al 複合金屬，上下兩端則是填滿脫脂棉及石英砂，入口端將進樣的瓶子倒置，確保不會使四氯化碳因而揮發，利用蠕動幫浦進樣，流速一開始為 0.68 mL/min，停留時間約為 51.9 分鐘，在第 5 天之後將流速調整為 1.36 mL/min，水力停留時間轉為 25.9 分鐘，總實驗天數為 7 天，觀察其變化情形，採樣方式是在特定時間採用封瓶方式取樣，然後再利用 GC-ECD 分析。另外其排出的水溶液以 ICP 分析 Cu、Fe、Al 各別每天的變化情形，了解其釋出濃度以及管制範圍，以確保不會造成環境另一方面的污染。其四氯化碳的分析結果如圖 59 所示，剛開始移除效率比較不佳，約為 93%，但 24 小時後其穩定的去除四氯化碳，去除皆可達 98%，顯示其有極佳的效果，且在七天之後還保有極佳的去除效率。另外將流速從 0.68 mL/min 提高為 1.36 mL/min 並沒有影響去除效率，顯示即使在 2 倍流速情況下也有很好的去除效率，除此之外在這途中有進行採點，確保四氯化碳在反應前沒有揮發，因此證明 Cu/Fe/Al 在 7 天之內都有極高的去除效率，說明不但有很好的去除效率外，也能保有長期穩定的去除。

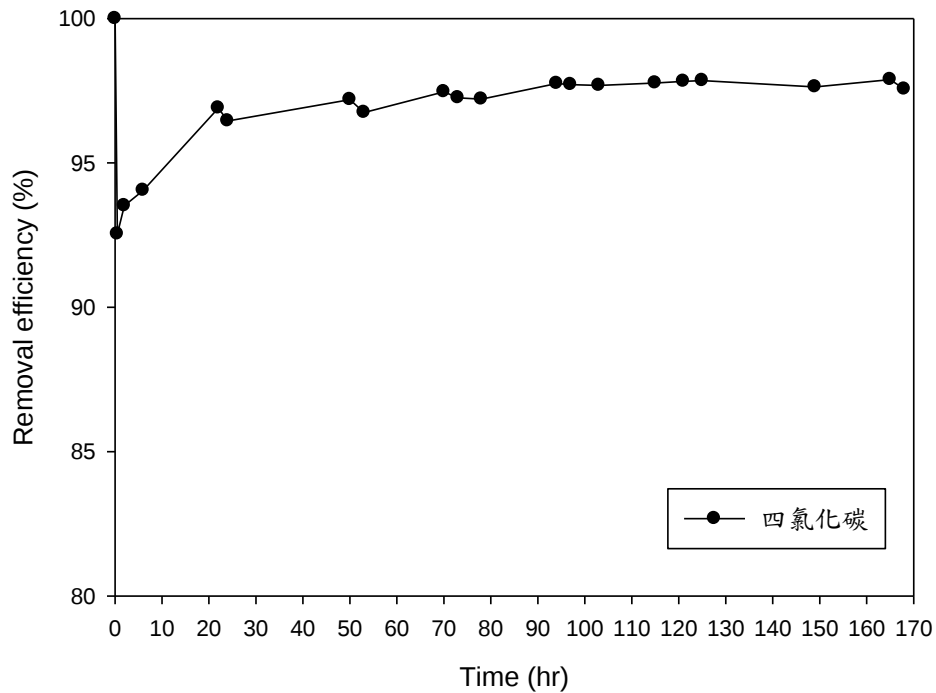


圖 59. Cu/Fe/Al 之材料管柱對四氯化碳的去除曲線

另外為了避免銅金屬對水體的另一方面的污染，因此採用 ICP 來進行金屬濃度的分析，其採樣出來的樣品如圖 60，在一開始採點的水溶液呈現深黃色，其為鐵氧化的顏色，於圖 61 也顯示於第二天 Fe 的濃度達 125 mg/L，隨後遞減，原因是因水將金屬離子帶出，因此鐵的濃度隨之遞減，雖然鐵的濃度很高，但是鐵為地殼元素之一，地下水中本身就含有大量的鐵，因此鐵的濃度並不影響水質。



圖 60. 管柱實驗採樣後之樣品

根據放流水管制標準，銅的最大限制值為 3.0 mg/L，在這個系統中的銅最高值為 0.015 mg/L，遠低於管制標準，因此並不會造成水中重金屬的危害。因此這個系統不但有高的去除效率，維持的時間長之外，對環境也不會造成另外一方面的危害，顯示其是一個很有效的系統。

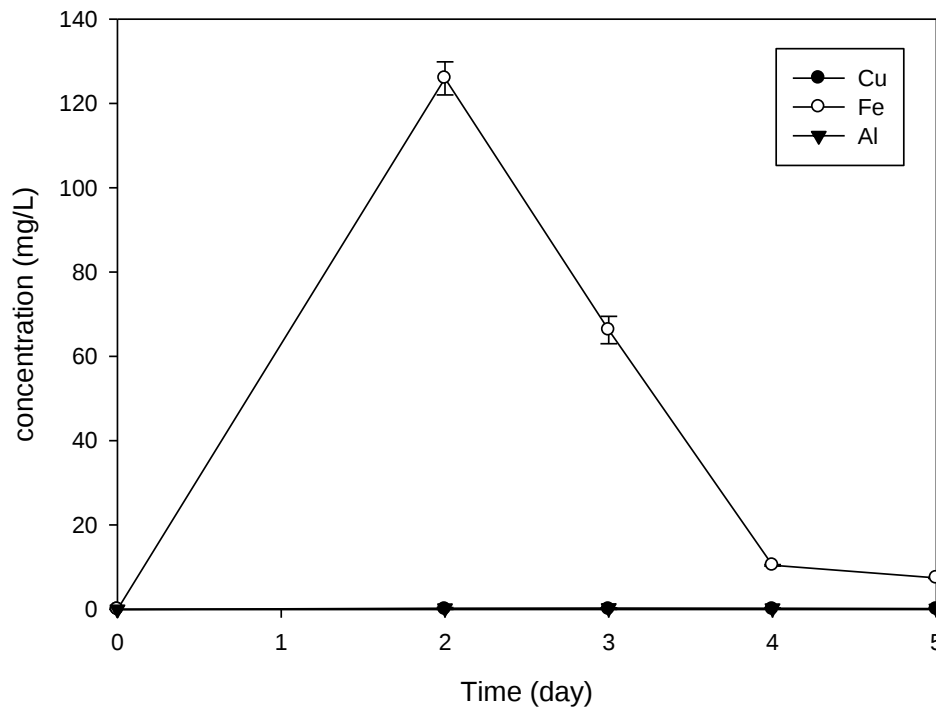


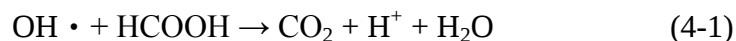
圖 61. 管柱實驗後之金屬濃度分析

4.3 氧化反應

4.3.1 批次實驗：甲酸降解

本試驗是利用總有機碳量(Total Organic Carbon; TOC)的測定來證明鐵鋁複合金屬之氧化能力。實驗過程中先測定實驗用去離子水中的總有機碳含量，而濃度變化極低，因此在後續的實驗中，所造成的總有機碳濃度可以忽略。

總有機碳的測定主要是利用甲酸為標的化合物，確認甲酸是需要經由氧化反應才能降解的化合物，並經由探討去了解甲酸經氧化降解的產物為二氧化碳，如式(4-1)所示。甲酸經氧化降解成 CO_2 ，是為最終礦化反應產物。因此在一定時間內總有機碳的去除代表甲酸被氧化降解成二氧化碳，並逸散在空氣中，造成總有機碳的減少。



本試驗共有 4 組實驗，其中以甲酸水溶液且未添加任何材料並封瓶進行 24 小時的反應，作為本試驗的對照組。而在鐵鋁複合金屬方面，則是使用 15% 的配比，秤取 1 g 及 5 g 的材料去進行批次實驗。而在 Fenton 反應是利用 5 mM 的 Fe^{2+} 與 50 mM 的 H_2O_2 ，去進行 24 小時的批次實驗。而甲酸濃度為 32.79 mg/L，換算成總有機碳量為 8.56 mg/L C，而在進行反應 24 小時後的總有機碳濃度測定，總有機碳去除率可以看出去除效果以 Fenton 反應達到最佳，5 g 鐵鋁複合金屬次之。

表 4 為本次試驗的數據，包含實驗的初始和終止 TOC 濃度及各材料的去除率。圖 62 及圖 63 為在 24 小時的實驗中，1 g 鐵鋁複合金屬對於水樣中的總有機碳去除率效果只有 50%。而劑量增加 5 倍至 5 g 時去除率可以達到 93%。至於在 Fenton 反應方面，主要是要確認甲酸是可以經由氧化反應而礦化成二氧化碳，並逸散到空氣中，而造成總有機碳量的減少。由此試驗我們可以證實鐵鋁複合金屬具有氧化的能力，並可以氧化降解標的化合物甲酸。

表 4. 總有機碳測定試驗數據

	0 hr TOC 值(mg/L)	24 hr TOC 值(mg/L)	去除率 (%)
CH ₂ O ₂	8.2232	8.1805	0.52
1 g Fe/Al	8.2232	4.0618	50.61
5 g Fe/Al	8.2232	0.5248	93.62
Fenton	8.2232	0.1323	98.39

■ 0 hr ■ 24 hr

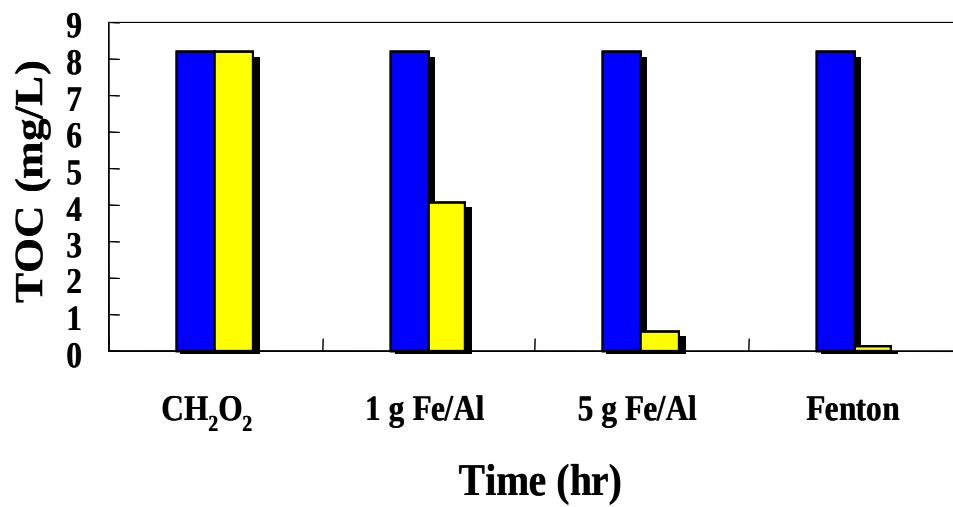


圖 62. 不同材料對於甲酸 TOC 降解變化

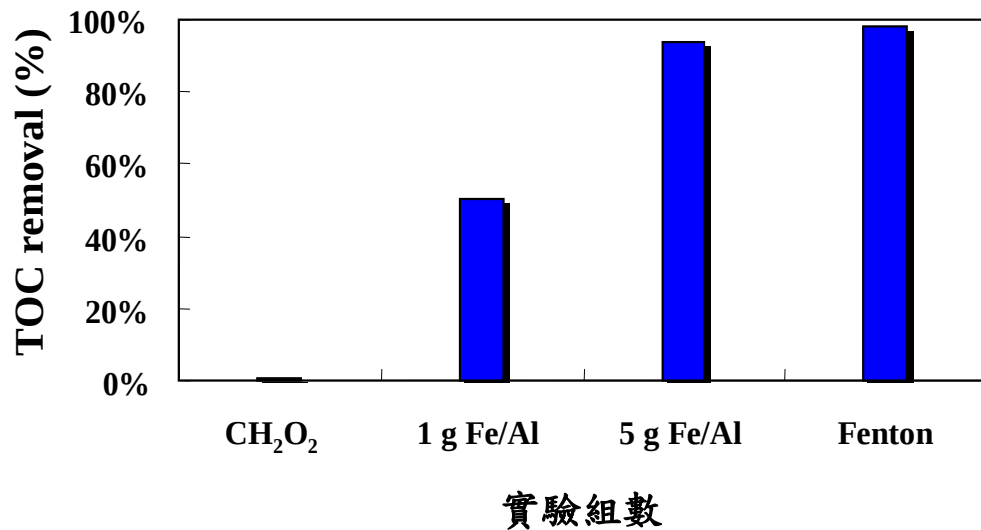


圖 63. 不同材料對於甲酸 TOC 去除率變化

4.3.2 批次實驗：染料降解

本試驗是利用廠商提供的粉末狀染料及液態染劑，一共有(反應性黑色染料、反應性紅色染料、分散性黑色染料，分散性紅色染料、酸性黑色染料、酸性紅色染料、鹽基型黑色染料、抗 UV 染劑)。在定量方面，將視本降解試驗所需的高低濃度之 COD 值去進行定量，並測其初始 COD 值，接著進行鐵鋁複合金屬對於染料的 COD 降解及材料對染料廢水脫色效果。

本實驗將以上述理論方面的批次試驗為依據，秤取 0.5 g 粉末狀染料及 0.57 mL 液態染劑，對染料進行 100 mL 去離子水的定量，使其濃度皆為 5000 mg/L，並先利用儀器測其造成的初始 COD 濃度值。其值如上表 5 所示，一開始進行試驗的 COD 值為高濃度染料(3000~7000 mg/L)，並不是一般染整實場廢水的濃度(300~500 mg/L)。初步實驗先利用高濃度的染料廢水，原因為目前此實驗主要是要測試鐵鋁複合金屬對於染料廢水的 COD 值去除效果，因此先用高濃度 COD 值的染料廢水去了解本複合材料對於氧化降解污染物的成效。而在後續實驗則會再調配低 COD 濃度的染料廢水去進行降解，讓 COD 值達到環保署放流水標準濃度(140~160 mg/L)。

表 5. 高 COD 濃度不同型號染料的添加劑量及反應系統體積

染料型號	添加劑量	水樣體積	初始 COD 值
分散性黑色染料	0.5 g	100 mL	7140
分散性紅色染料	0.5 g	100 mL	6975
反應性黑色染料	0.5 g	100 mL	2972.5
反應性紅色染料	0.5 g	100 mL	2942.5
酸性黑色染料	0.5 g	100 mL	5120
酸性紅色染料	0.5 g	100 mL	4995
鹽基性黑色染料	0.5 g	100 mL	4367.5
抗 UV 染劑	0.57 mL	100 mL	5800

4.3.3 管柱實驗

本研究將利用管柱試驗去模擬鐵鋁複合金屬的連續去除染整實場廢水，持續釋出氧化劑處理廢水中 COD 濃度，評估鐵鋁複合金屬於染整實場廢水處理之效能及可行性。本試驗將以批次實驗的結果，找出材料合成的最佳化條件，並配製出 50 g 鐵鋁複合金屬，填充至玻璃管柱內，實場廢水以流速 1.3 mL/min 由下往上流入，停留時間 80 分鐘，並依固定時間點採樣。

鐵鋁複合金屬管柱實驗處理染整實場廢水 COD 去除率，處理時間 123 小時，處理水樣體積達到 9.594 L，進流濃度為 304 mg/L，去除率平均為 43%。由圖 64 可以得知，一開始出流的廢水 COD 濃度可以降至 150 mg/L 左右，符合環保署放流水標準。隨著管柱的使用時間拉長，管柱內的材料使用效能降低，導致出流的廢水測定 COD 濃度時，大約都在 170 mg/L 上下。直到實驗終止的 123 小時，出流廢水 COD 濃度一樣維持在 180 mg/L，去除率達 40%。由此實驗結果可以得知，染整實廠廢水可以藉由鐵鋁複合金屬的長時間氧化效能去降解水中 COD 濃度。並由此結果來提供後續管柱的最佳化設計。

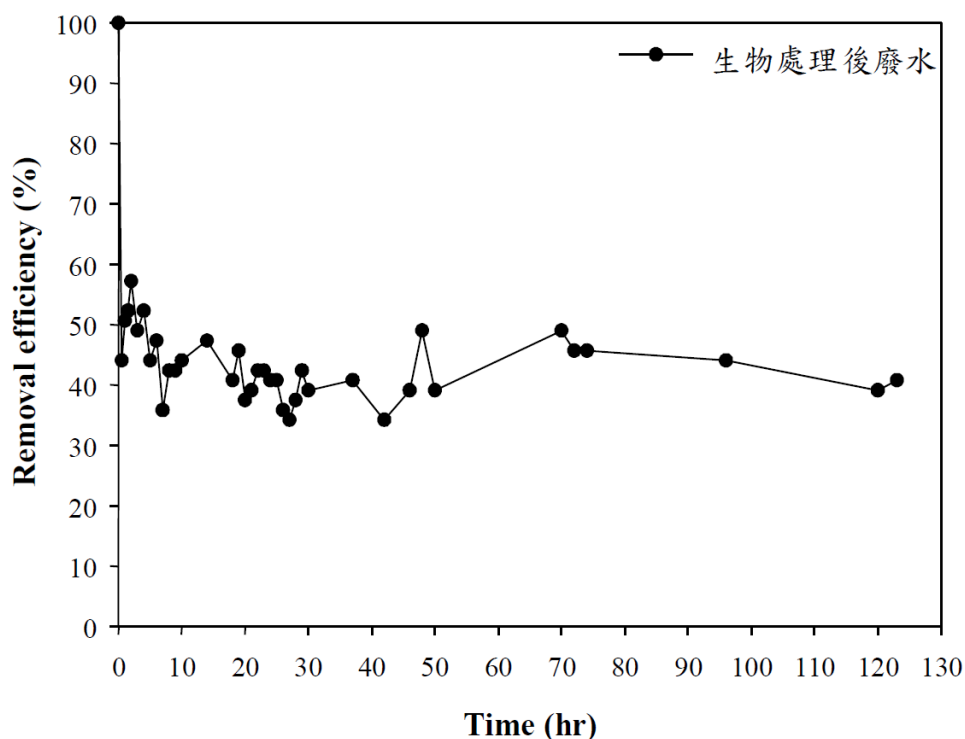
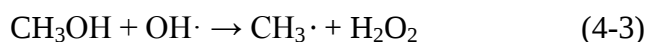
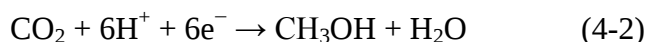


圖 64. 廢棄鋁渣之材料管柱對染整廢水的 COD 去除曲線

4.3.4 鐵鋁複合金屬在 EPR 的自由基量測

圖 65 為 0.5 g 與 5 g 的鐵鋁複合金屬添加 DMPO，進行自由基的量測。從圖觀察出，鐵鋁複合金屬在添加 DMPO 後所產生的特徵波峰，主要以 6 支明顯的波峰(○)為主要自由基生成，且在對應 Paciolla 等學者的文獻及之前 Fenton 程序的 EPR 測試，推估其 6 支特徵波峰為 DMPO-CH₃ 造成的，而 hyperfine lines 為 AN = 15.49 G 及 AH = 22.98 G，與文獻的 AN = 16.3 G 及 AH = 23.3 G，量測的數值相近。而在氫氧自由基(OH·)方面則是為較不明顯的 4 支波峰(◎)組成，但在 hyperfine lines 則是 AN = 14.97 G 及 AH = 14.97 G，與文獻氫氧自由基的 AN = 14.9 G 與 AH = 14.9 G 相符 [Paciolla et al., 1999]。

從本試驗可以推估鐵鋁複合金屬在水樣中所釋出的自由基可能以二種自由基為主，其中一種為甲基自由基物種(Methyl radicals, CH₃·)，而其中另一種已經由 EPR 的特徵波峰對照，確認是氫氧自由基的存在。甲基自由基(Methyl radicals, CH₃·)的產生如方程式 4-2 及 4-3 所示[Keenan and Sedlak, 2008]。推論甲基自由基的產生可能是水體中的二氧化碳(CO₂)經由還原反應，得到電子而形成碳水化合物(4-2)，進而再被水體中的氫氧自由基反應形成甲基自由基(4-3)，所以確定本材料在反應系統中是會直接生成甲基自由基，而氫氧自由基的生成則是經 Fenton 反應而產生的。後續二種自由基會再與 DMPO 反應成 DMPO-CH₃ 及 DMPO-OH。而量測到氫氧自由基訊號偏低，主要原因可能為氫氧自由基的波峰與甲基自由基重疊到，導致訊號值偏弱。或者是鐵鋁複合金屬在反應過程中產生的自由基物種主要是以甲基自由基為主，因此系統中的氫氧自由基生成量偏低。



而在圖 65 (A)(B)的比較之下，可以看出不同劑量的鐵鋁複合金屬所量測到的訊號值也不相同，0.5 g 材料的氫氧自由基及甲基自由基訊號值都大於 5 g 材料，原因為過多劑量的鐵鋁複合金屬所產生的自由基，極為不穩定，過多的自由基可能會互相分解及破壞，導致所量測到的訊號值偏弱。

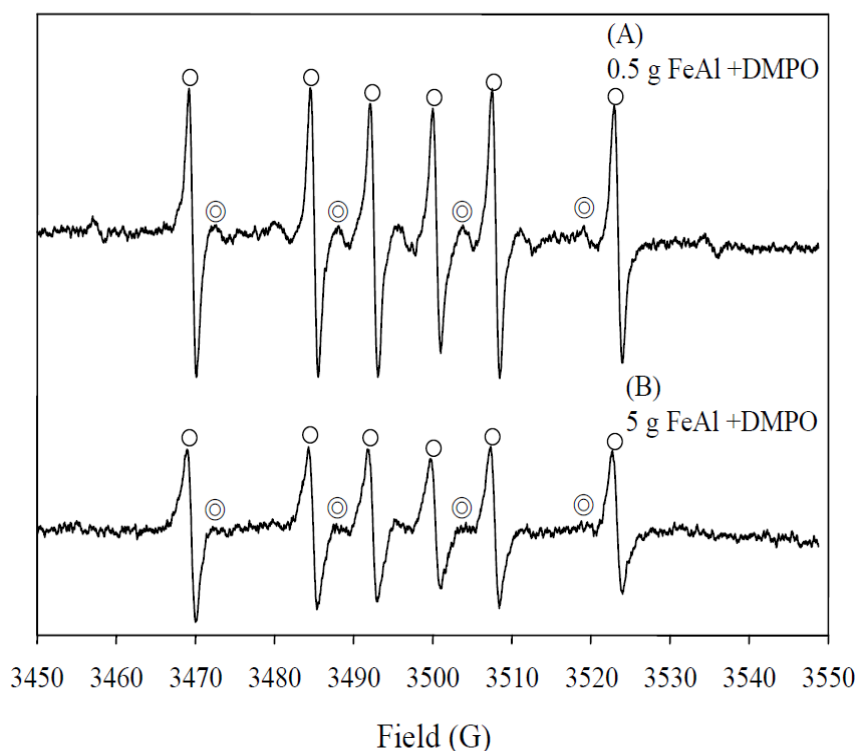
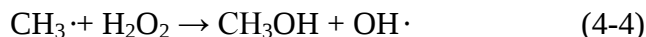


圖 65. 鐵鋁複合金屬之 EPR 自由基量測分析 (A) 0.5 g 鐵鋁複合金屬 (B) 5 g 鐵鋁複合金屬

接著的 EPR 試驗是在鐵鋁複合金屬系統中，分別加入過氧化氫及 Fenton 程序進行探討。加入過氧化氫，主要是確認鐵鋁複合金屬反應系統中所產生的自由基為甲基自由基，能與添加的過氧化氫進行反應，產生氫氧自由基，並在 EPR 的量測下產生訊號。而在鐵鋁複合金屬系統中加入 Fenton 程序，主要是比較在鐵鋁複合金屬添加過氧化氫以及 Fenton 程序時，釋出的氫氧自由基濃度，了解兩者生成的氫氧自由基在 EPR 的量測下之訊號強弱。

圖 66 (A)顯示，鐵鋁複合金屬系統會與過氧化氫進行 Fenton 反應，產生氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，於 EPR 量測下得到 4 支特徵波峰，這個試驗確認鐵鋁複合金屬在無添加過氧化氫下主要自由基生成物為甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)，而添加過氧化氫的鐵鋁複合金屬反應中是直接行 Fenton 反應生成氫氧自由基。在 Ulanski 等學者的探討之下，提到當甲基自由基與過氧化氫反應後會產生氫氧自由基，如方程式 4-4 所示。因此在本試驗添加過氧化氫後會將反應系統原本產生的甲基自由基轉變成氫氧自由基，由此可以鐵鋁複合金屬在無添加過氧化氫的操作條件下是會生成甲基自由基，而添加過後則是轉變成氫氧自由基，因此會沒有甲基自由基的特徵波峰訊號

值產生[Ulanski et al., 1999]。接著利用圖 66 (B)與(A)比較，可以看出同樣劑量的過氧化氫在添加鐵鋁複合金屬後，氫氧自由基的特徵波峰強度就會增強，主要原因為鐵鋁複合金屬釋出的甲基自由基會與添加的過氧化氫反應生成氫氧自由基，額外轉變生成的自由基濃度會比單純添加過氧化氫產生的自由基濃度來得高。而在 EPR 量測之下，自由基強度也相對比較高，且其自由基半衰期壽命增長。



而圖 66 (C)是將 Fenton 反應加入鐵鋁複合金屬系統，可以觀察到訊號為 4 支特徵波峰，且訊號值極大，遠高於單純的 Fenton 程序及鐵鋁複合金屬添加過氧化氫試驗。推估原因 Fenton 反應是添加過量的過氧化氫，除了本身產生的氫氧自由基，多餘的過氧化氫會再與鐵鋁複合金屬釋出的甲基自由基反應，生成更多的氫氧自由基，造成自由基濃度的疊加效果，因此本次試驗所釋出的氫氧自由基訊號值為最大。並與圖 66 (D)比較得知，鐵鋁複合金屬在無添加任何藥劑時，是以甲基自由基為主要生成氧化劑物種，且也有氫氧自由基的生成。而在添加過氧化氫後，則是以反應後的氫氧自由基為主要生成氧化劑物種。

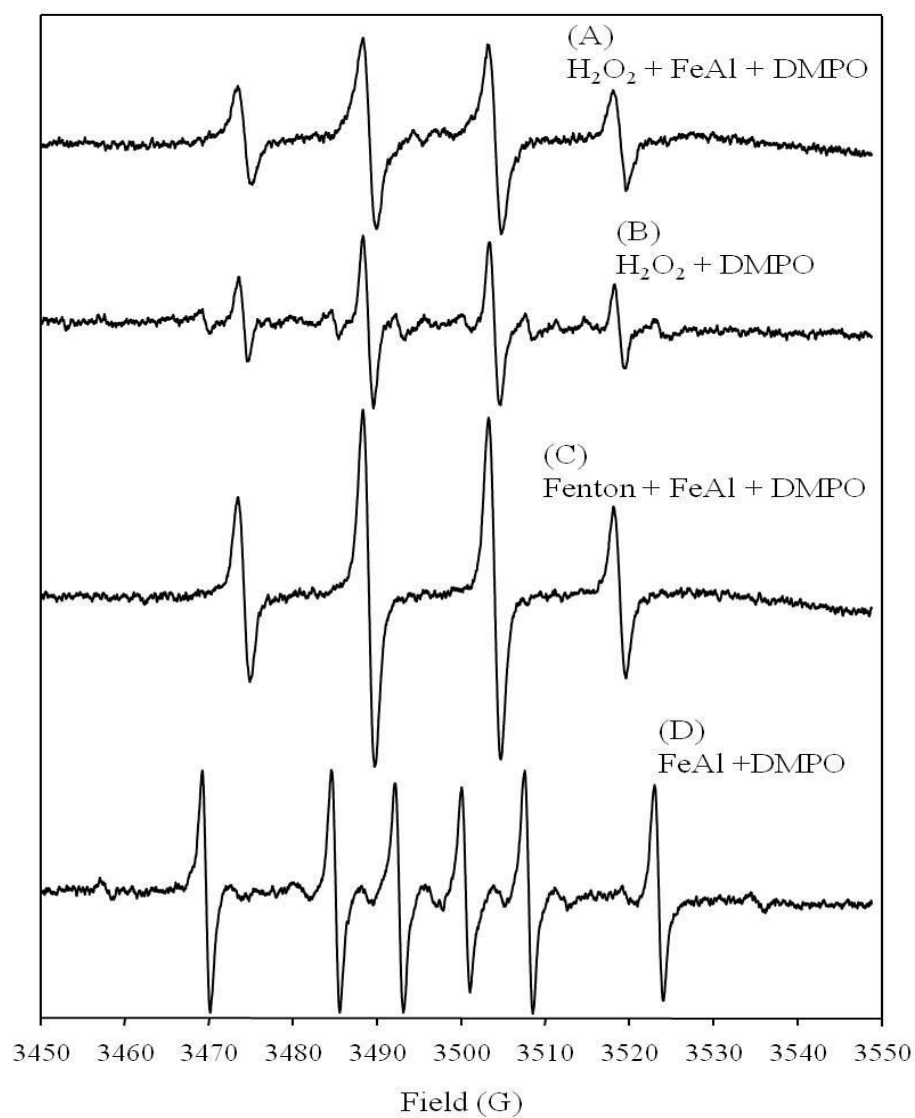


圖 66. 鐵鋁複合金屬在不同添加物之 EPR 自由基量測分析 (A) H₂O₂ + Fe/Al (B) 50 mM H₂O₂ (C) Fenton + Fe/Al (D) 1 g Fe/Al

第五章結論

本研究利用 Fe/Al 以及 Cu/Fe/Al 去探討氧化還原的，可調控式一方面採通入氧氣，另一方面經由銅的比例作為氧化還原變動的依據，在測試的過程中主要利用 Fe/Al 去除甲酸以及染料作為氧化反應的測試，利用 Cu/Fe/Al 降解四氯化碳並做中間代謝產物的測定，以了解還原反應的作用情形。在研究的過程中先做材料的鑑定，以確保材料的所需的比例以及劑量，一開始以批次實驗來做，改變其 pH 值，以看出 Fe/Al 以及 Cu/Fe/Al 在酸鹼條件下的運用情形，之後再以管柱實驗進行分析，以了解實場運用的實用性。

結果顯示 Fe/Al 在 pH=4 的情況下最好，在 4 小時之內，去除率達 76%；而 Cu/Fe/Al 在 pH=10 的情況下最好，在 0.5 hr 之內，去除率可達 80%，去除速率 $k=1.5181$ ，相較於 Fe/Al 去除速率為其 16 倍，顯示 Cu/Fe/Al 在 pH=10 之去除效率相當快，因此兩種複合材料比較起來以 Cu/Fe/Al 為最佳。

另外針對 Fe/Al 去除甲酸的部分，分別測定 1 g 以及 5 g 的 Fe/Al 以及與 Fenton 反應做比較，測定其 TOC，發覺 5 g 的 Fe/Al 去除效率可以高達 93.6%，顯示 Fe/Al 複合金屬具有氧化的能力。除此之外利用 EPR 測定自由基，得知鐵鋁複合金屬在無添加任何藥劑時，是以甲基自由基為主要生成氧化劑物種，且也有氫氧自由基的生成，證實 Fe/Al 的反應機制。

B₁₂-Cu/Fe/Al 的運用，由於 Cu/Fe/Al 效果很好，因此看不出的 B₁₂ 催化性，因此把其改成與 Cu/Al 結合，探討其合成技術。

針對管柱實驗的結果，Fe/Al 在染整廢水的運用，平均 COD 去除效率為 43%，顯示染整實廠廢水可以藉由鐵鋁複合金屬的長時間氧化效能去降解水中 COD 濃度，另外 Cu/Fe/Al 去除四氯化碳之管柱實驗，其在 7 天之內都有極高的去除效率，說明不但有很好的去除效率外，也能保有長期穩定的去除。

因此在這個研究中除了證實 Fe/Al 以及 Cu/Fe/Al 的運用性外，同時證明其有氧化以及還原的功能，再改變其溶氧及配比之後，使其變為可調控的方式。

參考文獻

連興隆 (1994)，維生素 B₁₂ 對四氯化碳在水中轉換之研究，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文。

勞工安全衛生研究所物質安全資料表 <http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=25>

黃君傑 (2009)，以維生素 B₁₂ 催化銅鋁複合金屬還原將解水中二氯甲烷之研究

謝彩虹、李文善、連興隆 (2005) 比較鐵-鋁與鎳-鋁複合金屬在降解四氯化碳之研究，第十七屆中華民國環境工程學會，第三屆土壤與地下水研討會，桃園。

行政院環保署 <http://law.epa.gov.tw/zh-tw/laws/414943182.html>.

Arora, M., Snape, I., Stevens, G. W., (2011) The effect of temperature on toluene sorption by granular activated carbon and its use in permeable reactive barriers in cold regions. *Cold Reg. Sci. Technol.* 6, 12–16.

Beitinger, E. (1998) Permeable treatment walls – Design, construction, and cost. In: NATO/CCMS pilot study: Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment of contaminated land and groundwater (Phase III).

Cao, J., Xu, R., Tang, H., Tang, S., Cao, M., (2011) Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe–Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene. *Sci. Total Environ.*, 409, 2336–2341.

Chen, L. H., Huang C. C., Lien H. L., (2008) Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere*, 73, 692-697.

Cheng, M., Ma, W., Li, J., Huang, Y. and Zhao, J. (2004) Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1569-1575.

Choi, J., Choi, K., Lee, W., (2009) Effects of transition metal and sulfide on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride and 1,1,1-trichloroethane by FeS. *J. Hazard. Mater.*, 162, 1151-1158.

Chuang, C. S., Wang, M. K., Ko, C. H., Ou, C. C., Wu, C. H., (2008) Removal of benzene and toluene by carbonized bamboo materials modified with TiO₂. *Bioresour. Technol.* 99, 954–958.

Dror, I., Baram, D., Berkowitz, B. (2005) Use of Nanosized Catalysts for

Transformation of Chloro-Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1283-1290.

EnviroMetal Technologies Inc. (ETI) is the worldwide leader in the applications of permeable reactive barrier (PRB) technology for the remediation of contaminated groundwater.

Evans, P. and Halliwell, B. (1999) Free radicals and hearing. Cause, consequence, and criteria. *Ann N Y Acad Sci.* 884, 19-40.

Flury, B., Frommer, J., Eggenberger, U. Mader, U., Nachttegaal, M., Kretzschmar, R. (2009) Assessment of Long-Term Performance and Chromate Reduction Mechanisms in a Field Scale Permeable Reactive Barrier. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6786–6792.

Higgins, M.R. and Olson, T.M. (2009) Life-cycle case study comparison of permeable reactive barrier versus pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9432–9438.

Gavaskar, A.R., Gupta, N., Sass, B.N., Janosy, R.J. and O’sullivan, D. (1998) Hisaeda, Y., Shimakoshi, H., Masuko, T., (2003) Dechlorination Reaction Mediated by Vitamin B₁₂ Modified Electrode.

Hosseini, S.M., Ataie-Ashtiani, B., Kholghi, M., (2011) Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination*, 276, 214-221.

Janzen, E.K., and Bluher, J.A. (1965) The cephalometric, anatomic, and histologic changes in *Macaca mulatta* after application of a continuous-acting retraction force on the mandible. *Am. J. Orthod.* 51, 823-855.

Janzen, E.G., and Zhang, T.K. (1995) Identification of reactive free radicals with a new ³¹P-labeled DMPO spin trap. *J. Org. Chem.* 60, 5441-5445.

Jiao, Y., Qiu, C., Huang, L., Wu, K., Ma, H., Chen, S., Ma L., Wu D., (2009) Reductive dechlorination of carbon tetrachloride by zero-valent iron and related iron corrosion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 434-440.

Jin, L., Lu, P., You, H., Chen, Q., Dong, J. (2009) Vitamin B12 diffusion and binding in crosslinked poly(acrylic acid)s and poly(acrylic acid-co-N-vinyl pyrrolidinone)s. *Int. J. Pharm.*, 371, 82-88.

Jr, G.B.A., Tang, Y., Kieber, R.J., Willey, J.D. (2001) Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater. *Atmos.*

Environ., 35, 3353-3359.

Kalyanasundaram, K. and Neumann-Spallart, M., 1982, Photophysical and Redox Properties of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Media. *J. Phys. Chem.* 86, 5163-5169.

Keenan, C.R. and Sedlak, D.L. (2008) Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1262-1267.

Kirschling, T. L., Gregory, K. B., Minkley, E. G. Jr., Lowry, G. V., Tilton R. D. (2010) Impact of Nanoscale Zero Valent Iron on Geochemistry and Microbial Populations in Trichloroethylene Contaminated Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3474–3480.

Lee, W.S., Che, C.H., Jhuo, Y.S., Lien, H.L. (2006) Effect of iron content on bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *J. Chin. Inst. Environ. Eng.*, 16, 159–166.

Lee, M., Oh, J., (2010) Sonolysis of trichloroethylene and carbon tetrachloride in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 17, 207-212.

Liang, L., Korte, N., Gu, B., Puls, R., Reeter, C. (2000) Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ “iron barriers”. *Adv. Environ. Res.* 4, 273–286.

Lien, H. L., Zhang, W. X. (1999) Dechlorination of chlorinated methanes in aqueous solutions using nanoscale bimetallic particles. *J. Environ. Eng.*, 125, 1042-1047.

Lien, H.L. and Zhang, W.X. (2002) Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al. *Chemosphere* 49, 371–378.

Lien, H.L. (2005) Transformation of chlorinated methanes by zero-valent aluminum coupled with Pd/Al₂O₃. *Environ. Technol.*, 26, 663-672.

Lien, H. L., Zhang, W. X., (2005) Hydrodechlorination of chlorinated ethanes by nanoscale Pd/Fe bimetallic particles. *J. Environ. Eng.*, 131, 4-10.

Ma, J., Song, W., Chen, C., Ma, W., Zhao, J. and Tang, Y. (2005) Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible light. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5810-5815.

- Ma, J., Song, W., Chen, C., Ma, W., Zhao, J. and Tang, Y. (2006) Fenton degradation of organic pollutants in the presence of Low-Molecular-Weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. *Environ. Sci. Technol.* 40, 618-624
- Matheson, L. J., Tratnyek, P. G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053.
- 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, 164-172.
- Paciolla, M.D., Davies, G. and Jansen, S.A. (1999) Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1814-1818.
- Permeable barriers for ground water remediation design, construction, and monitoring. *Battelle Press*. USA.
- Phillips, D.H., Nooten, T.V., Bastiaens, L. Russell, M.I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J.M.E., Newton, T., Elliot, T. Kalin, R.M. (2010) Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3861–3869.
- Puls, R. W., Blowes, D. W., Gillham R. W. (1999). Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. *J. Hazardous Mat.*, 68, 109-124.
- Puls, R.W., Powell, R.M., Blowes, D.W., Gillham, R.W., Schultz, D., Sivavec, T., Vogan, J.L., Powell, P.D., Landis, R.(1998) Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. EPA/600/R-98-125, Office of Research and Development, Washington, DC.
- Ryu, A., Jeong, S. W., Jang, A., Choi, H., (2011) Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Appl. Catal., B : Environ.*, 105, 128-315.
- Ulanski, P., Merenyi, G., Lind, J., Wagner, R. and von Sonntag, C. (1999) The reaction of methyl radicals with hydrogen peroxide. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 4, 673-676.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2008) Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet, EPA 542-F-08-009.
- Wei, Y. T., Wu, S. C., Chou C. M., Che C. H., Tsai S. M. Lien H. L. (2010) Influence of

Nanoscale Zero-Valent Iron on Geochemical Properties of Groundwater and Vinyl Chloride Degradation: A Field Case Study. *Water Researc.*, 44, 131-140.

Wenying, X.U ., Ping, L.I., Jinhong, F.A.N., (2008) Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe/Cu process. *J. Environ. Sci.*, 20, 915-921.

Willey, J.D., Glinski, D.A., Southwell, M., Long, M.S., Jr, G.B.A., Kieber, R.J. (2011) Decadal variations of rainwater formic and acetic acid concentrations in Wilmington, NC, USA. *Atmos. Environ.*, 45, 1010-1014.

Wood, J.M., Kennedy, F.S. and Wolfe, R.S. (1968) The reaction of multihalogenated hydrocarbons with free and bound reduced vitamin B₁₂. *Biochemistry*, 7, 1707-1713.

Xu, W.Y., Li, P., Fan J. H., (2008) Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe/Cu process. *J. Environ. Sci.*, 20, 915-921.

Yang, M.X., Sarkar, S. and Bent, B.E. (1997) Degradation of multiply-chlorinated hydeocarbons on Cu(100). *Langmuir*, 13, 229-242.

Zolla, V., Freyria, F.S., Sethi, R., Molfetta, A.D., Torino, P.D. (2009) Hydrogeochemical and biological processes affecting the long-term performance of an iron-based permeable reactive barrier. *J. Environ. Qual.*, 38, 897-908.