



78 請以白色封面膠裝

## 行政院環境保護署

111 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

# 以硫化奈米零價鐵及高硫酸複合鹽整治 技術處理受三氯乙烯汙染之地下水

期末報告定稿

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：淡江大學學校財團法人淡江大學

水資源及環境工程系所

專案主持人：李奇旺 教授

專案執行期間：111 年 09 月 01 日起至

112 年 08 月 31 日止

中華民國 112 年 8 月 印製





## 專案基本資料表

<b>專案性質</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		<b>專案類別(單選)</b>		<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型	
<b>研究主題</b>		<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他					
<b>申請機構系所</b>		淡江大學學校財團法人淡江大學水資源及環境工程系					
<b>機構地址</b>		新北市淡水區英專路 151 號					
<b>專案主持人</b>		李奇旺		<b>職等／職稱</b>		教授	
<b>協同主持人</b>				<b>職等／職稱</b>			
<b>專案 名稱</b>	<b>中文</b>	以硫化奈米零價鐵及高硫酸複合鹽整治技術處理受三氯乙烯汙染之地下水					
	<b>英文</b>	Integration of Sulfidized nano zerovalent iron and PMS for remediation of TCE contaminated groundwater					
	<b>關鍵字</b>	電化學、硫化奈米零價鐵、三氯乙烯					
<b>執行期程</b>		自民國 111 年 9 月 1 日起至民國 112 年 8 月 31 日止					
<b>專案主持人</b>		姓名：李奇旺		Email：chiwang@mail.tku.edu.tw		專線：02-26239343 手機：0978116382	
<b>專兼任人員</b>		姓名：		Email：		專線： 手機：	
<b>經費 分 析 總 表</b>  (僅模場試驗專 案需填寫兩年 度金額)	<b>專 案 預 估 經 費</b>		<b>第一年 金額</b>	<b>第二年 金額</b>	<b>編列說明</b>		
	1.	人事費用	384,000		(1~6 項相加之 50%為限)		
	2.	設備使用含維護費	100,000		(與計畫實驗相關)		
	3.	耗材與主要費用	309,000		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用			(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	17,000		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	90,000		(1~6 項相加之 10%為限)		
	7.	自籌款			(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6 項)		900,000		總金額：		
	計畫總金額(1~7 項)		900,000		總金額：		

專案主持人（簽名及蓋章）：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_





## 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

### 111 年度專案成果績效自評表

#### 一、專案基本資料

填表日期：112 年 01 月 15 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
執行機構	淡江大學水資源及環境工程系	專案主持人	李奇旺
專案名稱	以硫化奈米零價鐵及高硫酸複合鹽整治技術處理受三氯乙烯汙染之地下水		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

#### 二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

##### (一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	1		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		撰寫中
		(2)國際研討會論文發表			1		
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
B 人 才	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1		
		(2)博士	1	2	2		
	8.研究團隊	(1)跨領域團隊					



項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
培 育	(個數)	(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
	9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)				

## (二) 產業面

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原 因或專利、技術轉 移相關詳細資料)
項目							
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已發明					
		核新型/設計					
		准合計					
		申請發明					
		中新型/設計	1	0	0		待數據完成 在申請
		合計					
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金 (仟元)					
	3.技術移轉 (專利)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金 (仟元)					
	4.技術移轉 (應用技術)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金 (仟元)					
	5.可移轉	(1)技術(件數)					



項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
	產業技術	(2)品種/系 (件數)					
C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數					
		金額(仟元)					
	7.促成投資	件數					
		投資金額 (仟元)					
	8.促成取得 業界科專	件數					
		業界投資金額 (仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

### (三) 政策面

項目 \ 目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註  (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。（200 字為限）

**學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)**

- 1.投稿國際期刊一篇、參與國內研討會發表論文一篇。
- 2.培育一名碩士生。

**產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)**

預計申請新型專利 1 件。

**政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)**

提升受 TCE 污染之地下水處理程序的效率並降低成本。





#### 四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
李奇旺	淡江大學水資源及環境工程學系	教授	形塑研究構想及計畫書撰寫、實驗設計及數據解讀、報告及期刊論文撰寫	30%
周依宣	景泰順檢驗股份有限公司	副總經理	實驗樣本分析、數據整理、樣品分析流程之品保品管、數據解讀及報告撰寫	30%
黎安	淡江大學水資源及環境工程學系	博士生	實驗設計及實驗設備組裝、執行實驗及樣本分析、數據解讀及整理	50%
谷思佳	淡江大學水資源及環境工程學系	博士候選人	實驗設計及實驗設備組裝、執行實驗及樣本分析、數據解讀及整理	50%

#### 五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	
2.人力	人月	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	(請自填)	



# 行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☒期中報告

## 審查意見回覆對照表

☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	111 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：李奇旺 NO：A4	
計畫名稱	以硫化奈米零價鐵及高硫酸複合鹽整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水		
審查意見		執行單位回覆	
<p>委員一</p> <p>1. 本計畫使用電化學程序製備硫化 nZVI 以有效降解 TCE，且與化學處理法相較下，電化學製備程序具成本效益，然建議宜補充本計畫之研究流程架構圖、初步結論及後續執行工作之相關規劃，以利瞭解本計畫整體執行現況。</p> <p>2. 為提升該技術未來應用可行性，建議可針對產業及政策面向進行補充說明，如相關產業合作、技術專利申請以及場址管理策略，有助於評估整體效益及發展價值。</p> <p>3. 本計畫整體研究成果尚符合預期成果，建議仍需強化績效自評學術產出之國內外投稿績效，另有關該技術之實際應用，建議仍宜針對該技術實際移轉於實場之可行性進行補充說明。</p> <p>4. 本計畫所使用之硫化 nZVI 及高硫酸物複合鹽整治技術，可有效改善 nZVI 反應性差及壽命短等問題，且與化學處理法相較下，硫化 nZVI 之製備成本低廉，若未來可實際應用於實場，便可大幅降低地下水整治之成本。</p>		<p>1. 謝謝委員建議。於期末報告書中加入研究流程架構圖。</p> <p>2. 將於第二期計劃與產業合作申請模廠實驗計劃。</p> <p>3. 實驗數據已經趨於完備，正在撰寫國際期刊論文。有關該技術之實際應用，如上述，將於第二期計劃與產業合作申請模廠實驗。</p> <p>4. 研究數據證明，本研究所提出的 SnZVI 製備方法與化學處理製備方法比較，成本大幅降低而且效果相當，實際應用上可大幅降低處理成本。</p>	



<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>建議分析 S 改質前後，nZVI 的粒徑變化。</li> <li>請補充說明 S 改質對於 nZVI 疏水性影響的相關實驗數據。</li> <li>建議比較化學法及電化學法所製備之 nZVI 之相關特性分析，例如粒徑分布、及表面化學特性。</li> <li>建議考慮攪拌速率對於電化學法製備之 nZVI 的影響。</li> <li>TCE 降解實驗是在水相中進行，下階段應考慮在污染土壤中進行。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員建議。已分析 S 改質前後 nZVI 的粒徑變化及親疏水特性。</li> <li>已分析 S 改質前後 nZVI 的粒徑變化及親疏水特性。</li> <li>於本文中討論比較電化學製備的 nZVI 的粒徑分布及表面特性與文獻中化學法製備的 nZVI 比較。</li> <li>電化學製備系統中以 N<sub>2</sub> 氣體進行攪拌，除了攪拌外，主要的目的為將水中的溶氧減低。因此，攪拌的強度相當的大。對於攪拌速率的影響，並不適合降低攪拌速率，討論其影響。</li> <li>謝謝委員建議。目前已經進行砂箱實驗。</li> </ol>
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>文獻收集具體詳細。實驗流程方法及執行進度與預定進度查核相符。成果說明討論清晰。</li> <li>本研究發展的電化學法製備 SnZVI 取比傳統化學法成本節省許多，若能運用到現場可大量價低整治成本，但本研究探討 SnZVI，但報告 5.3 節是比較電化學法製備之 nZVI，是否有誤？</li> <li>電化學製作 SnZVI 的奈米粒徑是否與傳統化學製作 SnZVI 的相同？</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員肯定。</li> <li>期中報告只比較電化學法製備之 nZVI 與傳統化學製備 nZVI 的比較。由於不管電化學法製備或是傳統化學製備 SnZVI 是藉由 nZVI 硫化而得，因此，比較電化學法製備之 nZVI 與傳統化學製備 nZVI 的結果還是可以說明電化學法製備比傳統化學法成本節省許多。期末報告中，已經將硫化步驟的成本納入計算。</li> <li>已分析電化學法製備之 SnZVI 的粒徑。結果與傳統的化學製作方式的粒徑較小。</li> </ol>



#### 委員四

本研究目的為利用電化學法取代傳統價格高昂且高污染性的化學合成法來製備硫化奈米零價鐵應用於處理三氯乙烯污染之地下水。若能成功開發此製備技術將可減少硫化奈米零價鐵製備過程的成本與化學材料對環境的污染，提升此製備技術實際應用之可行性。

針對對期中報告的研究成果建議如下

1. 本研究欲比較化學合成與電化學製備之硫化奈米零價鐵對三氯乙烯之降解能力。建議研究團隊分析兩方法所製備出材料之表面特性，包含鐵的價態、顆粒大小、硫/鐵化學佔比等，以釐清效能差異之原因。
2. P. 9-文獻中提到電化學製備零價鐵時會添加陽離子界面活性劑防止產生的零價鐵團聚，本研究是否考慮添加陽離子界面活性劑？
3. 5.2.2 建議研究團隊說明要比較不同陰離子鐵源之意義或研究假設。
4. 圖 11 到圖 13 之圖表說明有誤，請修正。
5. P. 29-請補充說明為何使用氯化鐵的系統，第一批反應完全無 nZVI 產生？
6. P. 31 - 從第一批的 10%增加到實驗結束時的 73%，圖 13 中顯示氯化亞鐵第 6 批次數值約為 55%，並非 73%。
7. P. 32-為何 pH 隨著操作批次的增加而降低，建議討論之。

1. 本研究已經比較化學合成以及電化學製備的 SnZVI 降解三氯乙烯的能力。得到的效能相當。
2. 本研究中除了了解顆粒的尺寸大小需要添加陽離子界面活性劑位之外，實際應用上並未添加界面活性劑。
3. 謝謝委員建議。已經加入討論為何比較不同陰離子鐵鹽的意義及研究假設。
4. 已修正。
5. 可能原因為氯化鐵系統的初始 pH 值相當低，大部分的反應為產生氫氣反應，造成無任何 nZVI 產生。此外，實驗剛開始的電壓需藉由調整外接電阻來達成，因此，得到的結果較不穩定。
6. 謝謝委員。圖中的氯化亞鐵數據誤植了以強力磁鐵得到零價鐵數據。已經將分析溶液中溶解鐵所得到的轉換率帶入，第 6 批次的數值為 73%。
7. 系統的 pH 隨著操作而降低，可能原因為陰極主要有還原鐵的反應及產生氫氣的反應的競爭，產生氫氣的反應會消耗掉氫離子。而陽極的反應無論是產生氧氣或是產生氯氣反應，皆會產生氫離子。因此，此系統的 pH 值隨著操作次數而降低。
8. 謝謝委員建議。已經移到第四章。
9. 本研究所使用的電極為鍍上鈷銱的鈦電極。價格為美金 14.9 元，已經納入成本考



<p>8. P. 38~41-屬研究方法，建議移到第 4 章描述。</p> <p>9. 5.3 研究團隊計算化學法為電化學製備程序的 868 倍。然而，兩種製備方法的成本差異很大，電化學製備所使用的鉑電極成本高昂，此費用是否應列入考量(在極酸性氯化亞鐵溶液，高電壓操作條件下，陽極可能在多次使用後容易被腐蝕)。</p> <p>10. 圖 21，TCE 降解於反應兩天後即不再繼續降解，建議研究團隊後續可分析反應後 nZVI 之表面化學特性，釐清 nZVI 是否仍維持零價鐵狀態。</p>	<p>量。</p> <p>10. TCE 的降解於兩天後即停止主要因為產生氧化鐵將表面覆蓋，造成底部的零價鐵失去活性。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 目前執行進度略有落後，報告中有不少誤植之文字，請留意。圖 17 應以彩色呈現。</p> <p>2. 如何確定所製備之 SnZVI 為奈米等級?降解過程並未見到副產物(附件 12-44)，其原因宜釐清，否則難以判斷是否產生降解。</p> <p>3. 成本比較:建議應在類似之轉化率下加以比較。</p> <p>4. 建議可將溶液中鐵濃度及磁鐵所捕獲的固體鐵加總，並以此計算有多少鐵未能透過分析得知(即計算質量平衡)。</p> <p>5. Chen et al. 為 2004 之文獻，請蒐集近期之文獻，以了解電化學製備 SnZVI 之現況。</p>	<p>1. 謝謝委員建議。圖 17 (於期末報告為圖 10) 會以彩色呈現。</p> <p>2. 已分析 S 改質前後 nZVI 的粒徑變化。所製備的 SnZVI 為奈米等級。</p> <p>3. 成本比較是以製造單位零價鐵的價格比較。因此，是否為相同的轉換率並非必要。</p> <p>4. 謝謝委員建議。本研究有將以磁鐵所捕獲的固體鐵以及將溶液的水樣消化後得到的鐵，計算總鐵量。計算的質量平衡相當接近 100%。由於，以磁鐵所捕獲的固體鐵的量，相較於真正產生的零價鐵少很多，後續的實驗，並未將零價鐵取出，而是將電化學製備反應後的溶液直接應用於 TCE 的降解，可避免掉零價鐵利用磁鐵捕獲的損失。且避免磁鐵捕獲及清洗過程的氧化反應。</p> <p>5. 謝謝委員建議。目前並未有以電化學製備 SnZVI 的文獻。</p>



<p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>有關三價鐵效率一節，文末提及硼鐵比的轉化率，當硼鐵比來到 5 時，轉化效果最佳(附件 12-22)，文中已提及水再生循環與永續利用之理念，此處可請執行團隊就轉化效果與環境保護之間再行思考如何擇取其平衡點，並結合減廢等理念加以說明。</li> <li>期中報告初稿第 2 頁(附件 12-2)最後一段疑似有文字誤植，請再確認。</li> <li>經審閱期中報告初稿已依申請計畫書定稿本執行，符合預期執行進度。</li> <li>請檢附申請計畫書回覆意見對照表。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員建議。本研究的目的為取代化學製備程序以硼氫化鈉為還原劑的缺點。目前並未有以電化學製備 SnZVI 不會使用到昂貴且污染性非常高的硼氫化鈉還原劑。</li> <li>謝謝委員指正，已經修改。</li> <li>謝謝委員。</li> <li>謝謝委員建議。</li> </ol>





# 行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書   ☐申請計畫書   ☐期中報告   ☐修正計畫書   ☒期末報告   **審查意見回覆對照表**

計畫年度	111 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：李奇旺	NO：A4
計畫名稱	以硫化奈米零價鐵及高硫酸複合鹽整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水		
審查意見		執行單位回覆	
<b>委員一</b>			
1. 本計畫利用電化學製備 SnZVI，探討電流、鐵離子的形式及 pH 值控制對 nZVI 製備過程的電流效率及轉換率的影響，並利用電化學製備的 SnZVI 降解 TCE，其報告內容已具體說明執行之研究流程及方法，惟建議宜說明未來具體可執行工作內容及規劃。 2. 本計畫無執行進度落後，執行進度與預定進度查核表與標準達成情形相符合，惟建議宜完成後續智慧財產權專利之申請。 3. 研究內容與計畫目的尚稱相符，根據研究內容所提出之結論與建議尚具體可行。 4. 綜上所述，整體研究成果尚符合預期成果，惟現已期末建議仍需強化成果績效自評學術面產出之國內外投稿績效。 5. 本研究之研究結果可提供相關單位進行技術研發。另未來與產業合作申請模場實驗計畫，建議宜確定明確實驗目的與預期成果，以及評估潛在風險並提供相應的應對措施。		1. 謝謝委員建議。於期末定稿中納入未來具體可執行工作內容及規劃。 2. 謝謝委員建議。後續將透過學校申請智慧財產權專利。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員意見。學術面產出之國內外投稿的初稿正在撰寫。 5. 後續將審慎評估是否與產業合作申請模場實驗計畫。屆時將確定明確實驗目的與預期成果，以及評估潛在風險並提供相應的應對措施。	
<b>委員二</b>			
1. 本研究擬以 SnZVI 活化過硫酸鹽類的氧化劑，產生硫酸根自由基應用於受 TCE 污染的地下水處理。就處理 TCE 而言，研究具有參考價值。 2. 建議補充化學合成法所製備之 SnZVI 之粒徑分布(非平均粒徑)、分散性及產率。 3. 建議補充電化學合成法所製備之 SnZVI 之粒徑分布(非平均粒徑)、分散性及產率。 4. 建議可以提升本研究所使用鐵源的濃度		1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員建議。本研究主要為電化學合成法製備 SnZVI。化學合成法製備 SnZVI 的分析及文獻相當多。因此，研究中利用文獻收集的化學合成法 SnZVI 分析資料與電化學合成法所製備之 SnZVI 比較。 3. 謝謝委員建議，電化學合成法所製備之 SnZVI 之粒徑分布已補充於 5.4.1 節，產率則在章節 5.2 已詳細說明。 4. 謝謝委員建議。實驗證明，提高鐵源的濃度	



<p>(20-70mM)。並探討更高鐵源濃度對於製備 SnZVI 的影響。</p> <p>5. 本研究利用接觸角探討改質後的疏水性表現，建議可以探討改質後的粒徑分布。</p> <p>6. 建議補充說明經硫化改質過後的奈米零價鐵的生命週期。</p> <p>7. 建議補充說明電化學反應槽的設計。</p>	<p>可以增加電流效率。由於實驗室的電源供應器的電流強度只有 3A。提高鐵源的濃度將大幅拉長實驗時間。將來實廠化的程序，因為電源供應器的電流可達到幾千 A，可以提高鐵源的濃度來提升電流效率。</p> <p>5. 本研究利用接觸角探討改質後的疏水性表現，建議可以探討改質後的粒徑分布。</p> <p>6. 建議補充說明經硫化改質過後的奈米零價鐵的生命週期。</p> <p>7. 謝謝委員建議，反應槽詳細數據已撰寫於第 39 頁。</p>
<p><b>委員三</b></p> <p>1. 本計畫開發利用電化學法來製備硫化奈米零價鐵，以應用於處理三氯乙烯污染之場址。期能減少零價鐵製備的成本，可提升此製備技術實際應用之可行性。亦可降低化學材料對環境的污染，達到綠色整治永續目標。</p> <p>2. 期末報告第四章對所開發的電化學法製備硫化奈米零價鐵寫得非常詳實，第五章除了呈現結果，亦對各操作參數對製備硫化奈米零價鐵之影響結果進行剖析。</p> <p>3. 由研究成果顯示，相較傳統化學法，電化學法來製備硫化奈米零價鐵展現低耗能及少用化學藥劑以及較佳之 TCE 反應效率，本研究執行項目、內容與成果符合計畫書預期目標與效益。</p>	<p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員肯定。</p> <p>3. 謝謝委員肯定。</p>
<p><b>委員四</b></p> <p>1. 化學製備 SnZVI 時，所使用之硼/鐵或是硫/鐵莫爾比為 4 及 0.033，此與前所述之 1~5 及 0.1 不同，請補充說明。</p> <p>2. 建議後續可以分析 TCE 降解之附產物，以了</p>	<p>1. 謝謝委員指正。5.1.2 化學製備 SnZVI 對 TCE 降解效率使用到 SnZVI 製備條件為硼/鐵比 5、硫/鐵莫爾比為 1。已修正文字。</p> <p>2. 本研究有分析三氯乙烯及 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、反 1,2-二氯乙烯、順 1,2-二氯乙烯等副產</p>





<p>解所製備 SnZVI 之成效。並可從此計算污染物之質量平衡。</p> <p>3. 多處出現誤植文字，請修正。</p>	<p>物。並未分析到這些物質。</p> <p>3. 謝謝委員指正。已修正。</p>
<p><b>委員五</b></p> <p>1. 研究團隊已完成本計畫之工作項目，對於材料的特性分析也有在期末這段時間補充詳細。然而有些問題仍建議研究團隊補充說明。</p> <p>2. 期中報告建議回覆研究團隊已補充說明「比較不同陰離子鐵源之意義或研究假設」，然後在期末報告並未看到此說明。</p> <p>3. 為何以 FeCl<sub>2</sub> 做為鐵源可以獲得最小尺寸，請說明。</p> <p>4. 由於零價鐵易於反應過後或在中性 pH 下氧化成氫氧化鐵，建議未來實驗可測試此材料之長期穩定性、使用次數等。</p> <p>5. 結論中建議說明批次製備和連續流製備之比較結果，與建議使用方式。</p>	<p>1. 謝謝委員。</p> <p>2. 謝謝委員指正。已經將比較陰離子的意義及研究假設納入 5.2.2 第一段文字。內容如下： “由於氯離子及硫酸離子於系統中將影響陽極的反應，於氯化亞鐵系統中，陽極反應除了產生氧氣反應外，氯離子也可於陽極氧化為氯氣。而硫酸亞鐵系統中的硫酸根比起氯離子相對穩定。因此，不同的陰離子可能影響 SnZVI 的製備的電壓及效率。”</p> <p>3. 目前對於為何以 FeCl<sub>2</sub> 做為鐵源可以獲得最小尺寸的原因並不清楚。</p> <p>4. 謝謝委員建議。將來會測試電化學合成法製備 SnZVI 長期穩定性。SnZVI 的應用為一次性，無法多次使用。</p> <p>5. 結論中加入批次製備和連續式製備之比較結果與建議使用方式。</p>
<p><b>委員六</b></p> <p>1. 計畫僅就硫化奈米零價鐵對三氯乙烯之效果進行檢測，之後可就三氯乙烯降解衍生之降解物（如二氯乙烯及氯乙烯），或是對於其他類型污染物（如重金屬）效能進行檢測分析。</p> <p>2. 後續可尋找相關類型場址針對計畫所產生之硫化奈米零價鐵進行現地實驗。</p>	<p>1. 本研究有分析三氯乙烯及 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、反 1,2-二氯乙烯、順 1,2-二氯乙烯等副產物。並未分析到這些物質。目前團隊計畫評估六價鉻的去除。</p> <p>2. 團隊計畫申請下一期的計畫，並從實驗室的可行性實驗提升至現地實驗。</p>



## 研究成果中文摘要

鐵基納米材料 (例如 nZVI) 因其高反應性和比表面積相當大的特性，常被用於處理重金屬、氯化有機化合物和無機化合物等各種污染物的環境修復。nZVI 會因為快速聚集而形成大顆粒，造成表面積大幅減少而降低反應效率。研究學者提出各種 nZVI 改質方法來改善上述的缺點。目前改質方法中，最受矚目為使用硫化化合物對 nZVI 進行化學改性。得到的硫化 nZVI (SnZVI) 非常有效地改善 nZVI 團聚、表面鈍化、反應壽命短、及對汙染物反應針對性差的問題。SnZVI 表面具有較好的疏水性，可降低與水反應的速率，延長藥劑的生命週期；此外，對疏水性汙染物 (例如 TCE) 更具有選擇性處理的優點。

相較於傳統化學法合成的 SnZVI，製程所使用的化學藥劑易形成污染環境的廢水，本研究提出對環境更友善的電化學程序製備 SnZVI 程序。實驗設計了批次式電化學及連續式電化學 nZVI 製備程序探討電流強度、鐵離子的形式及 pH 控制對 nZVI 製備過程的電流效率及轉換率的影響。由於零價鐵太過細小，不易以強力磁鐵取出，研究中藉由分析溶液中的溶解鐵離子的濃度換算電流效率及轉換率。於連續式電化學 nZVI 製備程序的實驗結果顯示，在 2A 的工作電流下，將 pH 值控制在 2.0，操作時間 30 分鐘可達到 96% 的電流效率，操作時間 40 分鐘可達到 98.9% 的轉換率。

使用  $\text{FeCl}_2$  作為電化學程序的鐵鹽，結合硫化一步法製備 SnZVI，於硫鐵比 0.1 的條件下，得到的 SnZVI 以粒徑分析儀分析粒徑尺寸僅為 61.7 nm。若以 SEM 分析 SnZVI 的晶體顆粒大小，尺寸約為 14nm。以電化學程序製備的 SnZVI 粒徑尺寸皆小於文獻中以傳統化學還原法製備的 SnZVI 尺寸 (介於 100 nm 上下)。X 射線能量散佈分析儀 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 顯現硫元素訊號緻密地分布於電化學程序製備的 SnZVI 表面上，且硫與鐵的原子比 11.3:88.7，證明本研究硫化一步法成功地將硫覆蓋於 nZVI 的活性點位，增加零價鐵的電子選擇性與疏水性。以表面疏水性能分析電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的接觸角證明電化學硫化一步法有效的將 nZVI 的接觸角，從 67.53 度大幅增加到硫化後的 SnZVI 接觸角的 115.27 度。比起以傳統化學一步法所得到的 SnZVI 顆粒接觸角 100-105 度之間，顯示本研究電化學程序製備的 SnZVI 疏水特性大幅增加。以目前的電流效率與運作電流計算，並考量惰性電極的費用及硫化藥劑費用，製造一莫爾的 SnZVI 所需的花費為 9.37 元。而傳統化學 SnZVI 製備程序，需要 5391 元，高出本研究團隊提出的電化學程序 575.5 倍。

電化學程序製備的 SnZVI 對 TCE 降解的效能於砂箱實驗模擬得到印證。砂箱系統中分三次注入大約 628 毫克的 SnZVI。於最後一次 SnZVI 注入 1 天後，採樣分析砂箱實驗系統的 TCE 濃度分佈，結果顯示，於 SnZVI 灌注點的 TCE 濃度極低，顯



示本研究製備的奈米零價鐵對 TCE 具有良好的反應活性，並且 SnZVI 溶液可以擴散至砂箱各個點位，使各個點位的 TCE 去除率皆有 95.2 至 99.9 % 的去除率。接著於最後一次 SnZVI 注入 5 天後，採樣分析砂箱實驗系統的 TCE 濃度分佈，結果顯示，SnZVI 灌注點的還是維持極高的 TCE 去除率，其它採樣口的分析結果，顯示整體的 TCE 去除率介於 87.5 至 93.1%。



## 研究成果英文摘要

Iron-based nanomaterials, such as nZVI, are often used in environmental remediation of soils or groundwater polluted with heavy metals, chlorinated organic compounds, and inorganic compounds due to their high reactivity and considerable specific surface area. However, the reactivity and effectiveness of nZVI are compromised by the rapid aggregation of nZVI, resulting in a significant reduction in surface area. Various nZVI modification methods have been proposed to address these limitations. Among these methods, the chemical modification of nZVI using sulfur compounds has received the most attention. The resulting sulfided nZVI (SnZVI) is highly effective mitigating the issues of nZVI aggregation, surface passivation, short reaction lifetime, and non-selective response to pollutants. The hydrophobic nature of SnZVI minimizes its reaction with water, thereby prolonging the reaction time of SnZVI. Furthermore, the reaction selectivity towards hydrophobic pollutants, such as TCE, is enhanced.

Compared to traditional chemical methods of SnZVI synthesis, the electrochemical sulfidation procedure proposed in this study for SnZVI preparation offers greater environmental friendliness and aligns more closely with the green remediation principles of the Environmental Protection Agency. Successfully, this study achieved the preparation of nZVI through an electrochemical process. Both batch and continuous electrochemical nZVI preparation processes were employed to investigate the influence of current intensity, form of iron ions, and pH control on the current efficiency and conversion rate during the nZVI preparation process. Extracting zero-valent iron, due to its extremely small size, is challenging using a strong magnet. Thus, in this research, the concentration of dissolved iron ions in the solution was analyzed to calculate the current efficiency and conversion rate. The experiments carried out using the continuous electrochemical nZVI preparation process revealed that, at a working current of 2A and a pH value controlled at 2.0, an operating time of 30 minutes resulted in a 96% current efficiency, while an operating time of 40 minutes achieved a 98.9% conversion rate.

FeCl<sub>2</sub> was used as the iron salt in the electrochemical process to prepare SnZVI in combination with the sulfidation method. With a sulfur-to-iron ratio of 0.1, the analysis of particle size using a particle size analyzer revealed that the obtained SnZVI particles were only 61.7 nm in size. When examined by SEM (Scanning Electron Microscopy), the crystal particle size of SnZVI was approximately 14 nm. Notably, the particle sizes of SnZVI prepared through the electrochemical process were smaller compared to those prepared via traditional chemical reduction methods, as reported in the literature (which



typically ranged around 100 nm). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) reveals that the sulfur element is densely distributed on the surface of electrochemically prepared SnZVI, with an atomic ratio of sulfur to iron of 11.3:88.7. This demonstrates the successful sulfurization of nZVI using the one-step sulfidation method in the electrochemical SnZVI production, which effectively covers the active sites of nZVI with sulfur, enhancing the electron selectivity and hydrophobicity of zero-valent iron. Surface hydrophobicity analysis using contact angle measurements confirms that the electrochemical sulfidation method significantly increases the contact angle of nZVI from 67.53 degrees to 115.27 degrees in SnZVI. This indicates a significant increase in hydrophobic properties compared to SnZVI particles obtained using traditional chemical methods, which have contact angles between 100-105 degrees. Considering the current efficiency, operating current, cost of inert electrodes, and cost of sulfidation reagents, the cost of producing one mole of SnZVI using the electrochemical process is 9.37 NT\$. In contrast, the traditional chemical SnZVI preparation process costs 5391 NT\$, making the electrochemical process proposed by this research team 575.5 times more cost-effective.

The effectiveness of electrochemically prepared SnZVI for TCE (trichloroethylene) degradation was confirmed in a sandbox experimental simulation. In the sandbox system, approximately 628 milligrams of SnZVI were injected in three separate doses. One day after the final injection of SnZVI, the TCE concentration distribution in the sandbox experimental system was sampled and analyzed. The results showed extremely low TCE concentrations at the SnZVI injection point, indicating that the SnZVI prepared in this study exhibited good reactivity towards TCE. Furthermore, the SnZVI solution diffused to various locations within the sandbox, resulting in TCE removal rates ranging from 95.2% to 99.9% at all sampling points. Subsequently, five days after the final injection of SnZVI, the TCE concentration distribution in the sandbox experimental system was sampled and analyzed. The results showed that the TCE removal rate remained extremely high at the SnZVI injection point, while the analysis results from other sampling ports indicated an overall TCE removal rate ranging from 87.5 to 93.1%.



# 目錄

(一) 前言	1
(二) 研究目的	6
(三) 文獻探討	7
3.1 nZVI 製備方法及環境衝擊分析	7
3.2 SnZVI 化學製備方法	7
3.3 nZVI 電化學製備方法	9
3.4 SnZVI 收集方法	9
(四) 研究方法與過程 (含工作進度甘特圖)	11
4.1 實驗用藥及實驗材料	11
4.2 實驗設備	12
4.3 分析方法	24
4.4 工作進度甘特圖	26
4.5 研究流程架構圖	27
(五) 結果與討論 (含結論與建議)	28
5.1 化學 SnZVI 製備程序	28
5.2 批次式電化學 nZVI 製備程序	31
5.3 連續式電化學 nZVI 製備程序	40
5.4 電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的粒徑及特性分析	51
5.5 化學還原及電化學還原的成本比較	59
5.6 電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 降解三氯乙烯 (TCE) 的效能	61
5.7 電化學程序製備 SnZVI 降解三氯乙烯 (TCE) 的砂箱實驗	63
5.8 結論與建議	68



(六) 參考文獻(references) \_\_\_\_\_ 70





## 圖目錄

圖 1: Number of publications on the degradation of various contaminants by S(n)ZVI from 2011 onward [50]. .....	5
圖 2: 使用化學還原法製備 SnZVI 的示意圖。 .....	12
圖 3: Schematic diagram to produce SnZVI using electrochemical process. ...	13
圖 4：TCE 檢量線 .....	18
圖 5：製備完 SnZVI 於不同靜置時間之氧化程度比較，0 分鐘和 10 分鐘皆有磁鐵置於下方進行固液分離。 .....	19
圖 6 使用冷凍乾燥機進行乾燥後的 SnZVI 進行降解實驗，降解 5 天並全程於振盪器上振盪。 .....	20
圖 7 SnZVI 定量分析之流程圖 .....	21
圖 8 降解 TCE 的標準流程 .....	23
圖 9. 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....	26
圖 10. 研究流程架構圖 .....	27
圖 11. Conversion rate as a function of B/Fe for chemical SnZVI production process.....	29
圖 12. Current efficiency as a function of operational batch under various current intensity on the production of nZVI using FeCl <sub>2</sub> as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH, N <sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min, reaction time for each batch = 10 min. ....	32
圖 13. Average current efficiency and voltage as a function of current intensity on the production of nZVI using FeCl <sub>2</sub> as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH, N <sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min, reaction time each batch = 10 min. ....	33
圖 14. Conversion rate as a function of operational batch under various current intensity on the production of nZVI using FeCl <sub>2</sub> as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH, N <sub>2</sub>	





- purging flow rate = 1 L/min, reaction time for each batch = 10 min. ....34
- 圖 15. pH profile as a function of operational batch under various current intensity on the production of nZVI using  $\text{FeCl}_2$  as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min, reaction time each batch = 10 min.....35
- 圖 16. Effects of Fe source on current efficiency for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min. ....36
- 圖 17. Effects of Fe source on the variation of solution pH during production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min.....37
- 圖 18. Effects of Fe source on the conversion rate during the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min. ....38
- 圖 19. pH profile as a function of operational batch under the different of Fe sources on the production of nZVI with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min.....39
- 圖 20. The effects of current intensity on current efficiency. Experimental conditions: voltage = 30V,  $\text{Fe(II)}$  = 50 mM, Original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min. ....40
- 圖 21. The effects of current intensity on conversion rate. Experimental conditions: voltage = 30V,  $\text{Fe(II)}$  = 50 mM, Original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min. ....41
- 圖 22. The effects of current intensity on nZVI production and pH profiles. Experimental conditions: voltage = 30V,  $\text{Fe(II)}$  = 50 mM, Original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min. ....42



圖 23. Effects of Fe source on current efficiency for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N2 purging flow rate = 1 L/min /min. ....	43
圖 24. Effects of Fe source on conversion rate for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N2 purging flow rate = 1 L/min /min. ....	44
圖 25. Effects of Fe source on nZVI production and pH profiles. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N2 purging flow rate = 1 L/min /min.....	45
圖 26. Effects of FeCl <sub>2</sub> concentration on current efficiency for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 25 to 70 mM, original pH, N2 purging flow rate = 1 L/min /min.....	46
圖 27. Effects of FeCl <sub>2</sub> concentration on conversion rate for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 25 to 70 mM, original pH, N2 purging flow rate = 1 L/min /min.....	47
圖 28. Effects of FeCl <sub>2</sub> concentration on nZVI production and pH profiles. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 25 to 70 mM, original pH, N2 purging flow rate = 1 L/min /min. ....	48
圖 29. Effects pH control on current efficiency to produce nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, N2 purging flow rate = 1 L/min /min.....	49
圖 30. Effects pH control on conversion rate for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, N2 purging flow rate = 1 L/min /min. ....	50
圖 31. FeSO <sub>4</sub> 製備的 nZVI 粒徑分佈圖 .....	51
圖 32. FeCl <sub>3</sub> 製備的 nZVI 粒徑分佈圖 .....	52
圖 33. FeCl <sub>2</sub> 製備的 nZVI 粒徑分佈圖 .....	53
圖 34. FeCl <sub>2</sub> 製備的 SnZVI 粒徑分佈圖 .....	54



圖 35：不同鐵鹽電化學程序製備 nZVI 及 SnZVI 的粒徑.....	55
圖 36：SEM 分析 SnZVI 的晶體顆粒 .....	56
圖 37：X 射線能量散佈分析儀分析 SnZVI 的表面元素 .....	57
圖 38：電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的表面疏水性能分析 .....	58
圖 39. 硼氫化鈉採購價格 .....	60
圖 40. 化學及電化學製備 nZVI 的成本比較 .....	60
圖 41：Comparison of electrochemically produced nZVI/ SnZVI for TCE degradation under various dosage. Reaction time = 3 days. Initial TCE concentration = 10 mg/L.....	62
圖 42. 砂箱實驗使用的砂箱組裝、採樣口位置及進流、出流及 SnZVI 注入管 位置。.....	63
圖 43. 砂箱實驗實際系統及進流、出流及 SnZVI 示意圖。.....	64
圖 44. 砂箱實驗系統中於操作 40 小時後的 TCE 濃度的分佈 .....	65
圖 45. 砂箱實驗系統中於最後一次 SnZVI 注入 1 天後的 TCE 濃度的分佈..	66
圖 46. 砂箱實驗系統中於最後一次 SnZVI 注入 5 天後的 TCE 濃度的分佈..	67



## 表目錄

表 1: 氧化劑價格比較表 .....	3
表 2: 實驗用藥名稱、化學式、純度及 CAS 編號.....	11
表 3: 使用塑膠針筒取樣的電子回應 .....	17
表 4: 使用玻璃注射針筒取樣的電子回應 .....	17
表 5: 第一批 SnZVI 之定量分析 .....	22
表 6: GC-MSD 的分析參數.....	25
表 7: SnZVI 降解 TCE 實驗數據。 .....	30



## (一) 前言

三氯乙烯(Trichloroethylene; TCE)的主要用途為清除金屬及電子零件上的潤滑油脂及其他化學品的製造原料；為地下水常見之含氯有機污染物之一。因其比水重之非水溶相液體(Dense Non-aqueous Phase Liquid; DNAPL)且自然降解程度不佳的特性，一旦洩漏至地表下溶於地下水中，即會造成地下水污染及整治的困難。相較於重金屬污染，國內土壤與地下水污染物以油品與含氯有機物居多。查詢環保署(<https://sgw.epa.gov.tw/public>)近 10 年地下水污染場址總計 350 筆，其中受三氯乙烯污染場址佔 111 筆，最高污染濃度為 445 mg/L。TCE 除第一類飲用水水質水源保護區的地下水管制標準值為 0.0050 mg/L 以外，其餘地下水管制標準值為 0.050 mg/L。

抽取處理法 (pump and treat, P&T)、現地化學氧化 (In Situ Oxidation, ISO)、土壤氣體抽除處理法(Soil Vapor Extraction System, SVE)、生物修復(Bioremediation)和熱處理法為目前常規且已普遍應用於 TCE 污染的土壤和地下水復育方法 [1-5]。然而這些處理方式的處理效果及環境友善可持續性方面，還是有其限制。例如，抽取處理法僅對溶解相污染物有效。此外，處理過程中需要添加表面活性劑來改善含水層中的質傳效率以縮短操作時間；但也同時增加現場廢水處理的難度和引發進一步污染物遷移和擴散問題[3,6,7]。

現地化學氧化法 (ISO) 利用注入污染區的氧化劑和添加劑與污染物反應，達到污染物降解的目的[8]。污染物降解效率主要取決於氧化劑的特性，包括氧化劑在地下的持久性、氧化劑傳輸能力及氧化劑之氧化能力[8-10]。目前應用處理污染物之氧化劑包括有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、臭氧、高錳酸鹽(permanganate)及過硫酸鹽(persulfate)[10]。ISO 的處理效率與受污土壤的特性高度相關，如何有效地將氧化劑傳輸至污染區域為成功修復的重要關鍵。通常，化學氧化反應的時間相當的短。因此，氧化反應侷限於氧化劑注入地下井的附近區域。為了達到有效的處理效果，注入井的分佈需要非常的密集，導致處理費用大幅提高。例如，研究顯示  $\text{H}_2\text{O}_2$  於土壤和含水層中僅能持續存在數分鐘到數小時，因此，擴散和傳輸距離相對有限。而且，過氧化氫產生的氫氧自由基 ( $\text{OH}\cdot$ ) 的半衰期非常短 (幾納秒)，更限制了對污染物的處理範圍。此外，氫氧自由基對目標污染物的反應沒有選擇性，因此，大部分的氫氧自由基與其它非污染物質反應，產生副產物或殘留物，這些副產物或殘留物會進一步損害生物降解或干擾後續的反應。雖然高錳酸鹽於土壤中的半衰期較長，可以於低滲透率土壤中擴散且傳輸的距離更遠。然而，高錳酸鹽還原反應產生的  $\text{Mn}^{2+}$  會進一步形成  $\text{MnO}_2$  沉澱物，阻塞了土壤中的孔隙，降低土壤滲透率，阻礙氧化劑的傳輸。這些因素皆限制了 ISO 的應用[11,12]。

土壤氣體抽除處理法(SVE)廣泛應用於土壤修復，藉由鼓風機及真空抽氣於受污染



的土壤孔隙中產生氣流，當空氣在土壤中流動時，污染物從土壤中脫附和從水相中逸散，從而轉移到流動氣相中，進而將污染物輸送到抽除井[13,14]。過去的 SVE 土壤修復技術報告顯示，污染物的去除效率可達到>90%[15,16]。然而，SVE 修復技術的效率取決於幾個因素，例如土壤滲透性、施加的真空度、氣流速率、溫度、蒸氣壓、天然有機質含量 (natural organic matter content, NOMC) 和土壤含水量 (soil water content, SWC)[17]。例如，Albergaria et al.[16]研究發現，SWC 從 0% 增加到 6% 會使修復時間增加三倍，並降低環己烷去除的效率。Qin et al. [18]針對 NOMC 對 SVE 處理氯苯污染土壤的研究發現，當 NOMC 較低時 (0.4%)，氯苯污染去除的效率非常高達 96%；但在 NOMC 較高 (4.2%) 的土壤中，氯苯污染去除的效率則顯著下降 (66%)。Alvim-Ferraz et al. [19]的研究也獲得了類似的結論，當 NOMC 從 0 增加到 7.5 時，去除效率從 99% 下降到 90%。SVE 可結合土壤加熱的方式提升土壤污染物的揮發性，並增加地下水污染物的溶解度；SVE 結合加熱處理可促進殘留污染物移除，以期短期展現污染整治成效。不過因為整治費用及消耗的能源受整治時程影響，因此如何提供更有效率的整治技術，也是相當值得探討。

高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)因其對污染物的去除效率以及可用於生物處理程序的前處理，可提升污染物的生物可處理特性，再加上此程序在處理過程中所產生副產物較低，也可以將難處理和/或有毒污染物氧化成相對極性和危害較小的物質，最終導致礦化成二氧化碳和水，因此為目前可行性及應用性較高的程序[20–23]。高級氧化程序中利用催化劑將氧化劑活化，生成氫氧自由基或硫酸根自由基這類活性氧化物質。氫氧自由基為不具選擇性的強氧化劑，具有 2.8 V 的氧化還原電位，可破壞有機化合物的結構，將其轉換成較小的分子，也可礦化有機物[24]。

硫酸根自由基處理程序的應用，在近幾年亦受矚目[25]。與氫氧自由基相較之下，硫酸根自由基具備相同或更高的氧化還原電位 (2.5-3.1V)，此外還具備較高的選擇性及較長的半衰期。因此，硫酸根自由基對地下水中污染物去除具備更高的優勢[26]。過硫酸鹽 (PS)及過一硫酸鹽(PMS) 為硫酸根自由基處理程序較廣泛應用的藥劑，可透過催化或是額外的能量產生硫酸根自由基，進而降解有機污染物。許多研究指出 PS 比 PMS 更有效率，而雙氧系統則用於抗生素降解。PS 與 PMS 及雙氧水相較之下，PS 較弱的氧化鍵結力可能具有更高的活性[27]。不過 PMS 可與某些成本較低價的合成催化劑(氧化鐵和氧化錳)反應，對多種有機污染物展現良好的氧化活性[28,29]。表 1 顯示市售不同氧化劑的價格，可看出 PMS 是裡面最貴的。因此，如果 SnZVI 的處理無法達到效果，在本專案中將探討不同的硫酸鹽氧化劑結合 SnZVI 催化反應對 TCE 的去除效率。





表 1: 氧化劑價格比較表

氧化劑	價格(USD/Equivalent)
PMS	0.40
PS	0.13
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.02

生物修復是一種常用的修復技術，與物理和化學修復方法相比，生物修復具有環境友好和節約成本的主要優點[30]。生物修復技術有幾種類型，如自然衰減、生物通風、土地耕作、生物堆、植物技術和增強的生物修復技術等[30,31]。存在於土壤中的微生物不僅肩負起土壤污染的修復作用，還可以作為土壤污染測定的指標。微生物活性受土壤中的物理化學特性所影響，主要影響因素包括微生物的能量來源、電子受體、營養物質、pH、溫度、NOMC 和 SWC 等[32]。NOMC 除了提供微生物生長所需要的碳源和能量來源外，充分的 NOMC 還可以提高微生物的數量以及種類。因此，NOMC 除了是土壤中主要吸附有機污染物物質的基質外，也是土壤中發展生物降解過程的關鍵因素[33]。SWC 則是影響生物降解活性的關鍵因素。Viñas et al. [34]的研究顯示，SWC 較低的土壤中，生物降解對石油烴等的污染物質的處理效果不大。Jean et al. [35]研究土壤中硫酸鹽、磷酸鹽和氯化銨等養分含量對微生物降解污染物的影響，研究發現增加這些養分含量會促進微生物生長，大幅提高生物降解土壤中的苯、甲苯和二甲苯。利用生物修復方法處理三氯乙烯污染土壤發現，受到 TCE 低溶解度和對微生物毒性的限制，處理效率偏低，此外，處理過程可能產生毒性比 TCE 更大的氯乙烯累積問題[36,37]。因此，有必要開發更有效的 TCE 污染土壤和地下水現地修復技術。

鐵基納米材料 (例如 nZVI)因其高反應性和比表面積相當大的特性，因而被用於處理包括重金屬、氯化有機化合物和無機化合物在內的各種污染物的環境修復程序中[2,37–39]。一些研究嘗試開發鐵基納米材料的合成方法，其中物理化學和微生物合成方法為常用的鐵基納米材料製備方法[40–42]。利用 nZVI 修復受污染的土壤或地下水的應用中發現，nZVI 會因為快速聚集而形成大顆粒，造成表面積大幅減少而降低反應效率。nZVI 也會與水中的溶解氧、硝酸鹽或水反應，於 nZVI 顆粒表面生成鐵氧化層(表面鈍化)，阻礙電子傳送，使 nZVI 失去活性，導致反應性快速降低而增加處理成本[43,44]。因此，使用 nZVI 於受污染的土壤或地下水修復需克服 nZVI 團聚、表面鈍化，反應壽命短、對污染物的反應無針對性等問題。研究學者提出各種 nZVI 改質方法來改善上述的缺點。例如，將 nZVI 固定在碳、



樹脂等載體上以降低 nZVI 團聚的問題。也有學者利用其他金屬（如銅、鎳或鉑）的摻雜，以提升改善 nZVI 表面鈍化的問題，或是將 nZVI 與氧化劑相結合（如異相 Fenton）提高反應速率[2,45–47]。

目前 nZVI 改質方法中，最受矚目為使用硫化化合物對 nZVI 進行化學改性。得到的硫化 nZVI (sulfidized ZVI; SnZVI)非常有效地改善 nZVI 團聚、表面鈍化、反應壽命短、及對污染物反應針對性差的問題[39,48,49]。SnZVI 為改善 nZVI 不具選擇性反應之新技術，經硫化改質過後的奈米零價鐵表面具有較好的疏水性，可降低與水反應的速率，延長藥劑的生命週期；此外，因其表面具有疏水性，對疏水性污染物(例如 TCE)更具有選擇性處理的優點。Guan et al. [49] 研究發現，與原始 nZVI 相比，SnZVI 可以更快、更有效地降低和固定土壤中的 Cr(VI)。SnZVI 可以在 3 小時內完全去除 Cr(VI)，而利用 nZVI 處理的土壤中，在 3 天的反應後，土壤中的 Cr(VI)濃度幾乎一樣。Brumovský et al. [39]於現地的實驗中指出，在現場應用使用 SnZVI，即使在最近的注入井下游 35 m 處也觀察到 Cr(VI) 濃度的快速下降和地下水氧化還原電位的長期下降。Fan et al.[48]應用 SnZVI 於 TCE 脫氯的研究。實驗結果顯示，由於 SnZVI 的疏水特性，可以有效地抑制 SnZVI 與水的反應，提升 SnZVI 與 TCE 的反應性。硫化的改善效果主要與 SnZVI 表面產生一層 FeS 有關，它比氧化鐵層具有更高的電子電導率。此外，FeS 增加了顆粒的疏水性，從而減少了水的競爭反應[39,48,49]。

由於 SnZVI 的高反應性，許多研究利用 SnZVI 處理無機和有機物質在內的許多污染物。其中大多數研究於模擬地下水缺氧環境下，以 SnZVI 處理氯代烴 (CHC) 和重金屬的降解。最近研究則將 SnZVI 的應用擴展到其他類型的污染物，例如藥物、阻燃劑、有機染料等，評估氧化條件或是作為類芬頓反應的催化劑的處理效率。Garcia et al.[50]回顧了自 2011 年以來 SnZVI 對各種污染物降解的出版物數量，如圖 1 所示，共發表 100 多篇研究論文，其中 SnZVI 用於 CHCs 降解的應用文章大約 67 篇，其中大約 35 篇關於 TCE 處理的研究。



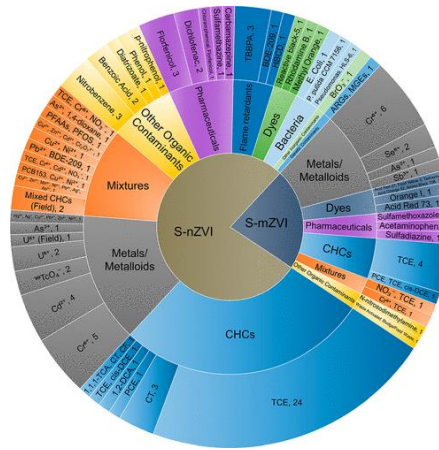


圖 1: Number of publications on the degradation of various contaminants by S(n)ZVI from 2011 onward [50].



## (二) 研究目的

合上述背景，本研究擬以 SnZVI 活化過硫酸鹽類的氧化劑，產生硫酸根自由基應用於受 TCE 污染的地下水處理。SnZVI 是通過使用氧化數較低的硫化合物，例如硫化鈉或連二亞硫酸鹽(sodium sulfide or dithionite)，對 nZVI 進行改性，於 nZVI 表面形成結晶度較差的 FeS 表面層。目前，液相共沉澱反應是目前常見的 SnZVI 合成法，稱為化學合成。化學合成需使用強還原劑硼氫化鈉來將鐵離子還原成奈米零價鐵，接著再以硫化物生成硫化鐵(FeS)。相較於傳統化學法合成的 SnZVI，製程所使用的化學藥劑易形成污染環境的廢水且硼氫化鈉的製備複雜，使用的原料價格高昂，對於人體健康及生態系統的環境衝擊大。本研究以電化學硫化程序製備 SnZVI，於缺氧的水溶液中，將水溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  或是  $\text{Fe}^{3+}$  於陰極還原成零價鐵。生成的零價鐵可與後續的改質程序中，加入硫化物生成 Fe/FeS 奈米顆粒。製程中減少化學藥劑的使用，更加友善環境，更符合環保署的綠色整治原則。本研究分為兩部分，第一部分為 SnZVI 的製備程序及特性的分析。第二部分為使用砂箱設備，模擬地下水受 TCE 污染的情況下，以製備的 SnZVI 評估 TCE 的降解效率。



### (三) 文獻探討

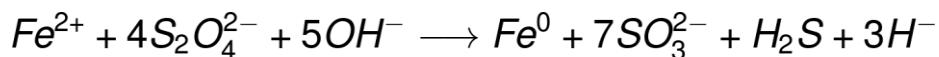
#### 3.1 nZVI 製備方法及環境衝擊分析

文獻上 nZVI 製備方法包含研磨(Milling)、硼氫化鈉(NaBH<sub>4</sub>)化學還原(chemical reduction using NaBH<sub>4</sub>)、氫氣化學還原、熱還原(thermal reduction)、化學氣相沉積(chemical vapor deposition)、微乳化(Microemulsion)、超音波 (Ultrasonic waves)、電化學(Electrochemical process)及 綠色製備法(Green synthesis)。Visentin et al. [51] 以生命週期評估分析上述 nZVI 製備方法的可持續性指標(sustainability index)，其中三個得分最低的項目分別為微乳化、超音波及硼氫化鈉化學還原法。而得分最高的前兩項為綠色製備法及電化學法。造成硼氫化鈉化學還原法得分低的原因與使用硼氫化鈉息息相關。硼氫化鈉的製備複雜，使用的原料價格高昂，對於人體健康及生態系統的環境衝擊大。儘管如此，因為簡單的實驗步驟，硼氫化鈉為目前大部分的實驗室合成 nZVI，最常用的化學還原劑[52,53]。以下分別討論硼氫化鈉化學還原法及電化學製備法相關的操作參數及研究結果。

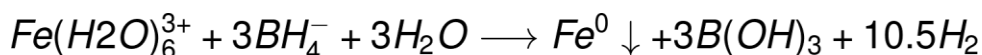
#### 3.2 SnZVI 化學製備方法

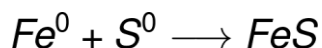
SnZVI 是通過使用氧化數較低的硫化化合物，例如硫化鈉或連二亞硫酸鹽(sodium sulfide or dithionite)，對 nZVI 進行改性，於 nZVI 表面形成結晶性度較差的 FeS 表面層[39,48,49]。目前，液相共沉澱反應是目前常見的 SnZVI 合成法，稱為化學合成。SnZVI 可分為一步合成法(one-step)或是兩步合成法(two-step)合成。兩種方法都會使用強還原劑硼氫化鈉來將鐵離子還原成奈米零價鐵，接著再以硫化物生成硫化鐵(FeS)。

在一步法中，首先將硼氫化鈉 (NaBH<sub>4</sub>)和連二亞硫酸鈉 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 混合，然後將所得混合液體，緩慢的加入到 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>溶液中以生成 SnZVI 顆粒[54,55]。SnZVI 的核心在外層的硫化鐵(FeS)形成時同時產生。反應式如下：

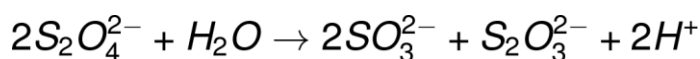


兩步法的製備方式為先將 NaBH<sub>4</sub> 與 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 混合液混合，還原合成 nZVI；然後將硫化鈉 (Na<sub>2</sub>S)、連二亞硫酸鈉(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 或硫代硫酸鈉(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 溶液緩慢滴入上述液體中進行硫化反應[56,57]。反應式如下[40,58]：





一步法和兩步法合成的 SnZVI 微結構有所不同，一步法顯著影響 SnZVI 外殼的形成，由於各種副反應形成的 FeS 為片狀結構[55,59]。相反地，兩步合成法中，SnZVI 表面形成非均質非片狀結構的 FeS[57,60]。此外，一步法合成的 SnZVI 表面的硫化物含量比兩步法合成的 SnZVI 的硫化物含量高[61]。大部分的一步法製備程序中，使用的硫化劑為連二亞硫酸鈉，而兩步法合成的程序中大部分使用硫化鈉[50]。研究發現，使用連二亞硫酸鈉的 SnZVI 表面的硫氧化物的含量較多。若使用硫化鈉，則需要較長的反應時間(10 小時)及較高的劑量才能達到相同的效果(S/Fe 比例大於 0.3)。Garcia et al. [50]認為連二亞硫酸鈉可以水解為亞硫酸鹽( $\text{SO}_3^{2-}$ )及硫代硫酸鹽( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )如下式：



而這些硫氧化物中間產物可以與零價鐵產生更多的可能反應，進而降低 S/Fe 的比例。相反地，硫化鈉於酸性的環境下，主要以  $\text{H}_2\text{S}$  形式存在， $\text{HS}^-$  及  $\text{S}^{2-}$  的含量相對的低( $\text{pK}_{a1}$  及  $\text{pK}_{a2}$  分別為 7.04 及 11.96)，因此，與零價鐵的反應較為單一，因此，需要的 S/Fe 比例較大。

Xu et al. [61] 研究顯示，使用連二亞硫酸鈉硫化劑製造的 SnZVI 表面主要形成二硫化亞鐵( $\text{FeS}_2$ )，而使用硫化鈉硫化劑製造的 SnZVI 表面主要形成的結構為硫化亞鐵( $\text{FeS}$ )。前者的疏水性較高，且對於三氯乙烯的反應性及選擇性更佳。Xu et al. [61]也探討鐵離子及亞鐵離子所製備的 SnZVI 對污染物的去除效果，研究發現，以鐵離子製備的 SnZVI 對水及三氯乙烯的反應性比以亞鐵離子製備的 SnZVI 分別高出 2-3 倍及 5-13 倍。

Cao et al. [31]探討  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  的莫爾比對所製備的 SnZVI 的反應性及選擇性的影響。實驗結果發現，當  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  的莫爾比從 1.5 增加到 5，鐵離子還原成 SnZVI 的轉化率從 20%增加至 97%。該研究中將鐵離子的濃度(5 g/L 的  $\text{Fe}^{3+}$ )及與連二亞硫酸鈉的比例固定(S/Fe 比例為 0.07)，因此，當  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  的莫爾比增加提高了鐵離子還原成 SnZVI 的轉化率，SnZVI 表面硫化物的含量也相對的減少。SnZVI 表面的 S/Fe 莫爾比從 0.15 降低至 0.02。SnZVI 表面硫化物的含量影響 SnZVI 對三氯乙烯的反應性。當 S/Fe 莫爾比從 0.85 增加至 1.62 時，對三氯乙烯的反應性增加 8.5 倍，但同時對三氯乙烯的選擇性從 82.8%降低至 64.4%。

雖然 SnZVI 大幅改善 nZVI 於水體中的團聚現象，也有較高的污染物處理效果。



一些研究學者還是試著於 SnZVI 的製備程序中加入分散劑或是將 SnZVI 以擔體支撐。Xu et al.[62]研究將以甲殼素(chitosan; CS)為分散劑，並將 SnZVI 以生物炭(biochar; BC)支撐。NaBH<sub>4</sub>/Fe<sup>2+</sup>的莫爾比例為 8.57(0.6M/0.07M)，S/Fe 比例為 0.07，0.14，0.21，0.28 及 0.35。研究發現 S/Fe 比例為 0.14 時對於 Cr(VI)的去除率最佳，達到 70%。將 SnZVI 以生物炭支撐，發現 BC/Fe 的質量比為 0.25 時對於 Cr(VI)的去除率最佳，將近 90%。作者也比較 SnZVI，BC/SnZVI，CS/ SnZVI 及 CS/BC/SnZVI 對於 Cr(VI)的去除率，於 0.4 g/L 的劑量下，反應時間及反應 pH 則未清楚說明，CS/BC/SnZVI 可以達到 100%的 Cr(VI)去除率，而 SnZVI 的 Cr(VI)去除率大約為 45%。該研究顯示分散劑及擔體還是可以提高 SnZVI 污染物的去除率。

本計畫中主要將以電化學製備方法取代傳統化學製備方法中需要使用的硼氫化鈉藥劑。為了證明電化學 SnZVI 製備方法的可行性，研究中會採用傳統化學製備一步法製備 SnZVI 與電化學製備的 SnZVI 比較其 TCE 的降解特性。

### 3.3 nZVI 電化學製備方法

Chen et al. [63]利用電化學還原將溶液中的三價鐵離子於陰極還原成零價鐵，藉著超音波震盪將零價鐵從陰極移除，並利用添加陽離子界面活性劑(cetylpyridinium chloride; CPC)防止產生零價鐵團聚，陰極反應如下式：



研究顯示，於操作電壓 20V 下成功的製造出大小介於 1 到 20 nm 的 nZVI 顆粒。該研究利用製備的 nZVI 還原硝酸根離子。此研究證明電化學還原法可以製造 nZVI，但該研究對於電化學還原製備 nZVI 的操作參數琢磨不深。目前尚未有以電化學還原程序製備 SnZVI 的相關文獻。本計畫中將就電化學系統的操作參數如電壓、電流、鐵離子及亞鐵離子、陰離子等對電化學還原製備 nZVI 的轉化率及電流效率的影響。得到最佳的 nZVI 製備參數後，接著以電化學一步法製備 SnZVI。最後比較電化學還原製備產生的 SnZVI 與傳統化學還原製備產生的 SnZVI 對於三氯乙烯處理效果。

### 3.4 SnZVI 收集方法

由於 SnZVI 的尺寸非常的小，產生後的 SnZVI 收集及保存非常的困難。過去的研究，對於 SnZVI 收集及定量的方法莫衷一是，對於產生後的 SnZVI 收集及保存描述非常的模糊不清。以下為文獻中 SnZVI 收集及定量方法的統整。

Cao et al. [31]於實驗步驟中提到將準備的 SnZVI 清洗三遍接著置於 60°C 的真空烤



箱 5 小時。Xu et al. [61]於實驗步驟中提到將 SnZVI 的懸浮固體以去氧 DI 水清洗三遍，接著將清洗過後的 SnZVI 置於 80°C 的真空烤箱 8 小時。烤乾後，將 SnZVI 固體研磨後置於厭氧控制手套箱。從實驗步驟的描述，可發現對於產生後的 SnZVI 收集及保存描述非常的不清楚，也不合常理。實驗步驟中並未提及如何將 SnZVI 從溶液中分離。因此，本研究中將利用燒杯底部放置一磁力為 115 公斤的強力磁鐵收集 nZVI。由於 nZVI 的顆粒非常的小，可能還有 nZVI 顆粒未被強力磁鐵磁性捕獲。本研究也將利用溶解的鐵推估變成固體的鐵的量並假設變成固體的鐵為 nZVI。雖然鐵也有可能以氫氧化鐵或是氫氧化亞鐵的形式存在，但由於系統中的 pH 值相當低 (小於 2.0)，因此溶解的鐵變成固體的氫氧化鐵或是氫氧化亞鐵的可能性相當低。





## （四）研究方法與過程（含工作進度甘特圖）

### 4.1 實驗用藥及實驗材料

本研究所使用之化學品均採購自友和貿易股份有限公司，所有化學品均未經進一步純化即可使用。

表 2: 實驗用藥名稱、化學式、純度及 CAS 編號

藥品名稱	化學式	純度	CAS No.
硫酸亞鐵	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99+%	7720-78-7
三氯化鐵	$\text{FeCl}_3$	98%	7705-08-0
氯化亞鐵	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99+%	13478-10-9
硼氫化鈉	$\text{NaBH}_4$	98%	16940-66-2
硫化鈉	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	1313-84-4
硫代硫酸鈉	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	99%	7772-98-7
連二亞硫酸鈉	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	99%	7775-14-6
氯化氫	$\text{HCl}$	37%	7647-01-0
氫氧化鈉	$\text{NaOH}$	100%	1310-73-2
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99.5%	64-17-5
三氯乙烯	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	99.6%	79-01-6
順-1,2-二氯乙烯	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	97%	156-59-2
反-1,2-二氯乙烯	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	98%	156-60-5



## 4.2 實驗設備

### 4.2.1 化學 SnZVI 製備程序

本部分使用硼氫化鈉還原法製備奈米零價鐵。圖 2 為本研究所使用的設備圖。反應器的體積為 1 公升，蠕動幫浦的進樣速率為 20 mL/ min，氮氣流量為 1L/ min，本研究所使用的硫化合物為連二亞硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )，添加的量則按照 S/Fe 摩爾比= 0.1 計算添加量。本研究使用的化學 SnZVI 製備程序採用一步法 (one-step method)。

首先將硼氫化鈉與連二亞硫酸鈉混合，將混合溶液以針筒填充，使用蠕動幫浦緩慢滴加至等比例的氯化亞鐵溶液 ( $\text{FeCl}_2$ ) 中，氯化亞鐵與硼氫化鈉的摩爾比為 1:5。過程中持續以氮氣曝氣並持續攪拌溶液避免奈米零價鐵團聚或氧化，在滴加完成後繼續曝氣 15 分鐘。反應結束後將混和液中的零價鐵以強磁鐵分選出，收集的零價鐵以去離子水清洗兩次，去除殘留的溶液；接著以無水乙醇清洗一次，放入 60 度的真空烘箱中乾燥 6 小時，如未立即使用則保存於以氮氣曝氣至無溶氧的無水乙醇中，以密閉容器於  $<4^\circ\text{C}$  的環境中可保存 2-3 天。

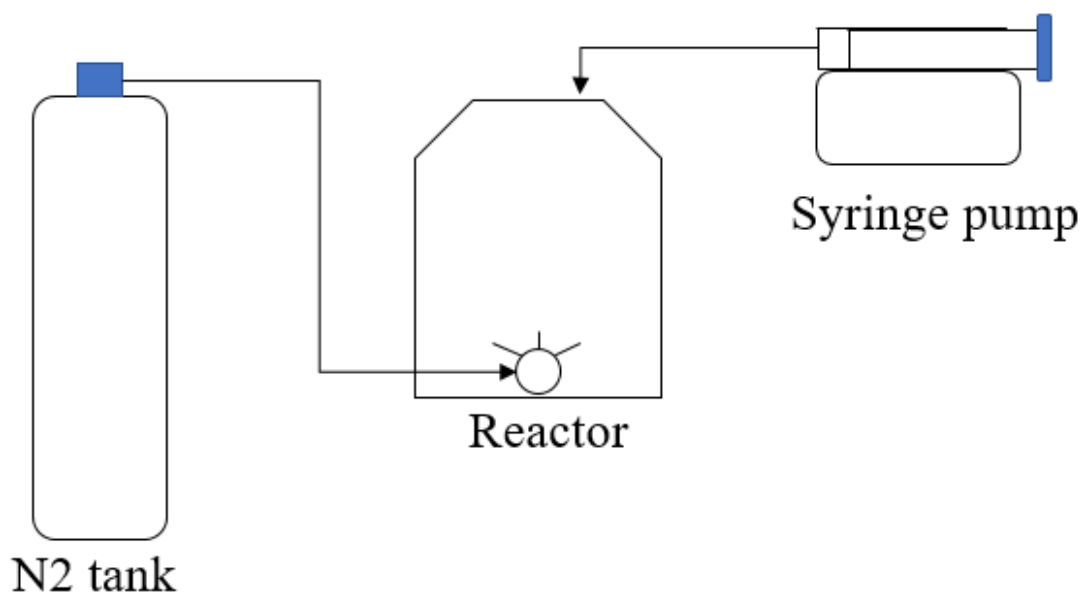


圖 2: 使用化學還原法製備 SnZVI 的示意圖。





#### 4.2.2 電化學 nZVI/SnZVI 製備程序

圖 3 為電化學 SnZVI 製備程序的設備圖。設備包含一台可以輸出電壓為 0-30 V 和輸出電流為 0-3 A 的穩壓直流電源供應器 (GPS- 3030DD, Taiwan)。電源供應器有兩種操作模式，固定電流及固定電壓模式。於固定電流強度模式下，由於系統的電阻相當小，操作電壓相當低 (小於 3V)，系統無法產生鐵的還原反應。因此，將系統操作於固定電壓模式，由於系統的電阻相當小，操作電流快速上升至電源供應器的最大供應電流 3A，電源供應器自動轉為固定電流模式。為此，研究團隊為了控制電壓，將電化學 SnZVI 製備程序中，外接了一台可調電阻器，該電阻器連接在輸出端以控制操作的電流及電壓。

反應槽體為一的反應器由內徑為 5.08 cm、長約 25 cm 的聚氯乙烯 (PVC) 圓筒製成，總體積為 500 mL。一對尺寸為 20 x 5 x 0.15 cm (高 x 寬 x 厚度) 含鈦鍍 (Ru-Ir) 塗層的矩形鈦基電極，分別作為陰極和陽極連接到單極配置的直流電源。陽極和陰極之間的間距為 0.5 cm。對於控制 pH 實驗，通過自動 pH 控制器 (PC3200, Suntex Instruments Co., Ltd., 台灣) 加入 5 M NaOH 溶液，使溶液在整個反應過程中保持在所需值。將反應器連接到 N<sub>2</sub> 氣瓶以提供 1 L/min 流速的混合，並在整個反應過程中將溶液保持在缺氧條件下。通過安裝在反應器底部的陶瓷玻璃曝氣器吹掃 N<sub>2</sub>。

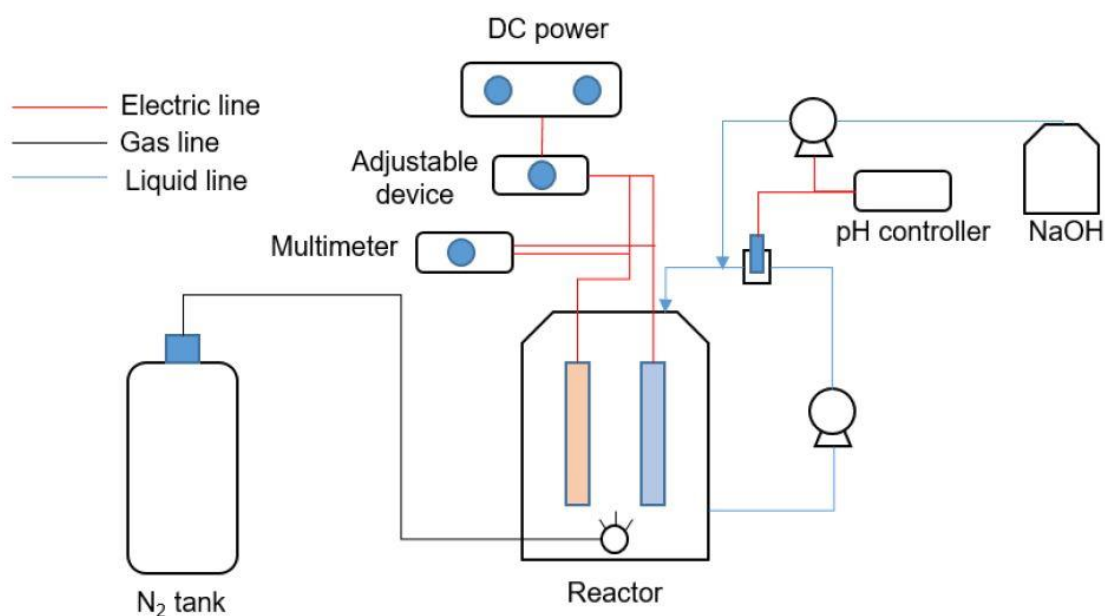


圖 3: Schematic diagram to produce SnZVI using electrochemical process.

電化學 nZVI/ SnZVI 製備實驗均在室溫 (~25 °C) 下進行。實驗分為兩種形式，



第一種為批次式反應，第二種為連續式反應。本計畫中先探討電化學系統的操作參數如電壓、電流、鐵離子及亞鐵離子、陰離子等對電化學還原製備 nZVI 的轉化率及電流效率的影響。得到最佳的 nZVI 製備參數後，接著以電化學一步法製備 SnZVI，將連二亞硫酸鈉與二價鐵先行混合（S/Fe 摩爾比=0.1），再開啟電源製備 SnZVI。

批次式反應如下：

1. 將 0.4 L 的不同鐵鹽離子 ( $\text{FeCl}_2$ /  $\text{FeSO}_4$ /  $\text{FeCl}_3$ ) 配製的溶液置入反應器中。
2. 將電流強度調節到設計的值後，打開電源並記錄電壓。
3. 於預定反應時間後(10 分鐘)，停止電源。
4. 將反應器中的溶液倒入燒杯中，燒杯底部放置一磁力為 115 公斤的強力磁鐵，收集 nZVI 至少 5 分鐘。當強力磁鐵還在燒杯底部時，將上澄液倒入另一燒杯，此步驟重複數次以確保所有零價鐵顆粒被蒐集。
5. 取上澄液樣本 3 mL，以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾並加入 2 滴濃硫酸酸化，測定依舊存於溶液中的鐵離子濃度，計算轉化率及電流效率。
6. 如製備硫化奈米零價鐵（EC-SnZVI），則直接加入連二亞硫酸鈉於鐵離子溶液中。重複步驟 2~5。
7. 利用強力磁鐵磁性捕獲的顆粒則以加入濃硫酸消化，於 250  $^{\circ}\text{C}$  下加熱 30 分鐘以確定 nZVI 的總鐵量。定量鐵含量後並計算其轉化率及電流效率。以上方法所得到的轉化率及電流效率為電化學 SnZVI 製備系統的最小值。因為，只有含磁性的 nZVI 有機會被強力磁鐵磁性捕獲。由於，nZVI 的顆粒非常的小，還有大部分的 nZVI 顆粒未被強力磁鐵磁性捕獲。將上澄液倒回反應器，重複上述的程序。

連續式反應如下：

1. 將 0.4 L 的不同鐵鹽離子 ( $\text{FeCl}_2$ /  $\text{FeSO}_4$ /  $\text{FeCl}_3$ ) 配製的溶液置入反應器中。
2. 將電流強度調節到設計的值後，打開電源並記錄電壓，總共的反應時間為 60 分鐘。
3. 於不同的反應時間取樣。
4. 取上澄液樣本 3 mL，以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾並加入 2 滴濃硫酸酸化，測定依舊存於溶液中的鐵離子濃度，計算轉化率及電流效率。
5. 如製備硫化奈米零價鐵（EC-SnZVI），則直接加入連二亞硫酸鈉於鐵離子



溶液中。重複步驟 2~5。

6. 利用強力磁鐵磁性捕獲的顆粒則以加入濃硫酸消化，於 250 °C 下加熱 30 分鐘以確定 nZVI 的總鐵量。定量鐵含量後並計算其轉化率及電流效率。以上方法所得到的轉化率及電流效率為電化學 SnZVI 製備系統的最小值。因為，只有含磁性的 nZVI 有機會被強力磁鐵磁性捕獲。由於，nZVI 的顆粒非常的小，還有大部分的 nZVI 顆粒未被強力磁鐵磁性捕獲。將上澄液倒回反應器，重複上述的程序。

#### 4.2.3 轉化率及電流效率計算

1. 奈米零價鐵的轉換率計算公式如下圖所示。其中  $C_0$  為鐵離子原始濃度， $C$  為上澄液樣本的鐵離子濃度。

$$\text{Conversion rate (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100\%$$

2. 奈米零價鐵的電流效率的計算公式如下圖所示。其中  $C_0$  為鐵離子原始濃度， $C$  為上澄液樣本的鐵離子濃度。 $V$  為鐵溶液的體積， $I$  為電流強度 (A)， $T$  為反應時間 (s)， $M$  為鐵的原子量， $n$  為鐵的氧化數， $F$  為法拉第常數。

$$\text{Current efficiency (\%)} = \frac{(C_0 - C) * V}{\frac{ITM}{nF}} * 100\%$$

以上方法所得到的轉化率及電流效率為電化學 SnZVI 製備系統的最大值，計算式中使用溶解的鐵推估變成固體的鐵並假設變成固體的鐵為 nZVI。雖然鐵也有可能以氫氧化鐵或是氫氧化亞鐵的形式存在，但由於系統中的 pH 值相當低(小於 2.0)，因此溶解的鐵變成固體的氫氧化鐵或是氫氧化亞鐵的可能性相當低。也就是，利用溶解的鐵離子濃度推估電化學 SnZVI 製備系統的轉化率及電流效率相當可行。

#### 電流強度的影響

探討電流強度的影響以氯化亞鐵為鐵源。在原始 pH 下(大約為 2.5)，Fe 濃度為 50 mM。電流強度固定為 1、1.5 和 2 A，對應之電流密度 為 82.64、123.96 及 165.29 mA/cm<sup>2</sup>。



## 鐵源及陰離子的影響

探討不同鐵源及陰離子的影響，實驗所使用的藥劑有氯化亞鐵、硫酸亞鐵及氯化鐵

以氯化亞鐵為鐵源。實驗採用原始 pH 值，固定電流強度為 2 A，對應的電流密度為 165.29 mA/cm<sup>2</sup>。

### 4.2.3 TCE 降解實驗

#### TCE 檢量線製備

檢量線製備過程中，從製備樣品到注射進 GCMS-purge and trap 之濃縮機當中，全程須使樣品保持低溫狀態，以及製備的速度盡量快速，藉此來降低 TCE 的逸散發生情形，本研究在 1 ppb-25 ppb 範圍內共做 5 個不同濃度的檢量點，樣品製備和分析流程如下：

1. 脫氣水製作：將 DI water 煮沸 15 分鐘脫氣後，倒進血清瓶密封並保存於 4°C 的冰箱當中。
2. 檢量線的儲備溶液調配：調配較高濃度的 TCE 儲備溶液來分批稀釋，儲存在棕色玻璃瓶，用附有 PTFE 墊片螺旋蓋蓋上搖晃數次，並保存常溫當中，稀釋步驟如下所示。

- (1) 在 1450  $\mu\text{L}$  的甲醇裡加入 10  $\mu\text{L}$  的 TCE，配製 10,000 mg/L。

$$\left( \frac{1.46 \text{ g}}{\text{mL}} (\text{TCE 密度}) \times 10 \mu\text{L} \times \frac{\text{mL}}{1000 \mu\text{L}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \right) \div \left[ \left( 1450 (\text{甲醇}) + 10 (\text{TCE}) \right) \mu\text{L} \times \frac{\text{L}}{10^6 \mu\text{L}} \right] = 10,000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- (2) 取 10  $\mu\text{L}$  之(1)儲備溶液加入 990  $\mu\text{L}$  甲醇中，配製 100 mg/L。

$$\left( 10 \mu\text{L} \times \frac{\text{L}}{10^6 \mu\text{L}} \times \frac{10,000 \text{ mg}}{\text{L}} \right) \div \left[ \left( 990 (\text{甲醇}) + 10 (\text{TCE}) \right) \mu\text{L} \times \frac{\text{L}}{10^6 \mu\text{L}} \right] = 100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- (3) 取 10  $\mu\text{L}$  之(2)儲備溶液加入 990  $\mu\text{L}$  甲醇中，配製 1 mg/L。

$$\left( 10 \mu\text{L} \times \frac{\text{L}}{10^6 \mu\text{L}} \times \frac{100 \text{ mg}}{\text{L}} \right) \div \left[ \left( 990 (\text{甲醇}) + 10 (\text{TCE}) \right) \mu\text{L} \times \frac{\text{L}}{10^6 \mu\text{L}} \right] = 1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

3. 樣品製備與分析：分別使用 100 mg/L、1 mg/L 之儲備溶液，注射進 100 mL 之 4 °C 脫氣水當中，製作 1  $\mu\text{g/L}$  -25  $\mu\text{g/L}$  範圍內 5 個不同濃度的檢量點，依



照如下之過程。

- (1) 製作 1、2  $\mu\text{g/L}$  的檢量點：取 100  $\mu\text{L}$  (1  $\mu\text{g/L}$ )、200  $\mu\text{L}$  (2  $\mu\text{g/L}$ ) 的 1  $\text{mg/L}$  儲備溶液，注入定量 100  $\text{mL}$  低溫脫氣水中，快速搖晃 3 下，迅速倒進 40  $\text{mL}$  棕色玻璃瓶以及用附 PTFE 墊片之蓋子旋緊，用封口膜封住瓶口四周放入 4°C 冰箱中待分析。
  - (2) 製作 15、20、25  $\mu\text{g/L}$  的檢量點：取 15  $\mu\text{L}$  (15  $\mu\text{g/L}$ )、20  $\mu\text{L}$  (20  $\mu\text{g/L}$ )、25  $\mu\text{L}$  (25  $\mu\text{g/L}$ ) 的 100  $\text{mg/L}$  儲備溶液，注入定量 100  $\text{mL}$  低溫脫氣水中，快速搖晃 3 下，迅速倒進 40  $\text{mL}$  棕色玻璃瓶以及用附 PTFE 墊片之蓋子旋緊，用封口膜封住瓶口四周放入 4°C 冰箱中待分析。
4. 比較表 3 使用塑膠針筒的電子回應與表 4 使用玻璃針筒的電子回應比較可發現，若使用塑膠製針筒會使 TCE 損失許多。因此本實驗必須使用玻璃注射針筒取出 5  $\text{mL}$  之樣品注射進濃縮機當中，過程中須保持低溫並避免氣泡產生，由圖 4 及表 4 是分析之結果，R 平方大於 0.995。

表 3：使用塑膠針筒取樣的電子回應

Concentration ( $\mu\text{g/L}$ ) X	Response-1	Response-2	Response Y
1	3585	2998	3291.5
2	5508	5584	5546
10	26843		26843
15	41961	38410	40185.5
20	40785	53489	47137

表 4：使用玻璃注射針筒取樣的電子回應

Concentration ( $\mu\text{g/L}$ ) X	Response-1	Response-2	Response Y	Percentage error %
1	5471	6370	5920.5	7.592264167
2	12778	11838	12308	3.818654534
15	84880	73270	79075	7.341131837
20	98996	97823	98409.5	0.595979047
25	130244	114409	122326.5	6.472432384

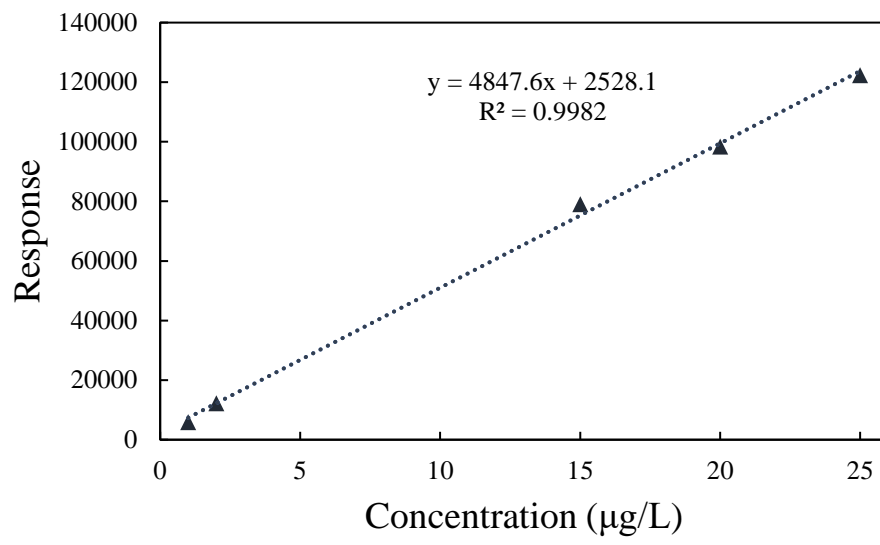


圖 4：TCE 檢量線





## 化學製備 SnZVI 降解 TCE

研究先進行化學製備 SnZVI 實驗，除了與電化學比較降解效果外，藉此修正、完整最初規劃的 TCE 降解實驗設計。首先是收集 SnZVI 的顆粒流程，我們採取磁鐵固液分離方式，藉由顆粒具有磁力特性被反應器外的磁鐵吸附，再由慢到快將液體倒出(因為顆粒是奈米等級，容易受到外力擾動重新飄動在液體中，一開始上澄液需緩慢倒出，而倒出速度越來越快是為了將反應產生的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等雜質一起倒出)，接著用脫氣水沖洗兩次，確保取得的顆粒中沒有雜質，最後將 SnZVI 保存於去離子水並置於  $4^\circ\text{C}$  冰箱中。

為了增加 SnZVI 顆粒的產出量，我們進一步探討顆粒吸附到磁鐵上的時間，SnZVI 於化學製備完成時，反應器(開口很小)內尚呈現接近厭氧的狀態，利用「暫時」厭氧狀態，延長磁鐵吸附時間以提升 SnZVI 的產出量。厭氧狀態維持的時間，可透過觀察 SnZVI 開始發生氧化的時間推測。請詳見圖 5 中的 3 個時間點之觀察，靜置 10 分鐘後，液面上附著於瓶壁的顆粒開始轉變為黃棕色，而懸浮於液體中的顆粒尚未觀察到變色，液體顏色和 0 分鐘一樣；50 分鐘時，靠近液面處的懸浮顆粒已有部分轉變為黃棕色，代表已經發生氧化，因此後續收集顆粒時，靜置讓磁鐵吸附的時間以 50 分鐘內為限。



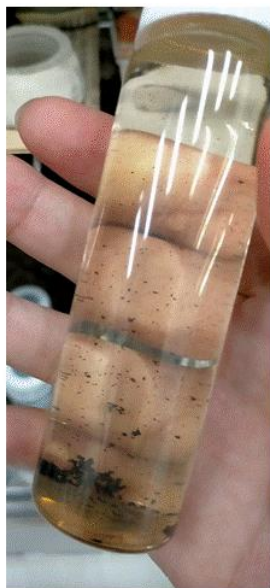
圖 5：製備完 SnZVI 於不同靜置時間之氧化程度比較，0 分鐘和 10 分鐘皆有磁鐵置於下方進行固液分離。

接下來開始進行第一次 TCE 降解實驗時，化學製備的 SnZVI 置於  $-70^\circ\text{C}$  冰箱冷凍一天後，使用真空冷凍乾燥機乾燥六小時後取出進行降解使用。由圖 6 發現乾燥過後的顆粒容易結塊，降解實驗開始的照片(第 0 天)可看出瓶內顆粒很大；降解 5 天後瓶內的顆粒，因為振盪器的搖晃(降解過程均使用振盪器振盪)，使顆粒相互

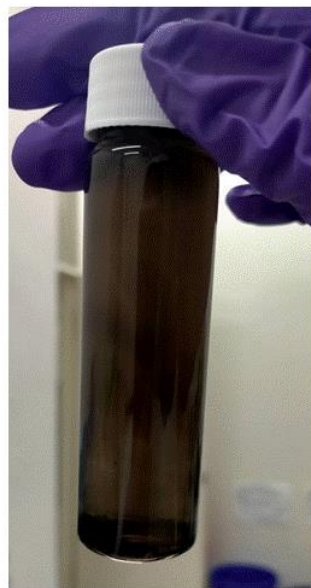




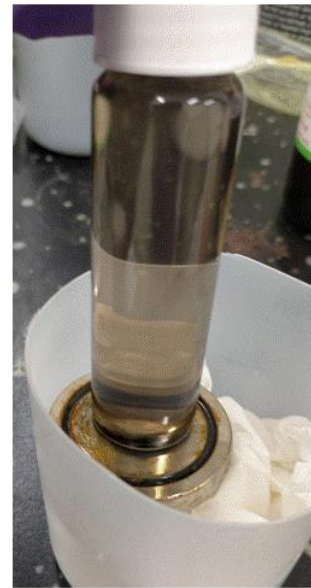
碰撞變小均勻散佈水中，如圖 6 所示，水體顏色由降解 0 天的透明清澈到 5 天後轉變呈黑色混濁樣子。為了確認水體變黑是因為顆粒散佈其中造成的，將該瓶放在磁鐵上加速顆粒沉澱，由圖 6 中「降解 5 天」與「降解 5 天，並置於磁鐵上(30 分鐘)」的圖片比較，「降解 5 天」的瓶內呈現均勻散佈的狀態，「降解 5 天，並置於磁鐵上(30 分鐘)」瓶內的水體清澈。而圖 6「降解 5 天」瓶內呈現均勻散佈的狀態，才是整個降解實驗過程理想的樣子。



降解0天



降解5天



降解5天，並置於磁鐵上



圖 6 使用冷凍乾燥機進行乾燥後的 SnZVI 進行降解實驗，降解 5 天並全程於振盪器上振盪。



為了避免上述 SnZVI 乾燥完結塊的情形，實驗採顆粒收集完後不乾燥，現配現用。直接提取固定體積含 SnZVI 顆粒的脫氯水（使用超音波振盪器振盪 30 分鐘，讓溶液是均勻狀態下提取）來降解 TCE。

由於此方式無法秤重，改以分析定量脫氯水中 SnZVI 的濃度。圖 7 為之 SnZVI 定量分析流程圖。分析步驟如下：

1. 首先將含有樣品的離心管放入超音波振盪器振盪 30 分鐘，均勻分散 SnZVI 顆粒。
2. 從溶液中取 1 mL 的樣本至燒杯中並加入 2 mL 之 68% 濃硫酸。
3. 將燒杯置於加熱板上。調整加熱器至  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 。
4. 加熱 10 分鐘，確保 SnZVI 顆粒完全被濃硫酸消化。
5. 將消化液定量至 50 mL，稀釋 4~15 倍（請參見表 5）。確保稀釋後的濃度落在儀器檢量線內。
6. 以 ICP 分析稀釋的消化液中的鐵濃度。
7. 從稀釋倍數、定量體積及樣本體積計算脫氯水中 SnZVI 的濃度。

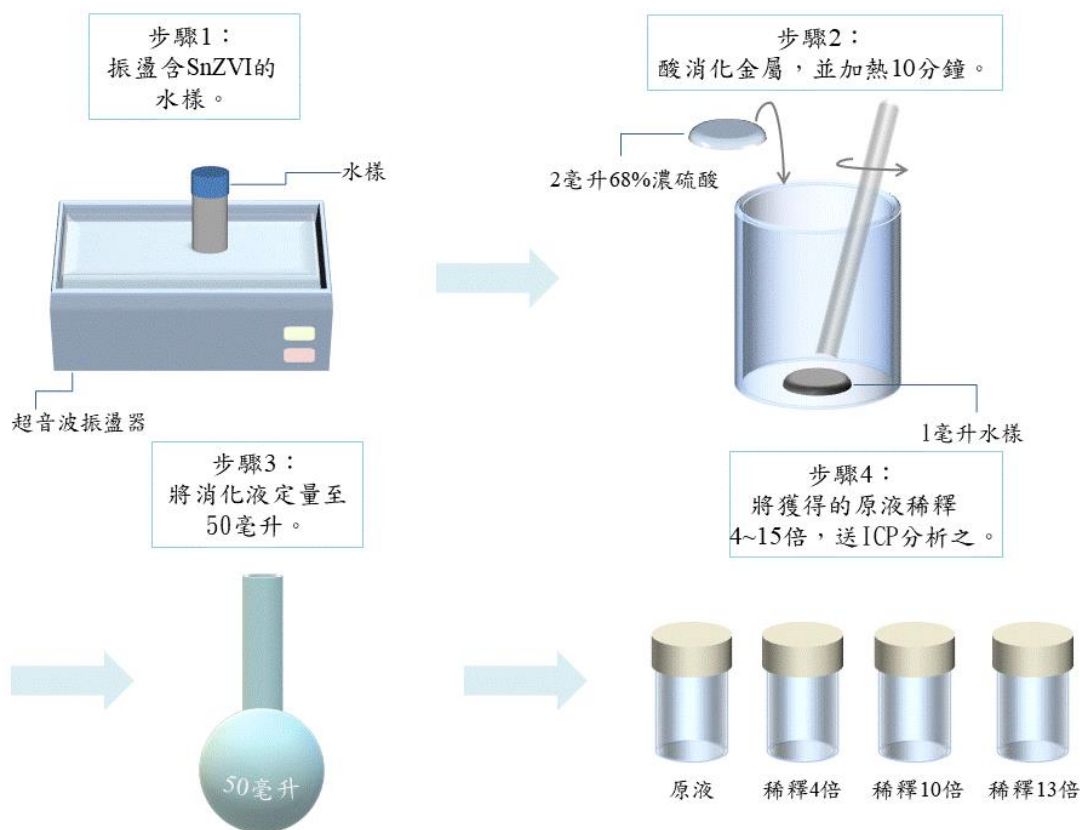


圖 7 SnZVI 定量分析之流程圖



表 5:第一批 SnZVI 之定量分析

稀釋倍數	Fe (mg/L)		
	234.350 nm	238.304 nm	259.940 nm
0 倍	36.34	36.08	36.28
4 倍	15.77	15.54	15.89
7 倍	7.54	7.66	7.63

透過改善顆粒收集、解決 SnZVI 於溶液中均勻散佈並設計 SnZVI 定量分析程序的問題。以下說明 SnZVI 降解 TCE 的實驗步驟及流程。

圖 8 為降解 TCE 的標準流程圖，詳細步驟描述如下：

- 1.製備 TCE 儲備溶液步驟：使用氣密式注射針筒取 300  $\mu\text{L}$  (0.438 g) 99.8%高純度 TCE，注入含有 30 mL 甲醇中（配有 PTFE 墊片的有孔蓋子之 40 mL 茶色樣本瓶），配製 14.6 g/L 的儲備溶液，並用封口膜封住蓋子上方、旁邊的縫隙避免 TCE 氣體逸散，於 4°C 冰箱保存。
- 2.降解實驗樣品準備步驟：為將脫氣水裝入 50 mL 茶色樣本瓶，裝至表面張力再將有 PTFE 墊片的有孔蓋子蓋上旋緊，確保瓶子內無 headspace。目的為避免 TCE、降解 TCE 產生之副產品與瓶子內的空氣產生二次反應，以維持實驗上的精準度。將 35  $\mu\text{L}$  的 TCE 儲備溶液注入樣本瓶內，使瓶內濃度為 10 mg/L 作為該降解實驗的控制組，而含 SnZVI 的製備樣品程序，一開始取 10 mL 之保存 SnZVI 的脫氣水（先於超音波振盪器裡振盪 30 分鐘）放入樣本瓶內，然後和控制組的流程相同，裝滿水和注入 35  $\mu\text{L}$  的 TCE。將控制組和含 SnZVI 的樣品均纏繞上封口膜，並放入振盪器以 150 轉振盪樣品，降解時程一共進行 5 天。
- 3.分析樣本的取樣步驟：由於有些樣品含 SnZVI 的顆粒，要將其顆粒拿出，須把樣品放在強力磁鐵上，待 30 分鐘讓顆粒被吸引至底部，再將液體倒進 40 mL 茶色樣本瓶，須呈現表面張力並旋緊。考慮到傾倒液體時 TCE 氣體會逸散，除了有不開罐之控制組，還有開罐將液體倒進 40 mL 茶色樣本瓶的控制組，最後確認所有樣品皆纏繞上封口膜，待 GC-MS 分析。

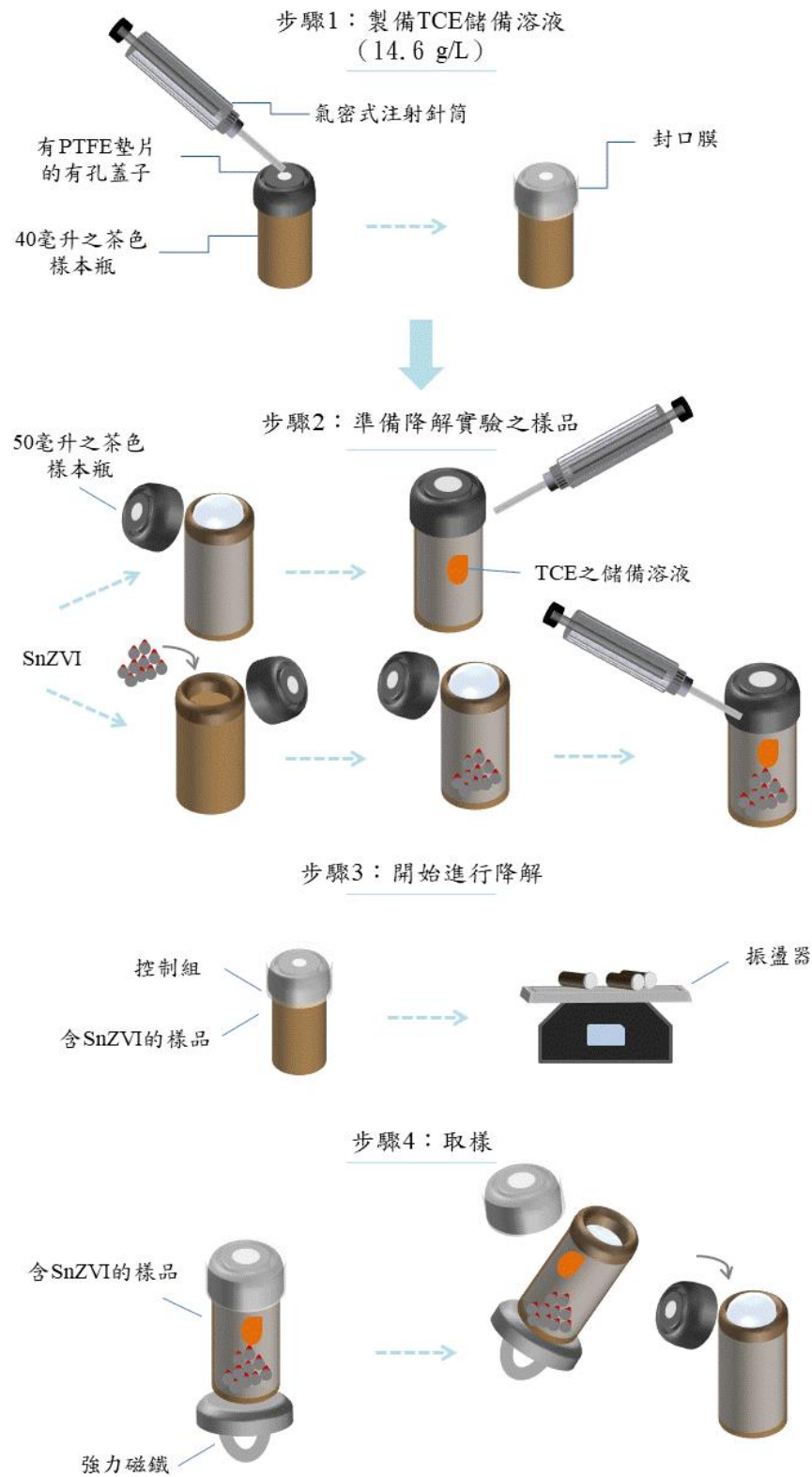


圖 8 降解 TCE 的標準流程



### 4.3 分析方法

鐵濃度以感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(ICP-OES 5110, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, United States)。水中氫離子濃度指數(pH 值)測定則以電極法測定之(HOTEC, HTC-201U)。

水中氯離子濃度監測則以離子層析儀(DIONEX/Aquion + AS-DV Chromeleon 7.2 SR4, Thermo fisher)，搭配陰離子層析管柱 DIONEX IonPac AS9-HC 4X250 mm 及保護管柱 DIONEX IonPac AGS-HC 進行分以。

本實驗之 TCE (三氯乙烯) 及其副產物(1,1-二氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯)，則以 Oi Analytical Eclipse 4760 吹氣捕捉系統搭配氣相層析質譜儀 (Agilent /7890B GC/5977A MSD) 進行分析。

表 6 為 GC-MSD 的分析參數。吹氣捕捉系統所使用的捕捉管型號為 Trap10 (內含 Tenax/Silica gel/cms 等聚合物)，以高純度氮氣(99.95%以上)，流速  $40 \pm 3$  mL/min 進行 11 min 吹氣，脫附溫度為  $190^{\circ}\text{C}$ ，脫附時間 1.5 min。氣相層析儀所使用的管柱為 Agilent J&W, DB-624，管長 60 m、內徑 0.32 mm、膜厚  $1.8\ \mu\text{m}$ 。分析條件：以初始溫度  $35^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 分鐘，再以  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫至  $210^{\circ}\text{C}$ ，維持 5 分鐘。載流氣體：氮氣，流速 0.8 mL/min，純度 99.99 % 以上。(分流比 10:1) 注射樣本體積為 5 mL。三氯乙烯、1,1-二氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯的檢量線配製以 Accustandard 60 合一的 2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  標準品配製 6 種不同濃度的檢量線濃度。並以不同來源的 LGC DR EHRENSTORFER 60 合一的 2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的標準品配製檢量線中間點進行確認。績效測試以三合一標準品 (氟苯、1,2-二氯苯-d4 及 4-溴氟苯)配製內標。



表 6: GC-MSD 的分析參數

吹氣捕捉系統 (purge and trap)	
捕捉管型號: Trap10	吹氣流速: 40±3 mL/min
吹氣溫度: 室溫	吹氣時間: 11 min
脫附溫度: 190 °C	脫附時間: 1.5 min
注射溫度: 200 °C	注射時間: 1 min
回洗溫度: 230 °C	回洗時間: 8 min
層析管 (Column)	
型號: DB-624	膜厚: 1.8 $\mu$ m
管長: 60 m	內徑: 0.32 mm
材質: Narrow-Bore Capillary	
烘箱 (Oven)	
升溫程式: 35 °C-----210°C	
3 min	6 °C/min
5 min	
偵測器 (Detector)	
機型: 氣相層析儀(Agilent /7890B GC/5977A MSD)	
掃描速度: ≤ 20,000 Da/s	
每 0.7 秒內可由 45 amu 掃描至 265 amu，使用 EI 方式離子化，標準電子能量為 70 eV。	
載流氣體	
超高氦氣，純度 99.99%	流速 0.8 mL/min





## 4.4 工作進度甘特圖

圖 9 為本研究預期完成的工作項目甘特圖。

年月														備 註
工作項目	111/ 9	111/ 10	111/ 11	111/ 12	112/ 1	112/ 2	112/ 3	112/ 4	112/ 5	112/ 6	112/ 7	112/ 8		
以電化學合成 SnZVI														
以批次試驗了解 SnZVI 脫氯效果														
以沙箱實驗模擬 SnZVI 及高硫酸 複合鹽處理受 TCE 汙染之地 下水														
研提以 SnZVI 及高 硫酸複合鹽處理程序 之可行性及最適方案														
研究結果分析及報告 撰寫						※						※		
工作進度估計百分比 ( 累 積 數 )	5%	15%	25%	30%	40%	50%	55%	65%	75%	80%	90%	100%		
預定查核點	期中		1.電化學合成 SNZVI 最佳操作條件 2.完成批次試驗並了解 SNZVI 脫氯效果											
	期末		1.以沙箱實驗模擬 SnZVI 及高硫酸複合鹽處理受 TCE 汙染之 地下水 2.研提 SnZVI 及高硫酸複合鹽處理程序之可行性及最適方案											

圖 9. 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)





## 4.5 研究流程架構圖

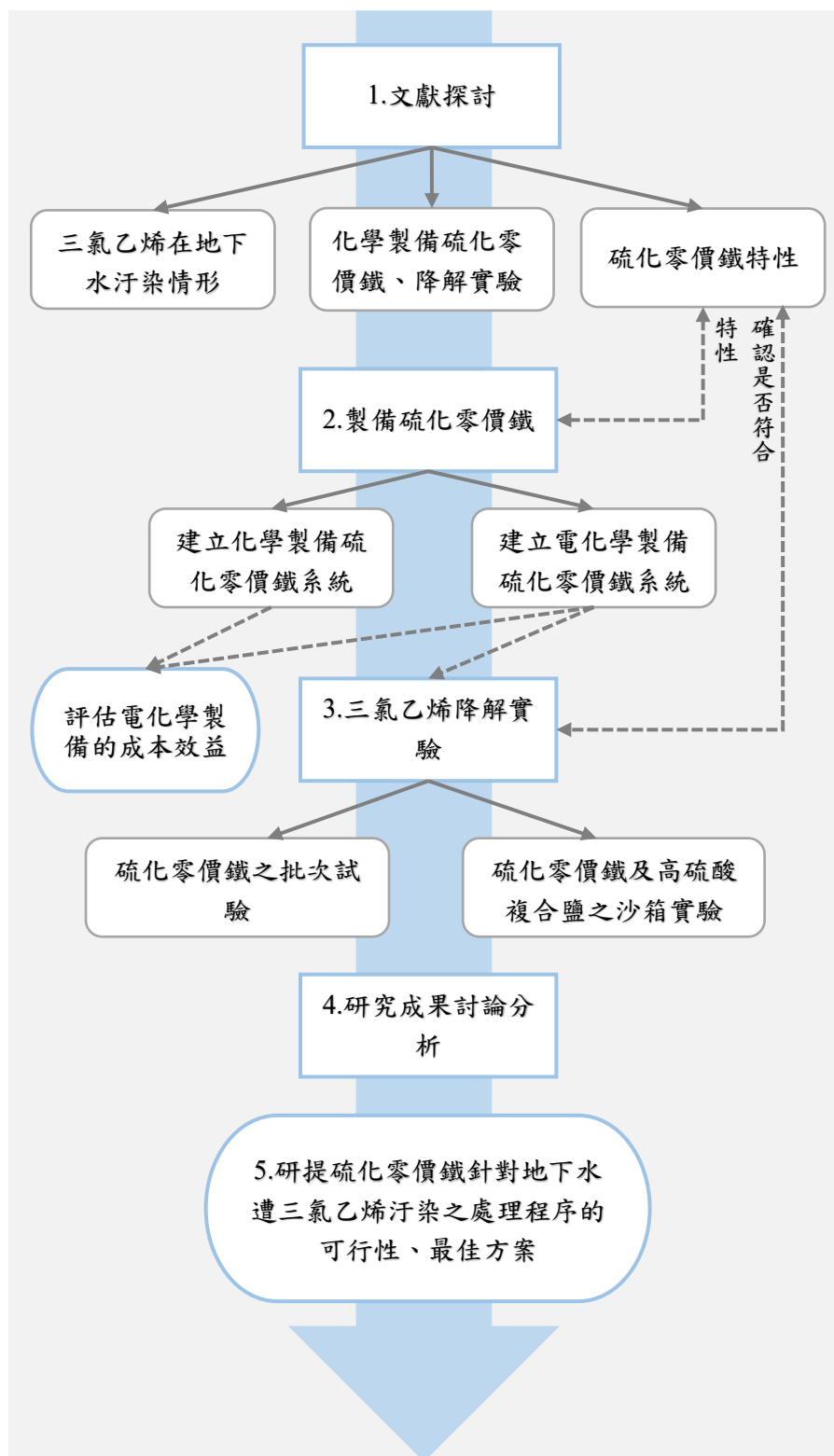


圖 10. 研究流程架構圖



## （五）結果與討論（含結論與建議）

### 5.1 化學 SnZVI 製備程序

在以往文獻中，會加入過量的硼氫化鈉至溶液中，確保將鐵離子完全還原成零價鐵顆粒。此行為會造成水中含有過量的硼，造成額外污染，增加製備 SnZVI 成本。本節探討硼鐵比 (B/Fe ratio, M/M) 對鐵離子還原成零價鐵顆粒的效率影響。

#### 5.1.1 硼鐵比對氯化鐵 ( $\text{FeCl}_3$ ) 製備 SnZVI 的轉化率影響

本節探討硼鐵比對氯化鐵離子還原成零價鐵顆粒的轉化率影響，實驗將硼鐵比設定為 1、3 及 5，硫鐵比固定為 0.1，過程為將 200 ml 的硼氫化鈉 (0.045、0.135、0.225 M)，逐漸滴加至等體積的  $\text{FeCl}_3$  (0.045 M) 中，滴加完成後持續以氮氣曝氣反應 15 分鐘，反應後溶液以強磁鐵分離並以 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾，上澄液以感應耦合電漿光學發射光譜儀 (ICP-OES) 分析濃度並計算轉化率。

從圖 11 得知當設定的硼鐵比比例為 1 時，理論上應有 1/3 的三價鐵離子被還原成零價鐵顆粒，然而硼鐵比為 1 的溶液只存在相當少量的零價鐵，推測原因為在反應過程中，三價鐵離子可能先得到一電子形成二價鐵離子，而後二價鐵離子再得到兩電子形成零價鐵顆粒，因此當硼鐵比無法還原所有鐵離子時，生成的零價鐵顆粒數量明顯稀少；當硼鐵比來到 3 時，硼氫化鈉在水中解離所產生的電子已足夠還原所有的零價鐵，此時溶液中有大量零價鐵顆粒產生，而轉化率達到了 83.6%，觀察到轉化率依舊與理論有些許差距，造成此現象的原因可能為在等待滴加過程中，硼氫化鈉溶液產生的電子與額外的氫離子（原本存在於水中/在空氣中的氫氣溶於水中）反應造成轉化率降低；因此在大部分的文獻中，為使全部的鐵離子都能被還原成零價鐵，因此會滴加過量的硼氫化鈉（一般為硼鐵比=5）進入鐵離子溶液中，而當硼鐵比來到 5 時，其轉化率為 98.2%，轉化效果最佳，然而這種做法將造成溶液含有過量的硼，依舊需要一筆處理硼溶液而產生的費用，也與水再生循環與永續利用之理念不符合，因此尋找新型零價鐵的製備方法就顯得十分重要。

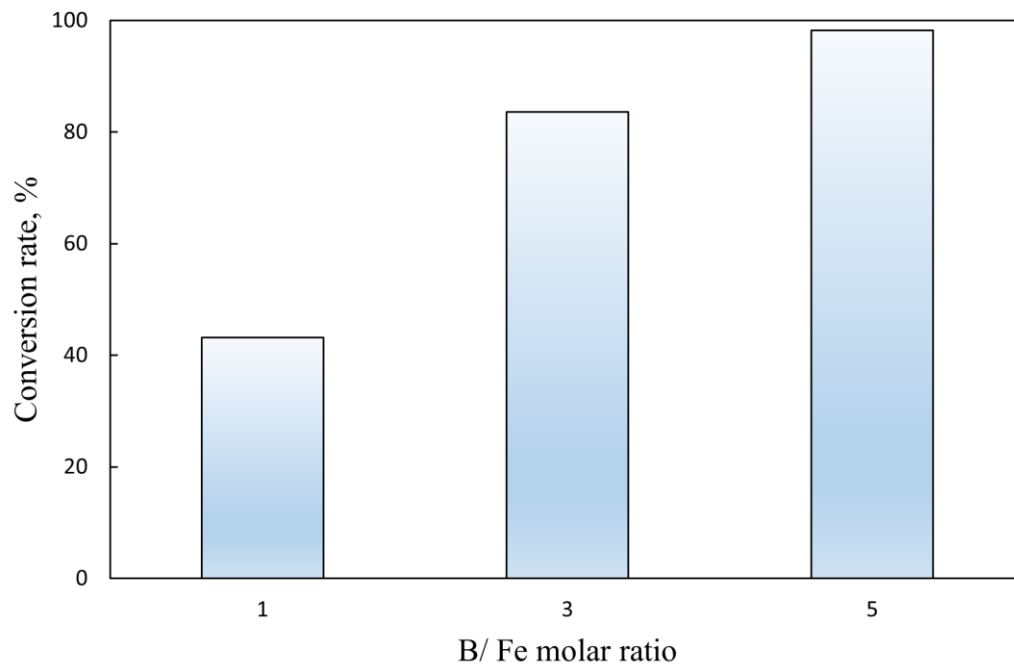
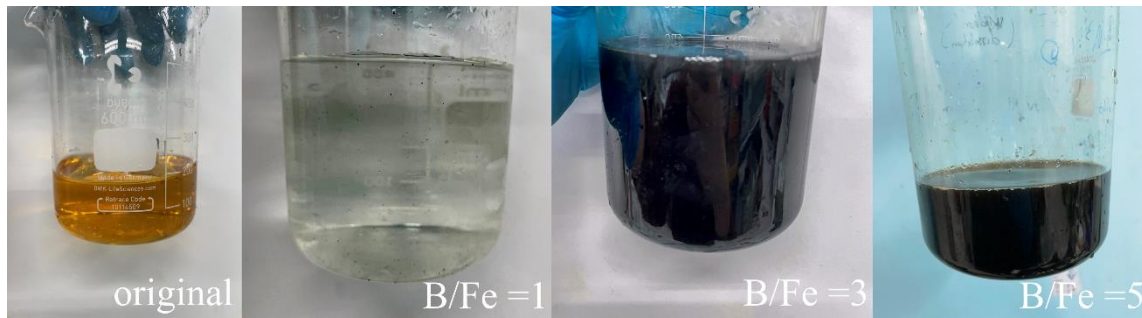


圖 11. Conversion rate as a function of B/Fe for chemical SnZVI production process.



### 5.1.2 化學製備 SnZVI 對 TCE 降解效率

表 7 為第一次 TCE 降解實驗的結果。此次使用的 SnZVI 是由 200 mL 之含 0.2 M  $\text{NaBH}_4$  和 0.00165 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，以 6 ml/min 速度滴進 200 mL 之 0.05 M  $\text{FeCl}_3$  製備而成 (B/Fe 莫爾比=5、S/Fe 莫爾比=1)，從控制組中可看出，5 天的實驗過程中，TCE 從 50 mL 茶色樣本瓶逸散的情形並不嚴重，TCE 的濃度從 7.8953 mg/L 稍微減少至第五天的 7.4393 mg/L。由於實驗取樣過程中，需要將樣本分裝至 40 mL 的茶色樣本瓶送合作的分析實驗室分析，實驗中也測試樣本分裝 (開罐取樣) 的 TCE 逸散情形。結果顯示，TCE 於樣本分裝取樣中會有稍微的逸散情形。濃度從 7.0894 mg/L 減少至第五天的 6.1500 mg/L。本次實驗組中加入 30 mg 的 SnZVI，相當於 600 mg/L 的 SnZVI，反應五天後的 TCE 濃度為 0.4445 mg/L，TCE 的降解效率為 93.73%。

表 7: SnZVI 降解 TCE 實驗數據。

降解 天數	僅有 TCE 在 水中降解 (不開罐取 樣)	僅有 TCE 在水中降解 (開罐取 樣)	加入 nZVI 降解 TCE (開罐取樣)	$\frac{\text{降解後濃度 (C)}}{\text{原始濃度 (C}_0\text{)}}$
	殘留水中之 TCE 濃度 (mg/L)			
0	7.8953	7.0894		—
5	7.4393	6.1500	0.4445	0.0627



## 5.2 批次式電化學 nZVI 製備程序

本研究中先探討電化學系統的操作參數如電壓、電流、鐵離子及亞鐵離子、陰離子等對電化學還原製備 nZVI 的轉化率及電流效率的影響。

### 5.2.1 電流強度對 nZVI 製備的影響

本節探討電流強度對於 nZVI 製備的影響。直流電源供應器的電流強度設定的強度為 1、2 及 3A，並利用可變電阻將系統的電壓調到 30V。實驗以氯化亞鐵為鐵源，每一批次的反應時間為 10 分鐘。每一批次反應後，取一樣品過濾，分析其溶解的鐵離子濃度。圖 12 為不同實驗批次的電流效率。由圖中可知，電流強度越高，利用溶解上澄液所得到的系統最大電流效率值越高。然而，利用強力磁鐵磁性捕獲的 nZVI 所計算出的系統最小電流效率值反而低。

當系統操作的電流強度為 3A 時，系統最大電流效率值隨著操作的批次從第一批次的 56 %增加到第三批次的 69 %。之後的系統最大電流效率值隨著操作的批次而降低。當系統操作的電流強度為 2A 時，系統最大電流效率值介於 35 到 40%之間，相當穩定，不受操作批次的影響。當系統操作的電流強度為 1 A 時，系統最大電流效率值介於 30 到 59%之間。前面幾個操作批次的系統最大電流效率值介於 30 到 42 之間，最後一批次的實驗，系統最大電流效率值上升到 59%。

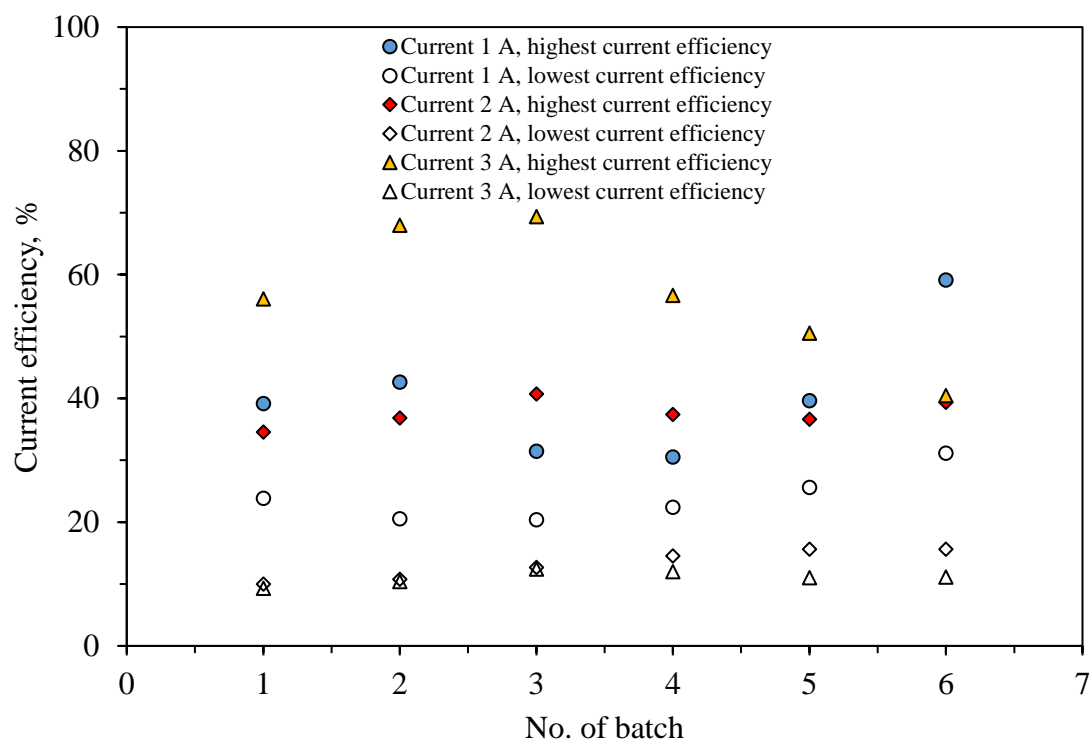


圖 12. Current efficiency as a function of operational batch under various current intensity on the production of nZVI using  $\text{FeCl}_2$  as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min, reaction time for each batch = 10 min.



圖 13 為不同操作電流強度下，6 個批次實驗的系統電流效率值的平均。由圖中可知，平均的系統最大電流效率值從 1 A 及 2 A 的 40 %，大幅提升到 3 A 的 56 %。而平均的系統最小電流效率值，隨著操作電流強度增加而降低，從 1 A 的 24 %降低至 3 A 的 11 %。利用強力磁鐵磁性捕獲 SnZVI 可能受到 SnZVI 顆粒大小的影響甚巨，後續的研究中將利用粒徑分析儀器，分析不同操作電流強度下的顆粒大小。

本計畫的電化學 SnZVI 製備設備利用一可變電阻，於系統操作電流強度固定下，調整電源供應器的系統的操作電壓到 30 V。然而，以外接的三用電表量測系統的電壓及電流時，電流的讀值與電源供應器的系統讀值一致，但是，三用電表量測系統的電壓不同於電源供應器的系統讀值。從圖中可知，操作的電壓值隨著操作電流的增加而增加，從 1 A 的 11 V 增加到 3 A 的 27 V。由於電壓會影響到鐵的還原效果，後續的實驗，可變電阻的調整將以外接的三用電表量測的值為準。

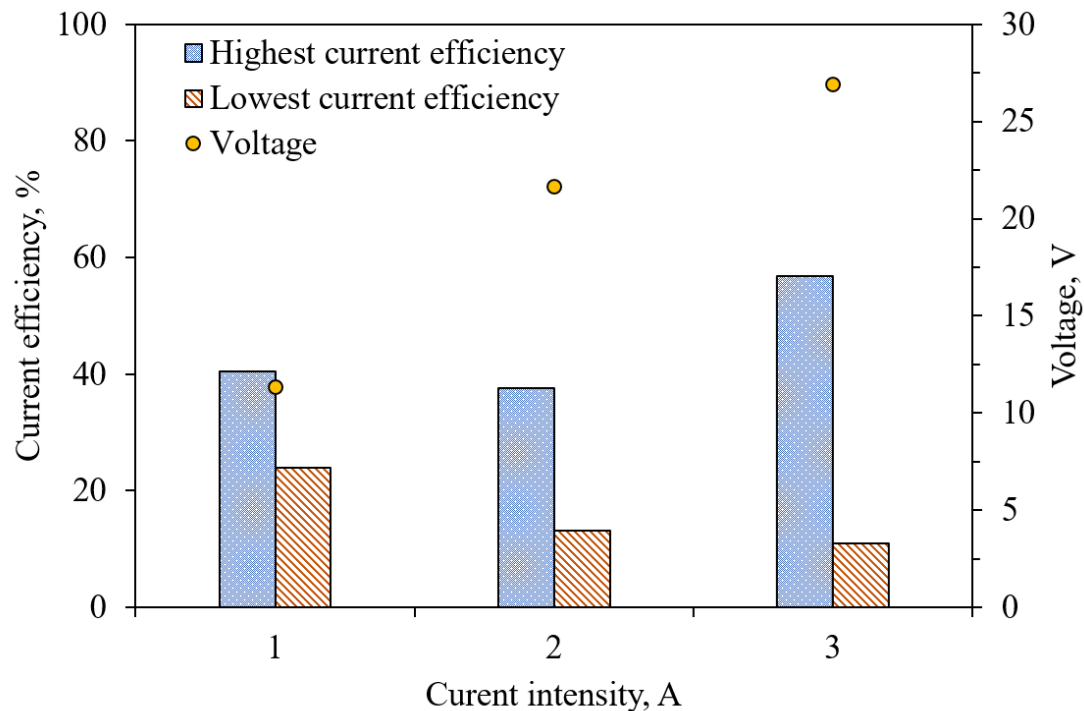


圖 13. Average current efficiency and voltage as a function of current intensity on the production of nZVI using  $\text{FeCl}_2$  as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min, reaction time each batch = 10 min.





圖 14 為不同電流強度下，轉化率隨著操作批次的變化圖。由圖中可知，當操作電流強度為 3 A 時，第一批次的轉化率為 26 %，到第三批次的實驗中，轉化率將近 100 %，此時溶液中的鐵離子濃度大幅降低。此結果反應在圖 12 的電流效率中。當系統操作的電流強度為 3 A 時，系統最大電流效率值從第一批次的 56 % 增加到第三批次的 69 %，之後系統最大電流效率值隨著操作的批次而降低。

當操作電流強度為 2 A 時，轉化率隨著操作批次的次數增加而增加，從第一批次的 10 %，到第六批次的實驗中，轉化率為 73 %。當操作電流強度為 1 A 時，轉化率也是隨著操作批次的次數增加而增加，從第一批次的 6 %，到第六批次的實驗中，轉化率為 55 %。

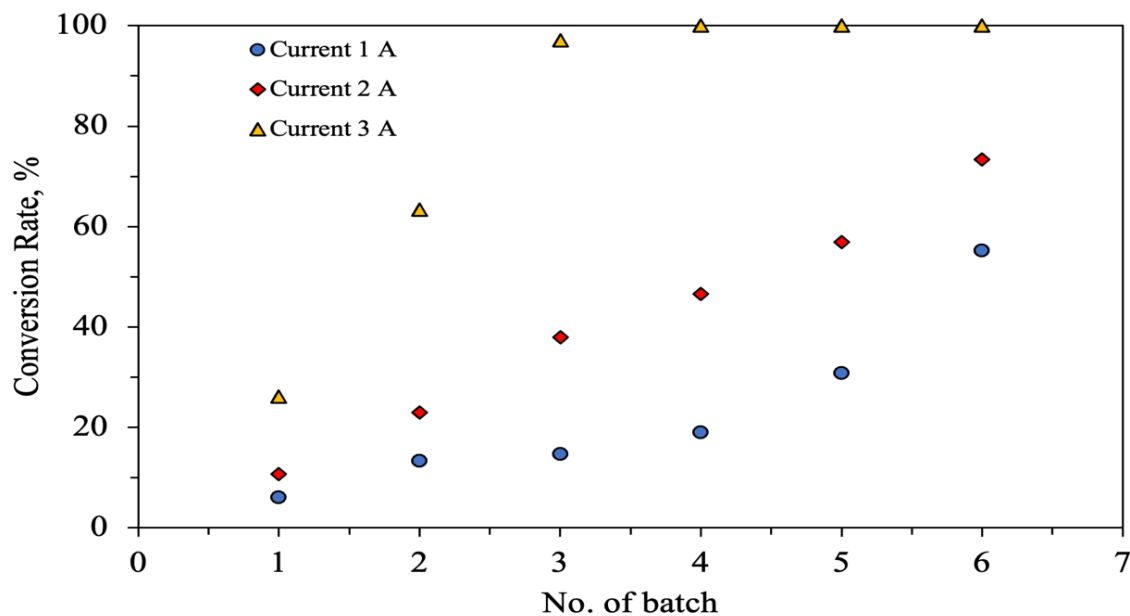


圖 14. Conversion rate as a function of operational batch under various current intensity on the production of nZVI using  $\text{FeCl}_2$  as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min, reaction time for each batch = 10 min.



圖 15 為不同電流強度下，系統的 pH 隨著操作批次的變化圖。系統的 pH 隨著操作批次的增加而降低。從原始 pH 大約 2.5，當操作電流強度為 1A 時，到第六批次的實驗時降低至 1.27。當操作電流強度為 2A 時，到第六批次的實驗時降低至 0.82。當操作電流強度為 3A 時，到第六批次的實驗時降低至 0.93。

系統的 pH 隨著操作而降低，可能原因為陰極主要有還原鐵的反應及產生氫氣的反應的競爭，產生氫氣的反應會消耗掉氫離子。而陽極的反應無論是產生氧氣或是產生氯氣反應，皆會產生氫離子。因此，此系統的 pH 值隨著操作次數而降低。

由此結果可知，溶解的鐵變成固體的氫氧化鐵或是氫氧化亞鐵的可能性相當低。因此，利用分析溶解的鐵離子濃度推估產生 nZVI 的電流效率及轉化效率的數據比起以強力磁鐵分離搜集 nZVI 的得到的電流效率及轉化效率數據更具代表性。

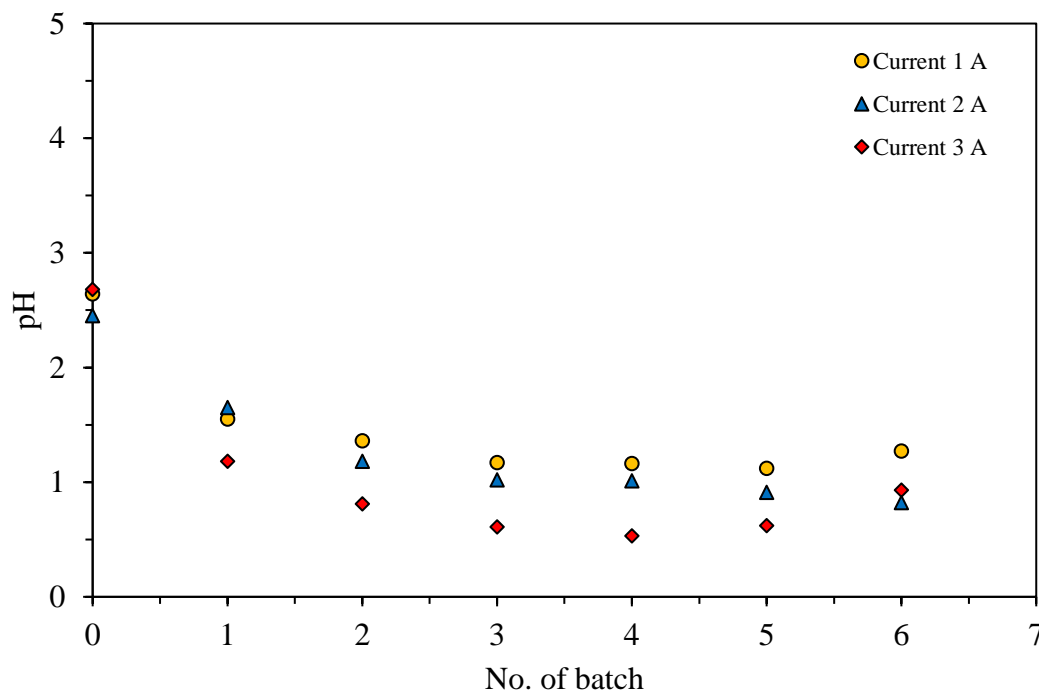


圖 15. pH profile as a function of operational batch under various current intensity on the production of nZVI using  $\text{FeCl}_2$  as Fe source with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min, reaction time each batch = 10 min.



### 5.2.2 鐵離子/亞鐵離子及陰離子對 SnZVI 製備的影響

本節探討使用鐵離子/亞鐵離子的鐵源於固定電流強度為 2A 情況下，對電化學 nZVI 製備程序電流效率及轉化率的影響。其中三價鐵採用氯化鐵，而亞鐵離子包括氯化亞鐵及硫酸亞鐵，以便比較不同陰離子對對電化學 nZVI 製備程序電流效率及轉化率的影響。由於氯離子及硫酸離子於系統中將影響陽極的反應，於氯化亞鐵系統中，陽極反應除了產生氧氣反應外，氯離子也可於陽極氧化為氯氣。而硫酸亞鐵系統中的硫酸根比起氯離子相對穩定。因此，不同的陰離子可能影響 SnZVI 的製備的電壓及效率。

圖 16 為電流效率與操作批次的關係圖。使用硫酸亞鐵的系統，最大電流效率隨著操作批次的增加而降低，從 48 %降低至 28 %。而氯化亞鐵為鐵源的系統，最大電流效率些微上升，大約介於 34 到 39 %之間。使用氯化鐵的系統，第一批次反應完全無 nZVI 產生，到第三批次的反應，最大電流效率提升到 27 %，後續的批次反應，最大電流效率緩慢減低，最後的最大電流效率為 22 %。

最小電流效率的分析發現，使用硫酸亞鐵的系統的值介於 14-18 %。氯化亞鐵系統的值介於 10-15 %。而氯化鐵系統的值介於 10-14 %。

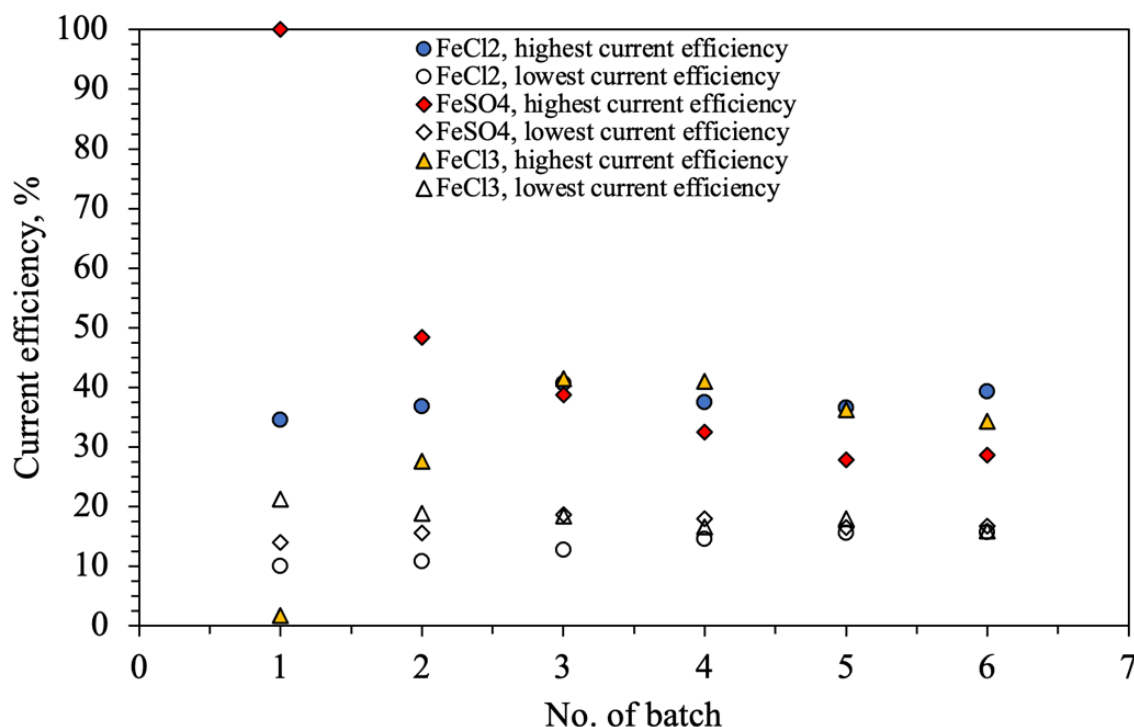


圖 16. Effects of Fe source on current efficiency for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min.



圖 17 顯示了在不同鐵源的情況下，6 批次實驗的平均最高及最低電流效率值。可知硫酸亞鐵的平均最大電流效率最高，為 46 %，而氯化亞鐵及氯化鐵分別為 37 % 和 20 %。硫酸亞鐵、氯化亞鐵及氯化鐵的平均最低電流效率分別為 16 %、13 % 和 12 %。氯化亞鐵和硫酸亞鐵的平均工作電壓值分別很高，為 21V 和 22V，而氯化鐵為 14V。

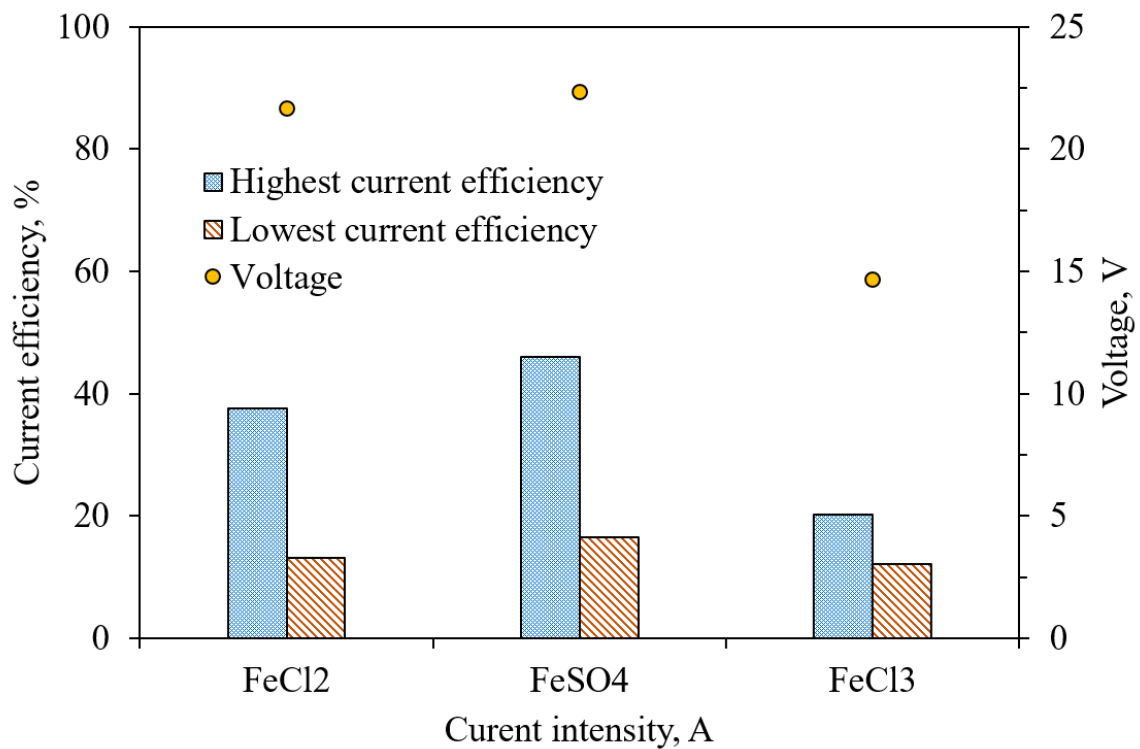


圖 17. Effects of Fe source on the variation of solution pH during production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min.



圖 18 顯示了在不同鐵源下轉化率隨操作批次的變化趨勢。從圖中可以看出，轉化率隨著操作批次的增加而增加。最高轉化率來自使用氯化亞鐵的系統，從第一批的 10% 增加到實驗結束時的 73%。

當使用硫酸亞鐵作為鐵源時，轉化率從第一批實驗的 31% 提高到第六批實驗的 53%。當使用氯化鐵作為鐵源時，轉化率從第一批次實驗的 0.4% 提高到 42%。

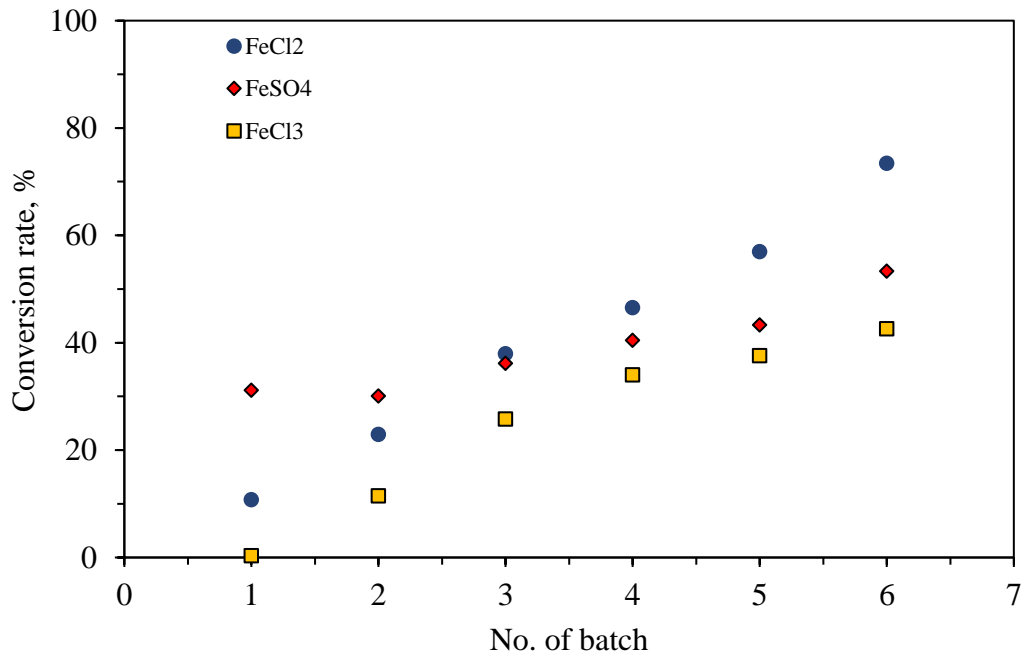


圖 18. Effects of Fe source on the conversion rate during the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min.



圖 19 為不同鐵源下 pH 值隨操作批次的變化。三種鐵源的初始 pH 不同。硫酸亞鐵、氯化亞鐵及氯化鐵的初始 pH 值分別為 3.87、3.17 和 1.23。pH 隨著操作批次的增加而降低。六個批次的實驗後，不同鐵源的 pH 值約為 0.82-1.0。由於 pH 值相當低，因此，利用分析溶解的鐵離子濃度推估產生 nZVI 電流效率及轉化效率的數據比起以強力磁鐵分離搜集 nZVI 得到的電流效率及轉化效率數據更具代表性。

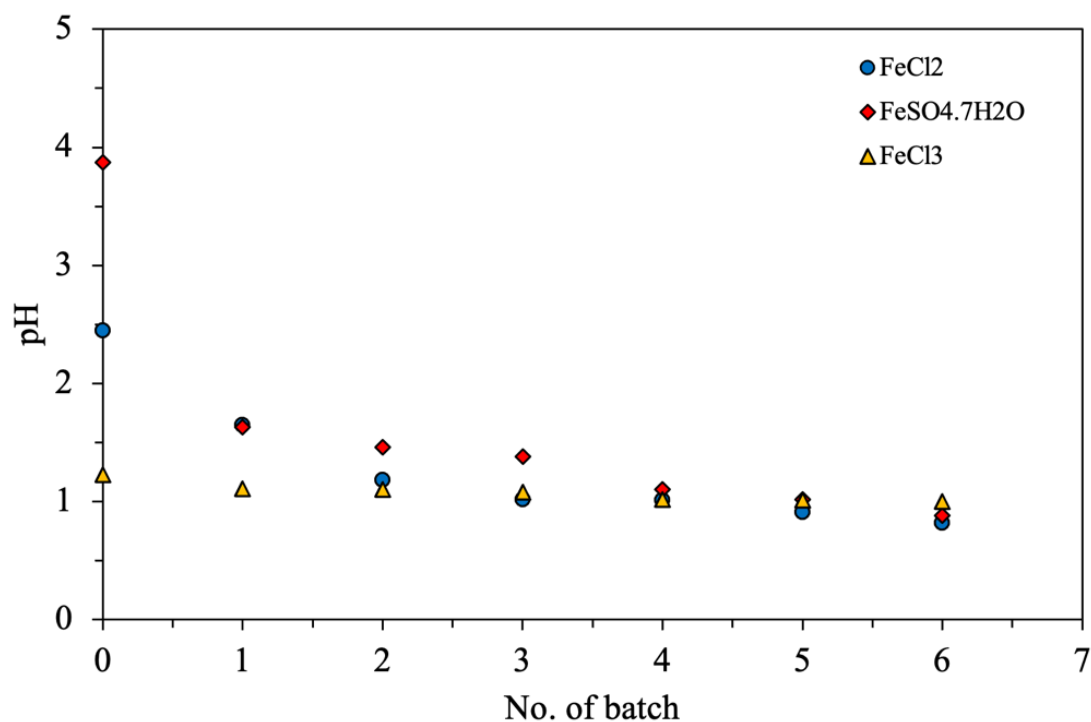


圖 19. pH profile as a function of operational batch under the different of Fe sources on the production of nZVI with Fe concentration of 50 mM. Experimental condition: original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min, reaction time each batch = 10 min.



### 5.3 連續式電化學 nZVI 製備程序

由於批次式的操作相當耗時，且因為顆粒非常細小，無法確保強力磁鐵磁性捕獲顆粒的效率。而且系統的 pH 非常的低，鐵離子形成氫氧化鐵或是氫氧化亞鐵的可能性不大，因此，利用上澄液溶解的鐵離子濃度計算系統的電流效率及轉換率更為可靠。以下的實驗改為連續式製備方式，並於不同反應時間點取樣分析溶解鐵的濃度，推算電流效率及轉換率等。

#### 5.3.1 電流強度對 nZVI 製備的影響

圖 20 為連續式實驗於不同反應時間取樣，分析反應時間電流效率與操作電流的關係。由圖中可以看出電流效率隨著反應時間增加而降低，並且在相同時間內電流越高，電流效率越低。例如，前 10 分鐘的反應，電流強度為一安培的時候，電流效率達 100%，1.5 安培的電流強度下，電流效率只有 87%，2 安培的電流強度下，電流效率只有 67%。從以上結果可以得知，當電流強度越大的情況下，系統中產生其他副反應的可能性越高。例如，陰極除了產生零價鐵外，也可能發生產生氫氣的反應。

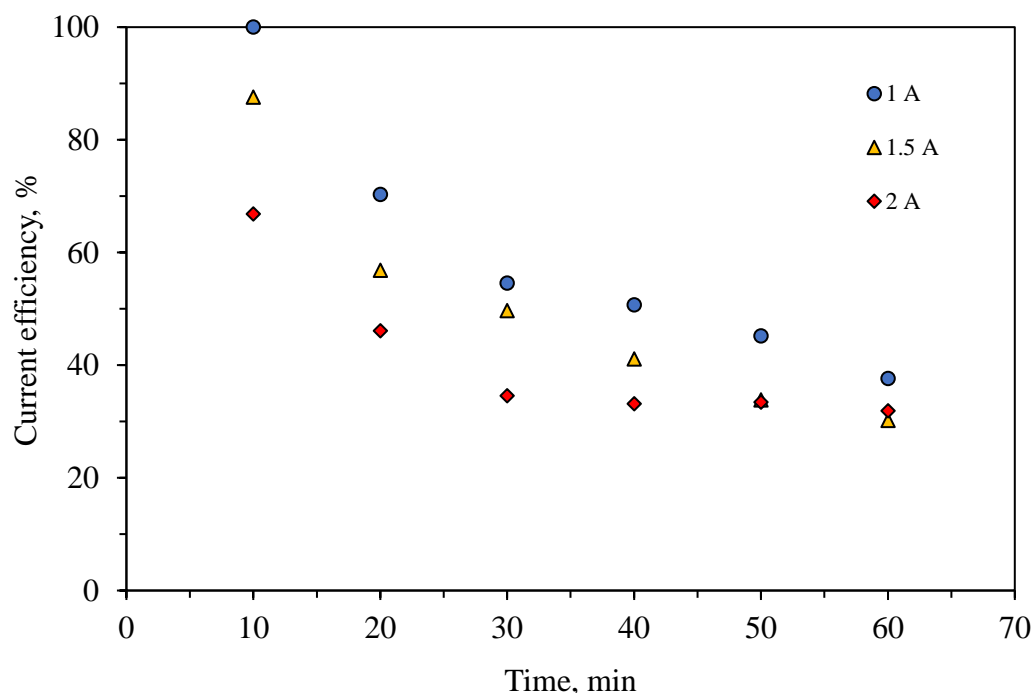


圖 20. The effects of current intensity on current efficiency. Experimental conditions: voltage = 30V, Fe(II) = 50 mM, Original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min.





圖 21 為不同反應時間取樣的樣本之轉換率與操作電流的關係。轉換率隨著反應時間及電流強度增加而增加。於反應時間 60 分鐘後，2A、1.5A 及 1A 的操作電流強度下，轉換率分別為 60、42 及 35%。

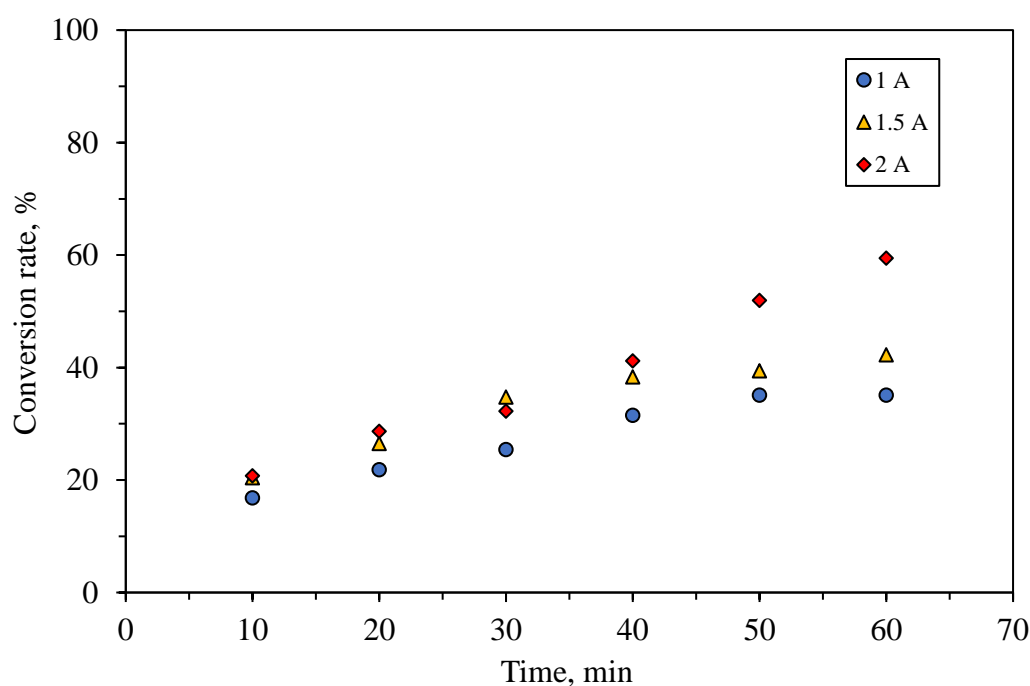


圖 21. The effects of current intensity on conversion rate. Experimental conditions: voltage = 30V, Fe(II) = 50 mM, Original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min.



圖 22 為不同反應時間取樣樣本之零價鐵濃度及隨時間變化的 pH 值。pH 隨操作批次的增加而降低。於 60 分鐘的反應時間內，pH 隨著電流強度的增加而降低，介於 1.23-1.75 之間。由於 pH 值相當低，因此，利用分析溶解的鐵離子濃度推估產生 nZVI 電流效率及轉化效率的數據比起以強力磁鐵分離收集 nZVI 得到的電流效率及轉化效率數據更具代表性。

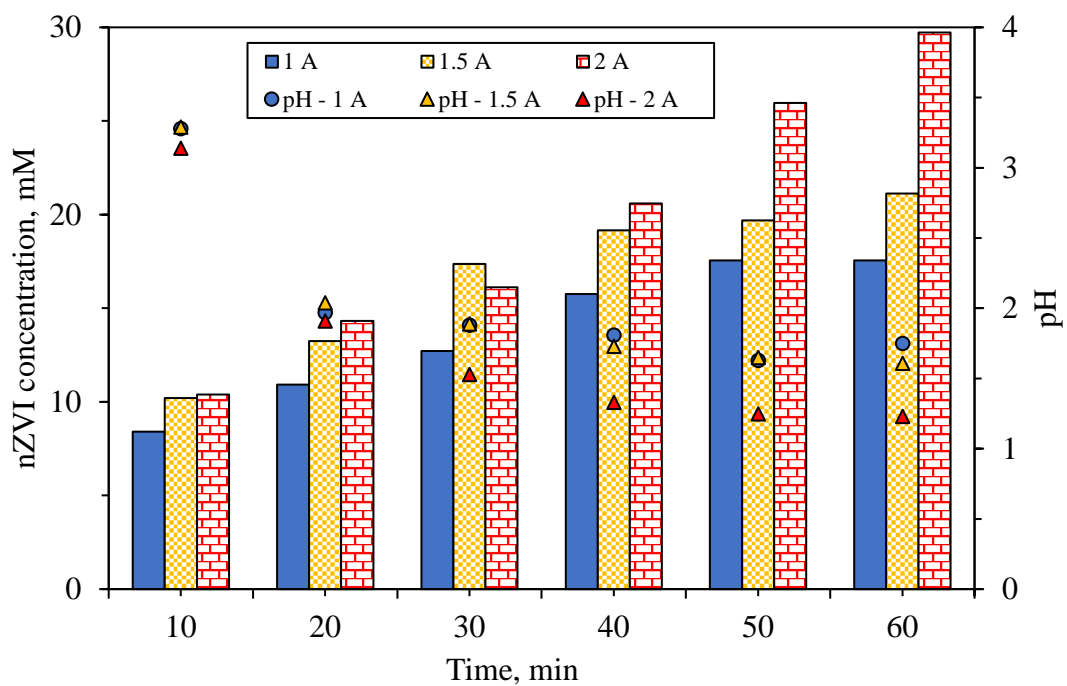


圖 22. The effects of current intensity on nZVI production and pH profiles. Experimental conditions: voltage = 30V, Fe(II) = 50 mM, Original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min.



### 5.3.2 鐵離子/亞鐵離子及陰離子對 nZVI 製備的影響

本節探討使用鐵離子/亞鐵離子的鐵源於固定電流強度為 2A 情況下，對電化學 nZVI 製備程序電流效率及轉化率的影響。其中三價鐵採用氯化鐵，而亞鐵離子包括氯化亞鐵及硫酸亞鐵，以便比較不同陰離子對對電化學 nZVI 製備程序電流效率及轉化率的影響。

圖 23 為電流效率與操作時間的關係圖。電流效率隨著操作時間增加而降低。使用氯化亞鐵的系統，電流效率從 67 %降低至 32 %。而硫酸亞鐵及氯化鐵系統的電流效率相當低，介於 30 到 10 %之間。

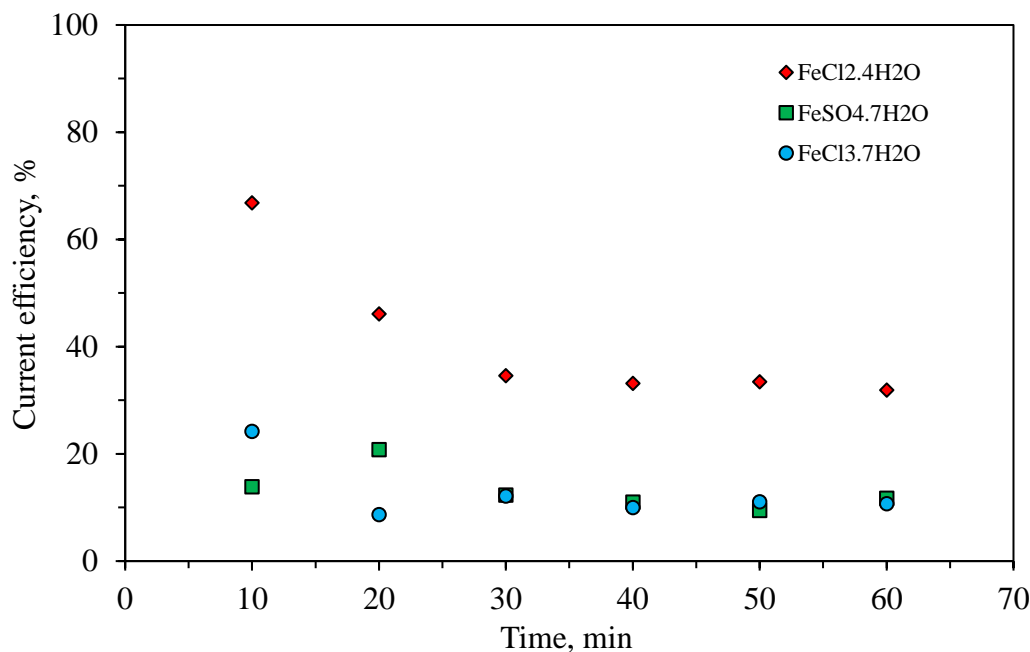


圖 23. Effects of Fe source on current efficiency for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min.



圖 24 為不同反應時間取樣的樣本之轉換率與鐵源的關係。轉換率隨著反應時間增加而增加。於反應時間 60 分鐘後氯化亞鐵、硫酸亞鐵及氯化鐵系統的轉換率分別為 60、21 及 13 %。顯示，氯化亞鐵是製備 nZVI 的最佳選擇。

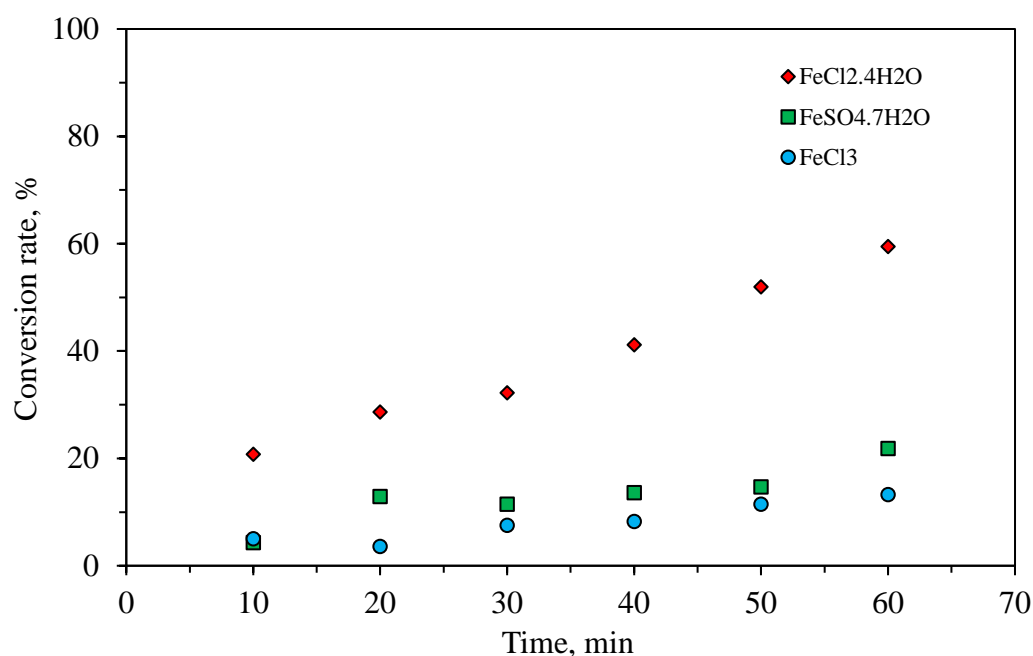


圖 24. Effects of Fe source on conversion rate for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min.



圖 25 為不同反應時間取樣的樣本之零價鐵濃度及 pH 值隨時間的變化。氯化亞鐵的初始 pH 值最高，約為 3.14，硫酸亞鐵次之，為 2.73，氯化鐵最低，為 1.74。pH 隨著操作時間的增加而降低。60 分鐘的反應時間後，氯化亞鐵最低，為 1.23，氯化鐵次之，為 1.44，硫酸亞鐵為 1.63。由於，氯化鐵系統的 pH 值介於 1.74 至 1.44 之間，氫離子的濃度相當高，提高陰極產生氫氣的反應，降低該系統的電流效率。

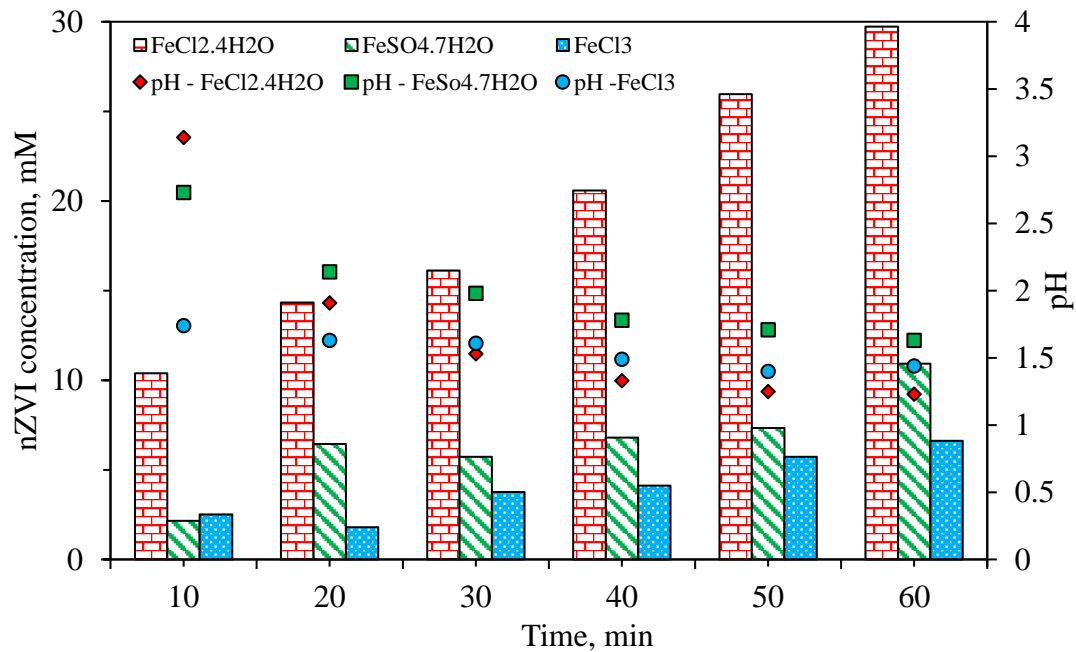


圖 25. Effects of Fe source on nZVI production and pH profiles. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, original pH, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min.



### 5.3.3 氯化亞鐵濃度對 nZVI 製備的影響

提高鐵離子濃度可以提高陰極產生 nZVI 反應降低陰極產生氫氣的副反應，提高電流效率。圖 26 為電流效率與操作時間的關係圖。電流效率隨著操作時間增加而降低。當氯化亞鐵的初始濃度為 75 mM 時，電流效率從 10 分鐘的 69 % 降低至 60 分鐘時的 30 %。當氯化亞鐵的初始濃度為 50 mM 時，反應時間從 10 分鐘到 60 分鐘，電流效率從 67 % 降低至 31 %。當氯化亞鐵的初始濃度為 25 mM 時，反應時間從 10 分鐘到 60 分鐘，電流效率從 38 % 降低至 21 %。

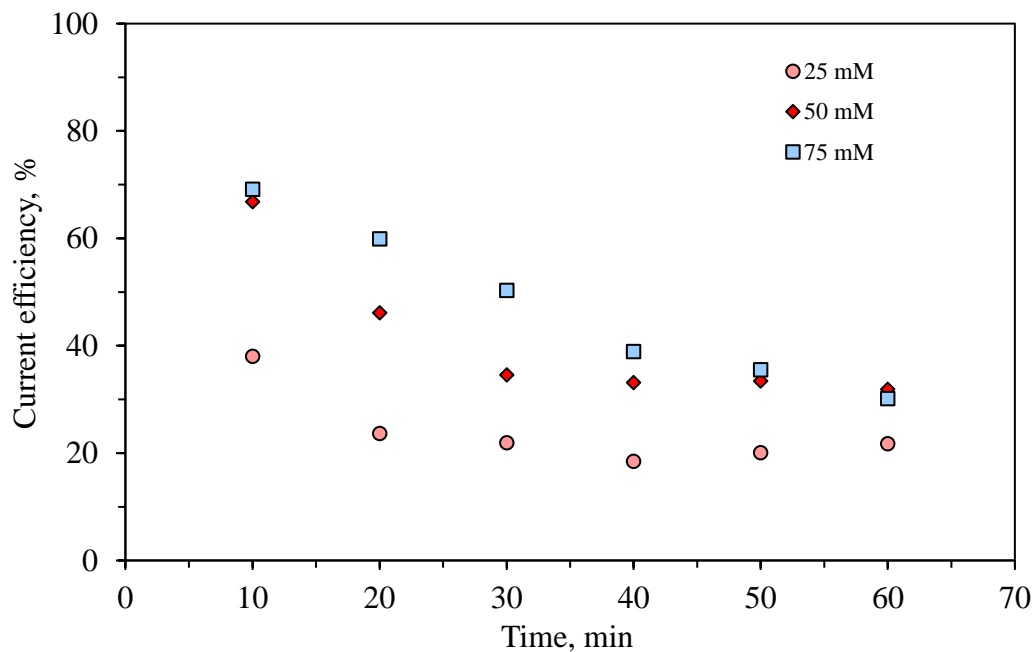


圖 26. Effects of  $\text{FeCl}_2$  concentration on current efficiency for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 25 to 70 mM, original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min.





圖 27 為不同反應時間取樣的樣本之轉換率與亞鐵濃度的關係。轉換率隨著反應時間增加而增加。於反應時間 60 分鐘後氯化亞鐵濃度 25、50 及 75mM 的轉換率分別為 83、57 及 35 %。

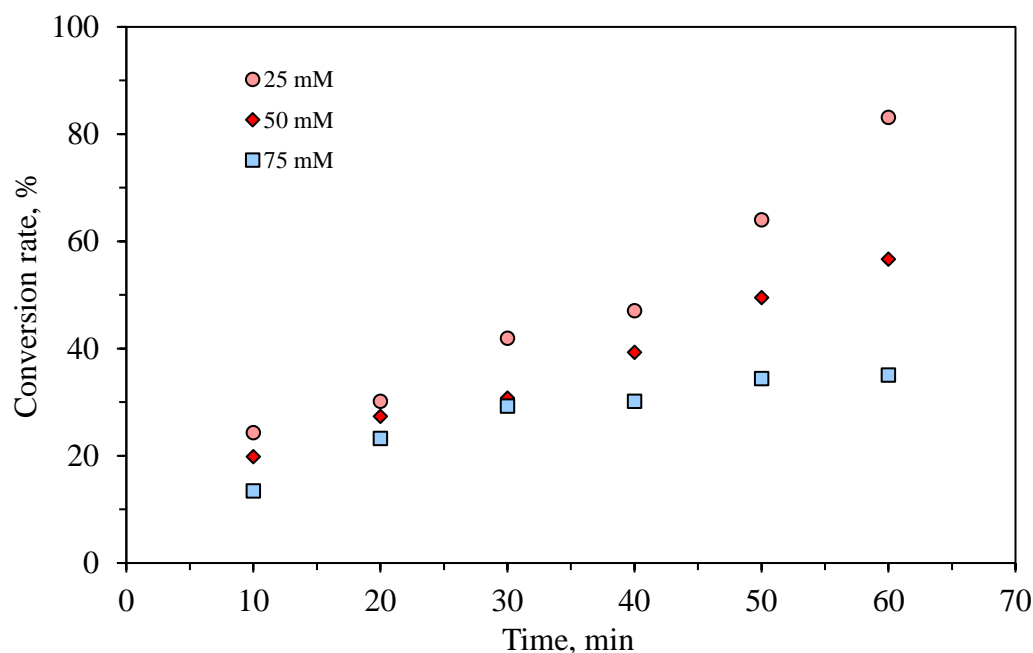


圖 27. Effects of  $\text{FeCl}_2$  concentration on conversion rate for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 25 to 70 mM, original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min.



圖 28 為不同反應時間取樣的樣本之零價鐵濃度及 pH 值隨時間的變化。pH 值隨反應時間的增加而降低，從一開始 3.17 到 2.53 之間，於 60 分鐘的反應時間後降低至 1.45 至 1.11 之間。系統中 nZVI 的濃度隨著反應時間的增加而增加，雖然 75mM 的系統中，一開始的 nZVI 的濃度最高，但是 60 分鐘後的濃度與 50mM 的系統差不多。

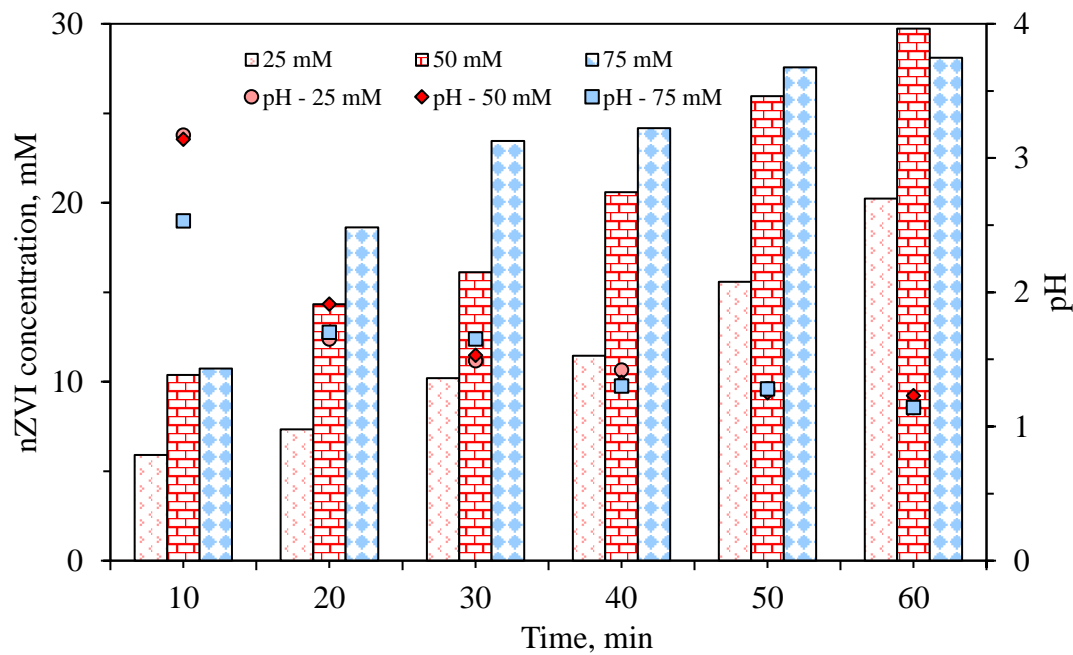


圖 28. Effects of  $\text{FeCl}_2$  concentration on nZVI production and pH profiles. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 25 to 70 mM, original pH,  $\text{N}_2$  purging flow rate = 1 L/min /min.



### 5.3.3 控制系統 pH 對 nZVI 製備的影響

從前面的實驗可發現，系統中的 pH 值從一開始的初始 pH 值約為 3.1，隨著反應時間的增加而降低，可接近 1.11。於反應的後期，系統中的鐵離子濃度已經大幅降低，而氫離子濃度則大幅提高，因此，於陰極的反應會從產生 nZVI 的反應，轉換成以產生氫氣的副反應，進而降低電流效率。本研究，利用 pH 自動控制系統，將系統的 pH 值穩定的控制在 2.0，比較有無 pH 控制的系統的電流效率及轉換率。

圖 29 為電流效率與時間的關係圖。實驗一開始，控制 pH 系統中的初始 pH 值為 2.0，未控制 pH 系統中的初始 pH 值為 3.17，由於控制 pH 系統的 pH 值較低，10 分鐘採樣的結果，電流效率只有 12.7%，遠遠低於未控制 pH 系統中，電流效率的 66.8%。之後，隨著未控制 pH 系統的 pH 開始降低，且系統中鐵離子濃度的減少，電流效率隨之降低。反觀控制 pH 系統，系統的電流效率逐漸增加，於反應 30 分鐘時，達到 96%，由於大部分的鐵離子已經轉為零價鐵，之後的電流效率也開始降低。

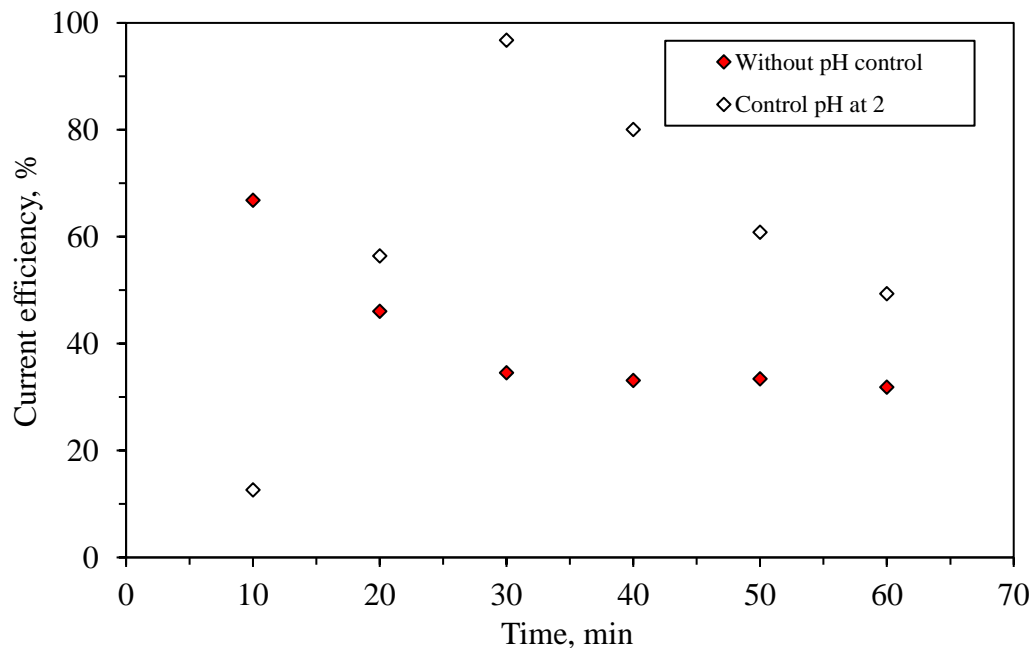


圖 29. Effects pH control on current efficiency to produce nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min.



圖 30 為不同反應時間取樣的樣本之轉換率。轉換率隨著反應時間增加而增加。於反應時間 40 分鐘後，控制 pH 系統中的轉換率已經達到 98.9%，隨著反應時間增加，系統的轉換率稍微降低，反應時間 50 及 60 分鐘的轉換率分別為 94 及 91.5%。而未控制 pH 的系統中，於反應時間 40 分鐘後的轉換率只有 39%，反應時間 60 分鐘的轉換率也只有 56.7%。

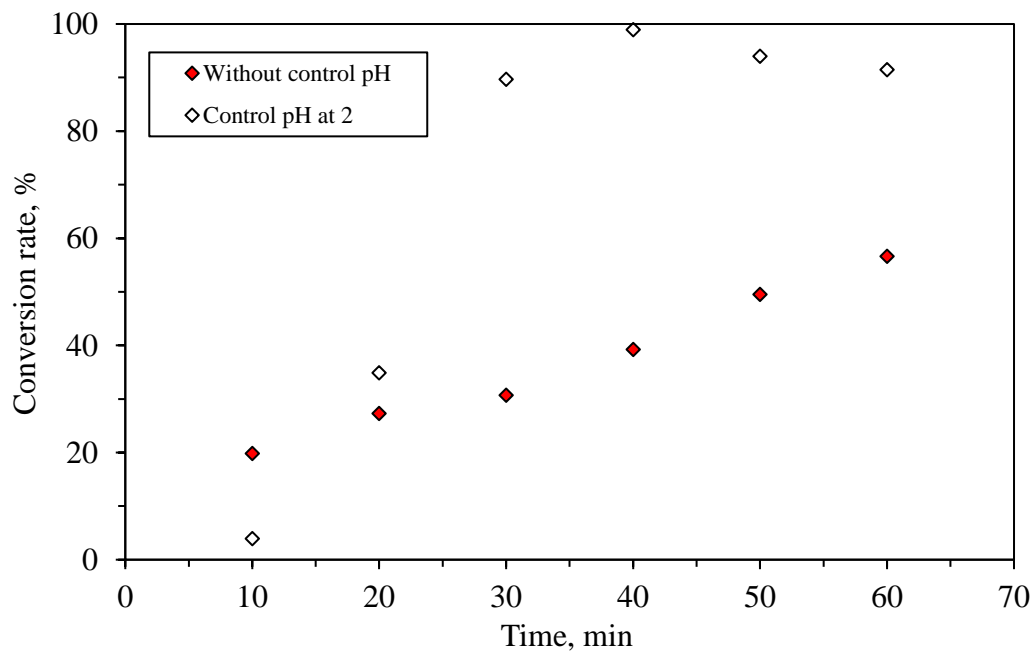


圖 30. Effects pH control on conversion rate for the production of nZVI. Experimental condition: Current intensity = 2 A, Fe concentration = 50 mM, N<sub>2</sub> purging flow rate = 1 L/min /min.



## 5.4 電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的粒徑及特性分析

### 5.4.1 粒徑分析

過往文獻的粒徑尺寸分析多使用 SEM 計算單一 Fe 晶體的尺寸。由於奈米零價鐵 (nZVI) 是眾多 Fe 晶體的聚合體，此方法無法證明奈米零價鐵的真實粒徑大小。本研究為明確分析電化學程序製備的 nZVI 的粒徑大小，使用粒徑分析儀 (Nanoparticle Size Analyzer) 直接量測在脫氧超純水中的電化學程序製備的 nZVI 及 SnZVI 大小，此方法能夠獲得奈米零價鐵的真實粒徑尺寸。本研究使用三種鐵鹽種類 ( $\text{FeCl}_2$ /  $\text{FeSO}_4$ /  $\text{FeCl}_3$ ) 用於電化學程序製備 nZVI，並選擇粒徑最小的鐵鹽種類結合硫化一步法製備 SnZVI，分析硫化後的粒徑尺寸差異。

當實驗條件為：鐵鹽種類為  $\text{FeSO}_4$  (Fe concentration: 50mM)；電流強度為 2A；電壓強度為 30V；反應時間為 60 分鐘時，所取得的 nZVI 粒徑尺寸分佈顯示於圖 31。平均為 4222.1 nm，所取得的平均粒徑尺寸為 3616.6 nm，其中粒徑分布於 2511.05nm (0.47%)到 7532.65nm (5.629%)之間，佔比最高的為 4091.63nm (15.723%)。

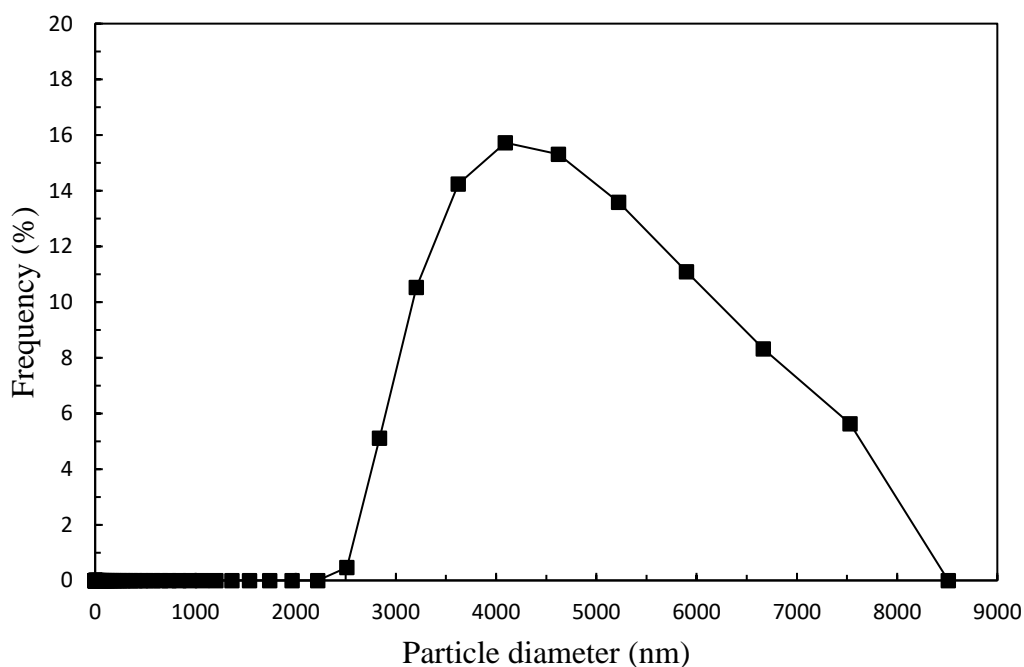


圖 31.  $\text{FeSO}_4$  製備的 nZVI 粒徑分佈圖



在相同條件下，鐵鹽種類為  $\text{FeCl}_3$  時，所取得的粒徑尺寸分佈顯示於圖 32，平均為 3616.6 nm，其中粒徑分布於 2222.51nm (2.124%)到 7532.65nm (2.06%)之間，佔比最高的為 3621.48nm (15.225%)。

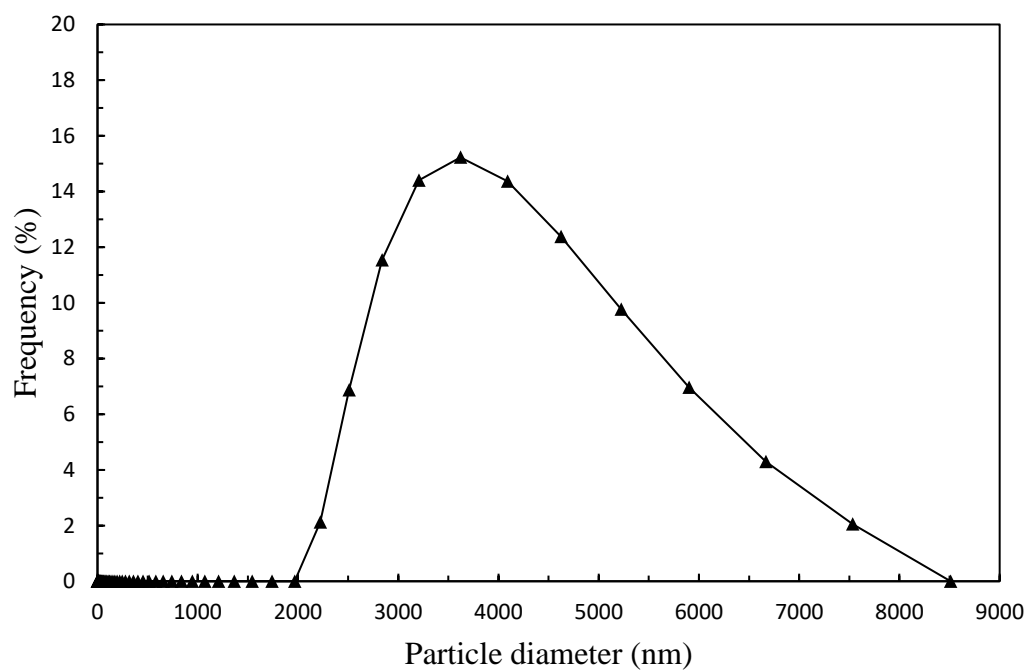


圖 32.  $\text{FeCl}_3$  製備的 nZVI 粒徑分佈圖





當鐵鹽種類為  $\text{FeCl}_2$  時，分析的粒徑尺寸分佈顯示於圖 33，平均為為 259.8 nm，其中粒徑分布於 246.98nm (30.707%)到 356.2nm (1.84%)之間，佔比最高的為 279.04nm (46.467%)。

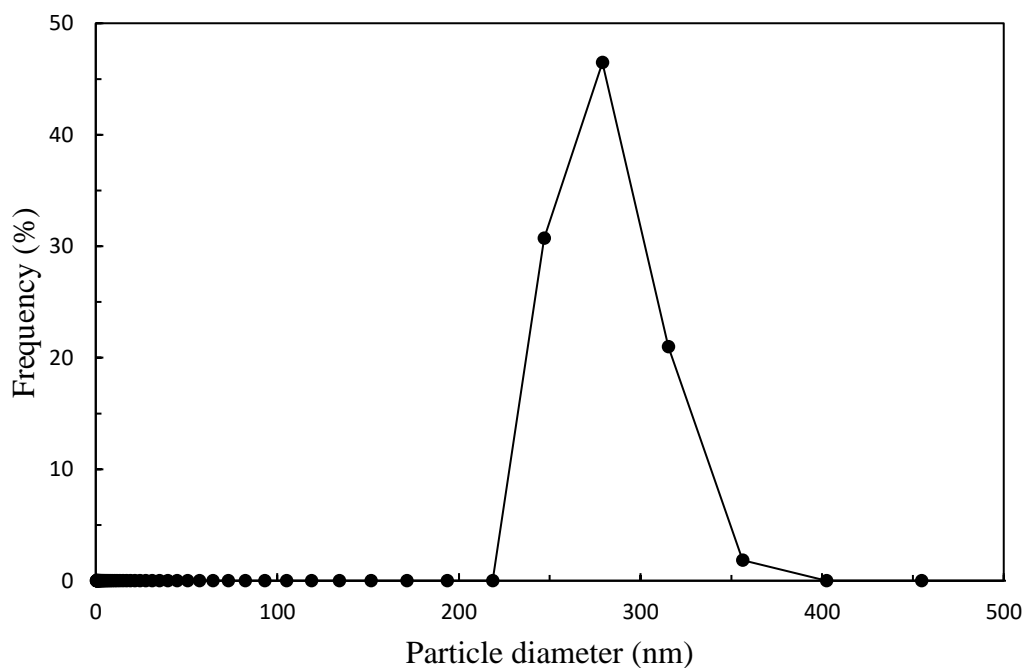


圖 33.  $\text{FeCl}_2$  製備的 nZVI 粒徑分佈圖



使用  $\text{FeCl}_2$  作為電化學程序的鐵鹽，結合硫化一步法製備 SnZVI。在相同條件下，添加硫鐵比 (S/Fe molar ratio) 為 0.1 的連二亞硫酸鈉於溶液中，所取得的 SnZVI 的粒徑尺寸分佈顯示於圖 34，平均僅為 61.7 nm，其中粒徑分布於 50.53nm (11.261%)到 72.87nm (22.163%)之間，佔比最高的為 64.5nm (66.576%)。

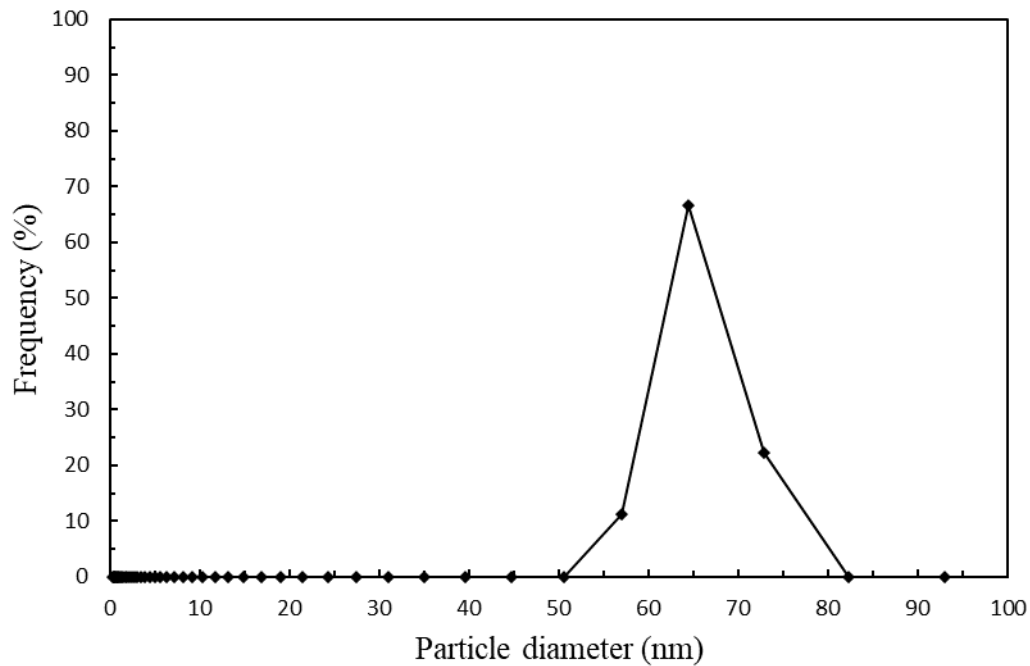


圖 34.  $\text{FeCl}_2$  製備的 SnZVI 粒徑分佈圖



電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的平均粒徑尺寸分析結果顯示於圖 35。結果顯示，使用  $\text{FeCl}_2$  作為電化學程序的鐵鹽所製備的 nZVI，比起  $\text{FeSO}_4$  及  $\text{FeCl}_3$  所製備的 nZVI 粒徑尺寸縮小了約 16 及 14 倍。並且粒徑分佈較集中。SnZVI 相比 nZVI 的粒徑尺寸縮小了約 4.2 倍。透過結果得知，選用  $\text{FeCl}_2$  作為鐵鹽的電化學程序並結合硫化一步法，獲得的粒徑尺寸最小，能夠有效提升與水相的接觸面積。

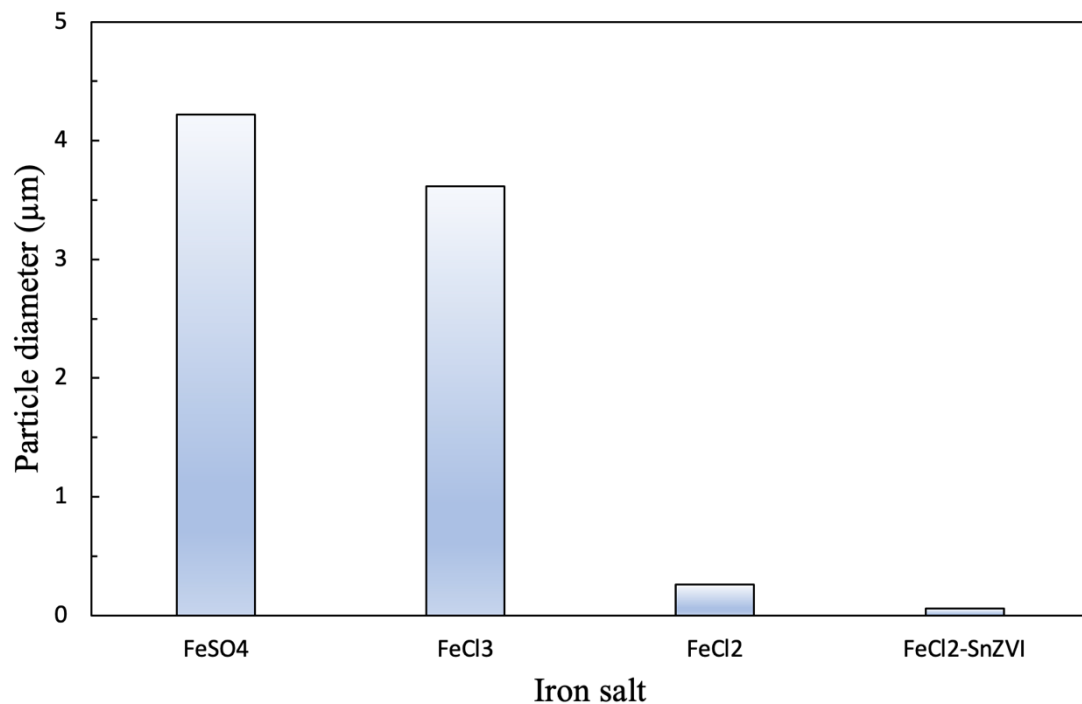


圖 35：不同鐵鹽電化學程序製備 nZVI 及 SnZVI 的粒徑



Xu et al. [64]利用傳統化學一步法及二步法所形成的顆粒連結成鏈狀的形狀，而顆粒的大小大約為 100 nm。Cao et al. [65]研究不同硼鐵比例對 SnZVI 形狀及顆粒大小的影響，從 SEM 及 TEM 的分析也看到相同的鏈狀結構。其中顆粒的大小隨著硼鐵比例的增加而增加，但是顆粒的大小也介於 100 nm 上下。本研究所採用的電化學製備的 SnZVI 顆粒大小與傳統化學方法製備的 SnZVI 顆粒大小尺寸更小。為了比較本研究製備的 SnZVI 的晶體顆粒大小，本研究也利用 SEM 分析顆粒的尺寸，如圖 36 所示。由圖中可知，SEM 分析的顆粒大小約為 14 nm。

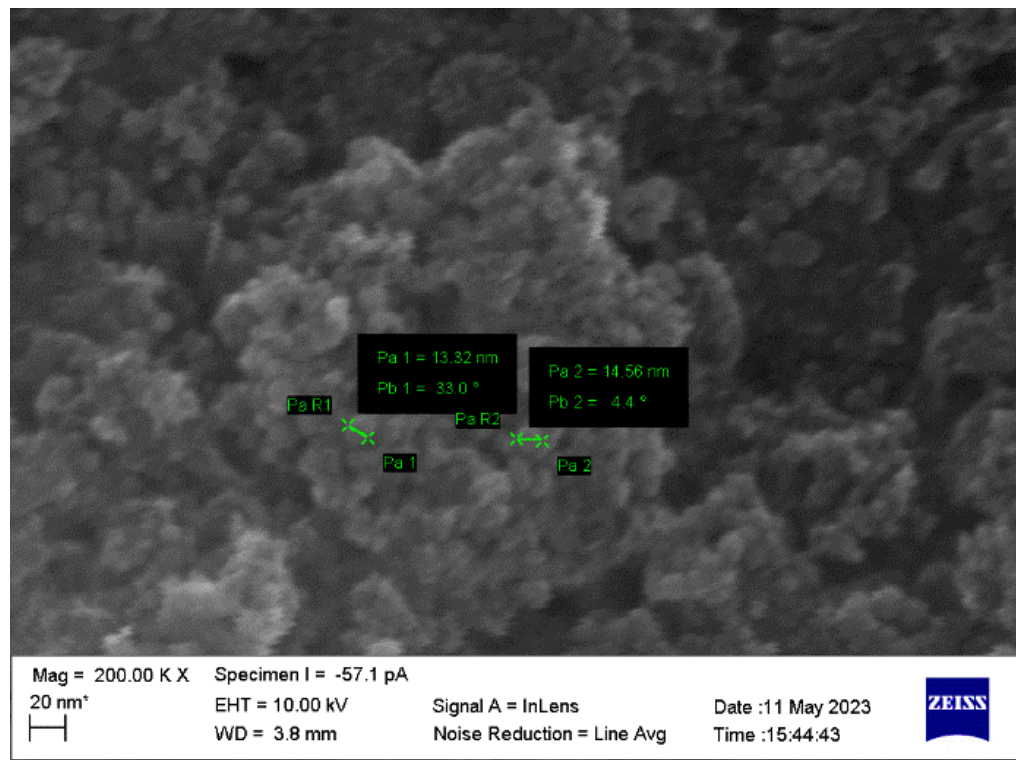


圖 36：SEM 分析 SnZVI 的晶體顆粒



### 5.4.2 表面成分分析

為了證明連二亞硫酸鈉參與硫化奈米零價鐵的反應過程，X 射線能量散佈分析儀 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 顯現 SnZVI 的表面元素分析呈現於圖 37。對於 SnZVI，當硫鐵比為 0.2 (S/Fe molar ratio = 0.2) 時，EDS 面分析除了顯現高強度的鐵 (Fe) 元素訊號，也顯現硫 (S) 元素訊號緻密地分布於 SnZVI 上，這結果表明本研究使用的硫化一步法硫與鐵的原子比 (At %) 為 11.3: 88.7。結果證明本研究硫化一步法有效地覆蓋 nZVI 的活性點位，增加零價鐵的疏水性與電子選擇性。

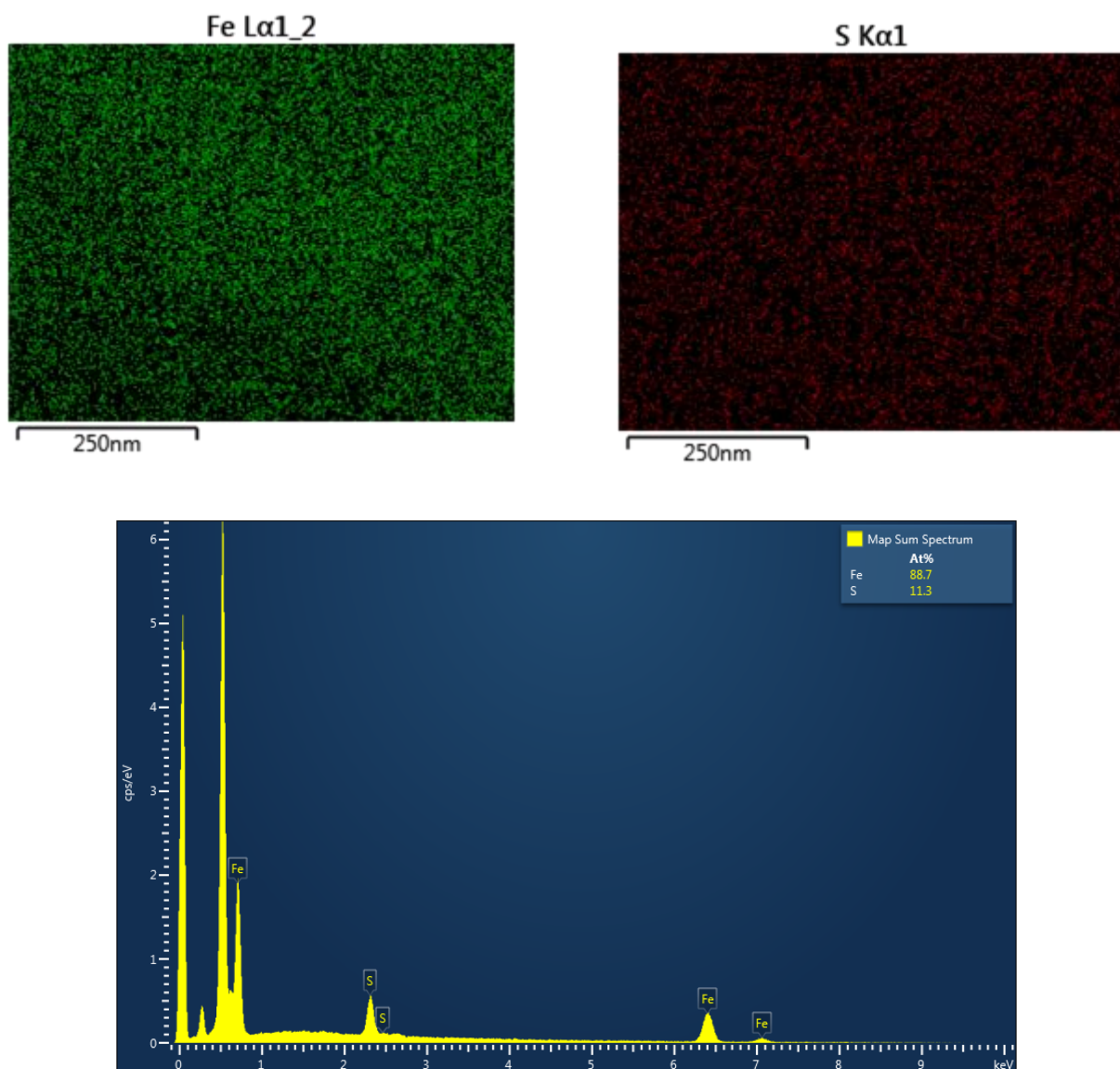


圖 37：X 射線能量散佈分析儀分析 SnZVI 的表面元素



### 5.4.2 表面疏水性能分析

圖 38 顯示電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的接觸角。nZVI 的接觸角為 67.53 度，硫化後的 SnZVI 接觸角大幅增加到了 115.27 度，顯示疏水特性大幅增加。Xu et al. [64]使用傳統化學一步法及二步法所得到的 nZVI 顆粒接觸角為 15-20 度之間，比起本研究所使用的電化學程序所得到的顆粒親水性還高。以二步法所得到的 SnZVI 顆粒接觸角為 34-40 度之間，還是親水性相當高的顆粒。若是以傳統化學一步法所得到的 SnZVI 顆粒接觸角為 100-105 度之間，顯示疏水特性大幅增加，但還是小於本研究電化學程序製備的 SnZVI 疏水特性。

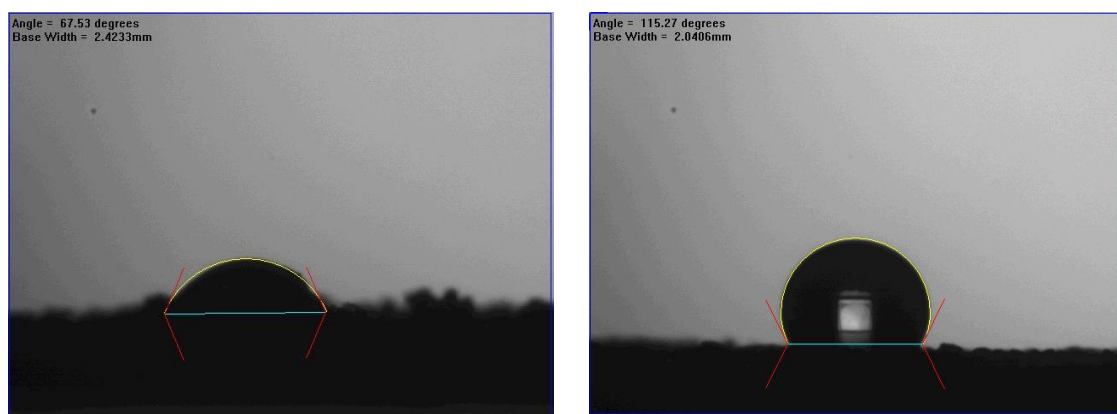


圖 38：電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 的表面疏水性能分析





## 5.5 化學還原及電化學還原的成本比較

前面提到 Visentin et al. [51] 以生命週期評估分析上述 nZVI 製備方法的可持續性指標(sustainability index)，其中三個得分最低的項目分別為微乳化、超音波及硼氫化鈉化學還原法。該作者認為造成硼氫化鈉化學還原法得分低的原因與使用硼氫化鈉息息相關。硼氫化鈉的製備複雜，使用的原料價格高昂，對於人體健康及生態系統的環境衝擊大。以下就電化學 nZVI 製備程序取代化學還原 nZVI 製備程序需要使用的硼氫化鈉的成本，比較兩者的製備成本。

從上述電化學 nZVI 製備程序的結果得知影響電化學 nZVI 製備程序的操作參數，例如：電流強度、電壓及電流效率。假設電化學 nZVI 製備程序的操作電流強度為 3A，使用亞鐵離子為鐵源，根據上述的實驗結果，可知平均操作電壓約為 27V，以連續式操作 40 分鐘，並且控制 pH 為 2.0，電源效率可達 98.9%。以台幣 2.8 元一度的電費，電化學製備一莫爾的 nZVI 所需花費為 4.10 元。此外，電化學製備方法所需要的惰性電極為鍍上鈦鈷的鈦電極。尺寸為 200x50x1.5 mm，價格為美金 14.9 元，研究迄今，並未發生電極腐蝕的情形。若將惰性電極的成本納入製造成本，以使用 100 次計算，每一次的分攤成本為 4.47 元，製造一莫爾的 nZVI 所需的花費為 8.57 元。以 S/Fe 莫耳比 0.1 製造 SnZVI，以一莫爾的連二亞硫酸鈉價格 7.99 元估算，製造一莫爾的 SnZVI 所需的花費為 9.37 元，如圖 40 所示。

若以化學還原製備 nZVI，需考量  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  的莫爾比。根據 Cao et al. [31] 探討  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  莫爾比對所製備 SnZVI 的反應性及選擇性的影響。實驗結果發現，當  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  莫爾比從 1.5 增加到 5，鐵離子還原成 SnZVI 的轉化率從 20% 增加至 97%。以  $\text{NaBH}_4/\text{Fe}$  的莫爾比 5 為例，由  $\text{NaBH}_4$  取得價格(如圖 39 所示)，每公克為 27.2 元，因此製造一莫爾的 nZVI 所需的花費高達 5391 元，為電化學 SnZVI 製備程序的 575.5 倍(如圖 40 所示)。不僅電化學 nZVI 製備程序的花費非常的低，且電化學 nZVI 製備程序對環境的污染較低。此外，後續化學還原製備法所產生的硼酸處理的高昂成本，也需要評估及分析。





單別單號: B12A-1110822049		客戶名稱: 淡江大學學校財團法人淡江大學水資源及環境工程系李奇旺老師		稅別稅率: 應稅內含 5.00%		幣別: NTD		
報價日期: 111/08/22		客戶代號: 1180001229		聯絡人: 張博維先生				
業務人員: 0035 廖國龍		電話: 02-26202947(LAB)						
有效日期: 報價日起 30日內		傳真:						
客戶單號:		備註: B2A1-1110822023						
序號	品號 品名	中文品名	CAS No.	包裝	數量	單價	小計	備註
0001	SI-C9002-25G	十六烷基氯化吡啶		25G	1	2,600	2,600	
	Hexadecylpyridinium chloride monohydrate 99.0-102.0%		6004-24-6					
0002	AF-13432-100G	硼氫化鈉		100G	1	2,720	2,720	
	Sodium borohydride, 98%		16940-66-2					
	以下空白//							

圖 39. 硼氫化鈉採購價格

Electrochemical process		Chemical process	
Current, A	3	BH, NTD/g	27.2
Voltage, V	27	Purity	98%
Current efficiency	99%	BH, NTD/mol	1078.008
Electricity price, NTD/kwh	2.8	B/Fe molar ratio	5
Fe(II) or Fe(III)	2	Conversion rate	97%
Time needed to make a mole of Fe, hr	18.069		
Energy needed, kwh	1.464		
Electrode cost	4.470		
Sodium dithionite, NTD/mol	7.989	Sodium dithionite, NTD/mol	7.989
Cost per mole of Fe, NTD	9.37	Cost per mole of Fe, NTD	5390.84

圖 40. 化學及電化學製備 nZVI 的成本比較



## 5.6 電化學程序製備 nZVI/ SnZVI 降解三氯乙烯 (TCE) 的效能

圖 41 為電化學製備的 nZVI/ SnZVI 在不同劑量下降解三氯乙烯 (TCE) 的效能比較。nZVI 的實驗條件為：氯化亞鐵濃度為 50 mM、溶液體積為 0.4 公升、電流強度為 2 A、電壓強度為 30 V，反應時間為 1 小時。SnZVI 則在相同條件下加入 S/Fe 摩爾比為 0.1 的連二亞硫酸鈉於溶液中。本節實驗以批次實驗進行，分別對 nZVI/ SnZVI 溶液取樣並以脫氧 DI 水稀釋至理論濃度 1、5、15 mM，並分別裝於實際體積約 55 ml 的棕色瓶，以氣密針加入 TCE 儲備溶液，此時每一瓶濃度為 13.27 ul，每一批次的反應時間為三天。因為以上述條件進行電化學製備的轉化率為 74.13%，因此還需對理論濃度乘算以獲得真實的 nZVI/ SnZVI 濃度。

實驗結果顯示，當 nZVI/ SnZVI 濃度為 0.74 mM 時，nZVI 僅能去除 6% 的 TCE，而 SnZVI 的去除率約為 10%。當 nZVI/ SnZVI 濃度為 3.71 mM 時，nZVI 的 TCE 去除率約 35.21%，而 SnZVI 的去除率則上升至 54.81%。最後當 nZVI/ SnZVI 濃度為 11.12 mM 時，nZVI 能夠去除約 49.55% 的 TCE，而 SnZVI 能夠去除約 78.78% 的 TCE。實驗結果證明，電化學製備的 nZVI/ SnZVI 對 TCE 具有良好的去除效率。

前面第 5.1.2 節中，針對化學製備的 SnZVI 對 TCE 的降解效率的實驗，該研究中的 SnZVI 濃度約為 600 mg/L，於反應五天後的 TCE 降解效率為 93.73%。本節中的 SnZVI 濃度為 11.12 mM，相當於 621 mg/L 的 SnZVI，反應時間為 3 天，可達到 78.78% 的 TCE 效果。以電化學製備的 SnZVI 價格僅為化學製備 SnZVI 的 0.17%，結合低能耗/成本與無額外污染等電化學程序的優點，使用電化學製備 nZVI/SnZVI 用於去除三氯乙烯能成為新的整治技術選擇。

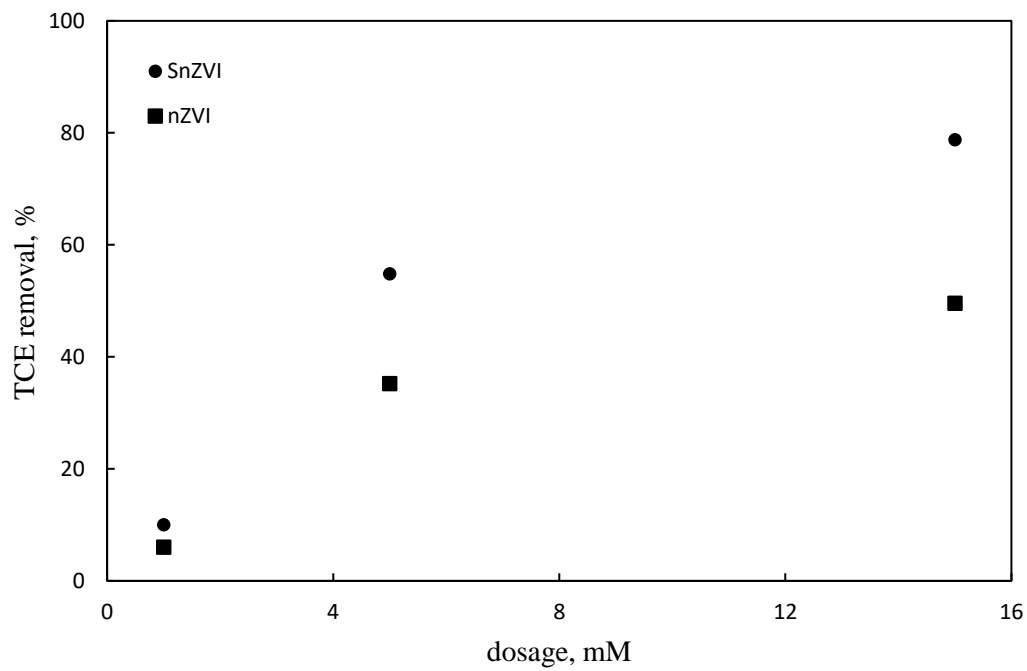


圖 41：Comparison of electrochemically produced nZVI/ SnZVI for TCE degradation under various dosage. Reaction time = 3 days. Initial TCE concentration = 10 mg/L.



## 5.7 電化學程序製備 SnZVI 降解三氯乙烯 (TCE) 的砂箱實驗

本研究以砂箱實驗模擬 SnZVI 處理受 TCE 污染之地下水實驗。砂箱組裝完成，如圖 42 所示。砂箱的寬度為 50 公分，高度為 40 公分，厚度為 5.5 公分。砂子的填充高度為 37.5 公分。砂子的顆粒大小約為 0.5-1 mm。砂箱共 10 個採樣口，編號 1 到 5 的採樣口位於高度 25.5 公分處，6 到 10 的採樣口位於高度 10 公分處。以砂箱右邊為起點，編號 1 及 6 號採樣口位於 5 公分處，2 及 7 號採樣口位於 15 公分處，3 及 8 號採樣口位於 24 公分處，4 及 9 號採樣口位於 35 公分處，5 及 10 號採樣口位於 46 公分處。

砂箱中共埋入三根注入管，其管徑分別為 10 mm 的進、出流管及 14 mm 的 SnZVI 注入管，第一支管子為進流管，位於砂箱的最右邊，第二根管子為 SnZVI 注入管位於 24 公分處，第三支管子為出流管，位於砂箱的最左邊。三根管子的底部與砂箱接觸，由底部算起，每 5 公分開一小孔，共 5 個孔，如圖 43 所示。

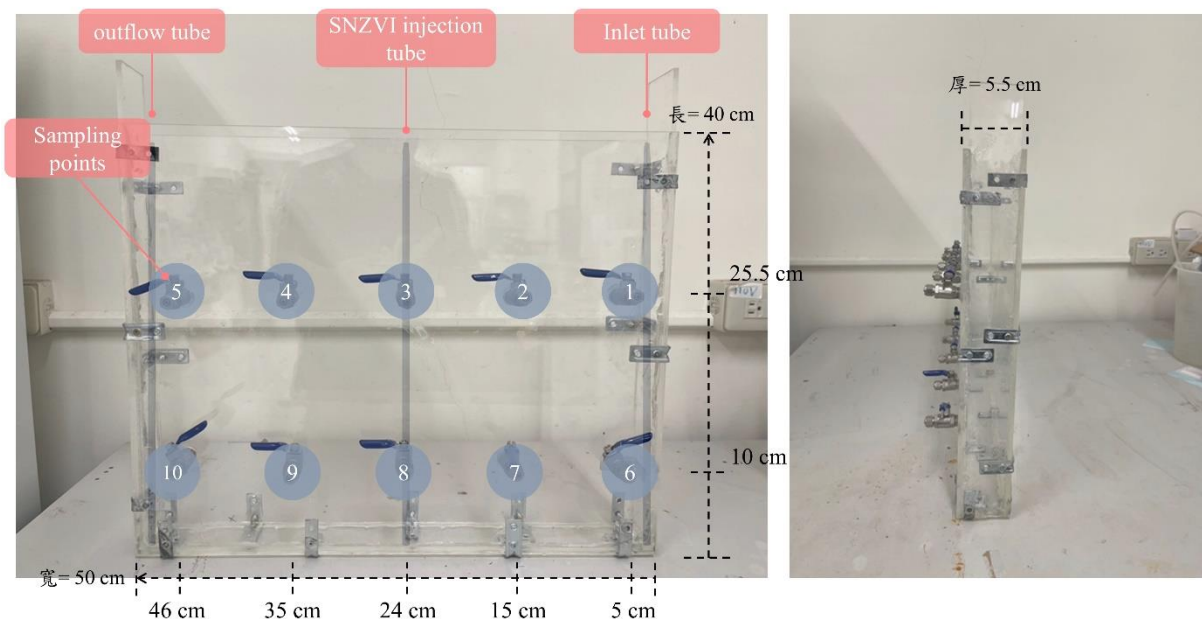


圖 42. 砂箱實驗使用的砂箱組裝、採樣口位置及進流、出流及 SnZVI 注入管位置。

設計的想法為將 TCE 溶液由幫浦注入進流管（右），以每天 0.690 公尺的速度流向出流管（左），藉此模擬地下層裡水流動狀態，而 SnZVI 注入管則是模擬處理地下水污染時，所採用之注入井設備。此外為了觀察 TCE 在地下層的降解情形，我們固定 10 個取樣點，利用水龍頭可彈性開關的特性做為取樣設備。理想狀態下注入的 SnZVI 顆粒會藉由水流擴散至出流管周圍，使降解的範圍擴大提升降解效能，有關 SnZVI 對 TCE 降解之結果會在後面內容進行討論。



而 TCE 溶液進流濃度設定為 16.7 mg/L，針對進流流速上的設定，為了便利性設置 2 個進流口分別由幫浦打入 2.4 ml/min 的去離子水和 0.6 mL/min 的較高濃度 TCE 溶液（50 ppm），藉由去離子水稀釋 TCE 溶液至 10 ppm，為了使 TCE 溶液不容易逸散，採用 1 公升的鋁製氣體採樣袋將 1 公升脫氣水注入後，放 4°C 冰箱備用，現配 TCE 儲備溶液 50 g/L，並使用針筒取 1 毫升注入之。

圖 43 為砂箱實驗的實際照片及系統示意圖。砂子的填充高度為 37.5 公分，砂子填充的孔隙率 42% 計算，實際水流的速度約為每天 0.690 公尺。利用下游的取水位置控制地下水液面。下游的取水位置位於高度 27 公分處。

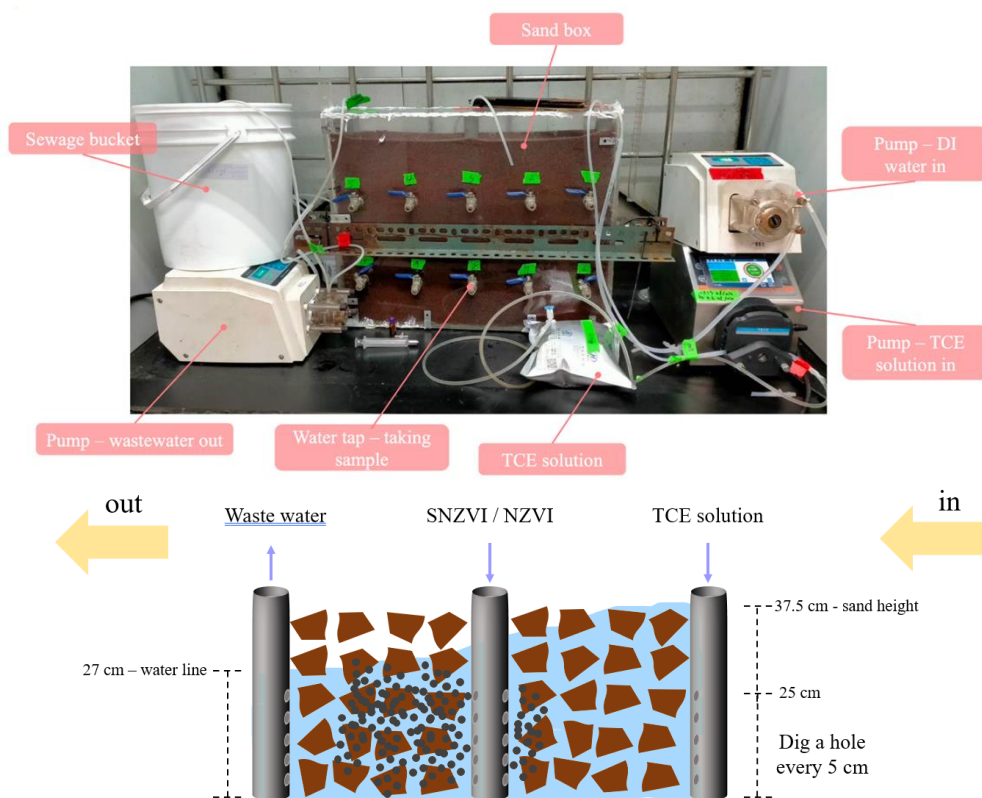


圖 43. 砂箱實驗實際系統及進流、出流及 SnZVI 示意圖。



系統啟動後，先注入去離子水 2 天，確定系統的穩定性後，開始注入含 TCE 的水樣。於 TCE 水樣注入 40 小時後，從採樣口取出樣本稀釋 100 至 1000 倍，分析 TCE 濃度，以 Python 畫出 TCE 的濃度分佈圖，如圖 44 所示。由圖中可看出，砂箱的進流口位置，TCE 濃度已經接近進流濃度 (16.7 mg/L)，而接近出流口上方的濃度最低，大約為 4.5 mg/L。由於管子的 5 個出流孔位於底部 5 到 25 公分處，因此接近出流口上方 30 公分處可能為死角，濃度變化較慢。

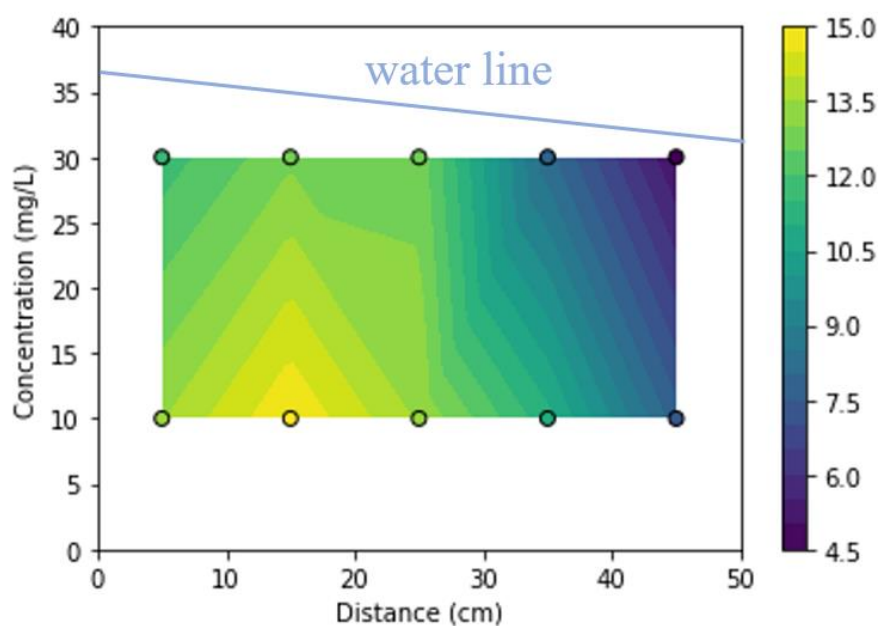


圖 44. 砂箱實驗系統中於操作 40 小時後的 TCE 濃度的分佈



於 TCE 注入 40 小時後開始分 3 次注入 SnZVI，每一次的間隔為 24 小時，每一次注入的量為 100 CC，SnZVI 的濃度大約為 37.5 mM。砂箱中的 SnZVI 大約為 628 mg。圖 45 為最後一次 SnZVI 注入 1 天後砂箱實驗系統的 TCE 的濃度分佈圖。結果得知在 SnZVI 灌注點（25, 5）的 TCE 濃度極低（0.022 mg/L），顯示本研究製備的奈米零價鐵對 TCE 具有良好的反應活性。並且 SnZVI 溶液可以擴散至砂箱各個點位，使各個點位的 TCE 去除率皆有 95.2 至 99.9 % 的去除率。

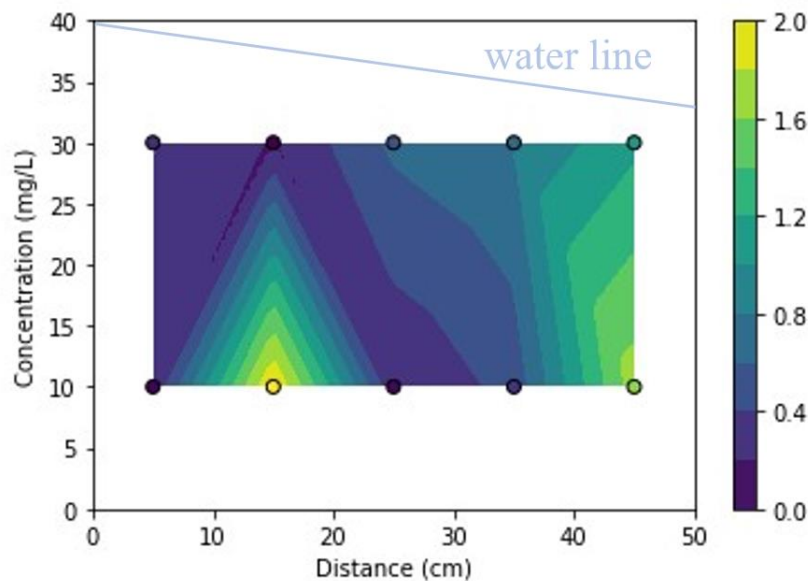


圖 45. 砂箱實驗系統中於最後一次 SnZVI 注入 1 天後的 TCE 濃度的分佈





圖 46 為砂箱實驗系統中於最後一次 SnZVI 注入後 5 天後的 TCE 濃度的分佈。結果顯示，SnZVI 灌注點的還是維持極高的 TCE 去除率，達到了 98.6%。其它採樣口的分析結果，顯示整體的 TCE 去除率介於 87.5 -93.1 %。

。

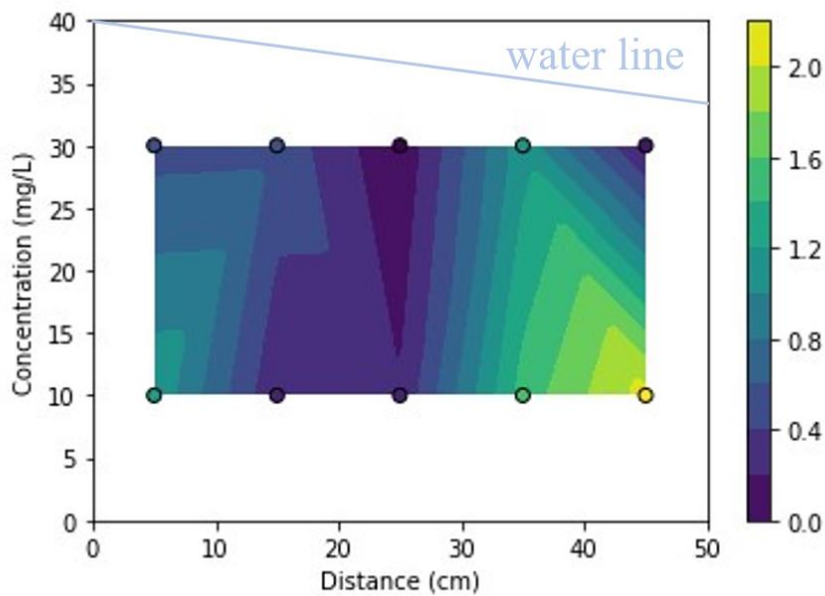


圖 46. 砂箱實驗系統中於最後一次 SnZVI 注入 5 天後的 TCE 濃度的分佈



## 5.8 結論與建議

本研究利用電化學製備 SnZVI，探討電流強度、鐵離子的形式及 pH 控制對 nZVI 製備過程的電流效率及轉換率的影響。並利用電化學製備的 SnZVI 降解 TCE。本研究的結論如下：

1. 本研究以電化學批次製備和連續式製備 SnZVI。由於利用強力磁鐵將 SnZVI 從溶液中分離的效果不佳。建議以連續式製備方式，將溶液中的鐵離子完全轉換成 SnZVI，且不將 SnZVI 從製備溶液中分離，溶液中除了氯離子及硫酸根離子外，並無其它有害物質，可直接應用於污染場址，減少 SnZVI 收集的損失及避免 SnZVI 氧化，降低處理效果。
2. 於 2A 的工作電流下，將 pH 值控制在 2.0，操作時間 30 分鐘可達到 96% 的電流效率，操作時間 40 分鐘可達到 98.9% 的轉換率。
3. 以粒徑分析儀分析電化學製備的 SnZVI 粒徑尺寸僅為 61.7 nm，若以 SEM 分析 SnZVI 的晶體顆粒大小，尺寸約為 14nm。比起文獻中以傳統化學還原法製備的 SnZVI 粒徑尺寸還小。
4. 電化學製備 SnZVI 接觸角為 115.27 度，比起以傳統化學一步法所得到的 SnZVI 顆粒接觸角 100-105 度之間，顯示本研究電化學程序製備的 SnZVI 疏水特性大幅增加。
5. 考量惰性電極的費用及硫化藥劑費用，以目前的電流效率與運作電流計算，電化學程序製造一莫爾的 SnZVI 所需的花費為 9.37 元。而傳統化學 SnZVI 製備程序，需要 5391 元，高出本研究團隊提出的電化學程序 575.5 倍。
6. 電化學程序製備的 SnZVI 對 TCE 降解的效能於砂箱實驗模擬得到印證。於砂箱系統中分三次注入大約 628 毫克的 SnZVI。於最後一次 SnZVI 注入 1 天後，採樣分析砂箱實驗系統的 TCE 濃度分佈，結果顯示，於 SnZVI 灌注點的 TCE 濃度極低，顯示本研究製備的奈米零價鐵對 TCE 具有良好的反應活性。並且 SnZVI 溶液可以擴散至砂箱各個點位，使各個點位的 TCE 去除率皆有 95.2 至 99.9 % 的去除率。於最後一次 SnZVI 注入 5 天後，採樣分析砂箱實驗系統的 TCE 濃度分佈，結果顯示，SnZVI 灌注點的還是維持極高的 TCE 去除率，其它採樣口的分析結果，顯示整體的 TCE 去除率介於 87.5 至 93.1% 的去除率。

本研究的建議如下：

1. 由於二價鐵產生氫氧化亞鐵沈澱的 pH 接近中性，有關控制電化學程序製備 pH 的程序，可以提高控制 pH 至 pH4.0，降低氫離子濃度，減緩陰極產生氫



氣的副反應，提高電流效率。

2. 電化學程序製備程序，可採用工業用的氯化亞鐵為原料，測試大量生產 SnZVI 的成本及 TCE 的降解效能。
3. 本計劃採用的電源供應器的最高電流為 3A，生產 SnZVI 的時間非常耗時。建議後續的研究應採用高電流低電壓的電源供應器，大量生產 SnZVI，進行模廠實驗。



## (六) 參考文獻(references)

- [1] C. Liang, I.-L. Lee, I.-Y. Hsu, C.-P. Liang, Y.-L. Lin, Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*. 70 (2008) 426–435.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.077>.
- [2] S.M. Wang, S. kung Tseng, Reductive dechlorination of trichloroethylene by combining autotrophic hydrogen-bacteria and zero-valent iron particles, *Bioresour Technol*. 100 (2009) 111–117.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.05.033>.
- [3] Z. Li, H. Hanlie, Combination of surfactant solubilization with permanganate oxidation for DNAPL remediation, *Water Res*. 42 (2008) 605–614. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.08.010>.
- [4] H.Y. Shin, N. Singhal, J.W. Park, Regeneration of iron for trichloroethylene reduction by *Shewanella alga* BrY, *Chemosphere*. 68 (2007) 1129–1134.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2007.01.059>.
- [5] S. Peng, N. Wang, J. Chen, Steam and air co-injection in removing residual TCE in unsaturated layered sandy porous media, *J Contam Hydrol*. 153 (2013) 24–36.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2013.07.002>.
- [6] A. Intiso, Y. Miele, N. Marchettini, A. Proto, M. Sánchez-Domínguez, F. Rossi, Enhanced solubility of trichloroethylene (TCE) by a poly-oxyethylene alcohol as green surfactant, *Environ Technol Innov*. 12 (2018) 72–79. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2018.08.001>.
- [7] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng Geol*. 60 (2001) 371–380. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00117-4).
- [8] A.T. Besha, D.N. Bekele, R. Naidu, S. Chadalavada, Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers, *Environ Technol Innov*. 9 (2018) 303–322.



- <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2017.08.004>.
- [9] S. Zhang, G. Mao, J. Crittenden, X. Liu, H. Du, Groundwater remediation from the past to the future: A bibliometric analysis, *Water Res.* 119 (2017) 114–125.  
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.01.029>.
- [10] K.H. Wei, J. Ma, B.D. Xi, M. da Yu, J. Cui, B.L. Chen, Y. Li, Q.B. Gu, X.S. He, Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater, *J Hazard Mater.* 432 (2022) 128738.  
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.128738>.
- [11] R.L. Siegrist, M. Crimi, T.J. Simpkin, *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [12] H.F. Stroo, A. Leeson, J.A. Marqusee, P.C. Johnson, C.H. Ward, M.C. Kavanaugh, T.C. Sale, C.J. Newell, K.D. Pennell, C.A. Lebrón, M. Unger, Chlorinated Ethene Source Remediation: Lessons Learned, *Environ Sci Technol.* 46 (2012) 6438–6447.  
<https://doi.org/10.1021/es204714w>.
- [13] U. Fischer, R. Schuln, M. Keller, Experimental and Numerical Investigation of Soil Vapor Extraction, *Water Resour Res.* 32 (1996) 3413–3427. <https://doi.org/10.1029/95WR02668>.
- [14] F.I. Khan, T. Husain, R. Hejazi, An overview and analysis of site remediation technologies, *J Environ Manage.* 71 (2004) 95–122.  
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2004.02.003>.
- [15] T.G. Poulsen, P. Moldrup, T. Yamaguchi, P. Schjønning, J.A. Hansen, Predicting Soil-Water and Soil-Air Transport Properties and Their Effects on Soil-Vapor Extraction Efficiency, *Groundwater Monitoring & Remediation.* 19 (1999) 61–70.  
<https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1999.tb00225.x>.
- [16] J.T. Albergaria, M. da C.M. Alvim-Ferraz, C. Delerue-Matos, Remediation efficiency of vapour extraction of sandy soils contaminated with cyclohexane: Influence of air flow rate, water and natural organic matter content, *Environmental Pollution.* 143 (2006) 146–152. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2005.10.040>.



- [17] M. Sepehr, Z.A. Samani, In Situ Soil Remediation Using Vapor Extraction Wells, Development and Testing of a Three-Dimensional Finite-Difference Model, *Groundwater*. 31 (1993) 425–436.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1993.tb01845.x>.
- [18] C. yu Qin, Y. sheng Zhao, W. Zheng, Y. song Li, Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction, *J Hazard Mater*. 176 (2010) 294–299.  
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.11.027>.
- [19] M. da C.M. Alvim-Ferraz, J. Tomás Albergaria, C. Delerue-Matos, Soil remediation time to achieve clean-up goals II: Influence of natural organic matter and water contents, *Chemosphere*. 64 (2006) 817–825.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.10.065>.
- [20] Z. Zhou, X. Liu, K. Sun, C. Lin, J. Ma, M. He, W. Ouyang, Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review, *Chemical Engineering Journal*. 372 (2019) 836–851.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.04.213>.
- [21] X. de Cai, W.T. Du, J.Y. Wu, R.F. Li, Y. Guo, Z.J. Yang, Effective Treatment of Trichloroethylene-Contaminated Soil by Hydrogen Peroxide in Soil Slurries, *Pedosphere*. 22 (2012) 572–579.  
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60042-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60042-3).
- [22] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution, *Desalination*. 256 (2010) 43–47.  
<https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.02.019>.
- [23] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, G. Roldan, F. Casas, Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 1149–1156. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.02.001>.
- [24] S. Wang, J. Wang, Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment, *J Hazard Mater*. 321 (2017) 639–646.  
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.09.053>.
- [25] R. Xiao, Z. Luo, Z. Wei, S. Luo, R. Spinney, W. Yang, D.D. Dionysiou,



- Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies, *Curr Opin Chem Eng.* 19 (2018) 51–58.**  
**<https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2017.12.005>.**
- [26] **T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chemical Engineering Journal.* 224 (2013) 10–16. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.11.007>.**
- [27] **J.A. Khan, X. He, N.S. Shah, H.M. Khan, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinos, D.D. Dionysiou, Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>, *Chemical Engineering Journal.* 252 (2014) 393–403. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.04.104>.**
- [28] **Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environ Sci Technol.* 39 (2005) 8557–8570. <https://doi.org/10.1021/es0509127>.**
- [29] **F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chemical Engineering Journal.* 310 (2017) 41–62. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.10.064>.**
- [30] **C.C. Azubuike, C.B. Chikere, G.C. Okpokwasili, Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects, *World J Microbiol Biotechnol.* 32 (2016) 180. <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2137-x>.**
- [31] **Z. Cao, H. Li, S. Zhang, Y. Hu, J. Xu, X. Xu, Properties and reactivity of sulfidized nanoscale zero-valent iron prepared with different borohydride amounts, *Environ Sci Nano.* 8 (2021) 2607–2617. <https://doi.org/10.1039/D1EN00364J>.**
- [32] **V. Ivanov, J. Chu, Applications of microorganisms to geotechnical engineering for bioclogging and biocementation of soil in situ, *Rev Environ Sci Biotechnol.* 7 (2008) 139–153. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9126-3>.**
- [33] **K.M. Scow, S. Simkins, M. Alexander, Kinetics of mineralization of**





- organic compounds at low concentrations in soil, *Appl Environ Microbiol.* 51 (1986) 1028–1035.  
<https://doi.org/10.1128/aem.51.5.1028-1035.1986>.
- [34] Marc Viñas, Jordi Sabaté, E.M. José, M. Solanas Anna, Bacterial Community Dynamics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation during Bioremediation of Heavily Creosote-Contaminated Soil, *Appl Environ Microbiol.* 71 (2005) 7008–7018.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.7008-7018.2005>.
- [35] J.S. Jean, M.K. Lee, S.M. Wang, P. Chattopadhyay, J.P. Maity, Effects of inorganic nutrient levels on the biodegradation of benzene, toluene, and xylene (BTX) by *Pseudomonas* spp. in a laboratory porous media sand aquifer model, *Bioresour Technol.* 99 (2008) 7807–7815.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.01.064>.
- [36] W.H. Kang, I. Hwang, J.Y. Park, Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe(II), *Chemosphere.* 62 (2006) 285–293. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.05.011>.
- [37] A. Nemir, M.M. David, R. Perrussel, A. Sapkota, P. Simonet, J.M. Monier, T.M. Vogel, Comparative phylogenetic microarray analysis of microbial communities in TCE-contaminated soils, *Chemosphere.* 80 (2010) 600–607.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2010.03.036>.
- [38] R. Bajagain, S.W. Jeong, Degradation of petroleum hydrocarbons in soil via advanced oxidation process using peroxymonosulfate activated by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere.* 270 (2021) 128627.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128627>.
- [39] M. Brumovský, J. Oborná, P. Lacina, M. Hegedüs, O. Sracek, J. Kolařík, M. Petr, J. Kašlík, T. Hofmann, J. Filip, Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer, *J Hazard Mater.* 405 (2021) 124665. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124665>.
- [40] G. Kozma, A. Rónavári, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Environmentally Benign Synthesis Methods of Zero-Valent Iron Nanoparticles, *ACS Sustain Chem Eng.* 4 (2016) 291–297.



<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01185>.

- [41] S.-S. Chen, H.-D. Hsu, C.-W. Li, A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, *Journal of Nanoparticle Research*. 6 (2004) 639–647. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-6672-2>.
- [42] H. Woo, J. Park, S. Lee, S. Lee, Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction, *Chemosphere*. 97 (2014) 146–152. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.11.010>.
- [43] F. He, D. Zhao, C. Paul, Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones, *Water Res*. 44 (2010) 2360–2370. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.12.041>.
- [44] W. Yan, R. Vasic, A.I. Frenkel, B.E. Koel, Intraparticle Reduction of Arsenite (As(III)) by Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI) Investigated with In Situ X-ray Absorption Spectroscopy, *Environ Sci Technol*. 46 (2012) 7018–7026. <https://doi.org/10.1021/es2039695>.
- [45] M. Gil-Díaz, J. Alonso, E. Rodríguez-Valdés, J.R. Gallego, M.C. Lobo, Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil, *Science of The Total Environment*. 584–585 (2017) 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.02.011>.
- [46] Y. Song, G. Fang, C. Zhu, F. Zhu, S. Wu, N. Chen, T. Wu, Y. Wang, J. Gao, D. Zhou, Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study, *Chemical Engineering Journal*. 355 (2019) 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.126>.
- [47] Q. Du, S. Zhang, B. Pan, L. Lv, W. Zhang, Q. Zhang, Bifunctional resin-ZVI composites for effective removal of arsenite through simultaneous adsorption and oxidation, *Water Res*. 47 (2013) 6064–6074. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.07.020>.
- [48] D. Fan, G. O'Brien Johnson, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR), *Environ Sci Technol*. 50 (2016)



- 9558–9565. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02170>.
- [49] X. Guan, H. Yang, Y. Sun, J. Qiao, Enhanced immobilization of chromium(VI) in soil using sulfidated zero-valent iron, *Chemosphere*. 228 (2019) 370–376.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.04.132>.
- [50] A.N. Garcia, Y. Zhang, S. Ghoshal, F. He, D.M. O’Carroll, Recent Advances in Sulfidated Zerovalent Iron for Contaminant Transformation, *Environ Sci Technol*. 55 (2021) 8464–8483.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01251>.
- [51] C. Visentin, A.B. Braun, A.W. da S. Trentin, A. Thomé, Sustainability Assessment of Nanoscale Zerovalent Iron Production Methods, *Environ Eng Sci*. 39 (2022) 847–860.  
<https://doi.org/10.1089/ees.2021.0341>.
- [52] M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, Y.S. Ok, Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal*. 287 (2016) 618–632.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>.
- [53] C. Visentin, A.W. da S. Trentin, A.B. Braun, A. Thomé, Nano scale zero valent iron production methods applied to contaminated sites remediation: An overview of production and environmental aspects, *J Hazard Mater*. 410 (2021) 124614.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124614>.
- [54] E.-J. Kim, J.-H. Kim, A.-M. Azad, Y.-S. Chang, Facile Synthesis and Characterization of Fe/FeS Nanoparticles for Environmental Applications, *ACS Appl Mater Interfaces*. 3 (2011) 1457–1462.  
<https://doi.org/10.1021/am200016v>.
- [55] Y. Su, A.S. Adeleye, A.A. Keller, Y. Huang, C. Dai, X. Zhou, Y. Zhang, Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal, *Water Res*. 74 (2015) 47–57.  
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.02.004>.
- [56] J. Li, X. Zhang, Y. Sun, L. Liang, B. Pan, W. Zhang, X. Guan, Advances in Sulfidation of Zerovalent Iron for Water Decontamination, *Environ Sci Technol*. 51 (2017) 13533–13544.



- <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02695>.
- [57] S. Bhattacharjee, S. Ghoshal, Sulfidation of nanoscale zerovalent iron in the presence of two organic macromolecules and its effects on trichloroethene degradation, *Environ Sci Nano*. 5 (2018) 782–791. <https://doi.org/10.1039/C7EN01205E>.
- [58] Y. Han, W. Yan, Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-valent Iron Nanoparticles: Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment, *Environ Sci Technol*. 50 (2016) 12992–13001. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03997>.
- [59] H. Dong, C. Zhang, J. Deng, Z. Jiang, L. Zhang, Y. Cheng, K. Hou, L. Tang, G. Zeng, Factors influencing degradation of trichloroethylene by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron in aqueous solution, *Water Res*. 135 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.02.017>.
- [60] S.R.C. Rajajayavel, S. Ghoshal, Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron, *Water Res*. 78 (2015) 144–153. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.04.009>.
- [61] J. Xu, A. Avellan, H. Li, E.A. Clark, G. Henkelman, R. Kaegi, G. v Lowry, Iron and Sulfur Precursors Affect Crystalline Structure, Speciation, and Reactivity of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron, *Environ Sci Technol*. 54 (2020) 13294–13303. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03879>.
- [62] H. Xu, M. Gao, X. Hu, Y. Chen, Y. Li, X. Xu, R. Zhang, X. Yang, C. Tang, X. Hu, A novel preparation of S-nZVI and its high efficient removal of Cr(VI) in aqueous solution, *J Hazard Mater*. 416 (2021) 125924. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125924>.
- [63] S.-S. Chen, H.-D. Hsu, C.-W. Li, A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, *Journal of Nanoparticle Research*. 6 (2004) 639–647. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-6672-2>.
- [64] J. Xu, Y. Wang, C. Weng, W. Bai, Y. Jiao, R. Kaegi, G. V. Lowry, Reactivity, Selectivity, and Long-Term Performance of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron with Different Properties, *Environ Sci Technol*. 53 (2019) 5936–5945. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00511>.



- [65] Z. Cao, H. Li, S. Zhang, Y. Hu, J. Xu, X. Xu, Properties and reactivity of sulfidized nanoscale zero-valent iron prepared with different borohydride amounts, *Environ Sci Nano*. 8 (2021) 2607–2617.  
<https://doi.org/10.1039/D1EN00364J>.