

以濕式化學合成法搭配分散劑製備零價金屬降解水中五氯酚鈉之研究

Using Wet Chemical Synthesis with Dispersant to Prepare Zero-valent Metals and Multi Metals for Removing Sodium Pentachlorophenolate in water

劉敏信、簡鈺銘、陳柏諺、李冠賢
Min-Hsin Liu, Yu-Ming Chien, Bo-Yan Chen and Kuan-Hsien Li

朝陽科技大學環境工程與管理系
Department of Environmental Engineering and Management,
Chaoyang University of Technology
E-mail : jliu@cyut.edu.tw
E-mail : sky7563901@hotmail.com
E-mail : boyan7906@gmail.com
E-mail : com00005@yahoo.com.tw

摘要

本研究使用濕式化學合成法搭配羧甲基纖維素鈉 (CMC) 和檸檬酸 (CA) 做為分散劑製備單一及複合零價金屬，以去除水中五氯酚鈉的降解率做為測試分析。以 24 小時為期限的降解試驗中，測得零價鐵鎳雙金屬有最佳的降解效果，對五氯酚鈉的降解率可達 96.8%。以分析比表面積的結果表明，在溼式化學合成前添加 CMC，零價金屬的比表面積可以有效地從 39.9 m²/g 提高到 197.2 m²/g。在溫度 25°C、水樣體積 20 mL、水樣濃度 300 mg/L、金屬重量 1 g 的條件下，以濕式化學合成法搭配羧甲基纖維素鈉 (CMC) 合成的零價鐵鎳雙金屬降解試驗在 24 小時內降解效率從 15.8% 提高至 96.8%。動力學試驗發現零價金屬降解五氯酚鈉試驗符合一階反應動力學。反應速率常數為 2.74×10⁻³ min⁻¹。
關鍵字詞：五氯酚鈉，零價金屬，濕化學合成法，分散劑，動力學

Abstract

This study was to utilize wet chemical synthesis with sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and citric acid (CA) dispersants to prepare zero-valent iron and bimetallic particles. In addition, sodium pentachlorophenolate in water was examined for the degradation rate by using synthesized metals, the optimal degradation rate of 96.8% was identified when zero-valent iron-nickel bimetallic particles was used. The results showed that the specific surface area of zero-valent iron can be significantly improved from 39.9 m²/g to 197.2 m²/g when CMC was added in the synthesis procedure. Under the condition of 25°C, certain amount of zero-valent iron-nickel bimetallic particles prepared by wet chemical synthesis with CMC reacted with sodium pentachlorophenolate solution, the rate of degradation can be defined as a first order reaction with respect to kinetic calculation. The constant of reaction rate was determined to be 2.74×10⁻³ min⁻¹.

Keywords: Sodium Pentachlorophenolate, Zero-valent metals, Wet Chemical Synthesis, Dispersant, Kinetics

1. 前言

五氯酚鈉早期被應用於除草劑、木材防腐等用途^[8]，由於不當的處置，造成台灣部分土壤及地下水遭後嚴重污染，且於環境中為一種難分解的有機化合物，若經由生物累積而進入人體內，將會造成嚴重的人體病變、致畸型或癌症等危害^{[1] [9]}。目前相關研究顯示，對

五氯酚(PCP)之去氯還原作用效果很差，其中常用者有：以生物方式分解水中PCP，其速度不僅太慢且分解較不完全。若以化學強氧化之藥劑如高錳酸根離子，在鹼性環境下能將PCP 完全氧化，但此技術不僅不符合生態需求也不符合經濟效益。因此近幾年來，零價金屬已廣泛應用於廢水或地下水中有機鹵

化物或氧化態金屬離子(oxidized metal ions)之還原處理^{[2] [5] [6]}。若能將製備奈米顆粒的技術也運用在零價金屬上增加其表面積，其去除水中污染物的反應速率也將有提升的效果^{[3] [4] [7]}。

2. 實驗設備與方法

2.1 實驗材料

2.1.1 CMC 分散劑

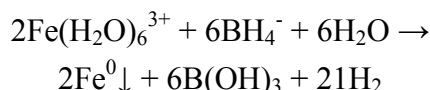
羧甲基纖維素(Carboxyl methyl cellulose)，白色或淡黃色，為幾乎沒臭味的易吸溼性顆粒，粉粒或細纖維狀。可溶於水而形成膠黏狀液，不溶於乙醇。

2.1.2 CA 分散劑

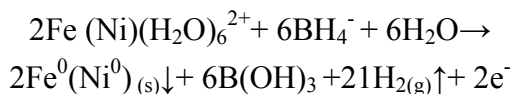
檸檬酸(Citric Acid)，白色無臭味的晶體粉末水中溶解度：1330 (g/L)。

2.1.3 濕式沉澱法零價金屬及零價雙金屬的製備

將1.6M NaBH₄硼氫化鈉 (98%, Aldrich) 水溶液置入1.0M FeCl₃ · 6H₂O (98%, Aldrich) 水溶液中形成還原反應使奈米零價鐵(需注意產生高溫)，製備後以氮氣收集保存，反應式如下所示。



雙金屬反應式如下所示。



2.1.4 五氯酚鈉水樣配製

本研究所使用之五氯酚鈉水樣，乃秤取0.3 g 五氯酚鈉利用去離子水定量至 1 L，充份混合攪拌至完全溶解為(300 mg/L)^[11]。

2.2 實驗方法

2.2.1 零價金屬特性分析(比表面積 BET 分析)

自行合成零價鐵利用離心機固液分離乾燥磨碎和市面販售零價鐵進行分析。主要功能為分析零價金屬之比表面積^[10]。

2.2.2 水中五氯酚鈉分析方法

本研究五氯酚鈉殘留量分析方法是取約0.5-1 mL實驗後樣品，經由0.22 μm filter 過濾後裝入分析瓶中，透過高效能液相層析儀(HPLC)如圖1，進行試驗分析所殘留之水中五氯酚鈉濃度，五氯酚鈉停留時間約為9.9分鐘，分析儀器條件如表1所式。



圖1 高效能液相層析儀

表 1 高效能液相層析儀分析條件

紫外光偵測器	220 nm
波長	
層析管柱	Mightysil RP-18 GP 250-4.6 (5 μm)
幫浦流速	0.9 mL/min
藥品注入體積	10 μL
流動相	90% 甲醇(HPLC grade)、 10%去離子水、0.1%醋酸

3. 結果與討論

3.1 比表面積之分析

本研究自行合成之零價鐵之合成方法是

採用濕式化學沉澱法，表2為添加CMC組分為濕式合成法CMC於合成前添加及合成後添加，結果顯示合成後添加因CMC添加濃度增加比表面積隨之變大，CMC於合成前添加之比表面積較為平均187~197 m²/g之間。

表 2 零價金屬之比表面積

零價金屬製備方法	BET 比表面積 (m ² /g)
市售零價鐵	18.1
濕式化學合成法 Fe ⁰ (未添加分散劑)	39.9
濕式化學合成法 Ni ⁰ (未添加分散劑)	28.6
濕式化學合成法 Zn ⁰ (未添加分散劑)	33.8
濕式化學合成法 Fe ⁰ (合成前添加 1%CMC)	197.2
濕式化學合成法 Fe ⁰ (合成後添加 1%CMC)	157.8

3.2 市售零價鐵

本研究以五氯酚鈉水樣 300 mg/L、水樣體積 20 mL、反應時間 24 小時，市售零價鐵添加量分別為 0.5 g、1 g、2 g、5 g 如圖 2，結果表示 1 g 的加藥量最適合本研究的使用的條件。後續的研究即使用 1 g 的零價金屬添加量。

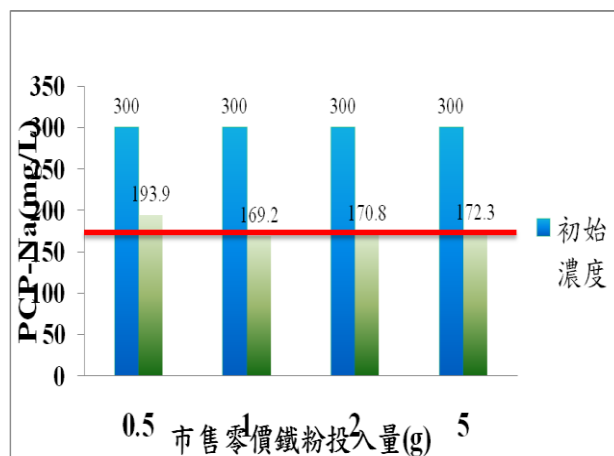


圖 2 市售零價鐵試驗後五氯酚鈉殘留量分析

3.3 溼式化學合成法自製零價金屬

本研究以五氯酚鈉水樣 300 mg/L、水樣體積 20 mL、反應時間 24 小時，以零價金屬添加量 1 g、複合金屬添加比例為 1:1 如圖 3，結果表示複合金屬的反應比起單一金屬有更好的降解率，最好的為鐵鎳合金降解率為 91.1%。

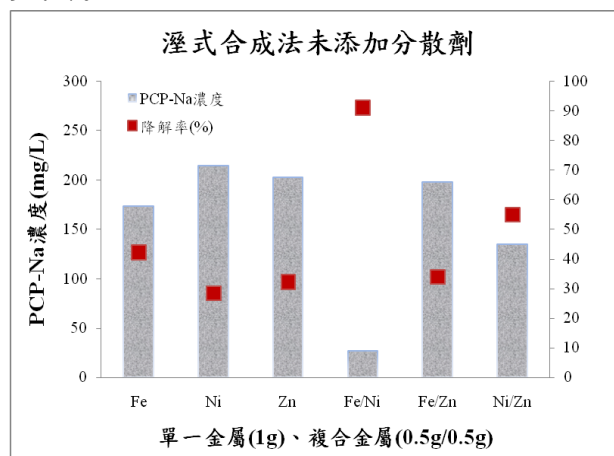


圖 3 自製零價金屬試驗後五氯酚鈉殘留量分析

3.4 溼式化學合成前後添加 CMC 零價金屬

本研究以五氯酚鈉水樣 300 mg/L、水樣體積 20 mL、反應時間 24 小時，以零價金屬添加量 1 g、複合金屬添加比例為 1:1 在合成前及合成後添加 CMC 分散劑如圖 4、圖 5，結果表示不論在合成前或合成後添加 CMC 有助於單一及複合零價金屬的降解，降解效果最佳為合成前添加 CMC 的鐵鎳合金降解率為 96.8%，合成前添加 CMC 的零價鐵則為提升最多降解率 18.6%。

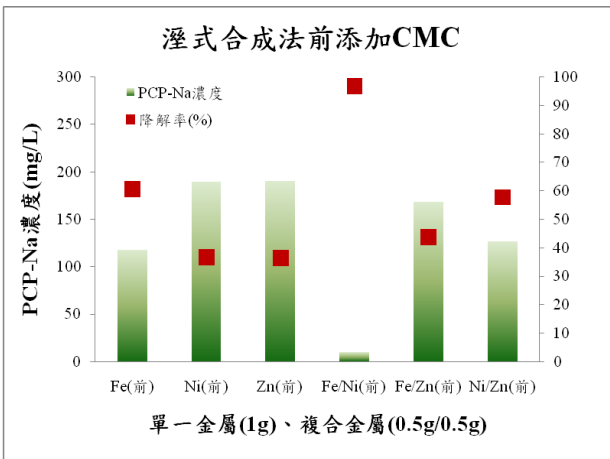


圖 4 合成前添加 CMC 之零價金屬反應後五氯酚鈉殘留量分析

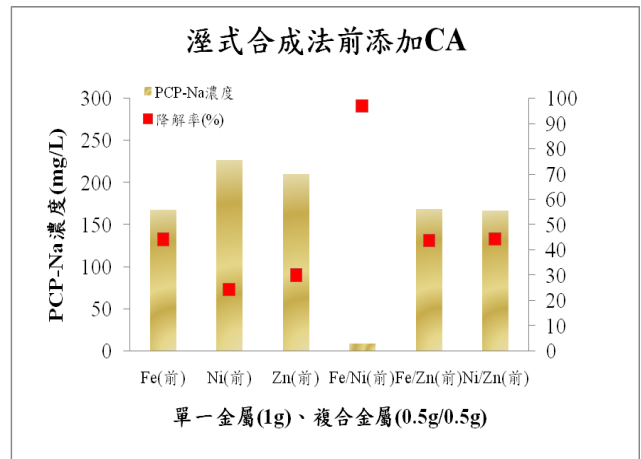


圖 6 合成前添加 CA 之零價金屬反應後五氯酚鈉殘留量分析

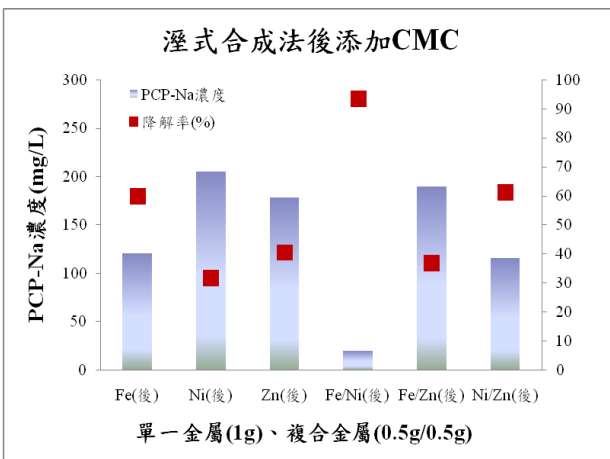


圖 5 合成後添加 CMC 之零價金屬反應後五氯酚鈉殘留量分析

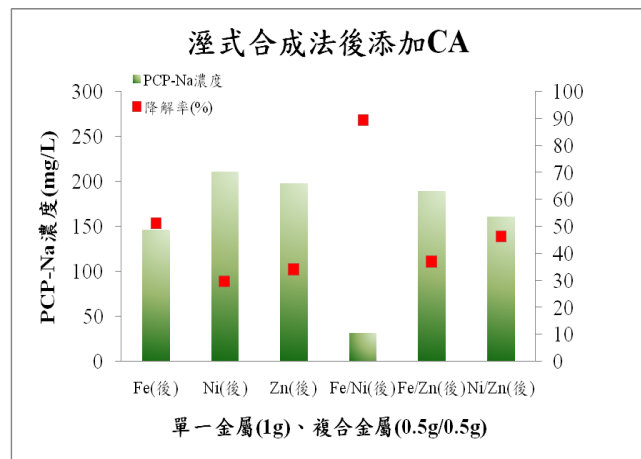


圖 7 合成後添加 CA 之零價金屬反應後五氯酚鈉殘留量分析

3.5 溼式化學合成前添加 CA 自製零價金屬

本研究以五氯酚鈉水樣 300 mg/L、水樣體積 20 mL、反應時間 24 小時，以零價金屬添加量 1 g、複合金屬添加比例為 1:1 在合成前及合成後添加 CA 分散劑如圖 6、圖 7，結果表示在合成前添加 CA 有助於單一及複合零價金屬的降解，降解效果最佳為合成前添加 CA 的鐵鎳合金降解率為 97.1%，合成前添加 CA 的鐵鋅合金則為提升最多降解率 9.9%。

3.6 鐵鎳合金比例試驗

本研究以五氯酚鈉水樣 300 mg/L、水樣體積 20 mL、反應時間 24 小時，複合零價金屬添加量 1 g，以溼式化學合成前添加 CMC 的鐵鎳金屬做不同比例之試驗如圖 8，結果顯示在 5:5、6:4 與 7:3 的比例皆有 89% 以上的降解率，其中以鐵:鎳 = 7:3 的比例降解率 98.7% 最高。推測在自製鐵鎳合金的反應下主要為零價鐵為降解主要反應金屬，零價鎳除了參與降解反應外，主要為一催化劑及防止零價鐵與空氣接觸快速氧化之金屬外層，後續以 7:3 之比例做為動力學之條件。

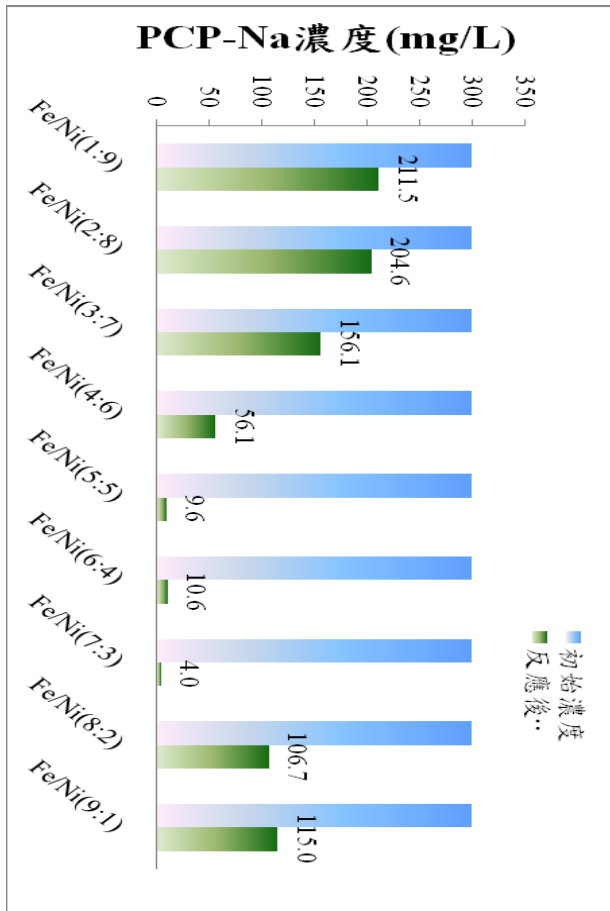


圖 8 鐵鎳合金不同比例反應後五氯酚鈉殘留量分析

3.7 鐵鎳合金降解反應動力學模式結果

利用溼式化學合成法前添加 CMC 的鐵鎳合金降解五氯酚鈉結果，以固定五氯酚鈉濃度 1.04 mM，溫度在 25°C，改變複合零價金屬添加量 0.25 g、0.5 g、1 g，反應時間延長分別為 0、60、120、240、480、720、1,080、1,440 分鐘，五氯酚鈉降解反應速率會隨著複合零價金屬添加量、時間逐漸提升之趨勢，所求的之反應動力常數分別為 $1.34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $2.53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，五氯酚鈉降解速率較符合一階反應模式，反應速率可由下式求得：

$$-\frac{d[\text{PCP-Na}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{PCP-Na}]$$

其中 k_{obs} 為五氯酚鈉降解之反應速率常數 (min^{-1})， t 為反應時間 (min)。趨勢圖如圖 8

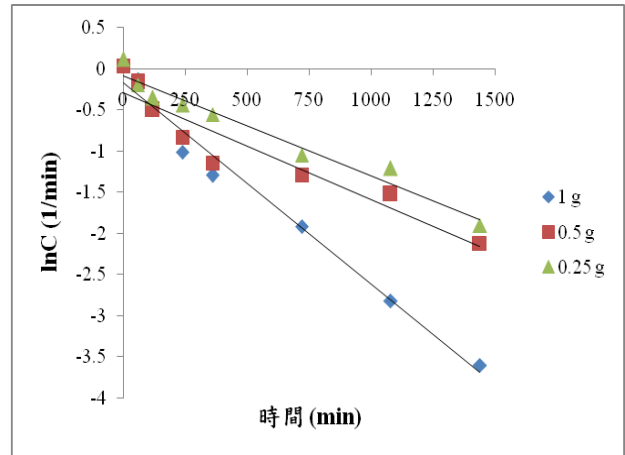


圖 8 一階反應模擬不同複合零價金屬添加量下降解五氯酚鈉時間變化

- 0.25 g 的反應趨勢方程式為 $y = -0.001x - 0.287$ ， $R^2 = 0.894$
- 0.5 g 的反應趨勢方程式為 $y = -0.001x - 0.088$ ， $R^2 = 0.962$
- 1 g 的反應趨勢方程式為 $y = -0.002x - 0.17$ ， $R^2 = 0.982$

4. 結論

1. 添加CMC分散劑之比表面積分析，濕式化學合成法合成完成後添加CMC，添加濃度越多比表面積增加越大，而濕式化學合成法合成之前添加CMC所測得之比表面積較為平均，CMC於合成前添加之比表面積最高可達 $197 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
2. 利用濕式化學合成法製備之單一零價金屬，主要是以合成後添加CMC分散劑為最佳添加方法，因合成後添加CMC能有效的溶解於水溶液中，不易產生團聚現象。
3. 利用濕式化學合成法製備之複合零價金屬，主要是以添加CA分散劑為最佳添加方法，因添加不論合成前或合成後添加CMC的複合零價金屬皆較容易產生團聚現象，而添加CA分散劑則無團聚現象產生且能達到分散之效果。

4. 以市售零價鐵不同克數的試驗結果判斷在水樣體積為20 mL、PCP-Na濃度300 mg/L，反應時間為24小時的情況下，零價鐵添加量以1 g最為適合。
5. 在添加不同分散劑的降解反應試驗中，添加CMC的單一零價金屬因表面積的提高而降解率皆有提升。
6. 在鐵鎳合金合成前添加CA比起添加CMC雖有較好的降解率但只提升了0.3%，所以本研究所使用之三種零價金屬合成時以添加CMC分散劑較為合適。
7. 溫度固定在25°C下，於不同鐵鎳金屬添加量，合成的鐵鎳金屬降解PCP-Na的反應速率皆較符合一階反應動力學，反應動力常數分別為 $1.34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $2.53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

5. 參考文獻

- 1.D. Mackay., W.Y. Shiu, and K.C. Ma, "Illustrated Handbook of Physical- Chemical Properties and Environmental Fate for Organic" Chemicals, Vol. 4. Oxygen, Nitrogen and Sulfur Containing Compounds, Lewis Publishers, pp. 377-384, 1995.
- 2.A.D. Bokare, R.C. Chikate, C.V. Rode, and K.M. Paknikar, "Effect of Surface Chemistry of Fe-Ni Nanoparticles on Mechanistic Pathways of azo dye Degradation," Environmental Science & Technology, Vol. 41(21), pp. 7437-7443, 2007.
- 3.J. Cao, and W. Zhang, "Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) with Nanoparticle Iron Particle," J. Hazard. Mater. B 132, 213-219, 2006.
- 4.C. Lee, and D.L. Sedlak, "Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen," Environmental Science & Technology, Vol. 42(22), 8528-8533, 2008.
- 5.G. Naja, A. Halasz, S. Thiboutot, G. Ampleman, and J. Hawari, "Degradation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) Using Zerovalent Iron Nanoparticles, Environ. Sci. Technol. 42, pp. 4364-4370, 2008.
- 6.K.H. Sweeny, "Treatment of Reducible Halohydrocarbons Containing Aqueous Stream," U.S. Patent 4,382,865, 1983.
- 7.W. Zhang and D.W. Elliott, "Application of Iron Nanoparticles 115 for Groundwater Remediation," Remediation, spring, 7-21, 2006.
- 8.王守範，木材防腐對於防腐劑吸收量及滲透量之研究，台灣省林業試驗所報告，第八十九號，1963。
- 9.王一雄，土壤環境污染與農藥，明文書局，第1-648頁，台北，1997。
10. 邱信凱，「鎳金合金奈米粒子之製備與特性研究」，碩士論文，國立成功大學化學工程學系，台南，2005。
11. 劉聰德，「以批次及管柱試驗探討微米級與奈米級零價金屬對水中五氯酚之去氯處理」，碩士論文，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系，台南，2006。