

行政院環境保護署

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究模場試驗專案

利用鐵鋁複合金屬反應牆去除地下水污染物之廠型規模管柱 測試評估計畫 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 教授

計畫執行期間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印製

中文摘要

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，由於施工容易，且操作成本低廉，已逐漸取代傳統之「抽出再處理技術」(Pump-and-treat)。目前最常用之填充材質為零價鐵金屬，兩者之搭配開創了地下水處理的成熟技術。然而，這類的反應牆受限於零價鐵的還原能力，僅能去除還原性污染物，及部分可被吸附之重金屬，對於地下水中常見的氧化性污染物無處理效果，殊為可惜。本計畫提出以鐵鋁複合金屬取代零價鐵金屬之規畫構想，利用鐵鋁複合金屬獨特的可同時氧化與還原之能力，進行全方位之地下水污染去除整治研究。

本計畫內容主要包括兩部分，分別為連續流管柱實驗以及實驗室模場實驗，控制因子包括污染物(氧化性污染物和重金屬)、水力因子(孔隙率、土壤組成和流速)和材料因子(配比和重量)，同時完成大量製造鐵鋁複合金屬技術之開發。實驗結果顯示，在連續流管柱實驗中，客製化 PVC 管柱長 100 cm，內徑 5 cm，重金屬移除實驗中操作流速為 11 mL/min，Fe/Al 填充量為 450 g，結果顯示其對銅的移除具有良好的效果，累計時間為 99 天，處理水量達 1568.16 L，經計算鐵鋁複合金屬對 Cu^{2+} 的單位處理量為 284.0 g/kg。而在氧化性污染物的部分，以甲酸為污染物，操作流速為 22 mL/min，Fe/Al 填充量為 450 g，因執行時間之限制未達貫穿即終止實驗，累計時間為 32 天，處理水量為 506.88 L，移除率維持在 50%，其單位處理量為 48.9 g/kg。實驗室模場實驗之模組以長 100 cm、內徑 100 cm 的客製化模組為反應槽，污染物由模組下方進流，上方出流，模組內進流端以不鏽鋼分配管連接，使污染物可均於分佈於模組內，Fe/Al 填充量為 80 kg，流速為 145 mL/min，每日處理水量為 208.8 L/day，因執行時間之限制未達貫穿即終止實驗，累計時間為 32 天，累計處理水量為 6681.6 L， Cr^{6+} 移除率維持在 100%， Cr^{6+} 之處理量總計為 334.1 g。

關鍵字:鐵鋁複合金屬、廢棄鋁屑、氧化性污染物、重金屬、反應牆

Abstract

Permeable reactive barriers (PRBs) represent the most successful groundwater remediation technology in the recent 20 years. It outmatches the conventional Pump-and-Treatment technology because of the low cost and easy-to-operate. Among many packing materials, zero-valent iron (ZVI) is the most common one applied in the PRBs. However, ZVI-PRBs are applied only to the reducible contaminants such as chlorinated organics and adsorbed heavy metals. For oxidative contaminants such as petroleum chemicals, ZVI-PRBs is unable to deal with. In this proposal, we propose the use of aluminum-iron bimetal (Fe/Al) as the packing materials to integrate with PRBs (FeAl-PRBs) for effective remediation of a wide variety of contaminants including reducible, and oxidative contaminants and heavy metals.

This project consists of two parts, namely continuous column experiments and scale-up module experiments. The control factors include pollutants (oxidative contaminants and heavy metals), hydraulic factor (porosity, soil composition and flow rate) and soil types. In the continuous column experiment, customized PVC column was used (length of 100 cm and inside diameter of 5 cm). In the scale-up module experiment, customized column was used (length of 100 cm and inside diameter of 100 cm). In the heavy metal removal experiment, the amount of aluminum-iron bimetal is 450 g, flow rate is 11 mL/min, and operating time is up to 99 days. The volume of treatment water accumulated to 1568.16 L. The capacity is 284 g/kg. In the oxidative contaminants experiment the formic acid is used as probe pollutant, the amount of aluminum-iron bimetal is 450 g, and flow rate is 22 mL/min, and operating time is up to 32 days. The volume of treatment water accumulated to 506.88 L. The formic acid removal efficiency is 50% until now, and the capacity is 48.9 g/kg. The performance of the material has not been invalidated. In the scale-up module experiment, the chromium (IV) is used as probe pollutant. , the amount of aluminum-iron bimetal is 80 kg, flow rate is 145 mL/min, and operating time is up to 32 days. The volume of treatment water accumulated to 6681.6 L. The chromium (IV) removal efficiency is 100% until now. The performance of

the material has not been invalidated.

Keywords: Aluminum-iron bimetal, Aluminum, Oxidative contaminant, Heavy metal, Permeable reactive barrier

第一章 前言

1.1 緣起

工業活動的生產運作可視為土地污染的主要來源，我國長期以來重視產業發展以及經濟的成長，對污染防治所投注的資源相當缺乏，而且工業活動必須使用化學藥品，運作的過程中不免會因為天災、人為的疏失或其他可能的外力導致發生意外，致使土壤及地下水體受到污染。近年來環境的永續發展逐漸受到重視，環保署陸續推動土壤及地下水的調查以及整治工作，統計 90~100 年度年間台灣各縣市之緊急應變場址數量如圖 1.1 所示，緊急應變廠址的類型以工廠為主，佔 28.9%，其次為非法棄置 23.7%，顯示土壤及地下水的污染來源主要還是來自工業活動，分析各場址之污染物顯示，其污染染物主要可以劃分成含氯有機物、石化有機物和重金屬三大類，如圖 1.2、1.3 所示[1]。

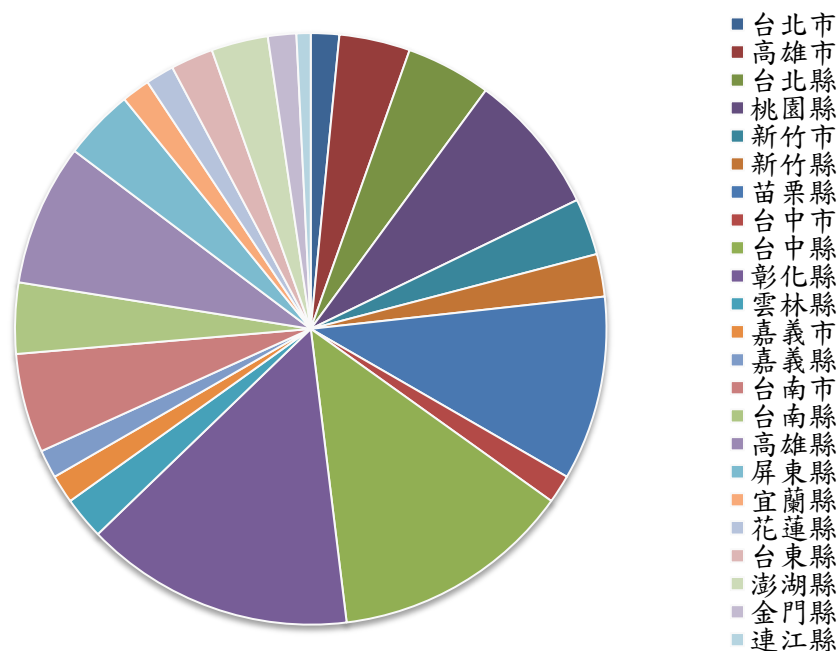


圖 1.1 90~100 年度各縣市污染場址統計圖[1]

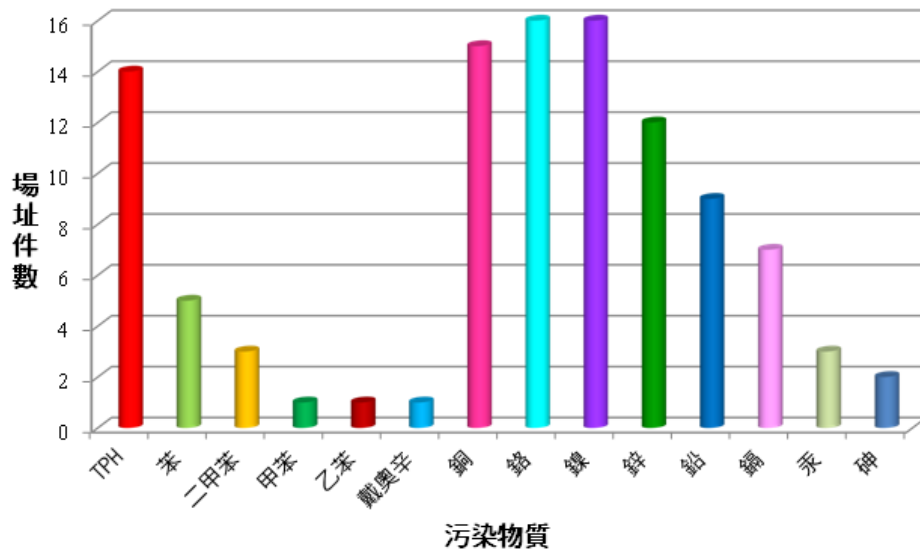


圖 1.2 90~100 年度土壤污染物統計圖[1]

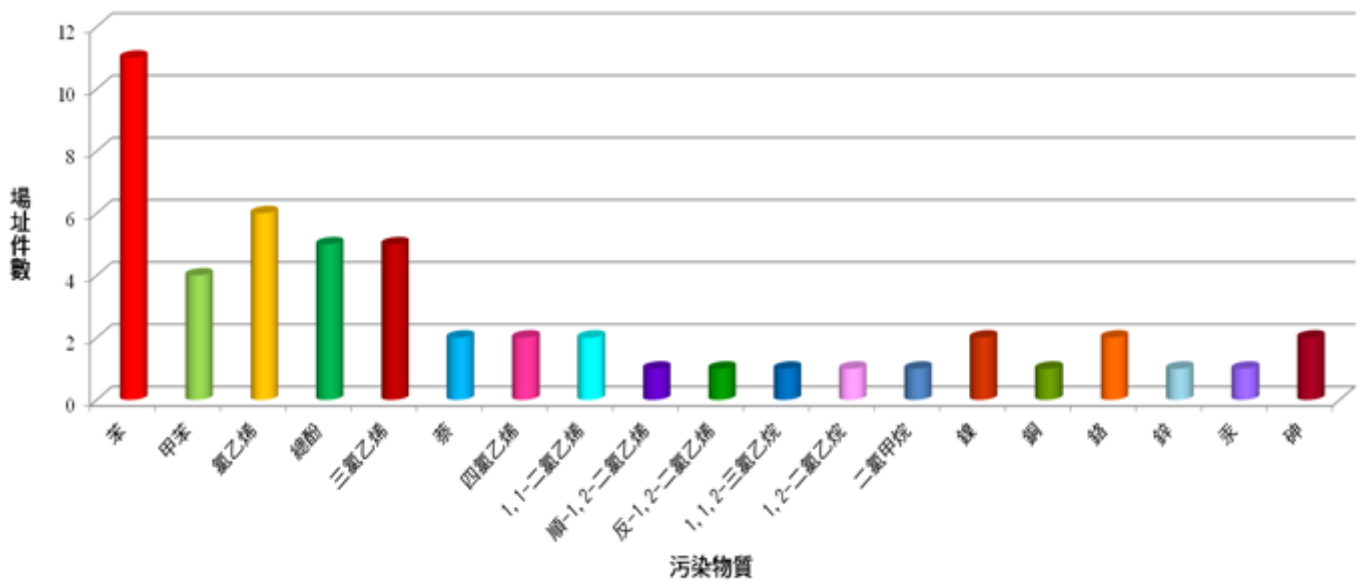


圖 1.3 90~100 年度地下水污染物統計圖[1]

含氯有機物被廣泛的應用在農業以及工業中，農業中所使用的農藥、除草劑或殺蟲劑和工業中的冷凍劑、金屬去油劑和溶劑等常常含有含氯有機物。農藥、除草劑和殺蟲劑在噴灑的過程中，會經由土壤進入自然水體中，而工業則有可能因管線或儲槽的外漏，導致含氯有機物進入自然環境中。一般常見的含氯有機物包含了 DDT、六氯苯、五氯酚、四氯化碳、四氯乙烯、三氯乙烯、氯仿和二氯甲烷等，大部分含氯有機物低水溶性、高親脂性且密度大於水的密度，因此容易沉至水底，若進入地下水層則將累積在不透水層底部，使污染範圍逐漸擴大。

石化有機物是指被廣泛使用在石化業中之有機污染物，常見的有苯、甲苯、二甲苯、乙苯等，難溶於水且具有高毒性，屬於致癌物質，吸入或皮膚接觸會引起急性或慢性中毒，由於易於揮發的特性，容易產生 VOCs 進入到大氣中，且 VOCs 又具有高度的光化學反應能力，經由此外線的照射會形成臭氧、煙霧和醛、酮和 PANs 等致癌物質，對人體及自然環境造成重大危害。

重金屬屬於蓄積性污染物質(conservative pollutants)，在生態環境中無法自然分解，常經由微生物代謝作用和轉化作用進入食物鏈中，並在食物鏈中產生生物放大現象而積蓄在生物體內。常見的重金屬污染如汞、砷、鎘和鉻等都在過去發生過重大污染事件，進而危害到生活環境。主要來源為工廠、半導體產業、金屬表面處理產業和電鍍廠等所排放之廢水，另外還有化學機械研磨廢水等。

1.2 研究目的

為有效整治污染場址，處理復育技術之研究與開發將是一重要且關鍵因素。在歐美各國，充填零價鐵金屬之透水性反應牆為近 10 年來最成功的地下水復育技術之一[2-7]，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[8-11]。因此如何再活化透水性反應牆，以

延長其使用年限，不但深受歐美產學各界重視，也是透水性反應牆成為技術上成熟（The state of the art）且符合成本效益（Cost-effective）之地下水復育方法的關鍵。

本計畫預定以氧化性污染物或重金屬作為研究之模擬污染物（Model compounds），以廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬進行處理，分別以管柱實驗和廠型規模之實驗，模擬實際處理地下水污染之情況，評估廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用在地下水復育之可行性，並提供廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用於反應牆處理地下水污染物之最佳操作參數。

第二章 文獻回顧

2.1 透水性反應牆

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[12-14]，由於施工容易，且操作成本低廉，已逐漸取代傳統之「抽出再處理技術」(Pump-and-treat)[2, 3]。其原理是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，其內部填充之污染清除劑將與污染物反應，達到去除污染之目的(圖 2.1)[2]。在實際設計上，影響透水性反應牆復育技術成敗之主要因素有：地下水水文條件的充分掌握(如地下水流速、流向、深度、地質特性等)、反應牆埋設位置與角度、污染清除劑之選擇等。主要之設計參數是 W/A (weight-per-area) 值，即去除一定量污染物時，單位牆面積所需之清除劑量[1]。在假設處理效率為 E (%) 地下水流速為 v，孔隙率 ε ，污染物降解作用為一階反應，速率常數為 k 時，W/A 可表示如下：

$$\frac{W}{A} = -\frac{v\varepsilon}{k} \ln\left(\frac{100-E}{100}\right) \quad (2-1)$$

若已知反應牆的總面積 (TotA) 及單位質量清除劑之成本 (S)，則建造處理效率為 E 之透水性反應牆所需經費 (IC) 可以下式表之：

$$IC = \left(\frac{W}{A}\right) \times TotA \times S \quad (2-2)$$

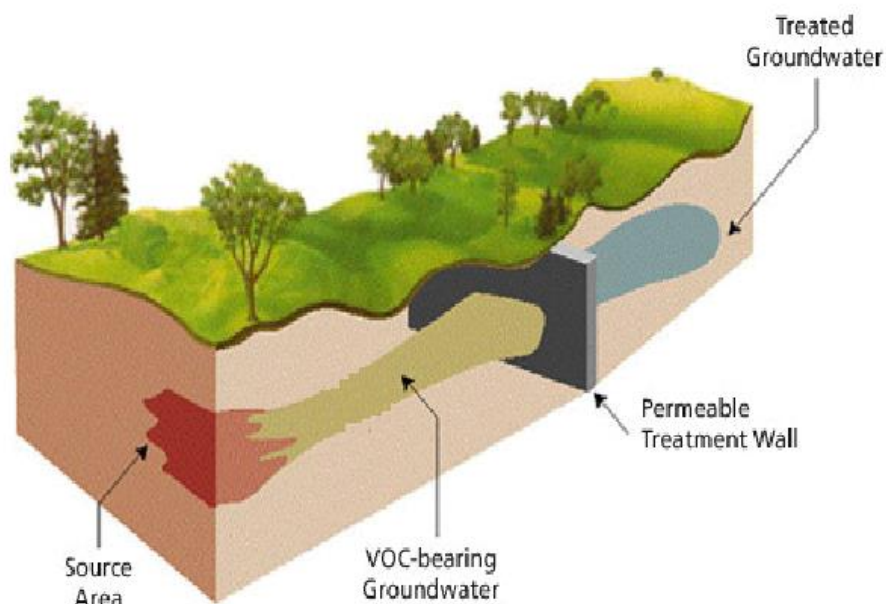
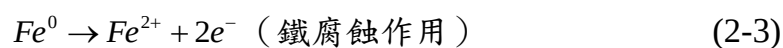
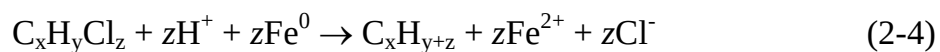


圖 2.1 透水性反應牆示意圖

由方程式 (2-1) (2-2) 知，提高降解速率常數 k 將降低 W/A 值，將有效減低建造成本。因此，整治材質之效能與材質之研發實為本技術之重要關鍵之一。近年來，在污染清除劑材質的研發上已被廣泛的研究，其中又以零價鐵金屬 (Zero-valent iron) 最受重視[15-28]。由於零價鐵金屬價格低廉且對環境造成之衝擊度低，故現有之透水性反應牆多以零價鐵金屬填充，故又稱鐵牆 (Iron wall)。透水性反應牆的主要優點有：(1) 操作及維護成本低廉、(2) 可處理多種有機及無機類污染物如三氯乙烯[e.g., 16-19]、重金屬[26-27]與放射性核種等、(3) 反應牆埋設於地下，故無景觀破壞問題且地面空間仍可使用等。

零價鐵金屬對去除含氯有機溶劑之原理主要是藉由氧化還原反應。利用金屬的腐蝕反應，零價鐵可做為還原劑，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[15-19]：





雖然透水性反應牆結合零價鐵金屬為地下水復育提供了一個低成本的處理技術，然而由於反應的過程牽涉到鐵的腐蝕作用，因此無可避免的造成表面沉澱物如氫氧化鐵或氧化鐵的生成與水中 pH 的提高[15]：



此一結果造成零價鐵牆的處理效果隨著表面沉澱物的增加而不斷下降，致使其長期的處理效能不彰，並導致對人體有毒害之中間產物大量生成[8,10]。零價鐵牆的優缺點如表 2.1 所示。

表 2.1 零價鐵牆優缺點比較

優點	缺點
• 成本低廉，容易取得 • 本身不具毒性，對環境衝擊度低 • 可降解含氯有機物，還原重金屬	• 無法處理氧化性物質，如石化類有機污染物 • 長時間處理效果不彰

2.2 鐵鋁複合金屬之應用

鋁元素是地球上含量最豐富的元素之一，因此零價鋁金屬作為地下水整治材質就對環境的衝擊而言相對較低，而且其還原電位為 1.66V，遠高於 0.44V 的鐵金屬，換言之，零價鋁還原降解污染物之能力理論上應較零價鐵為強。然而，由於過高之還原電位使零價鋁表面迅速生成氧化鋁保護膜，反而致使電子無法有效傳遞，造成零價鋁金屬在應用上的限制。一般而言，只有在 pH 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[29]：



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[30]。為克服此一問題，本人於 2002 年發表於 Chemosphere 的論文提出了利用複合金屬的觀念[31]，也就是複合一還原活性較低的鈍性金屬如銅於鋁金屬之表面，形成 Cu/Al 複合金屬，以達到保護鋁金屬之目的，此一設計成功的解決了零價鋁金屬作為整治材質所面臨的問題。Cu/Al 複合金屬適用之 pH 範圍約在 7-12 之間，處理四氯化碳效果良好(圖 2.2a)[31-33]。另一方面，就應用零價鐵的角度而言，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，應是另一種可以保有零價鐵金屬之優點且可克服其表面生成沉澱物之缺點的設計。本研究團隊目前合成之 Fe/Al 複合金屬在初期測試結果顯示了上述的合理性(圖 2.2b)，Fe/Al 複合金屬適用之 pH 範圍約在 3-7 之間。

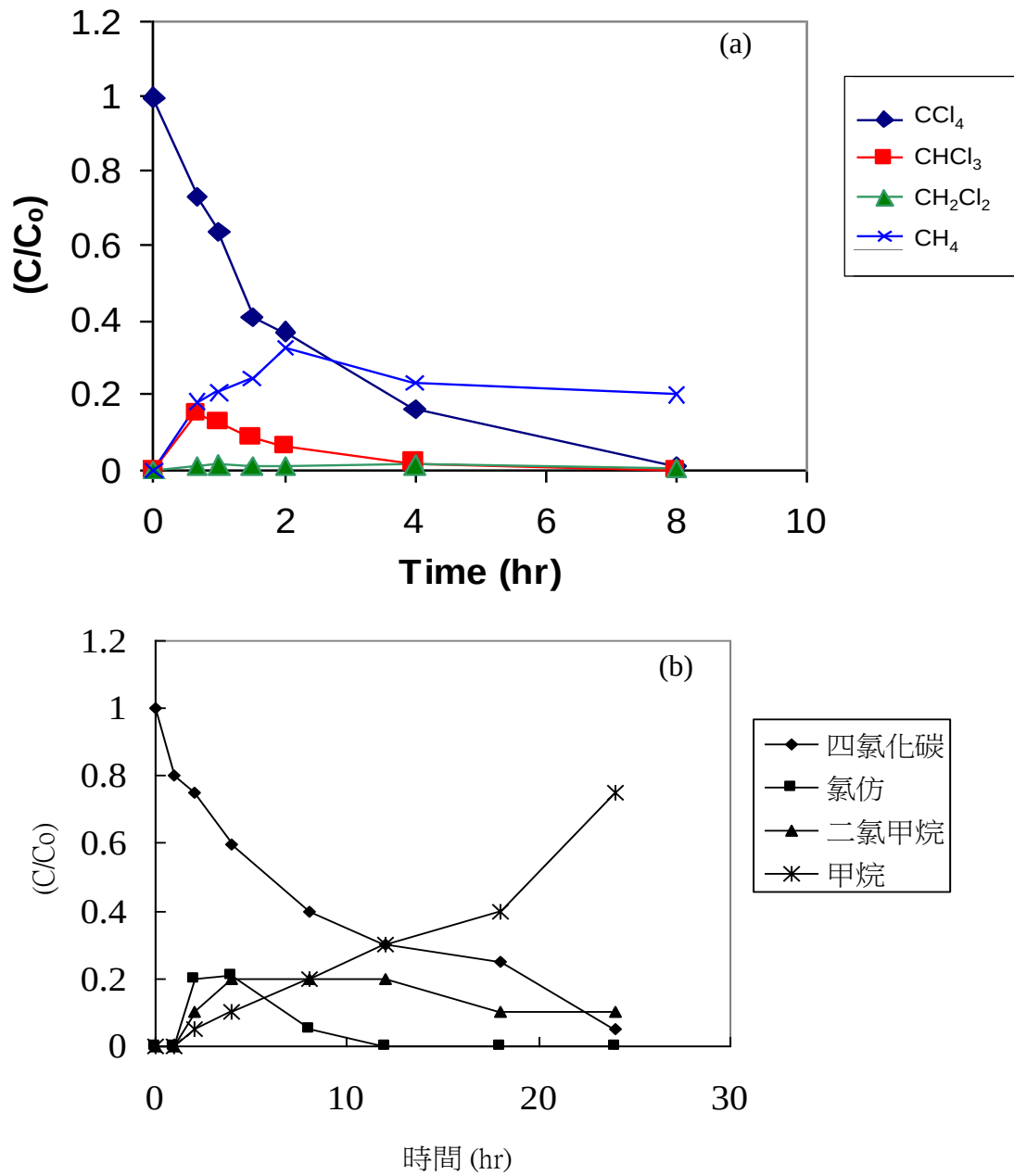


圖 2.2 四氯化碳 (30 mg/L) 在 100 mL 水溶液之批次降解試驗

(a) 5 g, 10% Cu/Al、(b) 3 g, 15% Fe/Al。

鐵鋁複合金屬也已被證實是良好的電子供應者，可以透過還原脫氯反應降解多種之含氯有機污染物[34]。經由電子的傳遞，污染物(例如:四氯化碳)可在零價鐵表面進行還原脫氯的反應，使零價鐵氧化成亞鐵離子，進而造成水樣中的二價鐵濃度增加；同時，鐵鋁複合金屬內部的零價鋁提供電子給亞鐵離子，扮演著還原劑的角色，還原成零價鐵以持續降解四氯化碳。而零價鋁則會被氧化成三價鋁離子，隨後形成氫氧化鋁而沉澱(圖 2.3)[34]。

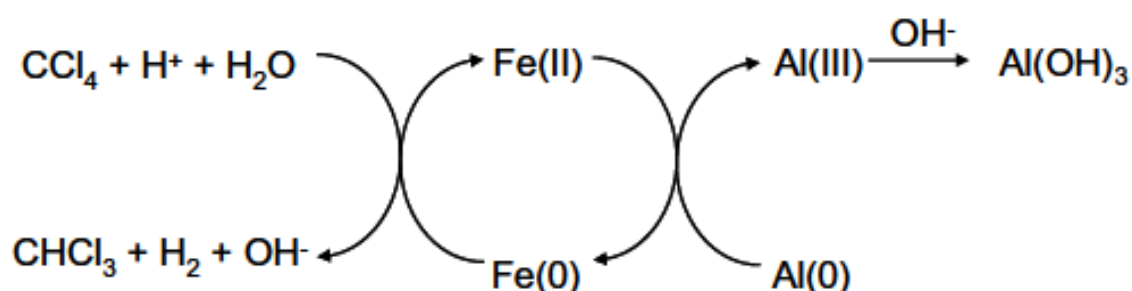


圖 2.3 鐵鋁複合金屬還原降解四氯化碳之電子傳遞鏈系統

本研究團隊也對鐵鋁複合金屬的氧化能力進行探討(圖 2.4)，鐵鋁複合金屬在 2 小時左右，便可開始生成過氧化氫，而 8 小時內，生成量可達到 25 mg/L。但在經過 24 小時後濃度逐漸降低，推估低濃度的過氧化氫在水樣中會自然分解為氧氣及水，如方程式 2-9 所示。另一原因為過氧化氫可在水溶液中氧化金屬離子，在當作氧化劑時產物為水。如方程式 2-10 所示，酸性條件下的水樣中，過氧化氫可將亞鐵離子氧化為三價鐵離子，造成過氧化氫的減少。相對的，零價鐵金屬及零價鋁金屬的過氧化氫生成量太低，低於分光光度計的偵測極限。由此結果可知，鐵鋁複合金屬在存在溶氧的條件下，具有可以形成過氧化氫的能力[35]。



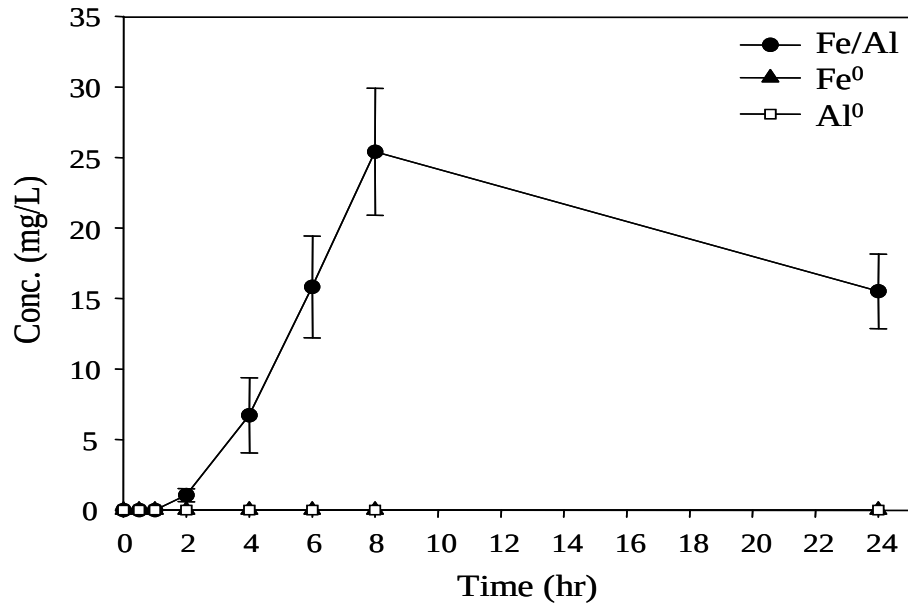


圖 2.4 不同零價金屬在去離子水生成過氧化氫

進一步的研究發現，以氧化性有機物甲醇為例，甲醇在氧化的過程中會產生甲醛，因而被廣泛的應用在確認零價金屬的氧化能力，表 2.2 整理出了數種零價金屬和複合金屬的甲醇/甲醛轉化率[35]，表中顯示出 Fe/Al 複合金屬的轉化率遠高於零價鐵，顯示 Fe/Al 相較其他零價金屬和複合金屬，其氧化能力相當高。

表 2.2 甲醇/甲醛轉化率比較

Material	Dosage (g/L)	CH ₃ OH (mM)	HCHO (μM)	Transformation rate (%)
nZVI	0.00838	100	1	0.001%
nZVI	0.00838	100	6	0.006%
nZVI	0.00558	100	1	0.001%
nZVI	0.00558	100	6	0.006%
nZVI	0.00558	200	2.5	0.00125%
nZVI	0.00558	200	10	0.005%
nNi/Fe	0.00558	200	3.5	0.00175%
nNi/Fe	0.00558	200	18	0.009%
nZVI	10	24.69	66.6	0.27%
ZVAl	10	24.69	177.3	0.67%
Fe/Al	10	24.69	786	3.18%
Fe/Al	10	0.98	63.2	6.45%

林(2012)也利用甲酸以批次實驗的方式，比較不同零價金屬的氧化能力，實驗中甲酸的對照組於 24 小時內無明顯變化，故因揮發所損失等因素忽略不計，結果顯示 Fe/Al 的氧化能力較奈米零價鐵高，甲酸的初始濃度為 60.39 mg/L，Fe/Al 於 2 小時內處理效率可達 60%，24 小時即可達到 95% 以上的去除效果，而奈米零價鐵的去除率僅 30%，如圖 2.5 所示[35]。

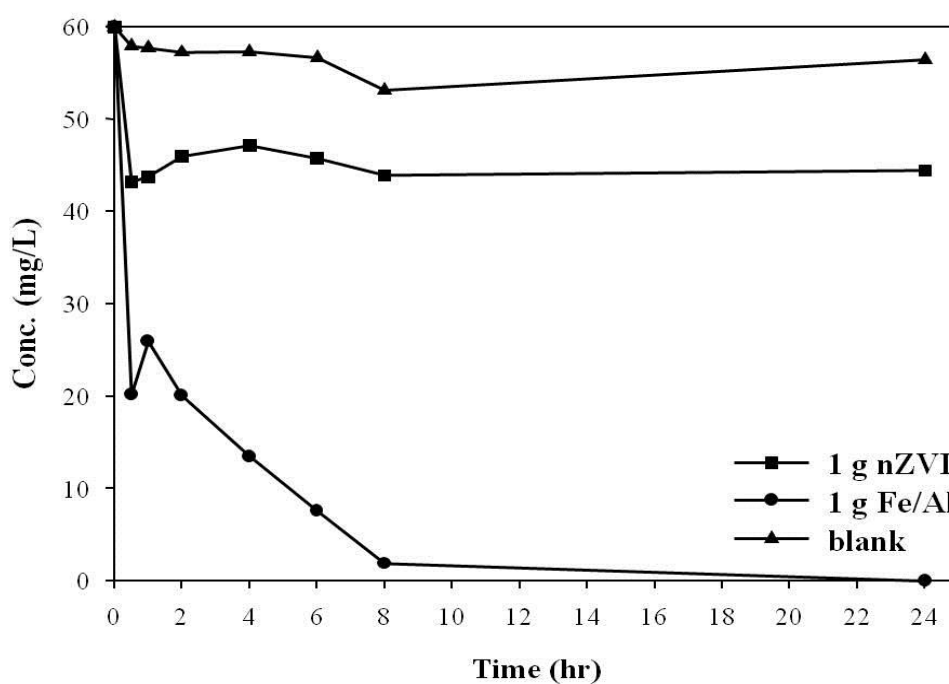


圖 2.5 不同零價金屬降解甲酸

2.3 廢棄鋁屑鐵鋁複合金屬之應用

本研究團隊為了探討廢棄鋁屑的資源回收再利用性，同時增強 Fe/Al 複合金屬運用在實場的可行性，以廢棄鋁屑作為材料製作 Fe/Al 複合金屬(圖 2.6)，並於玻璃管柱中填充 50 g 的 Fe/Al 複合金屬，以此來處理染整實場廢水，結果顯示廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬可長時間處理染整廢水，COD 去除率平均為 43%，處理量達 9.6 L(圖 2.7a)，後再以雙管柱串聯進行實驗，結果顯示，第一支管柱之 COD 平均去除率為 38.01%，出流的廢水 COD 濃度大約降至 161.78 mg/L 左右，未達到環保署放流水標準，二支管柱串聯後的平均去除率提升為 43.95%，而從第二支管柱出流的廢水 COD 濃度就可以降至 150 mg/L 以下，符合環保署放流水標準，總處理水量及時間分別為 20 L 和 522 小時(圖 2.7b)[35]。



圖 2.6 廢棄鋁屑(右)及廢棄鋁屑鐵鋁複合金屬(左)

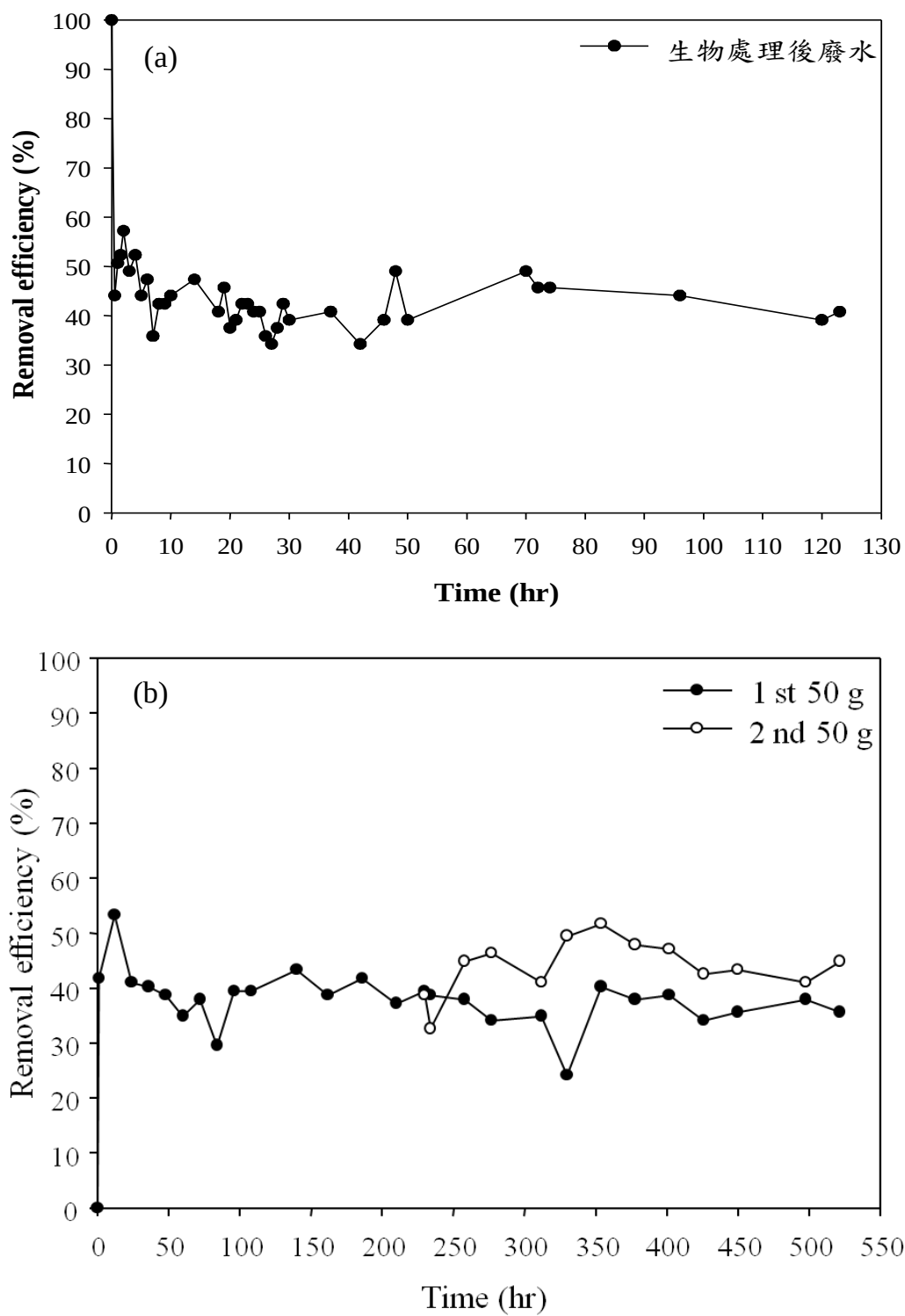


圖 2.7 廢棄鋁屑 Fe/Al 複合金屬對染整實場廢水的 COD 去除曲線

(a)單管柱實驗(b)雙管柱實驗

鐵鋁複合金屬同時具有還原、降解和氧化三種能力，相較於零價鐵其可應用層面廣，且零價鐵所具備之成本低廉、環境衝擊度等優點，鐵鋁複合金屬皆符合上述條件，現本計劃欲以廢棄鋁屑發展鐵鋁複合金屬反應牆，預計發展出一套成本低廉、應用性廣且對環境友善之地下水污染整治系統。

2.4 零價鐵之應用

零價鐵(Zero Valent Iron, Fe^0)因具有大的表面積以及非常強的氧化還原能力等特性且對環境友善，已成為土壤和地下水污染中有機氯污染物、無機陰離子或金屬污染物的新選擇[41]。文獻指出通常 Fe^0 會釋出電子使 Cr^{6+} 被還原成 Cr^{3+} ，而 Fe^0 則氧化為 Fe^{3+} [42-44]， Cr^{3+} 會繼續與水中 Fe^{3+} 以及 H_2O_2 反應生成 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})_3$ 或 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ [47]。銅在水溶液中會有幾種不同的形式，例如： Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等， $\text{pH}<6$ 時 Cu^{2+} 為優勢物種， Cu^{2+} 的氧化還原電位為 $+0.34 \text{ V}(25^\circ\text{C})$ ，遠高於 Fe^{2+} 的氧化還原電位 $-0.44 \text{ V}(25^\circ\text{C})$ ，因此 Fe^0 還原 Cu^{2+} 是可行的，氧化還原的過程會在 Fe^0 的表面形成 Cu_2O 或 Cu^0 [36，43]。零價鐵處理技術大多數是還原反應，然而 Fe^0 在水中會轉化成 Fe^{2+} 並釋放出電子與水中的氧氣於 Fe^0 的表面結合產生自由基，而在酸性條件下自由基會結合生成過氧化氫，水中的 Fe^{2+} 再與過氧化氫進行 Fenton 反應產生氫氧自由基[37~38，45-46]。

第三章 研究方法與步驟

本研究欲分別針對氧化性污染物或重金屬，以廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬進行處理，建立廠型規模之評估系統，評估廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬，應用於地下水整治之可行性，實驗主要分成連續流管柱以及模場模組兩部分，控制因子包括污染物(氧化性污染物或重金屬污染物)、水力因子(孔隙率、土壤組成和流速)和材料因子(配比和用量)，詳細之研究架構如圖 3.1 所示。

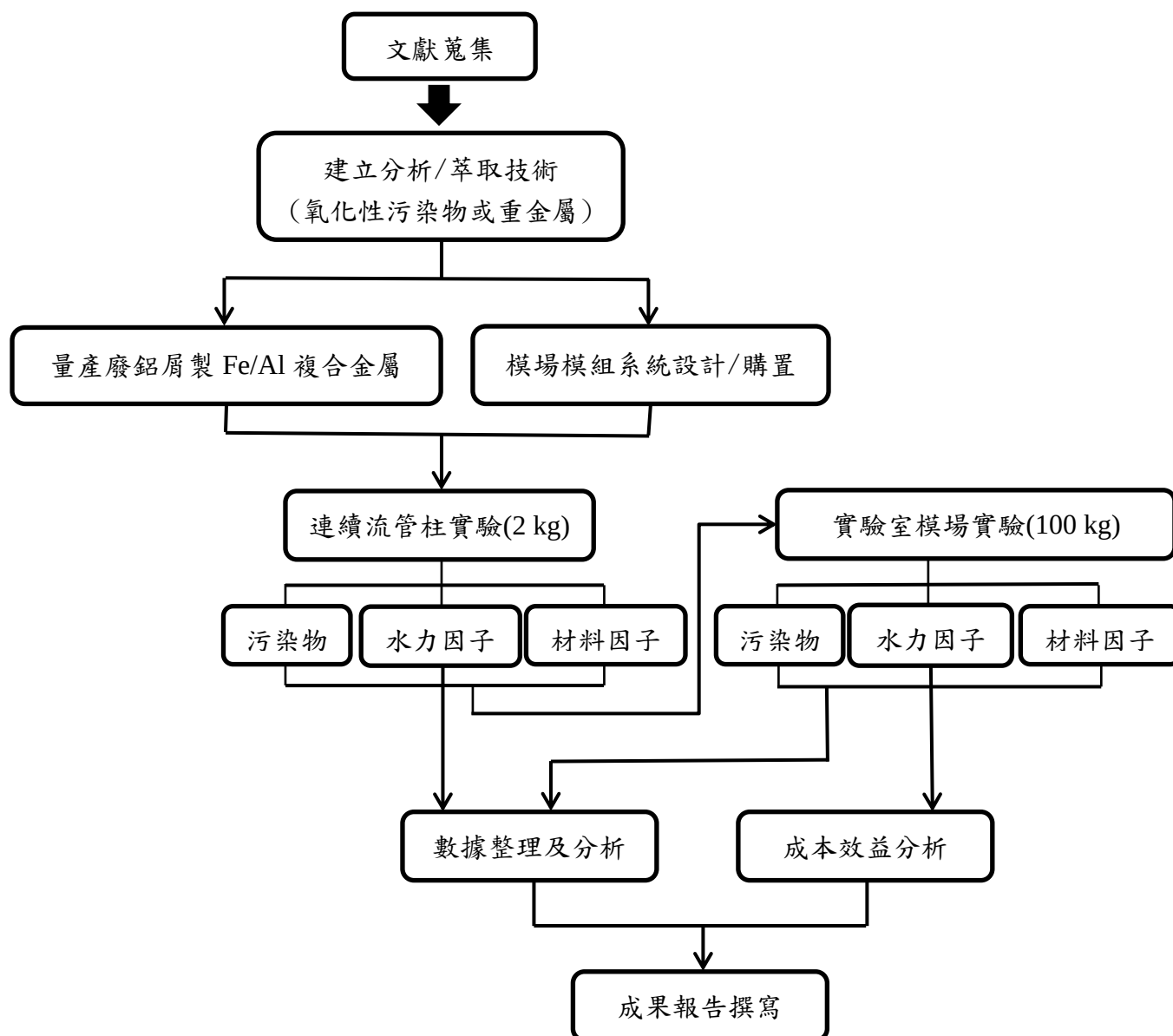


圖 3.1 研究架構圖

本計畫之研究方法與步驟說明如下:

3.1 實驗材料

- (1) 廢棄鋁屑，6061 型，純度 95%以上。
- (2) 氯化鐵，化學式: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，工業級，純度: 38%。
- (3) 濃鹽酸，化學式: HCl ，工業級，純度: 32%。
- (4) 甲酸，化學式: HCOOH ，試藥級，純度: 89.6%，廠牌: J.T. Baker。
- (5) 硫酸銅，化學式: CuSO_4 ，試藥級，純度: 95%，廠牌: Showa。
- (6) 重鉻酸鉀，化學式: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，試藥級，純度: 99%，廠牌: Alfa Aesar。
- (7) 去離子水

3.2 Fe/Al 複合金屬材料合成技術

本研究中所使用之 Fe/Al 複合金屬，是以廢棄鋁屑取代昂貴的試藥級鋁粉，同時也可將廢棄鋁屑進行再利用，詳細的合成步驟如下:

1. 取廢棄鋁屑 10 kg 置於不銹鋼網狀桶槽中，再將其放入於不鏽鋼材質之反應槽中。
2. 加入 10 L 自來水至反應槽中，並定速攪拌使鋁屑和水混和均勻。
3. 加入 HCl 至反應槽中酸洗鋁屑並持續攪拌直至劇烈反應發生。
4. 接著再將 20 L 38%之氯化鐵(FeCl_3)溶液加入，持續攪拌使合成反應均勻。
5. 待反應結束後將不銹鋼網狀桶槽以吊車吊起，分離複合材料及酸液。
6. 最後以大量自來水降溫並沖洗複合材料表面殘留之藥品，即完成廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬。

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：SEM、SEM-EDS 與比表面積分析儀。

(1) 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 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr 真空環境、操作電壓 5 KV 下試驗。

(2) 比表面積之量測

本試驗利用 COULTER SA3100 比表面積分析儀測定複合金屬之表面積，其中儀器設定參數為脫氣時間為 60 min、脫氣溫度為 120 °C。

3.4 污染物分析方法

(1) 分光光度計分析技術以定量水中亞鐵離子濃度:

有關亞鐵離子之分析使用 Hach DR2700 機型之可見光分光光度計，進行檢測分析。使用亞鐵離子試劑(Ferrous Iron Reagent)，廠牌為 HACH。將藥粉加入 25 mL 已稀釋水樣，經過 5 分鐘後，形成橙色的錯合物。再由分光光度計在波長 510 nm 下測定。

(2) 感應耦合電漿質譜(ICP)分析技術以定量水中之金屬離子濃度:

水中金屬之濃度分析，參考環保署『水中金屬及微量元素檢測方法-感應耦合電漿質譜法』，將稀釋水樣經 0.45/0.2 μm 之碟型濾頭過濾後，以 ICP 於特定波長下分析，並以配製之標準品製作檢量線，定量分析物之濃

度。

(3) 離子層析儀(IC)分析技術以定量水中之甲酸濃度:

有關甲酸之分析使用 861 Advanced Compact IC 離子層析儀之陰離子層析管柱(Metrosep A Supp 5-250)及抑制器(Suppressor)分析，利用層析儀分析水溶液中甲酸之揮發酸濃度，抑制器的功用為利用導電度之離子交換，分析水樣中導電度相對較低的陽離子，使管柱分離後水樣中之比導電度增大，進而使訊號比(S/N)變大，增加分析之靈敏度，分析條件如下:流洗液 1.0 mM/L Sodium hydrogen carbonate、3.2 mM/L Sodium carbonate、再生液 50 mM Sulfuric acid、H₂O，操作溫度為室溫 25℃，流速為 0.7 mL/min。

(4) 標準品之配製及保存:

取一定量有機污染物溶於甲醇中，定量至所需濃度，此為標準品母液，需置於冰箱中保存。取一定量之無機污染物溶於水中，定量至所需濃度，此為標準品母液，需置於冰箱中保存。實驗所需之含污染物水溶液與製作檢量線之標準品皆由母液配製。

3.5 鐵鋁複合金屬合成設備之改裝

目前現有鐵鋁複合金屬的量產合成設備為每批次 10 kg，為了提升廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬的產量，針對合成設備進行改裝，使產能可以有效提升，本次改裝是針對合成設備中的反應槽進行改裝，反應槽改裝前如圖 3.2(a)所示，3.2(b)為改裝後，由於鐵鋁複合金屬於合成反應的過程中，反應槽內的酸液會快速上升，同時酸液會帶動廢棄鋁屑上浮，因此，在尚未改裝前為了不使大量酸液因為上衝溢出，造成反應槽內固液比改變，因此一批次 10 kg 是改裝前的最大產量，而此次的改裝中針對此重點，在反應槽的周邊增設溢流堰，如圖 3.3 所示，溢流堰再接以五金零件，使溢流出之酸液可回到反應槽中，經此改裝反應設備之產量由一批次 10 kg 提升為一批次 20 kg。



圖 3.2 鐵鋁複合金屬合成設備

(a)改裝前(b)改裝後



圖 3.3 合成反應槽之溢流堰

3.6 管柱實驗

3.6.1 連續流管柱實驗

連續流管柱實驗使用之管柱尺寸為長 100 cm，內徑 5 cm 之 PVC 管柱，出口為採樣口，管內填充材料為廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬與土壤(如石英砂、坩土 (silt))，實驗前先將 Fe/Al 複合金屬依重量比與土壤(如石英砂、坩土 (silt)) 均勻混和（配比如表 3.1 所示）進行實驗，填充量為 2 kg。操作變因主要為流速和土壤組成，操作流速將模擬典型之地下水流速，控制在 5-50 mL/hr，分析與監測項目如表 3.1 所示。透過管柱實驗可了解水力操作特性、填充材料之處理時效(壽命)、單位處理量與曝氣操作控制等，可提供實際工程所需之設計參數。

連續流管柱如圖 3.4 所示，於管柱的上下兩端填充少量脫脂棉，阻擋填充物流失，接著再依序填入石英砂和廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，管柱以垂直於地面的方式架設，利用定量馬達將污染物由下方送入管柱，上方排出。管柱的實際架設如圖 3.5 所示，圖 3.6 為定量馬達。

表 3.1 連續流管柱實驗工作的連續流管柱實驗設計

Fe/Al 複合金屬與土壤 (如石英砂、坩土 (silt)) 之配比	污 染 物 濃 度*	操 作 流 速 (mL/hr)	分 析 項 目
50/50	1~100	5-50	▪ 污 染 物 濃 度 隨 時 間 變 化 之 關 係 ▪ 鐵 離 子 濃 度 隨 時 間 變 化 之 關 係 ▪ 生 成 產 物 之 定 性 與 定 量 分 析 ▪ 水 中 pH 之 監 測

*濃度單位： mg/L

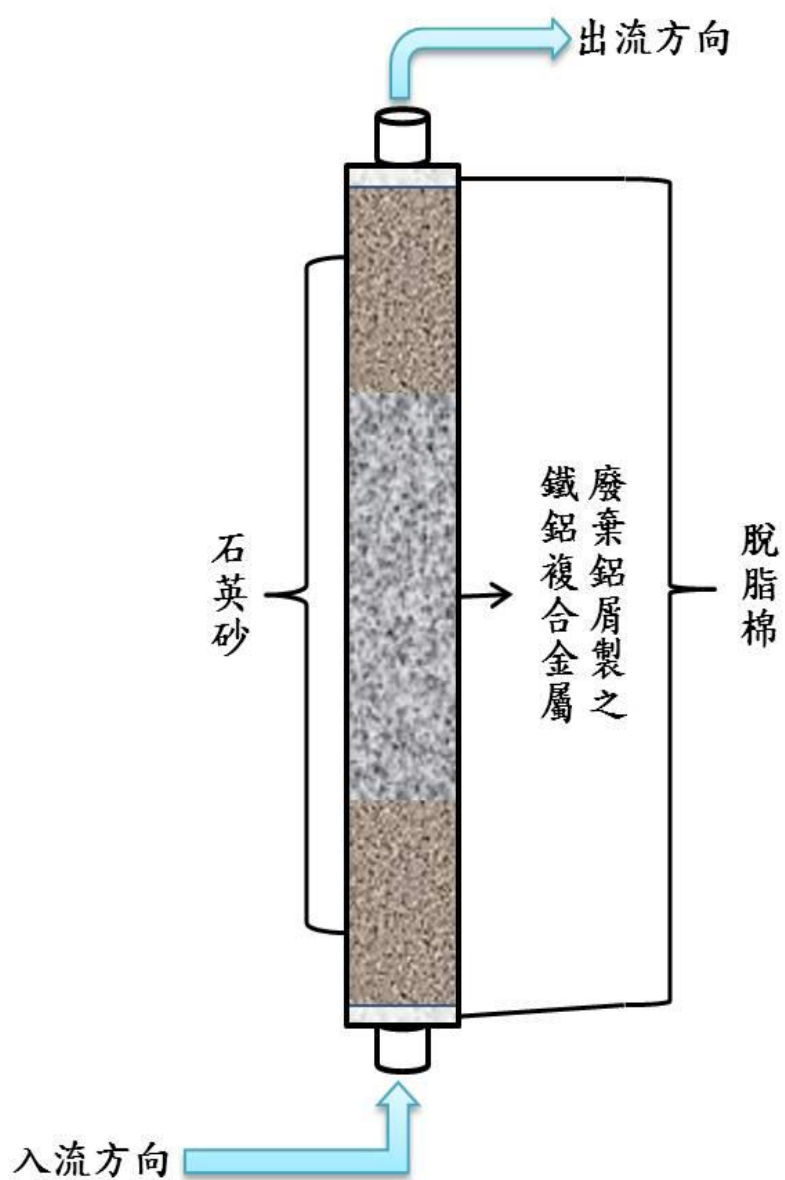


圖 3.4 連續流管柱示意圖



圖 3.5 連續流管柱實驗實際架設圖



圖 3.6 小型定量馬達

3.6.2 實驗室模場實驗

為了更接近場型規模的實際處理情況，本研究將以實驗室模場再進一步測試，模場是以客製化大型管柱，以連續流的方式進行實驗，使用之管柱尺寸為長 100 cm，內徑 100 cm 的 HDPE 管柱，出口為採樣口，管內填充材料為廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬與土壤(如石英砂、坩土 (silt))，依重量比與土壤均勻混和 (配比如表 3.2 所示)，填充量**總共為 200 kg**。操作變因主要是流速和土壤組成，操作流速將模擬典型之地下水流速，控制在 5-50 mL/hr。透過管柱實驗可了解水力操作特性、填充材料之處理時效(壽命)、單位處理量與曝氣操作控制等，可提供實際工程所需之設計參數。分析與監測項目如表 3.2 所示。

模組於管柱的最下層以不銹鋼製之分流管進流，使進流水可均勻分布，最下層以石英砂鋪墊，使進流水可更均勻的分布於其中，接著再依序填入土壤和廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，管柱以垂直於地面的方式架設，利用定量馬達將污染物由下方送入管柱，上方排出。

表 3.2 模場實驗工作的連續流管柱實驗設計

Fe/Al 複合金屬與土壤 (如石英砂、坩土 (silt)) 之配比	污 染 物 濃 度*	操 作 流 速 (mL/hr)	分 析 項 目
50/50	1~100	5-50	▪ 污 染 物 濃 度 隨 時 間 變 化 之 關 係 ▪ 鐵 離 子 濃 度 隨 時 間 變 化 之 關 係 ▪ 生 成 產 物 之 定 性 與 定 量 分 析 ▪ 水 中 pH 之 監 測

*濃度單位： mg/L

3.6.3 模組設計、組裝及架設

廠型模組的設計概念為模擬透水性反應牆(Permeable reactive barrier, PRB)，模擬廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬實際應用於地下水污染整治的實際情況，期望得到鐵鋁複合金屬應用於地下水污染整治之最佳操作參數以及可能遇到之狀況。

為了確保污染物得以通過模組中填充之全量的鐵鋁複合金屬，本模組設計將反應牆直立，污染物由下方送入反應模組，確保污染物通過全量鐵鋁複合金屬，不造成短流現象。反應模組如圖 3.7 所示，尺寸長 100 cm，內徑 100 cm，材質為 HDPE，污染物以定量進樣馬達由下往上送入模組中，出口為採樣口，反應模組的進流端接以不鏽鋼製之分流管進流，使進流水樣可均勻得分佈於反應模組中，最下層再以石英砂鋪墊，除了可使進流水樣可以更均勻的分佈於反應模組中，同時也可以達到支撐不鏽鋼分流管的目的。圖 3.8 為反應模組架設施工的過程，(a)為規劃各設備的擺放位置以及進出流管線和電線的配置，(b)為不鏽鋼製之進樣分配管的裝設情況，(c)則為石英砂層之鋪設情況。反應模組實際之架設如圖 3.9 所示，(a)為實際完工配置之情況，(b)為原液槽，(c)為定量進樣馬達，(d)則為反應槽。

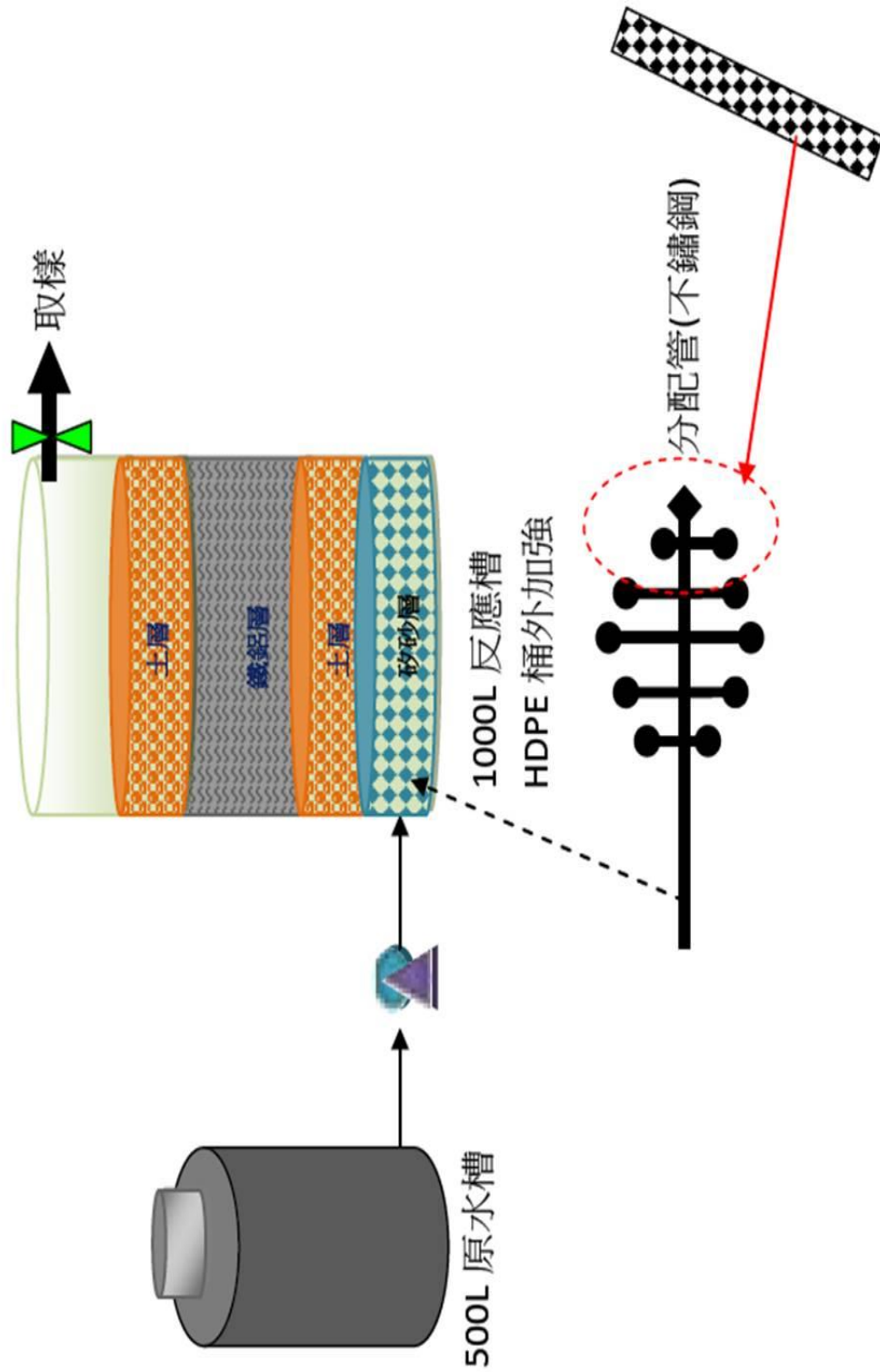


圖 3.7 廠型模組設計概念示意圖

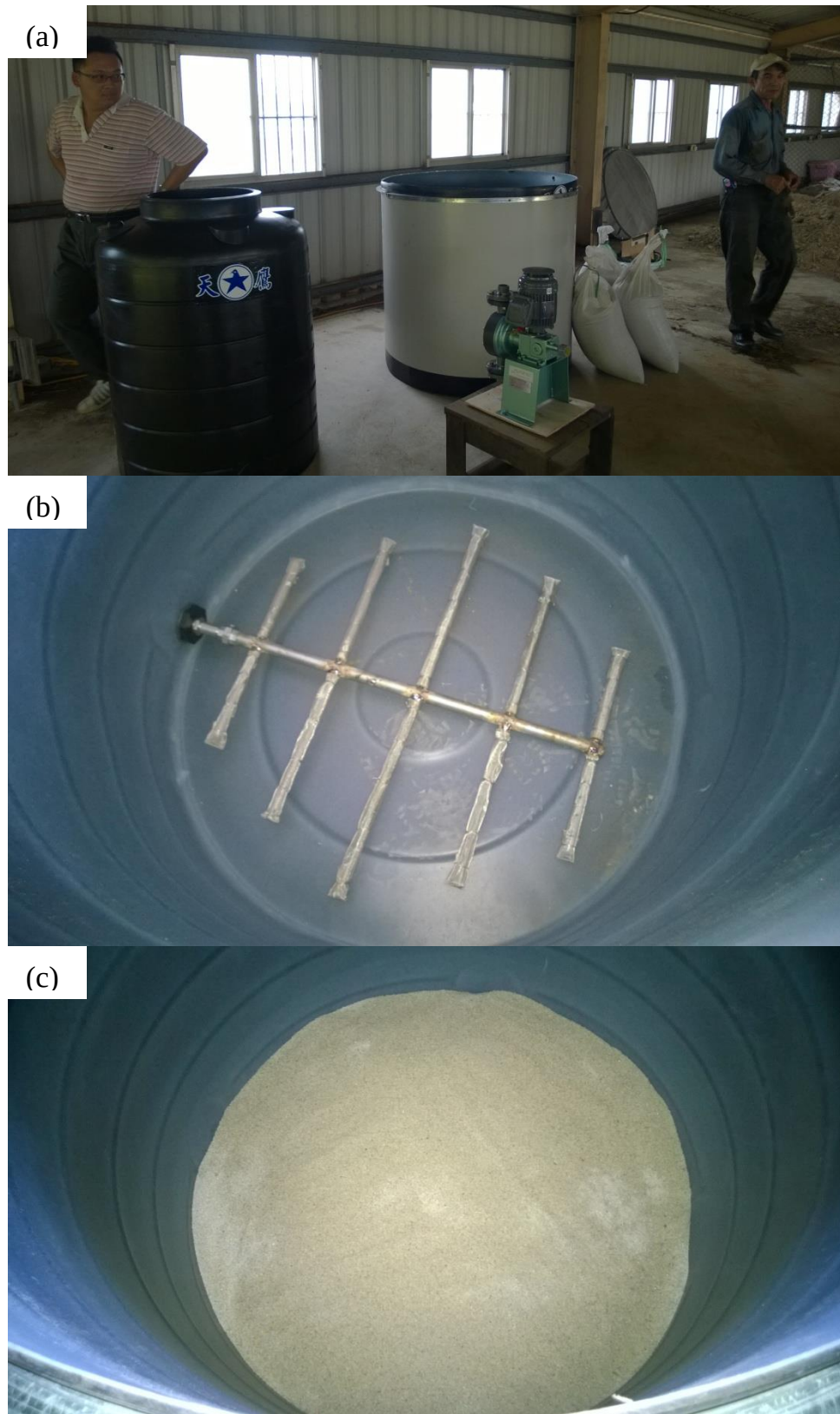


圖 3.8 廠型模組施工過程

(a)設備位置規畫及管線配置(b)不銹鋼分配管裝設(c)鋪設石英砂層



圖 3.9 廠型模組

(a)完工配置(b)原液槽(c)進樣定量馬達(d)反應槽

3.7 現地試驗之執行方法、現地規模及相關配套措施

本研究之實驗室模場所使用之場地，為國立高雄大學內工學院旁一鐵皮建築物(圖 3.10)，Fe/Al 複合金屬材料合成不銹鋼製之大型反應槽進行合成，配置過程中會產生大量氣體，所以會搭配排氣設備，同時也會搭配吊車方便搬運，合成設備如圖 3.11 所示。



圖 3.10 現地實驗場地



圖 3.11 量產 Fe/Al 複合金屬之合成設備(每批次 10 kg)

3.8 工作進度

本計畫工作進度如表 3.3 所示，連續流管柱實驗以及實驗室模場實驗皆已完成，本計畫預定之工作皆已完成。

表 3.3 工作進度甘特圖

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	完程度
文獻資料的蒐集													100%
人員訓練													100%
複合金屬 合成製備													100%
廠型模組系統 設計與建置													100%
管柱實驗 之預備實驗													100%
連續流管柱實驗													100%
廠型模組實驗													100%
數據整理與分析													100%
工程可行性分析													100%
期中報告								※					100%
期末報告											※		100%
工作進度估計百分比（累積數）	0%	0%	0%	10%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	100%		
預定查核點	期末 (1)完成 Fe/Al 之合成與材料表面鑑定(SEM) (2)完成 Fe/Al 去除重金屬之連續流管柱實驗 (3)完成 Fe/Al 降解氧化性污染物之連續流管柱實驗												

第四章 結果與討論

本研究為探討廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬針對重金屬和氧化性污染物在地下水污染整治之應用，實驗主要分成連續流管柱實驗以及實驗室模場實驗兩部分，分別討論其處理效率以及複合材料針對不同污染物之處理量，同時進行廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用於地下水污染處理之成本效益評估。

4.1 複合材料基本性質

(1) 比表面積(BET)分析

本實驗以比表面積分析儀分析廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，其結果如表 4.1 所示，以模廠合成設備大量合成的廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，相較於傳統實驗室中以鋁粉製備之鐵鋁複合金屬，其比表面積有明顯的提升，鋁粉製備的 Fe/Al 比表面積為 $20.76 \text{ m}^2/\text{g}$ [35]，而大量合成的廢鋁渣製之 Fe/Al 的比表面積提升至 $60.71 \text{ m}^2/\text{g}$ ，這意味著反應位址增加，可提升反應速率及效能。

表 4.1 不同基材的鐵鋁複合金屬之比表面積

材料	比表面積(m^2/g)
鋁粉製之鐵鋁複合金屬	20.76
廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬	60.71

(2)組成分析

為了瞭解以模廠合成設備進行大量合成的鐵鋁複合金屬其元素組成的比例，因在本研究中合成設備有進行改裝，將產量從每批次 10 kg 提升至每批次 20 kg，因此也進行每批次 10 kg 及每批次 20 kg 之比較，在本實驗中將廢鋁屑和廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬各取 0.5 g，分別以王水進行消化實驗，結果如表 4.2 所示。結果顯示，廢鋁屑 6061 其材料本身帶有微量的鐵，

僅占 0.13%，主要成分為鋁，占整體的 99.87%，以模廠合成設備合成後，其鐵含量提升至 15% 左右。在本研究中所使用之鐵鋁複合金屬的理論配比为 Fe 占整體的 15%，消化實驗所得之結果符合理論值，顯示以模廠合成設備進行廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬的大量生產，所得到之鐵鋁複合金屬的品質可以符合理論值，且在提升設備產能後也可維持其合成品質。

表 4.2 廢鋁屑及廢鋁屑製鐵鋁複合金屬組成比例

分析樣品	單位質量		組成百分比	
	Fe(mg/kg)	Al(mg/kg)	Fe(%)	Al(%)
廢鋁屑 6061	1183	907500	0.13	99.87
廢鋁屑製 Fe/Al (10 kg/批次)	127100	718700	15.21	85.99
廢鋁屑製 Fe/Al (20 kg/批次)	126900	717500	15.03	84.97

4.2 連續流管柱實驗

4.2.1 重金屬污染物之連續流管柱實驗

本實驗利用小型客製化 PVC 管柱，以連續流管柱實驗模擬廢棄鋁屑去除地下水中之重金屬污染物，以 Cu^{2+} 為重金屬污染物之代表，測試並評估廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬對地下水中重金屬污染物的處理效果以及可行性。 Cu^{2+} 的初始濃度為 100 mg/L， $\text{pH} < 5$ ，Fe/Al 填充量為 450 g，Fe/Al 與石英砂的填充比例，長度比為 1:1，停留時間為 31 分鐘，模擬水樣以流速 11 mL/min 由下往上流入，每日處理水量為 15.84 L(方程式 4-1)，並於固定時間點採樣，處理時間累計為 2376 小時，共 99 天，處理水量體積累計為 1568.16 L(方程式 4-2)。

結果顯示廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對 Cu^{2+} 有良好的處理效果，如圖 4.1 所示，截至第 56 天為止， Cu^{2+} 的出流濃度一直維持在 0 mg/L，鐵鋁複合金屬對 Cu^{2+} 的去除率達 100%，於第 57 天開始出流水開始出現 Cu^{2+} ，直到第 94 天達到貫穿，同時出流水的 pH 值維持在 5~7 之間，如圖 4.2 所示。換算在此實驗中廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，至 99 天為止其去除水溶液中 Cu^{2+} 的量累計為 127.8 g，如方程式 4-3 所示，相當於每公斤的廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬可處理 284.0 g 的 Cu^{2+} ，如方程式 4-4 所示。由此可知地下水中之重金屬污染，可藉由鐵鋁複合金屬達到良好的處理效果。

$$11 \text{ mL/min} \times 1440 \text{ min/day} \times 10^{-3} \text{ L/mL} = 15.84 \text{ L/day} \quad (4-1)$$

$$15.84 \text{ L/day} \times 99 \text{ day} = 1568.16 \text{ L} \quad (4-2)$$

$$\sum \left[15.84 \text{ L/day} \times \left(100 \text{ mg/L} - C_n \right) \times (day_n - day_{n-1}) \right] \times 10^{-3} \text{ g/mg} = 127.8 \text{ g Cu}^{2+} \quad (4-3)$$

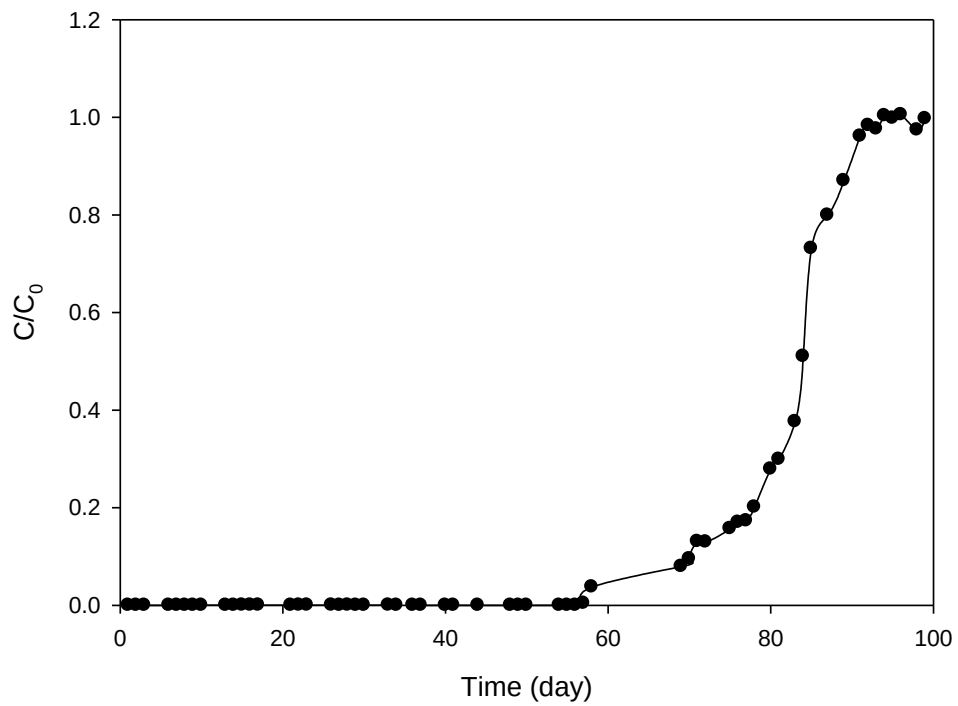


圖 4.1 廢棄鋁屑製之 Fe/Al 對 Cu^{2+} 之處理效果

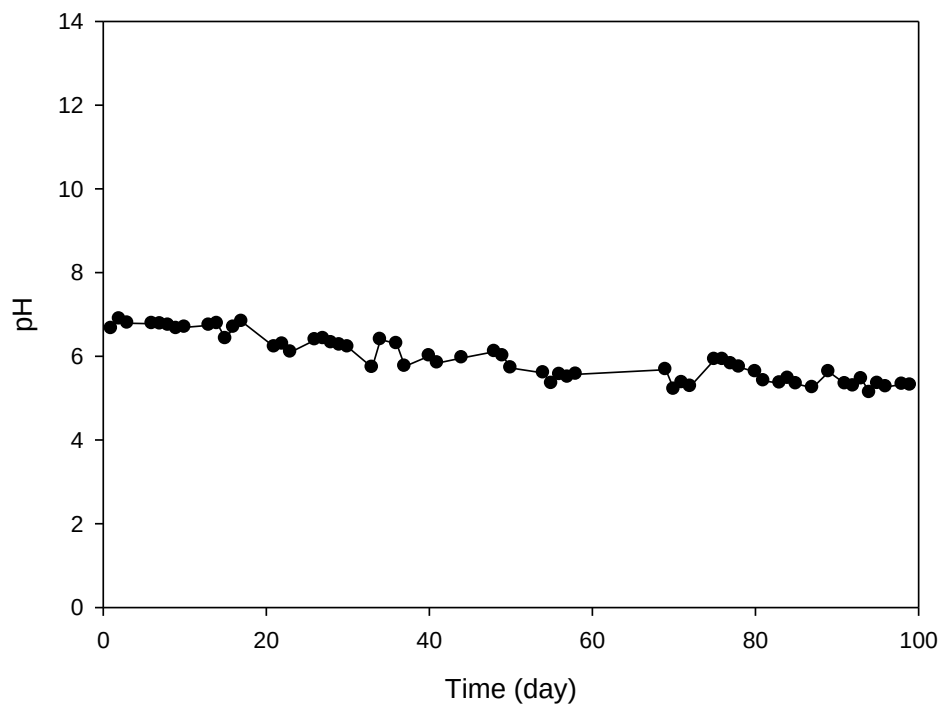


圖 4.2 Fe/Al 處理 Cu^{2+} 出流水之 pH 值

$$127.8 \text{ g Cu}^{2+} \div 0.45 \text{ kg Fe/Al} = 284.0 \text{ g Cu}^{2+} / \text{kg Fe/Al} \quad (4-4)$$

實驗也針對出流水中的總鐵及總鋁進行了分析，結果如圖 4.3 所示，結果顯示出流水中總鐵的濃度，會隨時間的增加而逐漸上升，最高溶出量為 88 mg/L，接著有逐漸下降的趨勢，直至貫穿總鐵溶出量維持於約 30 mg/L 左右，現行環境法規中，地下水污染管制標準並無針對總鐵和總鋁進行管制，放流水標準僅針對溶解性鐵做管制，並未對總鐵進行管制，而總鋁的濃度則是一直維持著無檢出，由於水樣進流時，其 pH 值 < 5，屬於弱酸性，複合金屬上的零價鐵，會隨著時間的增加而逐漸的溶出，進而使出流水中的鐵含量逐漸提升，而在實驗的後半總鐵的溶出量逐漸下降，造成此現象可能的原因為被還原的 Cu^0 逐漸包覆在鐵鋁複合金屬的表面，使鐵鋁複合金屬無法直接接觸水樣。這一結果顯示，鐵鋁複合金屬在處理地下水中之重金屬污染時，可有效處理重金屬污染，且具有長效性，同時其材料本身的溶出情況也可維持於一定濃度下，不致影響自然系統。

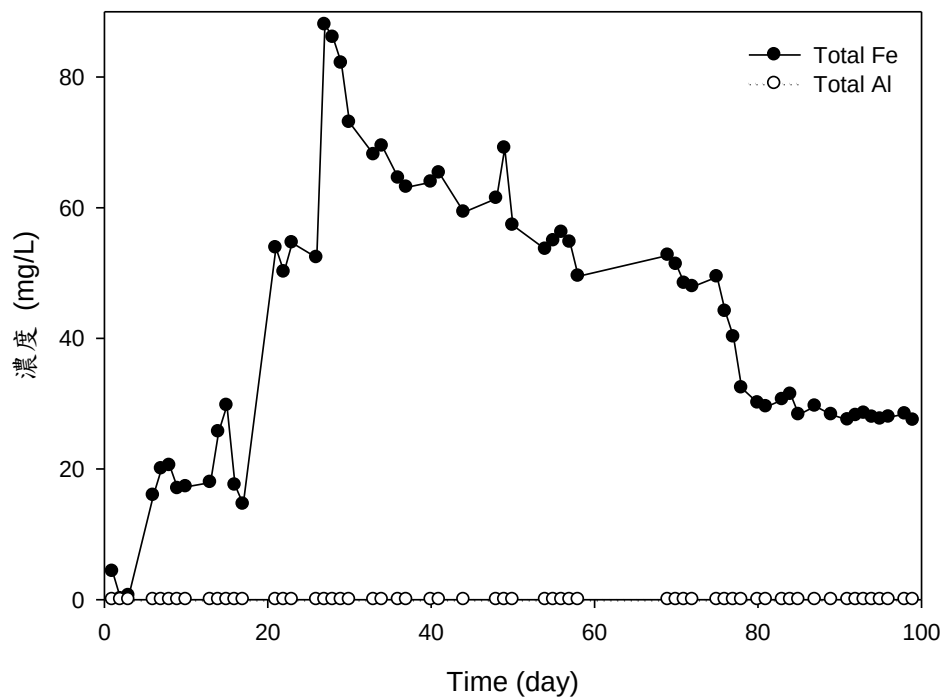


圖 4.3 Cu^{2+} 出流水中總鐵及總鋁之溶出情形

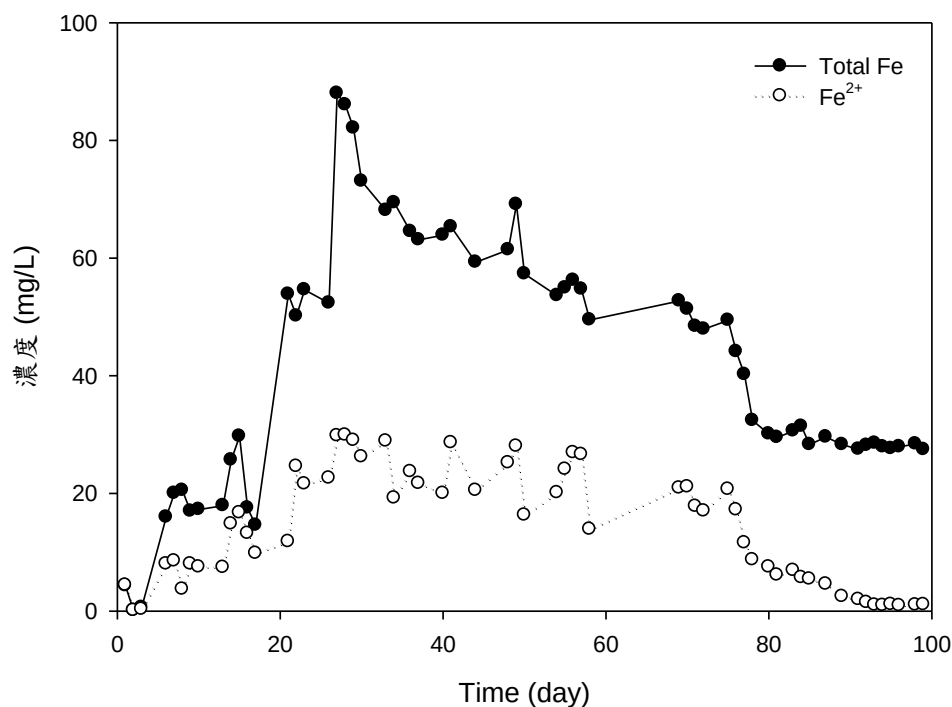


圖 4.4 Cu^{2+} 反應系統中總鐵和亞鐵離子的產生量

為了進一步了解 Fe/Al 與 Cu^{2+} 的反應機制，以及複合材料的溶出情況，以圖 4.3 和圖 4.4 為基礎，以梯形面積的概念，計算出流水中總鐵、總鋁以及亞鐵離子的溶出質量近似值，方程式如下所示：

$$M_T \cong \sum \frac{(C_n + C_{n-1}) \times (T_n - T_{n-1})}{2} \times Q \times 1440 \times 10^{-6} \quad (4-5)$$

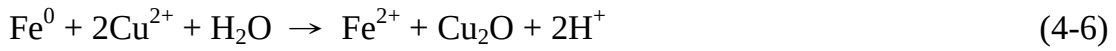
M_T : 金屬總溶出質量，g

C_n : 每日出流水中金屬溶出量，mg/L。

T : 時間，day。

Q : 流量，mL/min

總鐵、總鋁和亞鐵離子的總溶出量分別為 67.92 g、0 g 和 23.0 g。在本實驗中，管柱中 Fe/Al 的填充量為 450 g，Fe/Al 中 Fe 佔 30%理論上有 135 g，由此可知直至管柱失效 Fe/Al 附著的鐵流失掉 50.5%，而總鐵溶出量在後期實驗持續下降極有可能被還原的銅包覆其表面逐漸變厚，使 Fe/Al 無法和水樣直接接觸，而可與水樣接觸的部分持續消耗，致使總鐵溶出量逐漸下降最終導致管柱失效。Fe/Al 去除 Cu^{2+} 可能的機制為氧化還原反應，Karabelli et al.(2011)認為 Cu^{2+} 的氧化還原電位為 +0.34 V(25 °C)，遠高於 Fe^{2+} 的氧化還原電位 -0.44 V(25 °C)，因此 Fe^0 還原吸附的 Cu^{2+} 是可行的，氧化還原的過程會在 Fe^0 的表面形成 Cu_2O 和 Cu^0 ，氧化還原反應如下[36]:



由此得知，在本研究中鐵鋁複合金屬針對 Cu^{2+} 持續進行氧化還原反應，在鐵鋁複合金屬的表面形成 Cu_2O 或 Cu^0 ，在本實驗中， Fe^0 會將 Cu^{2+} 還原成 Cu^0 (方程式 4-7)，在此過程中會生成 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 再經由 Al^0 提供之電子還原成 Fe^0 (方程式 4-8)，使複合材料可持續還原 Cu^{2+} 。經方程式 4-7 可知 1 mole Cu^{2+} 可生成 1 mole Fe^{2+} ，而在本實驗中 Cu^{2+} 有 127.8 g 被移除(方程式 4-3)，理論上會生成 112.3 g Fe^{2+} ，但經由圖 4.4 以及方程式 4-5 可知 Fe^{2+} 的生成量僅 23.0 g，遠低於理論值，推論在此反應系統中， Fe^{2+} 會被 Al^0 提供之電子還原成 Fe^0 ，使得 Fe^{2+} 的實際值遠低於理論值，總鋁無檢出可能的是因為經方程式 4-8 所形成之 Al^{3+} 會與水溶液中的 OH^- 反應形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱物，留在管柱中。



管柱貫穿後終止實驗，將管柱內之鐵鋁複合金屬取出後發現，原本各體間呈現鬆散狀態的鐵鋁複合金屬，在進流端也就是管柱下方開始發生結塊的現象，結塊形成的原因為當水中的 Cu^{2+} 被 Fe^0 還原成 Cu^0 後，被還原的 Cu^0 於鐵鋁複合金屬表面生成，還原反應持續進行的過程中，生成的 Cu^0 持續不斷的鐵鋁複合金屬表面生成，最後形成一超大塊的金屬混合物，而在管柱後半段之鐵鋁複合金屬還是維持鬆散的狀態，圖 4.5 為從管柱中取出之塊狀金屬混合物。



圖 4.5 連續流管柱實驗鐵鋁複合金屬與 Cu^{2+} 反應後

4.2.2 氧化性污染物之連續流管柱實驗

本實驗利用小型客製化 PVC 管柱，以連續流管柱實驗模擬廢棄鋁屑去除地下水中之氧化性污染物，以甲酸為氧化性污染物之代表，測試並評估廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬對地下水中氧化性污染物的處理效果以及可行性。甲酸的初始濃度為 100 mg/L，pH 為 5.0~5.5，Fe/Al 填充量為 450 g，Fe/Al 與石英砂的填充比例，長度比為 1:1，停留時間為 18 分鐘，模擬水樣以流速 22 mL/min 由下往上流入，每日處理水量為 31.68 L(方程式 4-9)，並於固定時間點採樣，處理時間累計為 312 小時，共計 13 天，處理水量體積累計為 411.84 L，如方程式 4-10 所示。

結果顯示在目前的條件下，廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對甲酸的處理效果並不顯著，移除率平均為 26.9%，如圖 4.6 所示。林(2012)以甲酸為污染物，比較不同零價金屬氧化能力的比較，結果發現 1 g Fe/Al 在 2 小時後去除率即可達到 60%，24 小時後去除率達 95%以上[35]。本實驗之結果比林(2012)的處理效果少一半以上，考量兩組實驗的差異，移除率較林(2012)差可能的原因為在本實驗中停留時間太短導致，之後考慮加長停留時間進行後續實驗。出流水的 pH 值如圖 4.7 所示，出流水的 pH 值範圍為 6.6~7.1，屬中性。

$$22 \text{ mL}/\text{min} \times 1440 \text{ min}/\text{day} \times 10^{-3} \text{ L}/\text{mL} = 31.68 \text{ L}/\text{day} \quad (4-9)$$

$$31.68 \text{ L}/\text{day} \times 13 \text{ day} = 411.84 \text{ L} \quad (4-10)$$

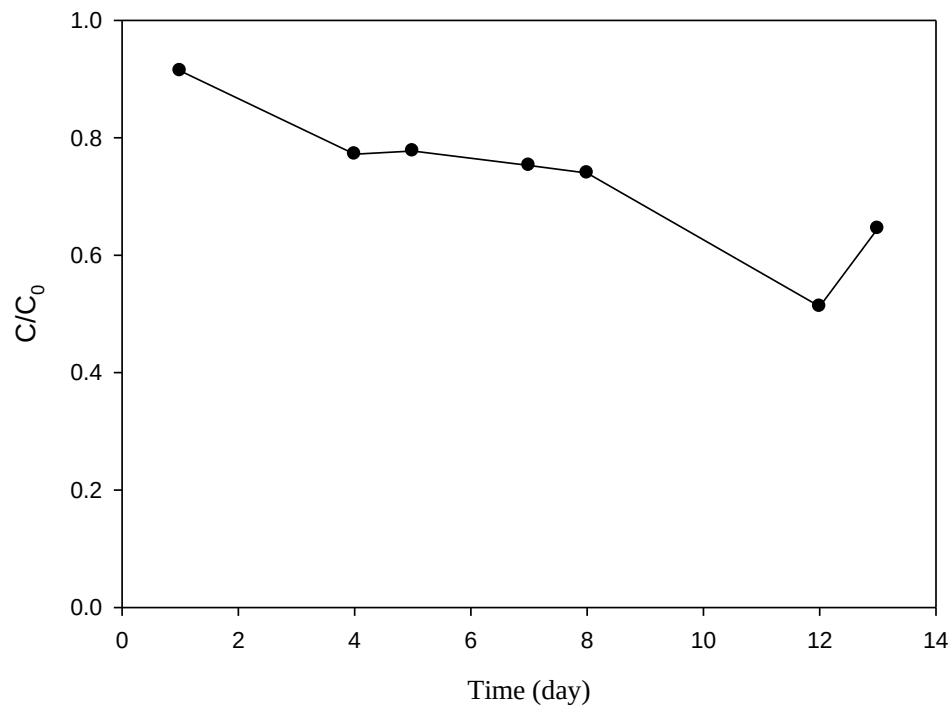


圖 4.6 廢鋁屑製之 Fe/Al 對甲酸之處理效果(1 號管柱)

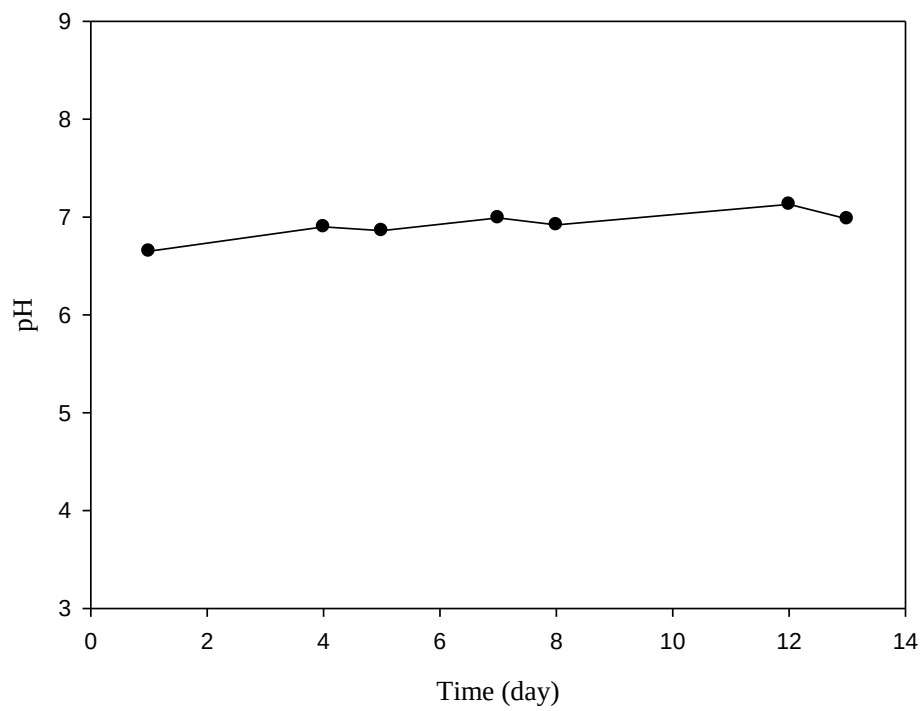


圖 4.7 Fe/Al 處理甲酸之出流水 pH 值(1 號管柱)

由於處理效果不顯著，故決定終止第一支管柱改變參數再次進行實驗，第二支管柱同樣以甲酸做為污染物，甲酸的初始濃度為 100 mg/L，pH 為 5.0~5.5，Fe/Al 的填充量一樣為 450 g，與石英砂的填充比例一樣為長度比 1:1，停留時間改變為 32 分鐘，同時持續曝氣，使水樣維持在飽和溶氧，以流速 11 mL/min 由下往上流入，每日處理水量為 15.84 L(方程式 4-11)，處理時間累計為 768 小時，共計 32 天，處理水量體積累計為 506.88 L，如方程式 4-12 所示。

$$11 \text{ mL/min} \times 1440 \text{ min/day} \times 10^{-3} \text{ L/mL} = 15.84 \text{ L/day} \quad (4-11)$$

$$15.84 \text{ L/day} \times 32 \text{ day} = 502.88 \text{ L} \quad (4-12)$$

圖 4.8 為改變流速增加停留時間並持續曝氣後之鐵鋁複合金屬對甲酸的處理效果，結果顯示一開始管柱的濃度立即貫穿後再逐漸下降最後維持在 50 mg/L 左右，增加停留時間後移除率提升至 50%左右，因時間限制於第 32 天終止實驗，截至第 32 天為止鐵鋁複合金屬對甲酸的移除率維持在 50%左右，且管柱還未達到貫穿，而其出流水之 pH 值維持在 6~7 之間，如圖 4.9 所示。換算在此實驗中廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，至 32 天止其去除水溶液中甲酸的量累計為 22.0 g，如方程式 4-13 所示，相當於每公斤的廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬可處理 48.9 g 的 HCOOH，如方程式 4-14 所示。

$$\sum \left[15.84 \text{ L/day} \times \left(100 \text{ mg/L} - C_n \right) \times (day_n - day_{n-1}) \right] \times 10^{-3} \text{ g/mg} = 22.0 \text{ g HCOOH} \quad (4-13)$$

$$22.0 \text{ g HCOOH} \div 0.45 \text{ kg Fe/Al} = 48.9 \text{ g HCOOH} / \text{kg Fe/Al} \quad (4-14)$$

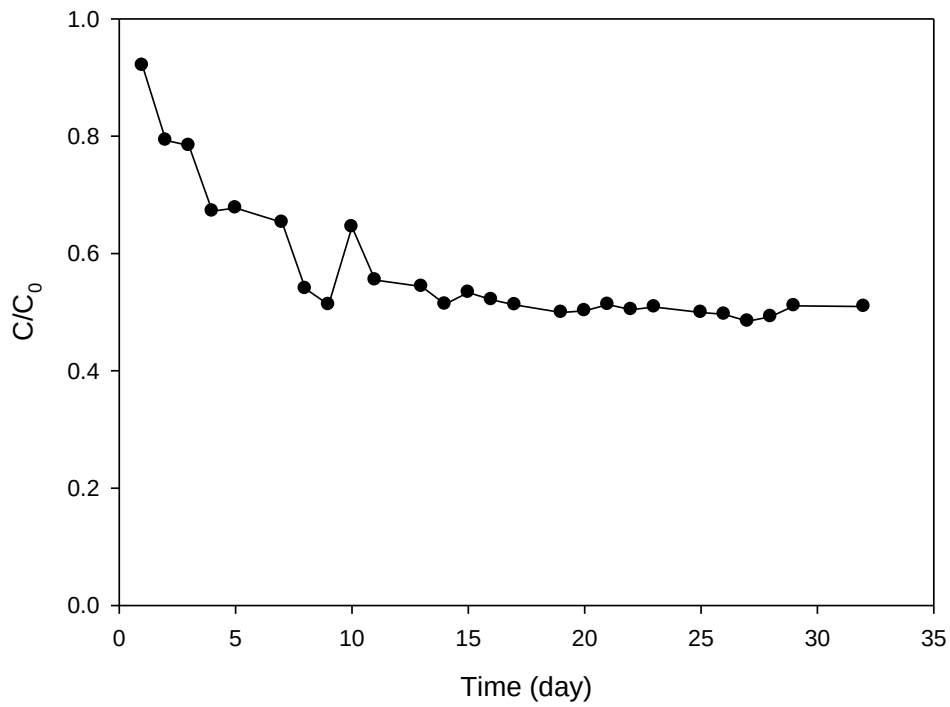


圖 4.8 廢鋁屑製之 Fe/Al 對甲酸之處理效果(2 號管柱)

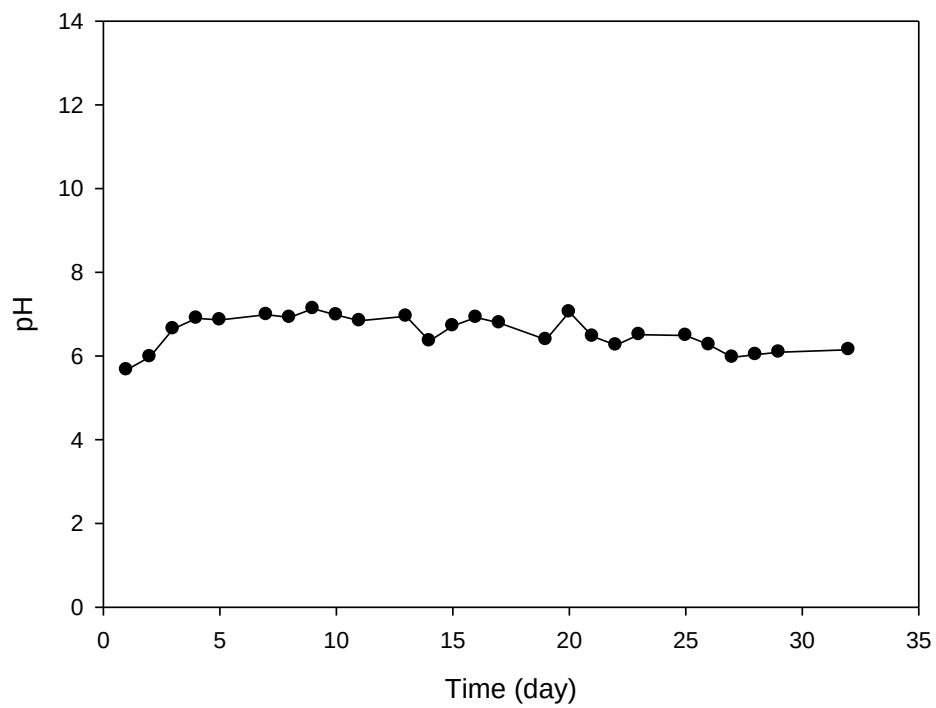


圖 4.9 Fe/Al 處理甲酸之出流水 pH 值(2 號管柱)

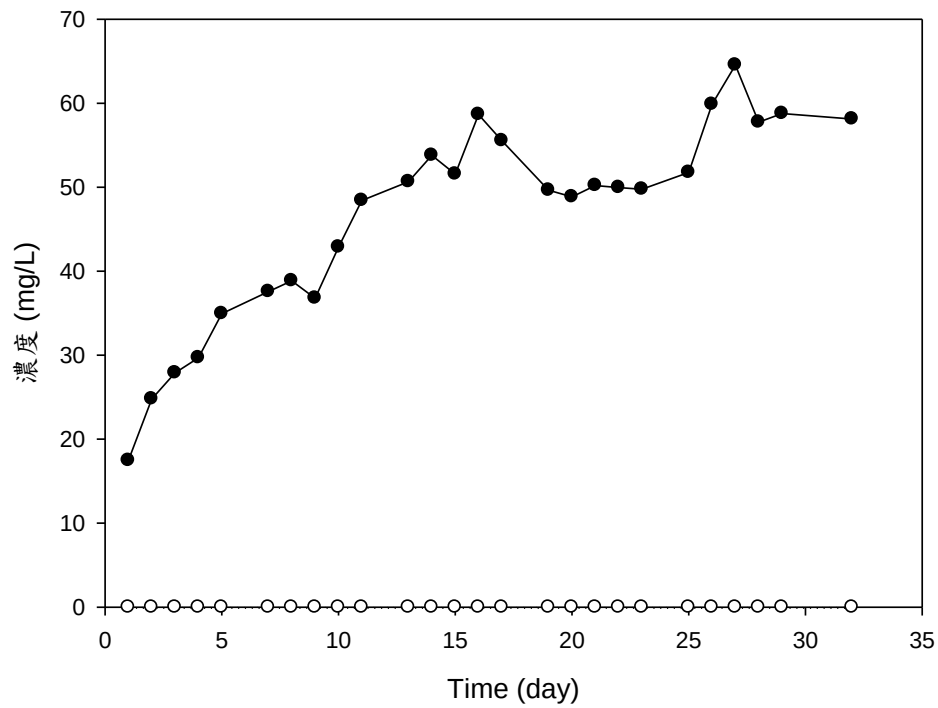


圖 4.10 HCOOH 出流水中總鐵及總鋁之溶出情形(2 號管柱)

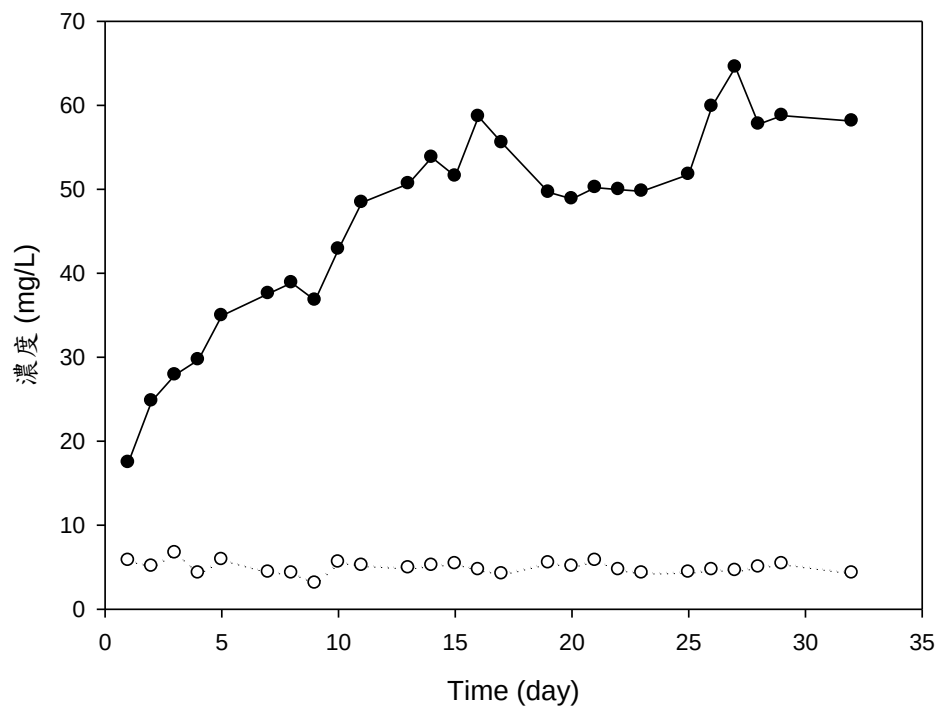
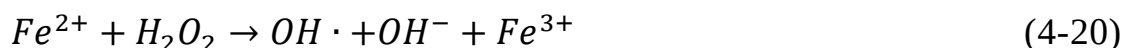


圖 4.11 HCOOH 反應系統中總鐵和亞鐵離子的產生量(2 號管柱)

圖 4.10 為出流水中總鐵及總鋁的溶出情形，結果顯示出流水中總鐵的濃度隨著時間的增加而上升，而鋁則還未有溶出的情況。由於水樣進流時，其 pH 值為 5.0~5.5，屬於弱酸性，複合金屬上的零價鐵，會隨著時間的增加而逐漸的溶出，進而使出流水中的鐵含量逐漸提升。目前為止的結果顯示鐵鋁複合金屬在處理水溶液中 HCOOH 時，具有一定處理效果，而且複合材料本身的溶出情況維持在一定濃度之下。利用圖 4.10 和 4.11 經由方程式 4-5 計算得到總鐵、總鋁和亞鐵離子的總溶出量分別為 1.49 g、0 g 和 0.16 g。在本實驗中，管柱中 Fe/Al 的填充量為 450 g，Fe/Al 中 Fe 佔 30% 理論上有 135 g，由此可知 Fe/Al 附著的鐵流失掉 1.10%。

根據文獻指出， Fe^0 在水中會轉化成 Fe^{2+} 並釋放出電子，而電子會再與水中的氧氣於 Fe^0 的表面結合產生自由基，而在酸性條件下自由基會結合生成過氧化氫，水中的 Fe^{2+} 再與過氧化氫進行 Fenton 反應產生氫氧自由基 [37~38]，如方程式 4-15~4-20 所示，甲酸則會與水中氫氧自由基反應礦化形成 CO_2 ，如方程式 4-21 所示 [39, 40]。因此得知在本實驗中，鐵鋁複合金屬上的零價鐵會轉化成亞鐵離子，亞鐵離子再與過氧化氫產生氫氧自由基，最後氫氧自由基再與甲酸反應生成二氧化碳， Fe^{3+} 會再利用 Al^0 提供的電子還原成 Fe^0 回到反應系統中。



4.3 實驗室模場實驗

本實驗以廠型模組進行模擬透水性反應牆之實驗，如圖 3.7 所示依序填入土壤、鐵鋁複合金屬和土壤，高度分別為 10 cm、10 cm 和 10 cm，鐵鋁複合金屬填充量總計為 80 kg，圖 4.12 為正在填充反應槽內之土壤及鐵鋁複合金屬。在本實驗中以六價鉻為污染物進行實驗， Cr^{6+} 初始濃度為 50 mg/L，pH 值調整至 <5，流速為 145 mL/min，停留時間為 344 min，水樣由反應槽下方進入，每日處理水量為 208.8 L，如方程式 4-22 所示，處理時間累計為 768 小時，共計 32 天，處理水量累計為 6681.6 L(方程式 4-23)。

$$145 \text{ mL}/\text{min} \times 1440 \text{ min}/\text{day} \times 10^{-3} \text{ L}/\text{mL} = 208.8 \text{ L}/\text{day} \quad (4-22)$$

$$208.8 \text{ L}/\text{day} \times 32 \text{ day} = 6681.6 \text{ L} \quad (4-23)$$



圖 4.12 廠型模組反應槽內之土壤及鐵鋁複合金屬填充情形

結果顯示廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對 Cr^{6+} 有良好的處理效果，如圖 4.13 所示，因時間限制實驗在第 32 天即終止，但由圖 4.13 中可看出截至終止前，其對 Cr^{6+} 之移除率一直維持在 100%，而出流水之 pH 值維持在 6~7 之間，如圖 4.14 所示。經計算在此實驗中截至第 32 天為止，反應槽內之鐵鋁複合金屬去除水溶液中之 Cr^{6+} 累計為 334.1 g，如方程式 4-24 所示，相當於每公斤廢鋁渣製之鐵鋁複合金屬可處理 4.18 g Cr^{6+} ，如方程式 4-25 所示，由於計畫執行時間之限制，本實驗未達終點即停止實驗，以利進行後續之實驗，參考連續流管柱實驗之重金屬移除實驗，鐵鋁複合金屬針對水中 Cu^{2+} 之處理量為 284.0 g/kg，鐵鋁複合金屬對 Cr^{6+} 在此所計算出的處理量應該遠低於實際可處理的量。

$$\sum \left[208.8 \text{ L/day} \times \left(50 \text{ mg/L} - C_n \right) \times (\text{day}_n - \text{day}_{n-1}) \right] \times 10^{-3} \text{ g/mg} = 334.1 \text{ g Cr}^{6+} \quad (4-24)$$

$$334.1 \text{ g Cr}^{6+} \div 80 \text{ kg Fe/Al} = 4.18 \text{ g Cr}^{6+} / \text{kg Fe/Al} \quad (4-25)$$

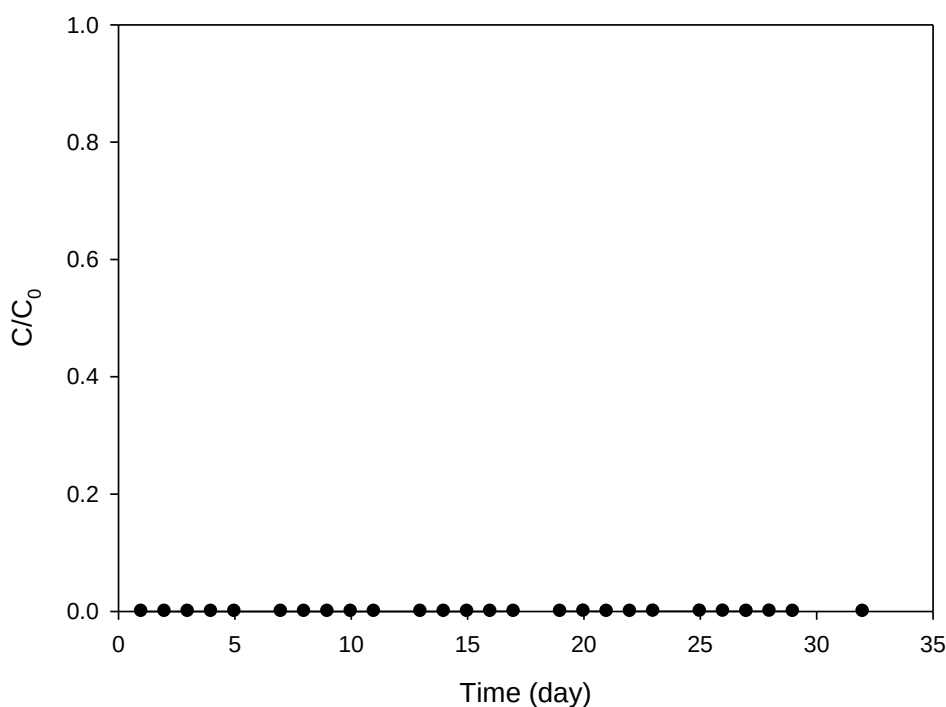


圖 4.13 廢棄鋁屑製之 Fe/Al 對 Cr^{6+} 之處理效果

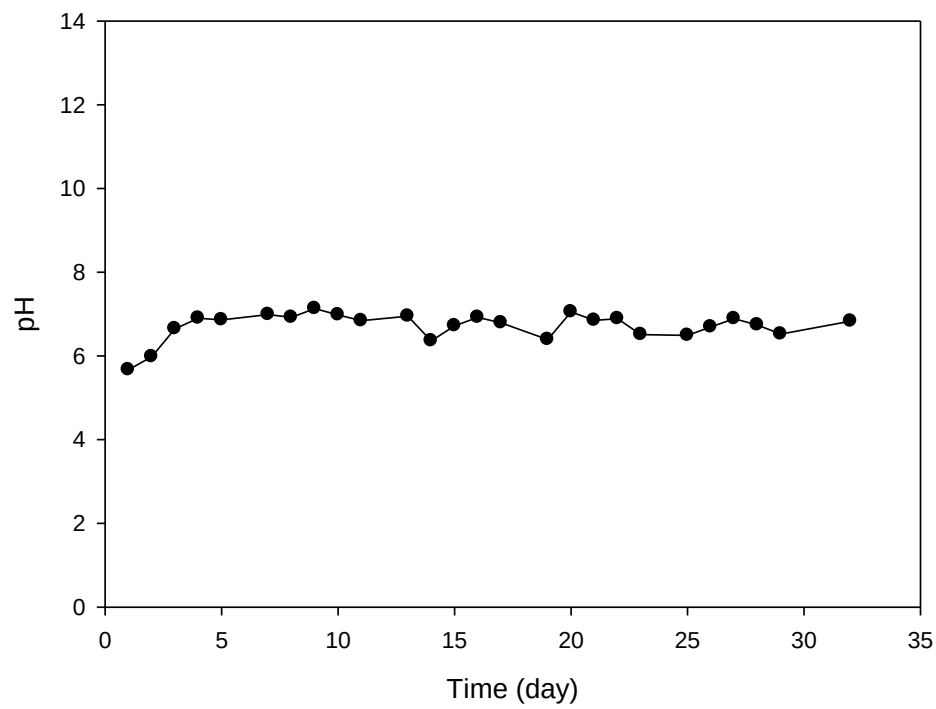


圖 4.14 Fe/Al 處理 Cr^{6+} 出流水之 pH 值

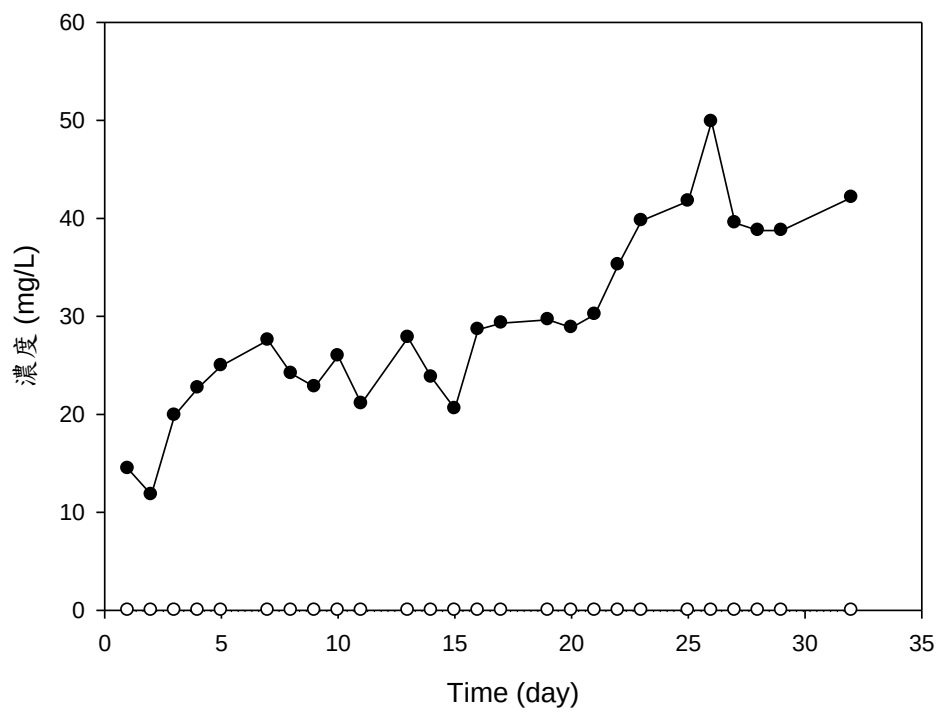


圖 4.15 Cr^{6+} 出流水中總鐵及總鋁之溶出情形

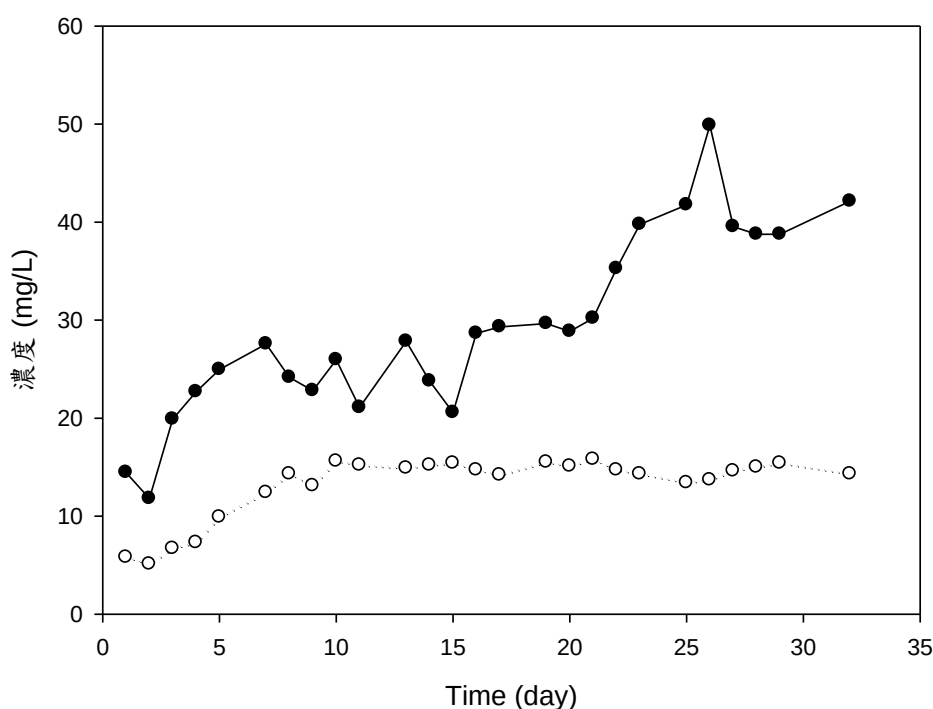
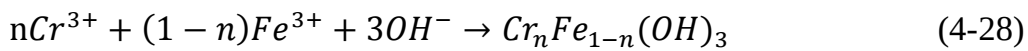
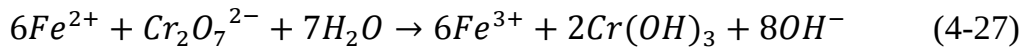
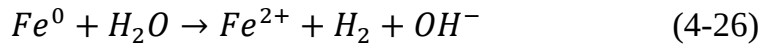


圖 4.16 Cr^{6+} 反應系統中總鐵和亞鐵離子的產生量

實驗也針對出流水中的總鐵及總鋁進行了分析，結果如圖 4.15 所示，結果顯示出流水中總鐵的濃度，會隨時間的增加而逐漸上升，最高溶出量為 49.86 mg/L，而總鋁的濃度則是一直維持著無檢出，水樣進流時 pH 值 < 5 ，屬於弱酸性，複合金屬上的零價鐵，會隨著時間的增加而逐漸的溶出，進而使出流水中的鐵含量逐漸提升。這一結果顯示，鐵鋁複合金屬在處理地下水中之重金屬污染時，可有效處理地下水中的 Cr^{6+} ，參考 Cu^{2+} 之實驗結果，鐵鋁複合金屬針對 Cr^{6+} 的處理效果應也具有長時效性。為了進一步了解 Fe/Al 與 Cu^{6+} 的反應機制，以及複合材料的溶出情形，以圖 4.15 和圖 4.16 為基礎，以梯形面積的概念，計算出流水中總鐵、總鋁以及亞鐵離子的溶出質量近似值，如方程式 4-5 所示，總鐵、總鋁和亞鐵離子的總溶出量分別為 0.94 g、0 g 和 0.42 g。在本實驗中，管柱中 Fe/Al 的填充量為 80 kg， Fe/Al 中 Fe 佔 30% 理論上有 24 kg，由此可知截至第 32 天為止 Fe/Al 附著的鐵僅流失掉 0.004%。 Fe/Al 去除水溶液中 Cr^{6+} 可能的機制為氧化還原反應， Fe^0 在水中容易進行氧化反應形成 Fe^{2+} (方程式 4-26)， Fe^{2+} 再與水溶液中的 Cr^{6+} 進行反應生成鉻氫氧化物以及 Fe^{3+} (方程式 4-27)，但根據圖 4.15 和 4.16 顯示出流水中之 Fe 含量並不高，根據方程式 4-27 可知 1 mole Cr^{6+} 可生成 6 mole Fe^{3+} ，而在本實驗中 Cr^{6+} 有 334.1 g 被移除 (方程式 4-24)，理論上會生成 2152.9 g Fe^{3+} ，但經由圖 4.18 以及方程式 4-5 可知 Fe^{3+} 的生

成量僅 0.52 g，遠低於理論值，因此推論 Fe^{3+} 會被 Al^0 提供之電子還原成 Fe^0 回到反應系統中，使得 Fe^{3+} 的實際值遠低於理論值，使鐵鋁複合金屬可持續還原 Cr^{6+} ，或者與被還原的 Cr^{3+} 以及水中之 OH^- 形成沉澱物留在反應槽中(方程式 4-28)，總鋁無檢出可能的是因為經方程式 4-8 所形成之 Al^{3+} 會與水溶液中的 OH^- 反應形成 $Al(OH)_3$ 沉澱物，留在管柱中。



管柱終止實驗後，將管柱內之鐵鋁複合金屬取出後發現，雖未像連續流管柱 Cu^{2+} 實驗中產生大的結塊，但也有許多小的結塊現象產生，結塊形成的原因為當水中的 Cr^{6+} 經反應後形成鉻氫氧化合物沉澱，沉澱物附著於鐵鋁複合金屬表面產生，圖 4.17 為從管柱中取出之與 Cr^{6+} 反應後廢鋁屑製之 Fe/Al。



圖 4.17 廠型模組實驗鐵鋁複合金屬與 Cr^{6+} 反應後

4.4 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析

為了瞭解複合材料之表面結構以及其反應過後之變化，針對材料合成前後及與各種污染物反應後廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬(Fe/Al)進行了分析。圖 4.18 為廢鋁屑 SEM 分析結果(a)為放大 5000 倍之廢鋁屑(b)為廢鋁屑元素分析結果，廢鋁屑放大 5000 倍後可觀察到不規則形狀之物質分布於表面，此物質應該是鋁工廠載切割鋁基材時，切割機具所帶的機油，於切割時轉移到鋁材的表面。元素分析的結果顯示廢鋁屑的主要組成為 Al，並帶有 C 及 O，C 的來源為鋁屑上的油脂所提供。

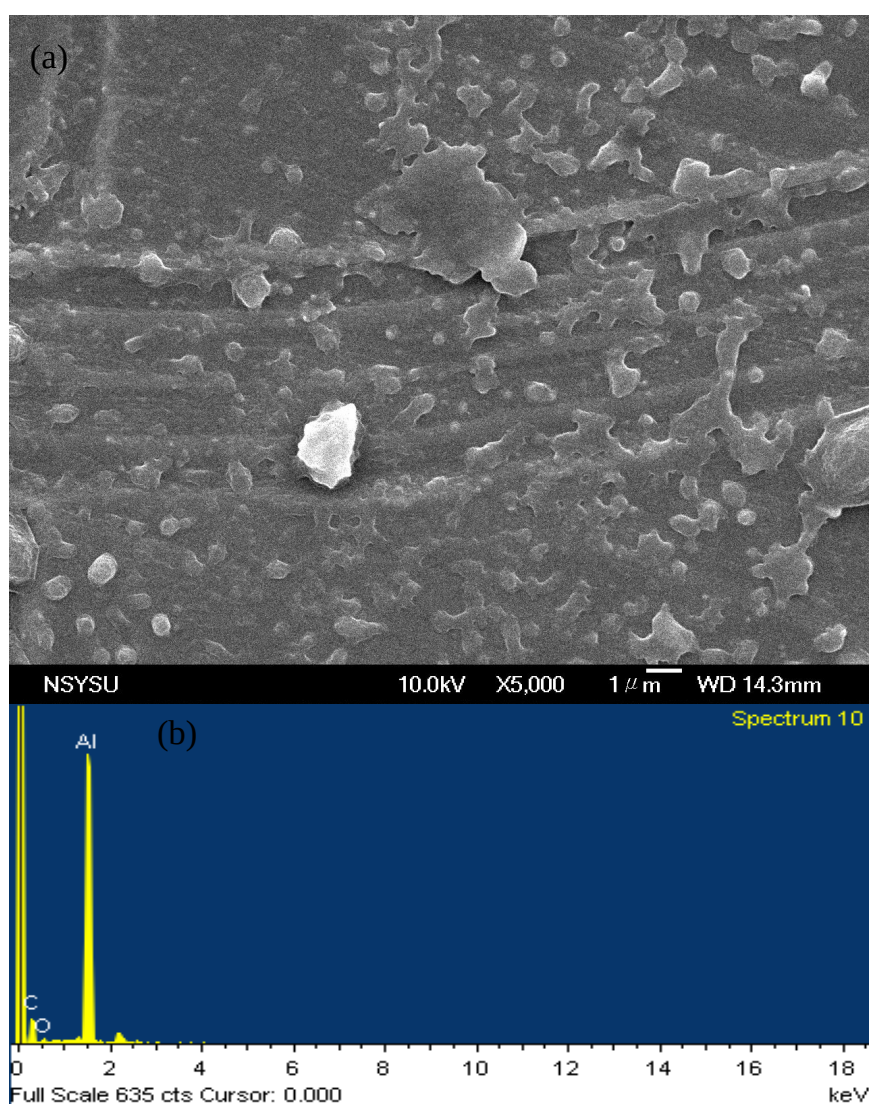


圖 4.18 廢鋁屑 SEM 圖(a)5000x(b)EDS

以廢鋁屑為基材合成的鐵鋁複合金屬也進行了分析，其結果如圖 4.19 所示，(a)為放大 4000 倍(b)為放大 10000 倍(c)為鐵鋁複合金屬的元素分析，由圖 4.19(a)和(b)中可以觀察到鋁屑的表面被零價鐵覆蓋，零價鐵呈現顆粒狀，並且有團聚的現象，圖 4.19(a)中左上角的部分呈現不規則塊狀結構，此為未被零價鐵金屬所覆蓋的鋁金屬表面，會呈現出不規則塊狀是由於廢鋁屑在酸洗的過程中所產生的裂痕，於範圍內可觀察到零價鐵金屬顆粒的最小直徑為 100 nm，元素分析的結果也顯示其是由 Fe 和 Al 所組成，元素分析中會出現 O 是由於鐵鋁複合金屬於自然環境中，表面的零價鐵金屬會持續氧化形成氧化鐵，因此在本實驗中的鐵鋁複合金屬製備完成後立即封瓶並以 N_2 吹乾，之後保存於無氧環境中，直至實驗前才取出，降低氧化鐵的形成。

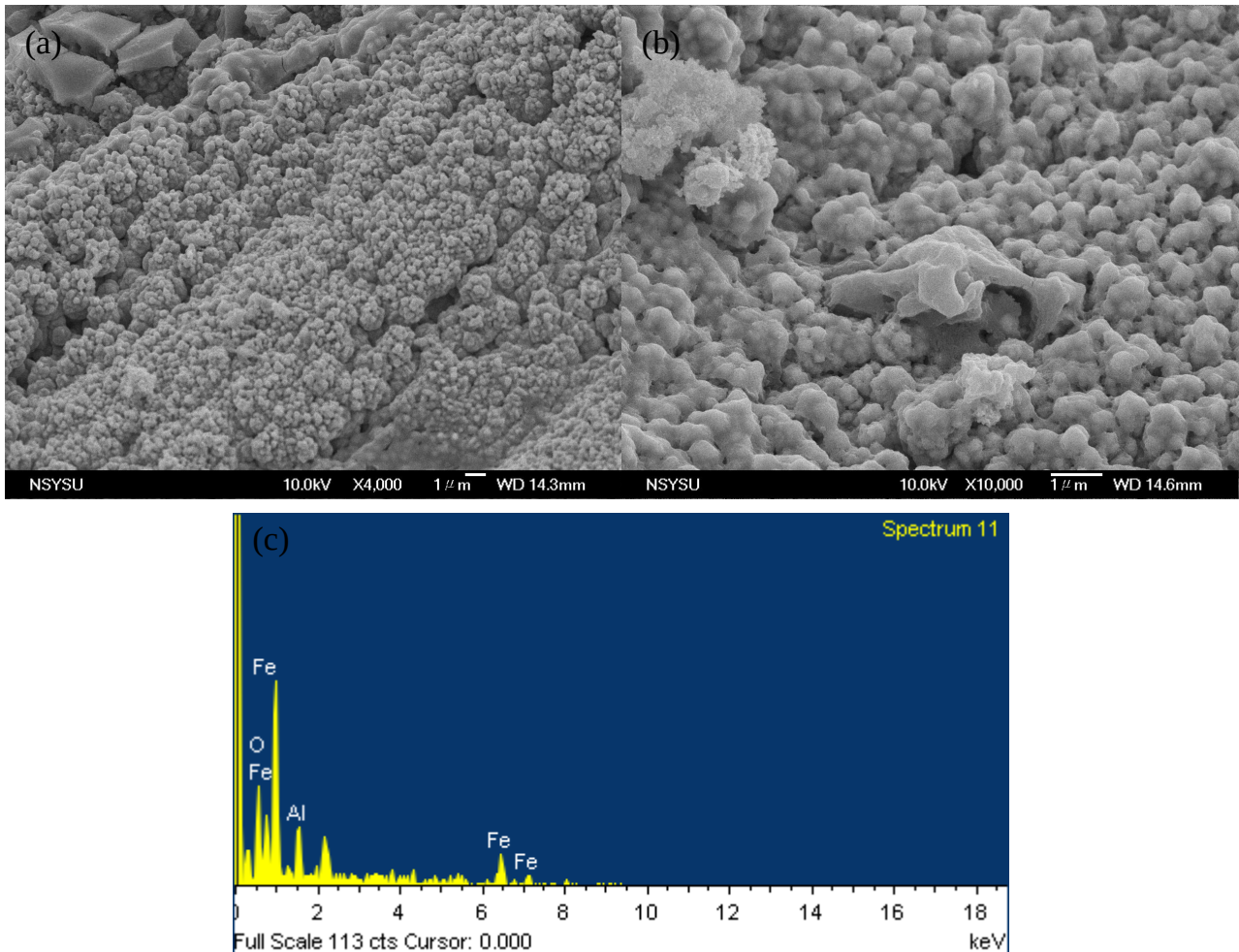


圖 4.19 廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬 SEM 圖

(a)4000x(b)10000x(c)EDS

圖 4.20 為與不同污染物反應過後之鐵鋁複合金屬，(a)為與 Cu^{2+} 反應後、(b)為與 Cr^{6+} 反應後和(c)與甲酸反應後。在連續流管柱實驗中，重金屬污染物以 Cu^{2+} 為代表，終止實驗後拆開管柱後發現原本鬆散的鐵鋁複合金屬變為一大塊，以 SEM 分析後結果如圖 4.20(a)所示，由圖中可看出鐵鋁複合金屬表面的顆粒狀零價鐵被覆蓋上一層物質，小顆粒狀轉變為大片聚落，此即為 Cu^{2+} 被 Fe^0 還原成 Cu^0 ，覆蓋於表面所形成，元素分析的結果顯示其主要組成為 Cu 和 Al 同時也發現 S，這是因為在本研究的 Cu^{2+} 水樣是以 CuSO_4 配製，因而出現 S 的特徵波峰，未出現 Fe 的特徵波峰推測是由於大量 Cu^0 包覆其表面，進而導致 Fe 未能被偵測到。廠型模組實驗以 Cr(VI) 為污染物，與 Cr^{6+} 反應過後之鐵鋁複合金屬如圖 4.20(b)所示，在廠型模組實驗中的鐵鋁複合金屬同樣出現結塊的現象，SEM 分析顯示其表面原本零價鐵的小顆粒形狀轉變為不規則粒狀結構，元素分析的結果則顯示出其組成元素為 Fe、Al、Cr 和 O，這一結果證明鐵鋁複合金屬會與水中的 Cr^{6+} 反應，形成沉澱物附著於複合金屬的表面，沉澱物持續累積進而使鐵鋁複合金屬產生塊狀物，但本實驗持續時間遠短於 Cu^{2+} 連續流管柱實驗，因此並未出現如同 Cu^{2+} 連續流管柱實驗中出現之大型塊狀物。連續流管柱的氧化性污染物實驗以甲酸為代表污染物，其管柱內的鐵鋁複合金屬並未如同 Cu^{2+} 以及 Cr^{6+} 的實驗中出現結塊的現象，其 SEM 的分析結果如圖 4.20(c)所示，結果顯示鐵鋁複合金屬表面之零價鐵顆粒，其粒徑大小相較於反應前有明顯變小，且結構較反應前破碎，推測這是由於鐵鋁複合金屬與甲酸持續反應的過程中，表面的 Fe^0 持續的流失，導致此一結果的產生，元素分析的結果也顯示複合金屬表面 O 的含量相當的高，高於 Al 及 Fe 的含量。

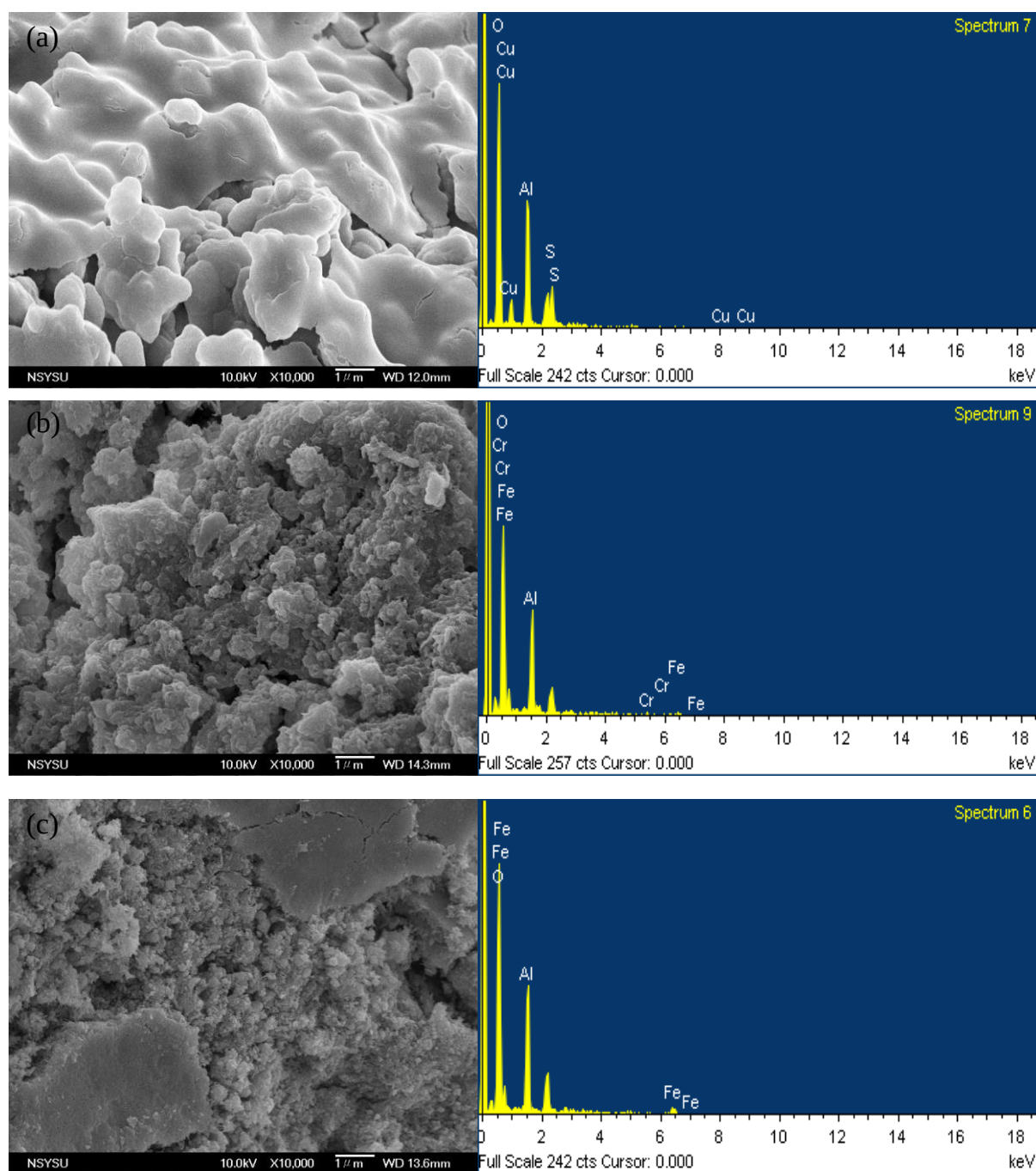


圖 4.20 鐵鋁複合金屬反應後之 SEM 圖

(a)與 Cu^{2+} 反應後(b)與 Cr^{6+} 反應後(c)與 HCOOH 反應後

4.5 成本效益評估

本計畫所使用的廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬合成所需之藥劑皆使用工業級藥品原料，廢鋁屑則是向鋁工廠購買，各項材料所需之成本如表 4.3 所示。由表 4.3 中可看出廢鋁屑是合成鐵鋁複合金屬所需之材料中成本最高之原料，而且廢鋁屑的價格會隨著國際金屬價格的波動造成其價格的波動相當大。

表 4.3 廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬單位成本

	單價
32%鹽酸(HCl)，工業級	11 元/公升
38%氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，工業級	15 元/公升
廢鋁屑 6061	55 元/公斤
廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬	118 元/公斤

以連續流管柱實驗中之移除 Cu^{2+} 實驗為例，在此實驗中得到廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對水溶液中 Cu^{2+} 的單位處理量為 284.0 g/kg，以此數據進行估計，去除 1 kg 的 Cu^{2+} 需要 3.52 kg 的廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，其處理成本約 416 元。

4.7 處理方法效益評估

本計畫之目的為評估廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬反應牆應用在地下水污染整治之可行性，地下水整治技術種類繁多，以污染物處理時之位址與整治場址之相對位置分類時，污染整治技術大致可分為現地(In situ)、非現地(Ex situ)及現場(On situ)處理技術[48]，如表 4.4 所示。由表 4.4 中可知反應牆屬現地處理技術，相較於其他處理技術，反應牆具有應用性廣、低環境衝擊、操作維護成本低同時不會衍生二次污染。

傳統土壤地下水處理技術以抽出在處理技術為主，此技術是將受污染之土壤或地下水取出後，針對不同污染物以物理/化學方法進行處理，例如：化學沉澱法、化學氧化法、化學氧化法、離子交換法、膜分離法及蒸發濃縮法等，如表 4.5 所示。由表 4.5 可知物理/化學方法具有需添加額外藥劑、污泥產生量大、操作維護成本高、消耗能量大等特性，且針對不同性質之污染物須應用相對應之處理方法，應用範圍小。而廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用性相當廣泛且消耗能量低，同時由於無須添加額外之化學藥劑所以不會產生二次污染。傳統上透水性反應牆之應用以零價鐵(Fe^0)為主，因其成本低廉且取得容易，同時其本身不具毒性對環境衝擊低，且由於 Fe^0 具有多種反應機制(如表 4.6)，對重金屬以及含氯有機物都有不錯之處理效果，缺點是 Fe^0 無法處理氧化性物質，且不具長效性。而在本研究中所使用之鐵鋁複合金屬(Fe/Al)除了具有 Fe^0 的優點外，還可去針對氧化性污染物進行移除，且具備長效性，如表 4.7 所示。綜以上所述，廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬之反應牆應用於地下水污染處理，其潛力非常高。

表 4.4 土壤地下水處理技術之比較

	原理	常見之處理技術	技術原理	優點	缺點
現地	在污染場址之地表下將污染物加以處理或將其侷限固定	反應牆	在地下水污染團下游設置一不透水之障壁，將污染團引導至位於其內之滲透性柵欄。處理目標污染物之特殊程序將於此柵欄中進行。處理過後的地下水流出柵欄後，再沿著其自然水流方向行進。	• 應用性廣 • 對環境衝擊低 • 無二次污染 • 操作維護成本低	• 處理範圍受限於反應柵欄寬度
		淋洗法	將溶液注入或使其滲透至受污染的土壤及地下水中，並在下流對地下水及溶離液(淋洗液與污染物之混合物)萃取，接著再於地面上做處理，處理後之地下水再回注入地下或排放。	• 可增加污染物之溶解性或移動性 • 應用性廣	• 需額外添加藥劑 • 有二次污染問題
		真空萃取系統	利用抽氣系統對土壤進行抽氣，使土壤中產生負壓，促使污染物揮發至抽氣井中以利收集。	• 設備取得容易 • 設置容易 • 對場址擾動小	• 無法處理重金屬及不易揮發之有機物 • 收集的氣體需另外處理

	原理	常見之處理技術	技術原理	優點	缺點
非 現 地	將污染物帶離現地加以處理	挖除法	將受污染之地下水或土壤帶離現地，針對不同污染物加以處理		
現 場	指將受污染之土壤或地下水自地表下取出，並於污染場址之地表上設置處理系統進行處理	抽出再處理法	受污染的地下水於抽水井中加以抽取回收，抽取出的地下水則在地表上利用活性炭吸附法、生物處理法或其他方法(如濾膜法、離子交換法、化學氧化法等)加以處理。	• 根據污染物之性質應用不同處理方法	• 受污染物特性、場地性質、地下水水文、系統設計等因素限制 • 無法保證所有污染物皆移除

表 4.5 不同處理方法之比較

	處理方法	原理	優點	缺點
化學性	化學沉澱法	添加氫氧化鈉、碳酸鹽、硫化物、鹵化物、鐵鹽等沉澱劑，使污染物形成難溶解固體物進而分離去除	- 處理成本低 - 操作容易 - 抗衝擊負荷能力高	- 佔地空間大 - 污泥產生量大 - 加藥量不易控制
	化學氧化/還原法	添加氧化劑/還原劑，使目標污染物氧化/還原為無毒或低毒性物質，或者因沉澱而被固定	- 設備簡單 - 處理成本低 - 處理量大	- 操作 pH 值需嚴格控制 - 易產生二次污染 - 污泥產生量大
物理性	離子交換法	以離子交換樹脂，藉由交換/吸附水溶液中陰陽離子，去除水中離子態污染物	- 金屬離子去除效率佳 - 可再生利用	- 無法去除離子態以外之污染物 - 需先去除 CMP 廢水中之氧化劑 - 操作費用高
	膜分離法	利用薄膜微孔隙尺寸及外加壓力使其通過薄膜，藉此留下大分子污染物	- 應用層面廣 - 佔地空間小 - 適用低濃度顆粒去除	- 易堵塞 - 不適用大量高濃度污染物
	蒸發濃縮法	通過蒸發使溶液水分減少，進而達到濃縮污染物的目的。主要應用於高濃度廢液的回收再利用	- 技術成熟簡單 - 不須添加化學藥劑 - 無二次污染	- 消耗能量高 - 操作費用高
本研究	廢鋁屑製鐵鋁複合金屬	以鐵鋁複合金屬，藉由其本身之能力針對不同污染物進行氧化/還原反應，移除水中污染物	- 操作簡單，佔地空間小 - 操作成本低 - 應用性廣泛 - 消耗能量低 - 無二次污染 - 不須添加化學藥劑	沉澱物累積過多會有堵塞之現象

表 4.7 不同反應牆之比較

反應牆 填充材料	處理對象	優點	缺點
零價鐵(Fe^0)	重金屬 含氯有機物	• 成本低廉，取得容易 • 本身不具毒性，對環境衝擊低	• 無法處理氧化性物質 • 長時間處理效果不佳
鐵鋁複合金屬 (Fe/Al)	重金屬 含氯有機物 氧化性污染物	• 可處理氧化性物質 • 長時間處理效果佳 • 本身不具毒性，對環境衝擊低	• 製作成本會隨國際金屬(鋁)價格波動

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究的目的是以廢棄鋁屑合成之鐵鋁複合金屬為反應材料，測試其對不同污染物的處理效果，以連續流管柱實驗，測試最佳操作參數，接著再進一步以實驗室模場實驗進行實驗，模擬實際應用於反應牆處理地下水污染之情況，提供廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用於處理地下水污染之最佳設計參數。

1. SEM 結果顯示零價鐵是以顆粒狀的結構，附著於廢棄鋁屑上，廢棄鋁屑在酸洗的過程中，會在表面形成不規則的裂痕，EDS 分析顯示 Fe/Al 的組成是由 Fe 和 Al 所構成，而在與污染物反應過後，其 EDS 分析結果皆發現污染物的成分(Cu 和 Cr)。
2. 連續流管柱實驗分別以 Cu^{2+} 和甲酸做為污染物進行測試，結果顯示，廢鋁屑製之 Fe/Al 對 Cu^{2+} 有非常好的處理效果，直至第 56 天處理效率維持 100%，累計處理水量達 1568.16 L，其對水溶液中 Cu^{2+} 的單位處理量為 284.0 g/kg，出流水的 pH 值符合法規，複合材料中總鋁並未有溶出的情況，總鐵共溶出 135 g，總計流失 50%。Fe/Al 移除 Cu^{2+} 的機制為氧化還原反應， Fe^{2+} 實測值遠低於理論值，這是因為 Fe^{2+} 會被 Al^0 所提供的電子還原成 Fe^0 ，而反應生成的 Al^{3+} 又會與水中的 OH^- 反應形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱物殘留在管柱中，因而鋁無檢出。
3. 而在甲酸的實驗中，停留時間約為 32 分鐘時，一開始管柱的濃度立即貫穿後再逐漸下降最後維持在 50 mg/L 左右，增加停留時間後移除率可提升至 50%左右，單位處理量為 48.9 g/kg，由於執行時間之限制此單位處理量是被低估的，在此系統中亞鐵離子會與過氧化氫產生氫氧自由基，氫氧自由基在與甲酸反應形成二氧化碳。
4. 實驗室模場實驗的部分以 Cr^{6+} 為污染物進行實驗，因計畫執行期限之限制本實驗未達貫穿即終止實驗，結果顯示 Fe/Al 對水中的 Cr^{6+} 有非常好的處理效果，截至第 32 天為止除理效果皆維持在 100%，總計處理水量

為 6681.6 L，單位處理量為 4.18 g/kg，參考連續流管柱實驗中移除 Cu^{2+} 的實驗，廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對 Cr^{6+} 的單位處理量應該還要更高，實驗中所得到的數值應遠低於實際值。在鐵鋁複合金屬處理 Cr^{6+} 的系統中，鐵鋁複合金屬可持續還原 Cr^{6+} ，或者與被還原的 Cr^{3+} 以及水中之 OH^- 形成沉澱物留在反應槽中。

5.2 建議

由於計畫執行時間之限制，而且廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬的處理效能比預期高很多，因此在本研究中有兩組(甲酸和 Cr^{6+})實驗未達貫穿即終止實驗，而無法得到正確的單位處理量，現在所得到之單位處理量是被低估的，因此建議後續應繼續進行相關實驗，以得到正確的參數，同時在本計畫中各污染物僅針對單一流速進行測試，引此後續應進行操作流速之測試以得到最佳停留時間。本計畫對重金屬的去除成效良好，後續應積極開發產學合作，進行技術轉移，同時盡速申請專利以保護技術。

第六章 參考文獻

1. 環保署土基會網站: <http://sgw.epa.gov.tw/public/default.aspx>
2. US EPA (1998) Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. EPA/600/R-98/125.
3. Vidic, R.D.; Pohland, F. G. In Technology Evaluation Report TE-96-01: Treatment Walls; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center: Pittsburgh, PA, 1996.
4. Beiting 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 Grooundwater (Phase III).
5. Cherry; Vales; Gillham. (1992). System for treating polluted groundwater. International Patent W093/22241, University of Waterloo, Canada, April 23.
6. Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F. (1994). Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, 32: 958-967.
7. Gillham, R. W.; Burris, D. R. (1992). Recent developments in permeable in situ treatment walls for remediation of contaminated groundwater. Proceedings of the Subsurface Restoration Conference, 21-24 June 1992, Rice University, Houston, TX. Dallas, TX. 66-68.
8. 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.
9. Puls R. W., Blowes D. W. and 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.
10. Vogan J. L., Focht R. M., Clark D. K. and Graham S. L. (1999) Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. *J. Haz. Mat.* 68, 97-108.

11. Wilkin R. T., Puls, R. W. and Sewell G. W. (2003) Long-term performance of Permeable Reactive Barriers using zero-valent iron: geochemical and microbiological effects. *Ground Water*.
12. Flury, B., Frommer, J., Eggenberger, U. Mader, U., Nachtegaal, 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.
13. 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.
14. 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.
15. Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G. (1994). Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28: 2045-2053.
16. Roberts, A. L.; Totten, L. A.; Arnold, W. A.; Burris, D. R.; Campbell, T. J. (1996). Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2654-2659.
17. Gatpagar, J.; Grulke, E.; Tsang, T.; Bhattacharyya, D. (1997). Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron. *Environmental Progress*. 16: 137-142.
18. Allen-King, R. M.; Halket, R. M.; Burris, D. R. (1997). Reductive transformation and sorption of cis- and trans-1,2-dichloroethene in a metallic iron-water system. *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 424-429.
19. Deng, B.; Burris, D. R.; Campbell, T. J. (1999). Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems. *Environ. Sci. Technol.* 33: 2651-2656.

20. Burris, D. R.; Campbell, T. J.; Manoranjan, V. S. (1995). Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system. *Environ. Sci. Technol.* 29 : 2850-2855.
21. Campbell, T. J.; Burris, D. R.; Roberts, A. L.; Wells, J. R. (1997). Trichloroethylene and tetrachloroethylene reduction in a metallic iron-water-vapor batch system. *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 625-630.
22. Cantrell, K. J.; Kaplan, D. I.; Wietsma, T. W. (1995). Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *J. Hazardous Materials.* 42: 201-212.
23. Johson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G. (1996). Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2634-2640.
24. Orth, S., W.; Gillham, R. W. (1996). Dechlorination of trichlorethene in aqueous solution using Fe(0). *Environ. Sci. Technol.* 30: 66-71.
25. Su, C.; Puls, R. W. (1999). Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.* 33: 163-168.
26. Nikolaidis N. P., Dobbs G. M. and Lackovic J. A. (2003) Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies. *Wat. Res.* 37, 1417-1425.
27. Lien, H-L., Wilkin, R., (2003) "Zero-Valent Iron for High Level Arsenite Removal," 226nd Nat'l Meeting of Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem., 43 (2): 384-389.
28. Kaplan, D. I.; Cantrell, K. J.; Wietsma, T. W.; Potter, M. A. (1996). Retention of zero-valent iron colloids by sand columns: Application to chemical barrier formation. *J. Environ. Quality.* 25: 1086-1094.
29. Davis, J. R., Ed., (1999). *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International.
30. 蘇筱婷、連興隆(2003). "利用零價鋁金屬探討土壤矽鋁化物加速還原脫

- 氯反應之研究”第 15 屆環境工程年會。
31. Lien, H-L.; Zhang, W-X., (2002). “Enhanced Dehalogenation of Halogenated Methanes by Bimetallic Cu/Al,” *Chemosphere*. 49 (4): 371-378.
 32. Lien, H-L., Zhang, W-X., (2001). “Enhanced Dehalogenation of Halogenated Methanes by Bimetallic Cu/Al,” In Proc., Symp. On Barriers and Permeable Reactive Walls, The 2001 International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, Florida.
 33. Tratnyek, P. G.; Scherer, M. M.; Deng, B.; Hu, S. (2001). Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron. *Water Research*. 35(18): 4435-4443.
 34. Chen, L-H.; Huang, C-C.; Lien, H-L. Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere*. 2008, 73, 692-697.
 35. 林書丞，(2012) 探討鐵鋁複合金屬氧化能力及應用於染整廢水處理之研究，國立高雄大學，碩士論文。
 36. Karabelli, D., Ünal, S., Shahwan, T., Eroğlu, A.E. (2011). Preparation and characterization of alumina-supported iron nanoparticles and its application for the removal of aqueous Cu^{2+} ions. *Chem. Eng. J.* 168, 979-984.
 37. 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.
 38. Zhou, T., Li, Y., Ji, J., Wong, F. and Lu, X. (2008) Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/ H_2O_2 Fenton-like system: Kinetic, pathway, and effect factors. *Sep. Purif. Technol.* 62, 551-558.
 39. Duesterberg, C.K., Mylon, S.E. and Waite, T.D. (2008) pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8522-8527.
 40. Mylon, S.E., Sun, Q. and Waite, T.D. (2010) Process optimization in use of

zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations.

41. Mueller, N.C., Braun, J., Bruns, J., Černík, M., Rissing, P., Rickerby, D., Nowack, B. (2012) Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ Sci Pollut Res.* 19, 550-558.
42. Liu, T., Zhao, L., Sun, D., Tan, X. (2010) Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 184, 724–730.
43. Sikder, T., Mihara, Y., Islam, S., Saito, T., Tanaka, S., Kurasaki, M. (2014) Preparation and characterization of chitosan–carboxymethyl- β -cyclodextrin entrapped nanoscale zero-valent iron composite for Cu (II) and Cr (IV) removal from wastewater. *Chem. Eng. J.* 236, 378-387.
44. Raoa, A., Bankara, A., Kumara, A.R., Gosavib, S., Zinjardea, S. (2013) Removal of hexavalent chromium ions by *Yarrowia lipolytica* cells modified with phyto-inspired $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles. *J. Contam. Hydrol.* 146, 63-73.
45. Singha, P., Raizadaa, P., Kumaria, S., Kumara, A., Pathania, D., Thakura, P. (2014) Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe^0 -activated carbon nanocomposite. *Appl. Catal., A.* 476, 9-18.
46. Zhanga, S., Wanga, D., Quana, X., Zhoua, L., Zhanga, X. (2013) Multi-walled carbon nanotubes immobilized on zero-valent iron plates (Fe^0 -CNTs) for catalytic ozonation of methylene blue as model compound in a bubbling reactor. *Sep. Purif. Technol.* 116, 351-359.
47. Wua, L., Liaoa, L., Lva, G., Qinb, F., Hec, Y., Wanga, X. (2013) Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 254-255, 277-283.
48. 陳谷汎、高志明 (2002) 土壤及地下水物理/化學復育技術，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，5， 3-5。
49. 卓裕盛、連興隆 (2005) 奈米級零價鐵去除混合性污染物之研究，介面科學會誌，27:1， 55-63。

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表____篇； ☐未發表之文稿____篇； ☐撰寫中____篇； ☒無

專利：☐已獲得____件； ☐申請中____件； ☒無

技轉：☐已技轉； ☐洽談中； ☒無

其他：（100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

零價鐵反應牆因價格低廉且對環境衝擊低，可處理多種有機類和無機類污染物，因此近年來已逐漸取代傳統的抽出再處理技術，但其具有無法處理氧化性物質和長時間處理效果不彰等缺點。本計畫以廢棄鋁屑合成鐵鋁複合金屬，進行連續流管柱實驗和廠型規模的管柱模擬反應牆，測試此複合材料對水中的重金屬以及氧化性物質的去除效果，結果顯示此複合材料對 Cu^{2+} 有良好的去除效果且具有長效性，複合材料針對 Cu^{2+} 的單位處理量為 284.0 g/kg，在氧化性物質方面，甲酸的平均去除率為 50% 左右，而在 Cr^{6+} 的部分也顯示良好的移除率，同時也具有長效性。實驗結果也顯示複合材料會將水中重金屬污染物固定於材料上，而材料本身之溶出也不致影響環境生態，更加大了複合材料的應用性。本計畫對重金屬的去除成效良好，後續應積極開發產學合作，進行技術轉移，同時盡速申請專利以保護技術。透過本計畫之執行，可發表至少 2 篇質與量兼具之 SCI 級國際學術期刊論文與至少發表 2 篇國際研討會論文與 2 篇國內研討會論文。培養具創新思維之環境尖端技術人力，為國家高等人力之發展提供寶貴資源，預計本計畫將培養碩士級專業人力 6 名、學士級人力 6 名。