

國立中山大學 環境工程研究所

碩士論文

以 Fenton 法結合 Ferrite Process 處理含 EDTA 與重金屬之廢水

Treatment of the Wastewater containing EDTA and Heavy Metals by Ferrite Process combined with Fenton's Method.

研究生: 鄧婉妤撰

指導教授:樓基中 教授

中華民國 九十三 年 六 月

致 謝

時間過的真快,兩年的研究生涯就這麼過了,回想剛踏進中山大 學這個陌生的環境時,感覺有點生澀,但隨著日子一天天的過去,自 己也慢慢的熟悉這週遭的一切,如今就要離開中山大學之際,真是有 點不捨。

兩年的研究生涯,學生承蒙指導教授樓基中博士的諄諄教誨與支 持鼓勵,讓學生不論在課業上或人生觀上著時受益良多;此外,更要 感謝董正釱老師及陳秋妏老師,要不是你們不辭辛苦勞不斷的拉拔 我,便不可能有現在的成果,在此致上最誠摯之敬意與謝忱。

本論文撰寫初成,承蒙評審委員高志明教授與董正釱教授的悉心 指正及寶貴意見與建議之提供,使得本論文得以順利完成,在此亦深 致由衷的敬意與感謝。

兩年的時間,遇過好多事,看過好多人,為我生命增添了許多新 奇的經歷與難忘的經驗。在中山的這段時間裡我得到了許多人的幫 助,謝謝實驗室的耀仁學長、永璋學長、俊陽、沛軒、冠宏、士偉、 澤民、佳芸及學弟妹郁仁、淑婷共同在生活上的支持與砥礪。謝謝致 豪、朝添、浩倫、宜達學長、小賴學長、小黑學長、莉茹、國敦、俊 嘉、智琄、千紋、小婷、建洲、毓麟、佩君、靜怡等人的悉心關懷、 相伴為樂。終於是要離開了,來到這裡匆匆二年,有我許許多多快樂、 興奮、歡喜、憂傷、悲愁的回憶。記憶中的種種,沈重了我躍躍欲飛 的心情,卻一點也無法拖慢時間流逝的腳步,時間也走到是我不得不 離開的時候了。今後雖然胸懷四海、身在八方,心裡面總還是想念著 你們的。

最後將此成果及榮耀獻給我的家人。親愛的爸媽以及我最可愛的 三個妹妹們這段日子來辛苦你們了,謝謝你們一直支持著我,陪著我 從失敗中成長,或許今天學業的完成對大家來說沒啥,可是你我都知 道,這是我一路跌跌撞撞所換來的成果,所有的千言萬語都抵不過我 此刻感恩的心情,但是爸媽妹妹們真的非常謝謝你們給我精神上的鼓 勵,使我有勇氣及信心一路的走下去,最後最想跟你們說的就是我愛 你們。

婉妤于 中山西灣

2004/6/25

摘 要

重金屬與有機污染物在環境污染上一直扮演著舉足輕重的地 位,台灣地區由於工業快速成長,每年均產生大量的有毒廢水,舉 凡電鍍業、金屬表面處理業、鋼鐵業、半導體業、電子業、光電業、 印刷電路板業、冶煉業、醫藥業、油漆業及食品加工業等企業排放 出的廢水中,無不含有對人體或環境有害之重金屬與有機污染物。 有鑒於此,發展含重金屬與有機物之廢水處理技術更是值得推動。

本研究乃藉由 Fenton 程序之強氧化力先行去除廢水中之有機污染物 EDTA,並於其後再以鐵氧磁體程序(Ferrite Process,簡稱 FP) 將重金屬離子一併納入尖晶石結構中而去除之,並藉以建立 Fenton/Ferrite Processt(簡稱 FFP)串聯最佳之處理操作模式。

在 Fenton 程序的批次反應中,主要探討之反應因子如溶液 pH 值、亞鐵離子濃度、過氧化氫添加量等對去除率之影響。實驗結果 顯示,Fenton 在酸性的條件(pH=2)下,EDTA 呈現最佳之去除率。 適當增加反應溶液中之亞鐵離子或過氧化氫可以增加 EDTA 之去除 率,但當其量超過某一定值時,EDTA 之去除率不增反減,其可能 是因為過量之亞鐵離子或過氧化氫抑制氫氧自由基之生成所導致。

在 Fenton 程序完成後,接續以 Ferrite Process 進行串聯處理廢 水; Ferrite Process 主要以三個階段進行反應,操作條件為控制溫度 及 pH 值,第一階段操作條件:70 、 pH 值為 9.0;第二階段操作 條件:90 、 pH 值為 9.0;第三階段操作條件:80 、 pH 值為 10.0。

II

經串聯試驗結果可知,若以反應時間而言,A-4 試驗條件之總 反應時間為90分鐘時,可使上澄液中各重金屬濃度達放流水標準; 若廢水中不含Hg時,則反應時間可縮短至50分鐘,因此最具時間 上的效益;A-3 試驗條件下,若廢水中不含Cd及Hg時,反應時間 為56分鐘時,可使上澄液中各重金屬濃度達放流水標準,且此試驗 條件所需之亞鐵離子添加量為最少,故此試驗條件兼具成本與時間 上之經濟效益。

(註)

	Fenton Method(25)			Ferrite Process			
NO.	pH 值	Fe ²⁺ 濃度	H ₂ O ₂ 濃度	Fe ²⁺ 添加量	第一 階段	第二 階段	第三 階段
A-3	2	10^{-3} M	5×10^{-4} M	0.098M	70	90	80
A-4	2	10^{-2} M	J×10 W	(7倍)	pH=9	pH=9	pH=10

關鍵字:Fenton Process、Ferrite Process、EDTA、重金屬

Abstract

Heavy metals and organics are always presented an important rule in the pollution control. In Taiwan, there are large amounts of toxic wastewater produced from electrical plating, metal surface-treating, steel, IC, electrics, photo-electrics, printed PC board, refinery, medicals, oil painting and foods manufactory industries. Those wastewater are contained toxic and hazardous materials materials to human body or environment quality. Thus, we believe it need immediately to develop the innovative process on removal of wastewater containing heavy metals and organic compounds.

This study uses the strong oxidation of Fenton's Process to first remove the organic pollutant, EDTA, and then uses Ferrite Process to incorporate heavy metal ions into spinel structure for facilitating removal of heavy metal ions, and through this work, the best operation model of series treatment "Fenton/Ferrite Process" is established.

With respect to batch reaction in Fenton's Process, the emphasis in this work is placed the effect on EDTA removal by pH, ferrous ions concentration, and hydrogen peroxide . The results show that the best removal of EDTA occurs when Fenton is under acid condition (pH=2); and the removal of EDTA increase as the ferrous ions and hydrogen peroxide increase adequately, but when its quantity exceeds a certain value, the removal of EDTA would decrease as follows. Such a result may be caused by the excess of ferrous ions and hydrogen peroxide which could restain generation of hydroxyl radicals.

As followed the Fenton's process, Ferrite Process is next used for treatment of wastewater in series; Ferrite Process has three stages, and the operating conditions are controlled temperature and pH. For the first stage, the operating condition is 70 , and pH is 9.0; and the operating condition is 90 , and pH is 9.0 in the second stage; and the operating condition is 80 , and pH is 10.0 in the last stage.

From the results of series experiments, with respect to reaction time, each concentration of heavy metal in supernatant could meet the standards of discharge water when the total time of A-4 experimental condition is 90 minutes; if Hg ion is not included in wastewater, then the reaction time could be reduced to 50 minutes. I shows benefit for short reaction it the time. Under A-3 experimental condition, the reaction time is 56 minutes when Cd and Hg ions are not included in the wastewater, then each ions concentration of heavy metal could also reach the standards of discharge water, and this experiment need of ferrous ions is least of all. Thus, this experiment in this work has the economic benefits both for regarding time and cost-effectiveness.

Keywords: Fenton's Process, Ferrite Process, EDTA, Heavy metal

表

		頁數
謝誌		
中文摘要	Į	
英文摘要	<u>.</u>	
目錄	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
表目錄		
圖目錄		VI
第一章	緒論	1-1
	1-1 研究緣起	1-1
	1-2 研究目的	1-4
	1-3 預期成果	1-4
第二章	文獻回顧	2-1
	2-1 EDTA 之基本特性及相關研究	2-1
	2-1-1 EDTA 之基本特性	2-1
	2-1-2 EDTA 之應用概況	2-4
	2-1-3 EDTA 之相關處理研究	2-7
	2-2 重金屬污染之特性及相關研究	2-10

	2-2-1 重金屬污染之特性	2-10
	2-2-2 重金屬污染之相關研究	2-11
	2-3 Fenton 程序原理與影響因素	2-13
	2-3-1 Fenton 之氧化原理	2-13
	2-3-2 Fentont 程序去除有機物之影響因素	2-15
	2-3-2 Fenton 程序之相關研究	2-17
	2-4 Ferrite Process 之理論基礎與相關研究	2-20
	2-4-1 Ferrite Process 之原理	2-20
	2-4-2 Ferrite Process 之影響因子	2-24
	2-4-3 Ferrite Process 之相關研究	2-26
第三章	研究方法與 實 驗設計	3-1
	3-1 研究方法	3-1
	3-2 Fenton-Ferrite Process 批次反應系統簡介	3-4
	3-3 實驗設計及步驟	3-6
	3-3-1 Fenton Method 各項參數對去除 EDTA 之探	
	討	3-6
	3-3-2 Fettite Process 對去除混合性重金屬能力之	
	探討	3-8

	3-4 實際	臉設備、	分析項目及方法	3-10
	3-4-1	研究設	備	3-10
	3-4-2	實驗藥	品與試劑	3-12
	3-4-3	實驗分	析項目與方法	3-13
	3-4-4	實驗操	作條件	3-15
	3-5 實際	臉室之品	質管制	3-16
	3-5-1	玻璃器	皿之清洗	3-16
	3-5-2	儀器之	校正及注意事項	3-16
	3-5-3	試藥配	藥注意事項	3-17
第四章	結果與討	討論		4-1
第四章	結果與 許 4-1 Fer	J論 iton 法處	理 EDTA 能力之探討	4-1 4-1
第四章	結果與款 4-1 Fer 4-1-1	1論 hton 法處 pH 值與	理 EDTA 能力之探討 與處理效果之關係	4-1 4-1 4-1
第四章	結果與許 4-1 Fer 4-1-1 4-1-2	İ論 hton 法處 pH 值與 亞鐵離	理 EDTA 能力之探討 建處理效果之關係 子添加量對處理效果之影響	4-1 4-1 4-1 4-5
第四章	結果與許 4-1 Fen 4-1-1 4-1-2 4-1-3	J論 nton 法處 pH 值與 亞鐵離 過氧化	理 EDTA 能力之探討 建處理效果之關係 子添加量對處理效果之影響 氫添加量對處理效果之影響	 4-1 4-1 4-5 4-8
第四章	結果與許 4-1 Fer 4-1-1 4-1-2 4-1-3 4-1-4	/論 nton 法處 pH 值與 亞鐵離 過氧化 處理效	理 EDTA 能力之探討 建處理效果之關係 子添加量對處理效果之影響 氫添加量對處理效果之影響 能分析	 4-1 4-1 4-5 4-8 4-11
第四章	結果與許 4-1 Fer 4-1-1 4-1-2 4-1-3 4-1-4 4-2 Fer	J論 hton 法處 pH 値與 亞鐵離 過氧化 處理效 hton / Fer	理 EDTA 能力之探討 建處理效果之關係 子添加量對處理效果之影響 氫添加量對處理效果之影響 能分析 rite Process 處理 EDTA 與重金屬廢水	 4-1 4-1 4-5 4-8 4-11
第四章	結果與許 4-1 Fer 4-1-1 4-1-2 4-1-3 4-1-4 4-2 Fer 能力	hton 法處 pH 値與 亞鐵離 過氧化 處理效 hton / Fer	理 EDTA 能力之探討 建處理效果之關係 子添加量對處理效果之影響 氫添加量對處理效果之影響 能分析 rite Process 處理 EDTA 與重金屬廢水	 4-1 4-1 4-5 4-8 4-11 4-12

	4-2-2 建立 Fenton / Ferrite Process 操作條件	4-14
	4-2-3 處理效能分析	4-29
	4-3 成本效益評估	4-30
第五章	結論與建議	5-1
	5-1 結論	5-1
	5-2 建議	5-4
參考文獻	K	參-1
附錄一	各重金屬檢量線	附 1-1
附錄—		
	QA/QC	附 2-1
附錄三	QA /QC 物質安全資料表	附 2-1 附 3-1

表目錄

		頁數
表 2.1	EDTA 及其鈉鹽於水中溶解度與溫度之關係	2-3
表 2.2	EDTA 在不同 pH 值下與各重金屬螯合的置換能力	2-4
表 2.3	EDTA 在各行業中之應用概況	2-5
表 2.4	重金屬排放之法規標準	2-11
表 2.5	不同重金屬分離技術之比較表	2-12
表 2.6	以 Fenton 處理有機污染物之相關文獻彙整(1/2)	2-18
表 2.6	以 Fenton 處理有機污染物之相關文獻彙整(2/2)	2-19
表 2.7	尖晶石型鐵氧磁體可包含之金屬種類	2-20
表 2.8	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(1/4)	2-27
表 2.8	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(2/4)	2-28
表 2.8	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(3/4)	2-29
表 2.8	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(4/4)	2-30
表 3.1	模擬廢水重金屬藥品清單	3-13
表 4.1	系統 pH 值對 Fenton 反應之影響	4-1
表 4.2	不同 pH 值下, EDTA 殘餘率與反應時間之關係	4-2
表 4.3	添加不同濃度之亞鐵離子,EDTA 殘餘率與反應時	
	間之關係	4-6
表 4.4	添加不同濃度之過氧化氫 , EDTA 殘餘率與反應時	
	間之關係	4-9
表 4.5	Fenton / Ferrite Process 處理 EDTA 與重金屬實驗操	
	作條件	4-14
表 4.6	Fenton / Ferrite Process 處理 EDTA 重金屬廢水之成	
	效	4-15
表 4.7	Ferrite Process 對各項重金屬之處理效果(上澄液)	4-19
表 4.8	Ferrite Process 對各項重金屬之處理效果(沈澱	
	物)	4-24
表 4.9	Fenton/Ferrite Rrocess 技術成本效益評估	4-31

晑		録
	_	シコハ

		頁數
圖 2.1	EDTA化學結構式	2-2
圖 2.2	EDTA 各種形式隨 pH 值變化之情形	2-3
圖 2.3	EDTA礦化之反應路徑	2-9
圖 2.4	鐵氧磁體尖晶石結構	2-21
圖 2.5	形成鐵氧磁體之氧化條件	2-23
圖 3.1	整體研究流程	3-3
圖 3.2	Fenton-Ferrite Process 批次反應系統	3-5
圖 3.3	Fenton 試驗研究流程	3-7
圖 3.4	Ferrite Process 試驗研究流程	3-9
圖 3.5	雙夾層玻璃反應器示意圖	3-10
圖 3.6	毒性溶出試驗旋轉裝置	3-11
圖 3.7	毒性特性溶出程序(TCLP)	3-14
圖 4.1	不同 pH 值下, EDTA 殘餘率與反應時間之關係圖	4-3
圖 4.2	添加不同濃度之亞鐵離子, EDTA 殘餘率與反應時	
	間之關係	4-7
圖 4.3	添加不同濃度之過氧化氫, EDTA 殘餘率與反應時	
	間之關係	4-10
圖 4.4	於 Fenton / Ferrite Process 下, EDTA 之處理效果	
	(—)	4-16
圖 4.5	於 Fenton / Ferrite Process 下, EDTA 之處理效果	
	(二)	4-17
圖 4.6	Ferrite Process 於 Omin 時, 重金屬初始濃度(上澄	
	液)	4-20
圖 4.7	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cd 處理	
_	效果(上澄液)	4-20
圖 4.8	Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對Cr處理效	
	果(上澄液)	4-21
圖 4.9	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cu 處理	
_	效果(上澄液)	4-21
圖 4.10	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Hg 處理	
	双果(上澄液)	4-22
圖 4.11	Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對Ni處理效	
	果(上澄波)	4-22

圖 4.12	Fenton/Ferrite Process亞鐵離子加藥量對Pb處理效	
	果(上澄液)	4-23
圖 4.13	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Zn 處理	
	效果(上澄液)	4-23
圖 4.14	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cd 處理	
	效果(沈澱物)	4-25
圖 4.15	Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對Cr處理效	
	果(沈澱物)	4-25
圖 4.16	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cu 處理	
	效果(沈澱物)	4-26
圖 4.17	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Hg 處理	
	效果(沈澱物)	4-26
圖 4.18	Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Ni 處理效	
_	果(沈澱物)	4-27
圖 4.19	Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對Pb處理效	
	果(沈澱物)	4-27
圖 4.20	Fenton/ Ferrite Process 亞鐵離子加樂量對 Zn 處理	
	双果(沉澱物)	4-28

第一章 緒 論

1-1 研究緣起

數十年來,台灣地區工商業蓬勃發達與興起,造就經濟奇蹟,但 是帶動社會繁榮之同時,伴隨而來的是我們周遭環境受到各式各樣之 污染。許多產業在管末所排放之廢棄物質具有污染性與危害性,一旦 末端處理不恰當,污染物直接進入大氣、水體或土壤中,經過循環與 流佈就容易導致環境、生態與人類遭受破壞與傷害。

茲就各類污染敘述如下:

- 一、市鎮地區家庭、機關團體、學校、工商事業排出之廢水中,含
 有糞便、油脂、廚餘、化學藥劑等,其中大量的病菌、有機物
 是水污染物之主要來源。
- 二、 工業製造過程中原料、副料成品、中間產品、副產品及其他物 料或能量所形成的污染物。
- 三、採礦選礦沖洗水中還有大量泥沙、溶解性有毒物質(如銅、鐵、 鋅、鉛等)或腐蝕性物質(如硫酸),其流入河川或湖泊後將會 導致該類水體之污染。
- 四、 滲出水:垃圾掩埋場中之滲出水,其在垃圾掩埋初期因含有高 濃度之有機質,故其亦是水污染來源之一。
- 五、 空氣污染:工廠排出之濃煙、汽、機車排放的廢氣、垃圾之燃 燒等,都含有危害人體健康的一氧化碳,尤其是汽油中的抗震 劑;燃燒後之廢氣中含有鉛,鉛在空氣中日積月累變成了污染 源。另外戴奧辛更是世紀之毒。

- 六、容器或包裝含有毒物質如:陶磁器上的釉和景泰藍,琺瑯器的 鉛,電鍍器具的重金屬,塑膠製器的有機和無機化合物,玻璃 器具的鉛,紙類的螢光增白劑,包裝材料的印色或油墨塗料等 會移入食品而危害人體。
- 七、 農業或工業污染的重金屬: 鋅,甲醛,酚和氰化物等含於食物 的量很低,但一經攝食就很難排出體外,若長期連續攝食便會 有慢性中毒發生。綜合上述之各類污染再再顯示,人類賴以維 生的食物、水源和空氣均遭受到高度污染,人類之生存正面臨 迫切危機。

重金屬與有機污染物在環境污染上一直扮演著舉足輕重的地 位,台灣目前每年均會產生大量的有毒廢水,舉凡電鍍業、金屬表面 處理業、鋼鐵業、半導體業、電子業、光電業、印刷電路板業、冶鍊 業、醫藥業、皮革業、油漆業、顏料業及食品加工業等所排放之廢水 中,均含有對人體或環境有害之重金屬或有機污染物。有鑒於此,發 展去除重金屬及有機污染物之廢水處理技術更是刻不容緩之事。

乙二胺四乙酸 (ethylenediaminetrtraacetic acid, EDTA) 金屬螯合 劑為現今化學工業的重要原料。於 1920 年即以化學合成方式被製造 出來,其能與金屬離子螯合形成穩定性高之化合物,因此 EDTA 被廣 泛應用於各種行業中,諸如印刷電路板業、金屬工業、染整業、清潔 劑製造業及核電廠之淨化處理等。雖然 EDTA 於一般環境下不會造成 人體之危害,但因 EDTA 具水溶性、無揮發性,故其在使用後會隨著 廢水排出,進入廢水處理場及環境水體中,且因 EDTA 具有難分解 性,因此其可存在於水體中高達半年之久,除此之外,EDTA 對於金

緒論

屬離子具有很強的螯合能力,故 EDTA 之存在會使工業污泥及沉澱物 中重金屬形成金屬螯合物。

在 1987 及 1988 年中,西歐國家每年約使用 2.8 萬噸 EDTA(Witschel er al., 1997); 1994 年西歐、美國及日本約生產 16.9 萬 噸的 EDTA、DTPA 及 NTA(nitrilotiacetate),其中以 EDTA 為主要的 螯和劑(Jason et al., 1998),故當這些金屬螯合物進入到環境中時會再 度溶解於水中進而直接影響人體健康或經由植物的累積再由食物鍊 傳輸到人體中。

根據顧洋與顏鳴倫(1987)的研究指出,廢水中如存在 EDTA NTA 及 Citrate 等螯和劑時,會使原本被加硫沈澱的重金屬再度溶於水中, 減低重金屬去除效果,其中又以 EDTA 影響最大。

一般重金屬之處理方法包括化學沉澱法、逆滲透法、蒸發法、電透析法、鐵氧磁體程...等,其中蒸發、電透析、逆滲透與離子交換法皆可回收利用重金屬,而化學沉澱法則因操作簡單、設備及處理費用低廉故廣泛被採用。有機物之廢水處理技術不外乎生物處理或物化處理,生物處理常因廢水濃度太高或毒性太強導致無法達到應有之處理效應,故多以物化處理為有機廢水之主流技術,然而物化處理技術則以高級氧化處理程序(AOPs)為代表,包括O₃、O₃/H₂O₃ UV、UV/O₃、UV/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂、及 Fe⁺²/H₂O₂等,其中 Fenton 氧化程序(Fe⁺²/H₂O₂)被認為是一種最有效、簡單且經濟的方法,其他方法則因初設成本或操作成本太高而受限。

1-2 研究目的

本研究之目的在藉由 Fenton 程序之強氧化力先行去除廢水中之 有機污染物,並於其後結合鐵氧磁體程序(Ferrite Process,簡稱 FP) 將重金屬離子一併納入尖晶石結構中。以期發展一套處理含有機物及 重金屬混合廢水之技術平台,並希冀本聯合處理程序於未來能有效減 輕重金屬污染給予環境的負荷。

1-3 預期成果

本研究之主要研究內容可分為:

- 一、利用 Fenton 氧化程序進行批次反應處理含 EDTA 之水溶液,探討在不同 pH 值、亞鐵離子濃度、過氧化氫添加量之條件下, 其對 EDTA 之去除效率,確認其最佳反應條件。
- 二、 以 Fenton 法結合 Ferrite Process 處理含 EDTA 之重金屬廢水之 最佳條件的確定,探討 EDTA 及各種重金屬之去除效果。
- 三、 針對反應後之尖晶石污泥進行特性分析(BET)探討其是否有 再回收利用之價值。

第二章 文獻回顧

2-1 EDTA 之基本特性及相關研究

2-1-1 EDTA 之基本特性

乙二胺四乙酸(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA),其分子 量為 292.25 g/mol ,為白色粉末,不溶於冷水、酒精或有機溶劑, 易溶於氫氧化鹼液、氨液及其他碳酸鹽溶液。EDTA 在酸或鹼性溶 液中極為安定,即使在高溫中亦然,其難於多種化合物發生反應, 但卻可被強氧化劑所氧化,其鹼鹽易與金屬離子生成可溶之複合鹽

EDTA 是一種強螯合劑,雖然 EDTA 不具毒性,但因其本身易 與金屬離子形成可溶性之錯合物而導致廢水中金屬離子的增加。例 如印刷電路板或塑膠電鍍業的廢水中,就含有相當濃度的 Cu-EDTA 錯合物。

由於 EDTA 具有兩個氨基和四個羧基共有六個配位基,故 EDTA 會螯合金屬離子形成強螯合物,圖 2.1 為 EDTA 之化學結構 式。



圖 2.1 EDTA 化學結構式

純 EDTA 在水溶液中會以五種不同形式的離子存在,其解離成 不同形式離子之反應式如(2-1)~(2-4)式,前兩級解離常數較大,故 好像一個較強的二元酸。而這五種離子在水溶液中,其存在比例與 pH 值有密且關係如圖 2.2 所示。

 $H_4Y \to H_3Y^- + H^+$ $K_1 = 1.02 \times 10^{-2}$ (2-1)

$$H_3Y \to H_2Y^{2-} + H^+$$
 $K_2 = 2.14 \times 10^{-3}$ (2-2)

$$H_2Y^{2-} \rightarrow HY^{3-} + H^+$$
 $K_3 = 6.92 \times 10^{-7}$ (2-3)

$$HY^{3-} \rightarrow Y^{4-} + H^{+}$$
 $K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$ (2-4)



圖 2.2 EDTA 各種形式隨 pH 值變化之情形

EDTA 在水中溶解度甚小,因此通常使用 Na²⁺取代 EDTA 之四 個 H⁺,形成 EDTA 鈉鹽。EDTA 之 H⁺數目被 Na²⁺取代越多,EDTA 鈉鹽在水中溶解度越大,各種 EDTA 鈉鹽之溶解度與溫度之關係如 表 2.1 所示。

Substance	22	40	80
H_4Y	0.2	0.2	0.5
NaH ₃ Y	1.4	1.4	2.1
Na_2H_2Y	10.8	13.7	23.6
Na ₃ HY	46.5	46.5	46.5
Na ₄ Y	60.0	59.0	61.0

表 2.1 EDTA 及其鈉鹽於水中溶解度與溫度之關係

EDTA 具有與各金屬離子螯合的能力,不同 pH 值下 EDTA 與各 種重金屬離子的螯合能力亦不同。表 2.2 為勃氏華斯化學公司 (Bersworth Chemical Company)列出於不同金屬離子在不同 pH 值下 EDTA 與各種金屬螯合的置換能力。

pH 值	各金屬之螯合能力
pH=4	Cr > Cu > Ni > Pb > Co
pH=6.5	Ni > Cu > Co > Zn > Cd > Ca
pH=8.6	Ni > Co > Cu > Zn > Cd > Ca > Mg > Sr > Ba
pH=11	Co > Ni > Cu > Zn > Cd > Ca > Mg > Sr > Ba

表 2.2 EDTA 在不同 pH 值下與各種金屬螯合的置換能力

資料來源:中國國家標準 CNS,總號 1718,類號 K7218

2-1-2 EDTA 之應用概況

EDTA因具有極佳的穩定性且於水溶液中能與大多數金屬螯 合,因此廣泛的使用於各種工業及家庭應用。EDTA 主要應用於染整 業、家庭清潔劑製造、印刷工業、攝影工業、製藥、紡織原料及造紙 業 等等,茲將EDTA 在各行業使用概況列於表 2.3。

行業別	應用項目	使用量百分比
		(70)
1、纖維染整業	精鍊工程:去除重金屬使纖維不易脆化。	25
	漂白工程:便於印染、加工。	
2、清潔劑製造業	家庭用洗劑、工業用洗劑。	22
2 全國工業	金屬表面淨化:EDTA 與鹽酸、硫酸或	17
	硝酸配合使用。	1 /
4、印刷工業	去除重金屬離子 , 使紙張較具光亮。	15
5 全成樹脂業	樹脂中加入EDTA可使其較不易腐敗 凝	5
♪、 口	固、沈澱並縮短聚合時間。	5
	農業:濃縮營養金屬鹽類,以利植物吸	
6、農、水產業	收。	5
	水產業:淨化水質。	
	纖維素製漿過程中含重金屬離子,將導	
7、造紙工業	致紙張變色,添加EDTA 可適度漂白紙	4
	張。	
8、化妝品業	具有安定劑作用。亦用於軟膏、除臭劑。	3
9、其他	醫藥:細胞安定劑,解毒劑。	
	食品:抑制細菌 , 防止酸化。	4
	廢水處理:去除水中金屬離子。	

表 2.3 EDTA 在各行業中之應用概況

資料來源: JIS 國家標準(1991)

EDTA 在印染上之應用主要作為軟水劑其是基於它能與硬水中 的鈣、鎂離子生成安定之螯合物,這主要是因為硬水中的鈣、鎂離 子被這種有機螯合劑封鎖在環狀結構中,其反應式如(2-5)~(2-6)。



印染工業上採用軟水劑是為了排除水中之硬度和外來之重金屬 離子,如來自鐵質桶中的 Fe³⁺,如蒸氣管或自來水管中之 Fe³⁺ 等, 以利於染料之溶解和染色的均匀。

依據賴皇伶的報告指出,螯合劑在醫療上也有相當大之應用, 如在預防減輕或治療重金屬之中毒,在臨床上利用它與自由金離子 結合,來減低體內累積重金屬含量,而加速重金屬排出,目前對鉛 的 螯 合 劑 有 EDTA、 DMSA (dimercaptosuccinic acid)、 D-penicillamine。 EDTA 亦經常被用在土讓復育上, 根據楊金鐘和林舜隆(1996) 指出,利用電動力法處理含 1000 mg/kg鉛的坋質壤土,以醋酸、檸 檬酸及 EDTA 為螯合劑。結果顯示,以檸檬酸為陽極槽之處理去除 效率 53.5%最佳;而醋酸之處理去除效率 27.6%次之;以 EDTA 之 處理去除效率 11.2%最差。

Hiroyuki A 等人(1990),指出空氣污染中去除煙氣中一氧化氮之 技術大部分分為兩類:其一為利用觸媒將有害之一氧化氮轉化成無 害的氮,其二為以含水的吸收劑去除一氧化氮,後者造成二次污染 之可能性較少,且對二氧化碳和二氧化硫共存氣體忍受性高,所以 發展性較好。早期之吸收方法經常使用 EDTA、NTA 和二價鐵之金 屬螯合水溶液,吸收煙氣中之一氧化氮。

2-1-3 EDTA 之相關處理研究

一般而言,處理 EDTA 之處理方法包括:離子交換法、電化學 置換法、電解法、化學沉澱法及高級氧化程序(Advance Oxidation Processes, AOPs)等。

Juang and Wang(2000)以電解氧化法去除二價重金屬與 EDTA 之螯合物(M-EDTA)時發現,針對單一種重金屬,去除率都可以 達到 90%以上,但對於廢水中同時存在兩種重金屬時,某一種重金 屬可達到 90%以上,另一種重金屬則只有 30%左右。原因是兩種重 金屬會相互競爭,還原於陰極,並不會形成合金,所以導致另一種 重金屬去除率降低。實驗中同時發現,pH 值對去除率有相當大之影

響,當 pH 值升高時,去除率反而降低。

曾氏(1999)以針鐵礦促進 H_2O_2/UV 程序,探討 EDTA 經由數 種高級氧化程序(H_2O_2/UV 、 H_2O_2/α -FeOOH、 $H_2O_2/UV/\alpha$ -FeOOH) 處理之效果中發現,三種程序優劣為 $H_2O_2/UV/\alpha$ -FeOOH> H_2O_2/UV > H_2O_2/α -FeOOH,其礦化率分別為 42.5、31、3%,且礦化效果在 酸性環境下較佳。

Juang and Shiau (1998) 中提到,水的溫度、pH值,對重金屬 與 EDTA 之螯合有影響,且溶解度有一定之極限。

Yeh et al. (1995) 提及,當 EDTA 與銅離子以1:1 的莫耳數比 例螯合時,利用傳統化學混凝可去除 35.12 % 之銅理子;當利用電 解氧化法,調整 pH 值至 9,經過 30 分鐘處理後,幾乎無法去除水 樣中之銅離子,最後利用電解膠凝法,調整 pH 值至 9,經過 30 分 鐘處理後可去除約 50 % 之銅離子。實驗證明要在短時間內有效去 除 EDTA 之螯合物並不容易。

Morooka 等人(1986), 以臭氧處理 EDTA 溶液發現 EDTA 經 臭氧作用破壞, 形成之產物主要有 NTA (nitrilotriacetic acid), IDA (iminodiacetic acid)及 glycine。

Gilbert 和 Glewe (1990), 以臭氧於 pH 3 下處理 EDTA 溶液, EDTA 氧化所形成之產物包括 NTA、 IDA、 EDDA (ethylenediaminediacetic acid), glyoxylic acid、oxalic acid、formic acid、glycine、ammon ia及 nitrate等, 實驗中發現於 pH 7 時亦有相

同之產物。其礦化之反應路徑如圖 2.3 所示。



圖 2.3 EDTA 礦化之反應路徑

2-2 重金屬污染之特性及相關研究

2-2-1 重金屬污染之特性

水中之重金屬如汞、鎘、鉻、鉛、銅、鋅、砷、鐵、錳等等除 極少數來自岩石或土壤溶出外,其絕大部分源自工業廢水(如電鍍、 製革等等)的排入,它們除影響水生生物及經由飲水、食物鏈妨礙 人類健康外,對於水處理亦有相當大之影響,諸如說影響微生物分 解有機污染物之能力、造成管件設備腐蝕問題等等,甚至影響飲用 水之處理和可口度,如增加濁度、色度或造成苦味、臭味等等。

然而單就目前環境而言,重金屬廣泛應用在人類生活各方面, 這使得環境中存在著各種的重金屬污染源,如採礦和冶煉皆是重金 屬的主要污染源。另外,從化學性質上來看,重金屬大多屬於週期 表中的過渡性元素。過渡元素有其特有的電子結構,使重金屬在環 境中之行為具有相當特定的共同性,如多種氧化價態。自然環境中 的遷移循環,使重金屬元素遍及於土壤、大氣、水體和生物體中。

重金屬污染物在污染體中之擴散範圍相當有限,這看來似乎是 好的一面,但大量聚積於排水口附近底泥中之重金屬,將可能成為 長期的二次污染源。另外,重金屬在環境中還有一項重要的特性, 它可作為中心離子能接受多種陰離子和簡單分子的獨對電子,生成 配位鍵化合物,還可以與一些大型有機高分子生成螯合物。天然水 體和土壤中之 OH⁻、CI⁻、SO₄²⁻、NH₃、有機酸、腐植酸等,皆可與 重金屬生成各種螯合物,並使原本已安定之重金屬在水中的溶解度 增大,並使得重金屬又可能重新釋放出來。

2-2-2 重金屬污染之相關研究

重金屬通常可經由多種途徑,如食物、飲水、呼吸等方式進入 人體,重金屬進入人體後,可與生物高分子物質如蛋白質發生強烈 作用,並蓄積在人體的某些器官中,造成慢性累積性中毒,最後導 致危害人體健康,尤其有些重金屬對人體的的累積性危害往往需要 一、二十年才能顯現出來。因此受重金屬污染的環境將遺禍子孫後 代,故環保單位為了防患未然,及從源頭加以管制,針對所有重金 屬放流水排放標準皆有明確之規定,如表 2.4 所示。

重金屬項目	放流水標準(mg/L)	TCLP 法規標準(mg/L)
Cd	0.03	1.0
Cr	2.0	5.0
Cu	3.0	15.0
Hg	0.005	0.2
Ni	1.0	
Pb	1.0	5.0
Zn	5.0	

表 2.4 國內民國 93 年之重金屬排放之法規標準

資料來源:行政院環保署

近年來,分離技術之發展,開發了許多特殊的重金屬分離技術。 其中從溶液中將金屬分離之技術就包括:化學沈降法(氫氧化物、碳 酸鹽、硫化物等)、離子交換法、溶劑萃取法、電解法、蒸發法、液 態膜分離法等。表 2.5 茲就各項處理方法加以比較。

技術名稱	基本原理	優點	缺點
液態膜	具金屬選擇之薄膜 自進料相補取金屬 離子後,在反萃相 將金屬離子釋放。	 * 溶劑之使用量減少 * 反應器體積小 * 連續性分離 * 薄膜特性可依所分 離之金屬物質調整 * 可與其它分離程序 相結合 * 能量需求少 * 不須添加其他物 質,減少後續處理之 困擾 * 規模放大容易 	* 分離液相濃 度極化問題 * 薄膜阻塞造 成薄膜壽命 減短
化學沈降法	在重金屬廢液中加 入藥劑,將重金屬 轉變為不溶性固體 自液相中分離。	* 方法簡單 * 處理成本低	* 產物為有害 重 金 屬 污 泥,造成二次 污染
離子交換法	廢液流經離子交換 樹脂為顆粒或多孔 性具有固定之交換 容量。達飽和後以 再生溶液再生之。	* 分離速度快 * 可將低濃度廢液富 集分離	*成本高
溶劑萃取法	利用重金屬與萃取 劑之間交互結合, 並將二者一併自廢 棄物中分離出來。	* 選擇性高 * 分離速度快	* 低濃度廢液 需大量萃取 液 * pH不易控制
蒸發法	將廢液中的水分在 蒸 發 器 內 予 以 蒸 餾,而重金屬則經 濃縮至相當程度後 再重回製成中。	*回收有用原料	* 能量消耗大
電解法	利 用 氧 化 還 原 原 理,將金屬離子還 原於陰極上。	* 回收之重金屬可再 利用或銷售 * 不須任何前處理設 備既可直接電解回 收	*能量消耗大

2-3 Fenton 程序原理與影響因素

2-3-1 Fenton 之氧化原理

Fenton 氧化原理於 1894 年由 Fenton 氏提出 H_2O_2/Fe^{2+} 氧化機 制,直至 1934 年由 Haber 及 Weiss 氏證實 Fenton 可用來氧化有機 化合物 (Carberry and Yang, 1994)。Fenton 法乃是過氧化氫與亞鐵 離子於酸性條件下反應,衍生具強氧化能力的氫氧自由基(OH) 氧化有機物,亞鐵離子被氧化成三價鐵離子,故 Fenton 程序同時兼 具氫氧自由基氧化與鐵鹽混凝雙重功能 (Lidia et al.,2001),其反應 機制如 (2-7)~(2-11)所示:

$$Fe^{2+} + H_2O_2$$
 $Fe^{3+} + OH^- + OH$ (2-7)

$$Fe^{2+} + OH \qquad Fe^{3+} + OH^{-} \tag{2-8}$$

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 = 2Fe^{3+} + 2OH^2$$
 (2-9)

$$H_2O_2 + OH \qquad H_2O + HO_2$$
 (2-10)

$$Fe^{3+} + HO_2$$
 $Fe^{2+} + H^+ + O_2$ (2-11)

由方程式(2-7)顯示,亞鐵離子被過氧化氫氧化成三價鐵並生成 氫氧自由基(OH),亞鐵離子亦會與氫氧自由基產生如(2-8)式之 反應,綜合(2-7)~(2-8)式可得到如(2-9)式之反應,氫氧自由基氧化 能力強於過氧化氫,與過氧化氫反應產生水及HO₂其反應如(2-10) 式,(2-11)式為三價鐵與HO₂反應還原為亞鐵離子,若過氧化氫劑 量足夠,則反應可循環不斷進行。 廢水處理時,水中會含有一種以上之有機物,當有機化合物存 在時,其氧化機制可分為二種:(一)氫氧自由基的加成(Carberry and Yang, 1994; Kang and Hwang, 2000),及(二)氫原子奪取,其方程式 如(2-12)及(2-13)式所示(Carberry and Yang, 1994);方程式中 R、RH_n 及 RH _{n-1}分別為參與反應有機物及中間產物,R²為最終產物。

$$OH + R$$
 (OH) RH_n (2-12)

$$OH + RH_n$$
 (RH _{n-1}) + H₂O R' (2-13)

Fenton 混凝則為亞鐵離子反應生成三價鐵離子與氫氧根離子產 生方程式(2-14)及(2-15)式反應(Walling and Kato, 1971)。

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \qquad [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$
 (2-14)

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O = [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+$$
 (2-15)

在 pH 為 3~7 之環境下,上述錯合物會產生(2-16)~(2-18)之反應 (Walling and Kato, 1971):

$$2 [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$$
(2-16)

 $[Fe_{2}(H_{2}O)_{8}(OH)_{2}]^{4+} + H_{2}O [Fe(H_{2}O)_{7}(OH)_{3}]^{3+} + H_{3}O^{+}$ (2-17) $[Fe_{2}(H_{2}O)_{7}(OH)_{3}]^{3+} + [Fe(H_{2}O)_{5}OH]^{2+}$

$$[Fe(H_2O)_7(OH)_3]^{3+} + H_2O^+$$
 (2-18)

2-3-2 Fenton 程序去除有機物之影響因素

由方程式(2-7)是可得知,影響 Fenton 程序之化學因素包括 pH、 亞鐵離子和過氧化氫之添加量,物理因素則包括氧化時間、溫度及 攪拌速度。以下茲將與本研究有關之影響因素敘述如下:

(一) pH 值之影響

根據 Lunar 研究顯示,在酸性環境下,水中所釋放出之質子濃 度會利於 Fenton 反應之進行,而以酸性情況 pH 2~4 (Lunar et al., 2000)。另一方面,以氫氧自由基(OH)生成角度來看,因酸性 環境下反應較為完全,而氫氧自由基濃度會受到影響,根據 Lindsey and Tarr 研究結果指出純水系統中氫氧自由基生成量,在酸性環境 下之 OH 濃度均較中性環境下為高,其中又以 pH 2~4 時生成量 最多,因此 Fenton 程序常控制在 pH 2~4 之範圍內,以達最佳處 理效果。

此外,pH 值之變化會影響其鐵鹽溶解度和鐵離子在水中存在的 型式,根據 Benitez et al(2001)研究顯示,pH 在 4 以上會形成二價鐵 複合物,而妨礙反應式(2-7)之反應,且影響後續生成之 Fe^{3+} 與 H_2O_2 反應後,生成 Fe^{2+} 之機制。相對地,在 pH < 2.5時,由於會形成鐵 鹽複合物[$Fe()(H_2O)_6^{2+}$]此複合物與 H_2O_2 反應較為緩慢,故影響 氫氧自由基生成效率。

(二) 鐵鹽加藥量與種類之影響

過氧化氫與氫氧自由基在25 時其氧化電位分別為0.87及2.80 Volt, OH 氧化能力遠比過氧化氫高,因此,如單以過氧化氫來分 解有機物效果並不明顯,但是當添加亞鐵離子後則進行(2-7)式反 應,產生 OH 而有效提高氧化能力。

當 Fenton 試劑系統中[Fe²⁺] > > [H₂O₂]時,此時 Fenton 法產生 之 OH 會與二價鐵離子反應,降低氧化能力(Walling and Goosen., 1973),此外,鐵鹽之種類與型式亦會影響 OH 生成效率。

Gallard et al.研究以三價鐵離子與過氧化氫生成氫氧自由基,其 氫氧自由基生成速率較 $Fe^{2+}/H_2O_2 \, \Box$ 反應慢,因三價鐵會與過氧化氫形 成三價鐵錯合物,進而分解成二價鐵離子,此分解速率較慢,使得 Fe^{3+}/H_2O_2 氧化能力較 Fe^{2+}/H_2O_2 差,增加三價鐵離子濃度會增加三 價鐵錯合物之形成,並分解成二價鐵離子再進行反應,因此在 Fe^{3+}/H_2O_2 系統中增加 Fe^{3+} 可促進氫氧自由基之生成。

(三)過氧化氫加藥量及添加方式之影響

過氧化氫為 Fenton 程序中 OH 主要來源,在反應式(2-7)可知 固定亞鐵離子添加量,亞鐵離子與等莫耳過氧化氫反應生成等量 OH ,當過氧化氫添加量高於亞鐵離子時,殘留過氧化氫可與(2-7) 式所生成之三價鐵進行(2-8)式反應生成亞鐵。當過氧化氫添加過多 時,亦會競爭 OH 而降低有機物氧化能力。

於 Fenton 系統中 $[Fe^{2+}] < < [H_2O_2]時, Fenton 法所產生之氫氧自$ 由基會與過氧化氫反應產生 HO₂ 及一系列反應,最後 HO₂ 會被 $<math>Fe^{3+}$ 氧化而釋出氧分子。

Liao 等人(2001)以 Photo-Fenton 程序參數對氫氧自由基濃度之 影響可知,氫氧自由基在程序中之穩定濃度,隨著過氧化氫添加量 之增加而增加,但是,當加藥量超過某一臨界值,氫氧自由基之穩 定值即不再增加,換言之,過量之過氧化氫添加量並不必然增加氫 氧自由基之濃度,氫氧自由基達到穩定濃度所需反應時間隨過氧化 氫添加量增加而增加。

2-3-2 Fenton 程序之相關研究

目前國內外許多學者著力於以 Fentom 法處理有機物污染之相 關研究,表 2.6 則列出些許相關之標的污染物及研究成果。

2-4 鐵氧磁體化法之理論基礎與相關研究

鐵氧磁體法 (Ferrite Process) 為目前有效處理含重金屬廢水、 實驗室廢液、礦區廢水等處理方法之一,其於 1959 年 Feitkenecht 首次提出有關 Fe(OH)₂ 懸浮液通入空氣氧化形成 Fe₃O₄ 之報告,使 鐵氧磁體製造法由乾式法逐漸轉移到濕式法,為濕式製造磁鐵化尖 晶石開拓了研究基礎。

2-4-1 鐵氧磁體化法之原理

鐵氧磁體之結晶結構和天然尖晶石 $M_gAl_2O_4$ 相同,如圖 2.4 所示,其中二價鎂離子 (Mg^{2+}) 可被其他二價金屬離子取代 (M_a^{2+}) ,而鋁 離子 (Al^{3+}) 可為其他三價離子 (M_b^{3+}) 或三價鐵取代而形成類似尖晶 石型構造物,其分子通式為 $M_a^{2+}(M_b^{3+})_2(O^{2+})_4$ 。其結晶單位晶胞是由 32 個 O^2 所構成的面積最密堆積為主,8 個 M_a^{2+} 及 16 個 M_b^{3+} 分別佔 據 O^2 所形成之四面體空隙及八面體空隙。當二價的 M_a^{2+} 離子進入 四面體位置,三價的 M_b^{3+} 進入八面體位置之時,稱為正尖晶石結構 (Normal spinel structure)。一般可進入鐵氧磁體之金屬元素如表 2.7 所示,其差幾乎已涵蓋所有常見之金屬種類。

表 2.7 尖晶石型鐵氧磁體可包含之金屬種類

Li^+ , Cu^+ , Ag^+ , Hg^+
Mg^{2^+} , Ca^{2^+} , Mn^{2^+} , Fe^{2^+} , Co^{2^+} , Ni^{2^+} , Cu^{2^+} , Zn^{2^+} , Cd^{2^+} , Hg^{2^+} , Sn^{2^+}
Al^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Rh^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+}
Ti^{4+} , V^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , W^{4+}
V^{5+} , As^{5+} , Sb^{5+}
Mo^{6+} , Cr^{+} , W^{6+}



圖2.4 鐵氧磁體尖晶石結構

以下介紹鐵氧磁體之反應機構,在含 Fe^{2+} 及 M^{2+} 金屬離子之水溶 液中,加入鹼液,使其產生綠色非磁性之 $M(OH)_2$ 與 Fe(OH)沈澱物, 當溶液在平衡時,會有 M^{2+} 及 Fe^{2+} 之金屬羥基複合物(hydroxyl complex)存在,如式(2-19)~(2-21)之反應:

 $M^{2+} + 2OH^{-} \to M(OH)_2 \tag{2-19}$

 $2Fe^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Fe(OH)_2 \tag{2-20}$

$$M(OH)_2 + 2Fe(OH)_2 \rightarrow [M(OH)]^+ + 2[Fe(OH)]^+ + 3OH^-$$
 (2-21)

在含 M²⁺及 Fe²⁺之金屬羥基複合物水溶液中,通入空氣,空氣 中之氧溶於溶液中,可形成溶氧〔O〕將 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺並將與羥
基金屬複合物反應形成 ferrosic complex,反應如式(2-22)~(2-23):

$$\frac{1}{2}O_{2} \rightarrow [O]$$

$$(2-22)$$

$$(M(OH))^{+} + 2 (Fe(OH))^{+} + H_{2}O + (O) \longrightarrow Fe^{3+} M^{2+} Fe^{3+} + OH$$

$$OH OH OH (2-23)$$

生成之 ferrosic complex,再與鹼進行反應,可生成鐵氧磁體, 如式(2-24):



總反應式可寫成式(2-25)之形成:

 $xM^{2+} + (3-x)Fe^{2+} + 6OH^{-} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow M_xFe_{(3-x)}O_4 + 3H_2O$ (2-25)

上述理論, Kiyama 等人對濕式氧化法製造鐵氧磁體做一系列之 研究,瞭解含 Fe 離子水溶液添加鹼液在不同反應溫度所生成之沈澱 物與生成條件之相關性,其結果如圖 2.5 所示。由相圖中可明瞭欲 合成鐵氧磁體必須適當控制溫度及 R 值(2OH⁻/SO₄²⁻),在低溫時 R 值過高或過低時,易有 α-FeOOH 及 γ-FeOOH 之雜相共同形成,因 此必須控制 R 值在 1 附近且溫度高於 50 才會形成鐵氧磁體單一相 之產物。 不同鹼液對所生成 Fe₃O₄ 的磁性有相當之影響,其結果以氨水 為最佳,氫氧化鋰次之,氫氧化鈉再次之,而以氫氧化鉀之效果為 最差。由於氫氧化鋰價格昂貴,不符合經濟效益,而氨水有刺鼻之 味道,故通常還是以使用氫氧化鈉居多。在相同反應條件下,使用 氫氧化鈉所得之 Fe₃O₄ 的強度為 66.32 emu/g,使用氫氧化鉀時為 53.40 emu/g。



圖2.5 形成鐵氧磁體之氧化條件

一般含鐵離子之水溶液添加鹼液在適當溫度下進行濕式氧化, 可形成安定性高之鐵氧磁體物。利用鐵氧磁體處理重金屬廢水,係 以添加二價鐵離子 ($[Fe^{2+}]$ / $[M] = 4 \sim 40$, M 表示溶液中重金屬離 子總濃度)於含重金屬廢水中,並加入適當的鹼(pH=8~11)中和使重 金屬離子形成氫氧化合物沈澱,在攪拌(200~560 rpm),加溫(50~90) 條件下, 通入空氣(0.1~60 L/min)進行氧化反應, 使氫氧化物沈澱由 非結晶型轉變成尖晶石結構之鐵氧磁體,將廢水中所含重金屬離子 嵌入鐵氧磁體結晶構造中成為安定的物質。此法亦對於實驗室之含 高濃度重金屬廢水及焚化爐煙氣清洗廢水之處理非常有效,不僅可 將廢水處理達到放流水標準,亦可將處理所得之沈澱產物做為安定 的尖晶石型鐵氧磁體,因此鐵氧磁體法相較於中和沈澱法,可將凝 集處理所產生之污泥由有害事業廢棄物轉變成為一般事業廢棄物, 如此可將含重金屬廢水的處理與污泥的處置問題一併解決,而且所 獲得之鐵氧磁體產物具有磁性,可當作磁性材料,如導盲磚、磁性 標誌、電波吸收體、觸媒、吸附劑等再加以利用,使廢水鐵氧磁體 化處理資源化。

2-4-2 鐵氧磁體化法之影響因子

在此章節中,將探討硫酸亞鐵添加量(亞鐵離子/金屬離子比例)、溶液 pH 值、溫度及通氣速率對磁化反應所造成之影響,茲分別簡述如下:

(一)亞鐵離子/金屬離子比例

鐵氧體之形成需要有足夠之鐵離子,且和二價鐵離子與三價鐵

離子比例有關。亞鐵離子添加量最少是廢水中除鐵以外所有重金屬 離子的莫耳濃度的2倍。處理重金屬廢水過程中,加入的鐵鹽之最 小值與欲去除之重金屬類型有關,對於易轉換成鐵氧體之重金屬 如:鋅、錳及銅等,鐵鹽加入量為廢水中重金屬離子莫耳濃度之2 倍即可,對於那些不易形成鐵氧體的金屬如鉛,則需增大鐵鹽添加 量。

(二) Fe²⁺/Fe³⁺莫耳數比

依據 MFe₂O₄ 分子式可知, 欲生成 Fe₃O₄ 粒子, 理論上需有 1 莫耳二價鐵離子, 2 莫耳三價鐵離子和足量的鹼來參與反應, 但經 研究結果發現共沈反應時溶在水中之空氣會使部分 Fe²⁺離子轉變成 Fe³⁺離子,所以若以 Fe²⁺/Fe³⁺=1/2 的莫耳配比來進行反應, 則因 Fe³⁺ 離子過剩之緣故, 將使得所產生之產物性質變差。

(三) pH 值

影響鐵氧體形成之條件很多,其中 pH 值影響較大,如果 pH 值 控制不當,形成鐵氧體就不完全,結構就不緊密,或根本無法生成 鐵氧體,而是形成尚未完成鐵氧體之氫氧化物。一般而言 pH 值控 制乃根據溶液中金屬離子之濃度而決定,水溶液中含高濃度金屬離 子時所控制之 pH 範圍稍高。

(四)溫度

溫度對於磁鐵礦Fe₃O₄之形成亦具有相當大之影響,根據 Tamaura(1991)研究指出合成鐵氧磁體產物最佳溫度範圍在65 以 上,當溶液溫度範圍在40~65 之間會形成á-FeOOH而抑制Fe₃O₄之生

成。另外,由Perez及Yoshiakl (2000)提出在鐵氧磁體生成步驟中,脫 水過程為生成鐵氧磁體之限制步驟,故提高溶液溫度將有助於脫水過 程所需消耗之時間。

(五)通氣速率

氫氧化鐵可經由空氣進一步氧化形成磁鐵礦Fe₃O₄,但須先經水 解形成基複合物的總表面積大小就成為反應之重要因素。若通氣速率 太慢,則因Fe(OH)₂之凝集而減少基複合物層的總表面積;若通氣速 率太大,則使基複合物層的總表面積厚度減少,而使表面積減少,故 通氣速率大於或小於100~400L/hr並不適合鐵氧磁體之形成。因此適 當增加空氣供應量可使得質子釋放效率增加,而造成ORP上升加速反 應進行縮短反應所需時間,但隨著空氣量快速增加,對磁化反應後之 產物卻造成負面之影響,其產物由具磁性黑色固溶體轉變成由非磁性 橙固溶體色所取代。

2-4-3 鐵氧磁體化法之相關研究

在相關文獻中,陸續有學者研究 Fe(OH)₂之氧化機構,並改變 鐵氧磁體之操作與控制條件,其中包括反應初始 pH 值、反應溫度、 空氣供應量、反應藥劑及鐵鹽初始濃度等,以下茲就各學者之研 究報告分別針對各項影響因子做一文獻彙整如表 2.8 所示。

表 2.6 以 Fenton 法處理有機污染物之相關文獻彙整(1/2)

研究學者	有機污染物	催化劑	結論
Gate et. al. (1995)	Trichloroethylene		在 Bench Scale 實驗中,使用 28g H ₂ O ₂ /Kg Soil 時可達 98 %去除率,且 TCE 氧化程度隨過氧化氫濃度增加而增 加,而與初始濃度無關。
Yeh and Novak (1995)	MTBE ETBE	FeSO ₄	MTBE 及 ETBE 可被過氧化氫氧化為三級丁醇及丙酮,且 此氧化受過氧化氫濃度及 pH 值所影響,但卻不受鐵離子濃 度影響。
Miller et. al. (1996)	Pendimethalin (除草劑)	FeSO ₄	Pendimethalin 可被 Fenton 氧化,且隨著土壤有機物含量愈低、酸中和能力愈低而效果愈好。
Li et. al. (1997)	2,4,6-Trinitrotoluene	FeSO ₄	在黑暗中以 1% H ₂ O ₂ 及 80mg Fe ²⁺ /L 處理水相濃度為 70 mg/L 之 TNT,於 24 小時候可達 1001%之去除率,且其氧化由甲基氧化及去碳開始。
Huang,C.P. (1993)	2-溴酚水溶液	FeSO ₄	在 pH=3、〔 Fe ²⁺ 〕=1Mm、〔 H ₂ O ₂ 〕=0.05mM,反應時間 15 分鐘,其 2-溴酚之去除效率在 99%以上。
董氏等人 (1995)	2-硝酚有機水溶液	FeSO ₄	實驗結果顯示,在溶液 pH=3、〔Fe ²⁺ 〕=1Mm、〔H ₂ O ₂ 〕=0.3 mM,反應時間 14 分鐘,其 2-硝酚之去除效率在 99%以上。

表 2.6 以 Fenton 法處理有機污染物之相關文獻彙整(2/2)

研究學者	有機污染物	催化劑	結論
李氏等人 (1997)	含鄰酚氯廢水 〔Fe ³⁺ 〕		其操作條件為 pH=2.8、〔Fe ³⁺ 〕=0.72 mM、〔H ₂ O ₂ 〕=20.6 mM,反應時間1小時,其COD去除效率可達95%。
廖氏等人 (1998)	等人 染整廢水 FeSO ₄ 其操作條件為 pH=4、UV=64 8) FeSO ₄ [100mg/L,反應時間 1 小時,]		其操作條件為 pH=4、UV=64W、〔Fe ²⁺ 〕=20 mg/L、〔H ₂ O ₂ 〕 =100mg/L,反應時間1小時,其COD去除效率可達95%。
黃氏等人 (1998)	高濃度 有機廢水 「Fe ³⁺ 」 5		依據其報告指出當操作條件為 pH=1.76~1.98、電流 22.5 安 培、〔Fe ³⁺ 〕=2000 mg/L、〔H ₂ O ₂ 〕=2800 mg/L,其 COD 之 去除效率可達 89%。
郭氏 (2002)	PDP 廢水	FeSO ₄	結果顯示,當 pH=3,反應時間為180分鐘以上過氧化氫之 加藥量為300 ppm,硫酸亞鐵之加藥量為1000 ppm時,COD 的移除率可以達89%。
陳氏 (2002)	Potassium Indigotetrasulfonate		其主要在探討動力學和反應機構及尋求 Fenton 之最佳操作 條件,由研究結果顯示,在六分鐘的反應時間下,IDS 染 料之去除可達 70%之多,與一般傳統生化的處理方式相比, 可減少許多的處理時間。

表 2.8 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(1/4)

影響因子	處理對象	操作條件	結論	文獻
	模擬廢水	Initial Cl ²⁺ =0.064 mol/L Flow rate=2 L/min Temperature =25 pH=5~13	結果顯示磁鐵礦Fe ₃ O ₄ 最佳pH生成範圍在8.0~9.5 之間,當pH控制在9.5以上主要物種以α-FeOOH 為主;pH控制在8.0以下主要物種以α-FeOOH及 ã-FeO(OH)為主。	Hamada (1976)
pH 值	模擬廢水 (Cd 系統)	CdSO ₄ 7H ₂ O=0.863 mol/dm ³ Cd ²⁺ / Fe _{total} =0.1 Temperature =65 pH=7~11	在pH=10、11時形成Cd-bearing ferrite晶相較 pH=7、8時明顯,溶液pH在7及8範圍時晶相呈現 一平坦的波峰,主要物種以α-FeOOH 為主,將 pH 控制在10溫度在650C為Cd-bearing ferrite生 成之最佳條件。	Kaneko (1979)
	實驗室廢液 (Cd、Mn、Fe、Cu、 Pb、Zn、Cr、Co、 Ni、Hg 系統)	Waste water:20dm ³ M / Fe:1/10~1/20 Temperature =65 pH=9~11	若將pH控制在9~10.5,溫度65 可有效將廢水中 重金屬離子嵌入鐵氧體結構,形成產物可作為磁 性材料再利用。pH在7~10範圍之間生成綠色非 磁性中間產物green rust,pH 在10.5~11 範圍之 間生成中間產物ã-FeO(OH)。	Tamaura (1991)
	模擬廢水 (Cu 系統)	Initial Cu ²⁺ =50mg/kg Cu / Fe=2.0 Temperature =50 pH=8~11	根據其結果顯示pH值大於8以上才足以生成 ferrite產物,最佳pH值範圍在9~10.5之間,反應 系統pH值的控制隨溶液金屬濃度而異,高濃度金 屬範圍需較高pH值範圍以利於反應進行。	Mandaokar (1994)

表 2.8 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(2/4)

影響因子	處理對象	操作條件	結論	文獻
	模擬廢水	FeSO ₄ =0.24 M NaOH=0.48 M Temperature =40、70、85	根據其報告指出溫度維持在70 以上為生成 Fe ₃ O ₄ 最佳範圍,溫度低於70 生成之物種則主 要以α-FeOOH及Fe(OH) ₂ 為主。	Kiyama (1974)
泅由	模擬廢水	Initial $Cl^{2+}=0.064 \text{ mol/L}$ Flow rate=2 L/min T=10~40 pH=6.5	根據結果顯示,磁鐵礦Fe ₃ O ₄ 最佳溫度之範圍在 40 以上,當溫度控制在30~40 時主要物種則 以α-FeOOH為主;溫度在30 以下其主要物種則 以ã-FeO(OH)為主。	Hamada (1976)
温度		Green rust ÉÉ =50 mmol dm ⁻³ SO ₄ ²⁻ =0.018 mol dm ⁻³ Temperature =30, 50, 74	報告結果顯示當中間產物Green rust ÉÉ進一步轉 換成Fe ₂ O ₄ 時,其反應速率隨溫度上升而提高。	Tamaura (1991)
	模擬廢水 (十種重金屬廢液)	Heavy metal=0.02 M pH=9.0 Air pressure =3 L/min Time = 40 mins Temperature=90	結果顯示當溫度控制在90 、pH值在9.0時可發 現較高反應溫度所產生之污泥顆粒較大,污泥品 質較佳。	樓氏等人 (2002)

表 2.8 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(3/4)

影響因子	處理對象	操作條件	結論	文獻
	模擬廢水	R=2 NaOH / FeSO ₄ = $0.1 \sim 4.0$ pH=10.5 Temperature = $5 \sim 85$ Aeration rate=200 L/h	由報告結果顯示適當的提供空氣供應量有助於 磁鐵礦Fe ₃ O ₄ 之生成,其在無空氣供應狀態下, 會有白色沈澱物產生;反之,若提供過量之空 氣,則會使最終反應生成黑色磁性產物轉變成帶 黃褐色產物,最佳空氣供應量範圍在100~400 L/hr。	Kiyama (1974)
空氣 供應量	模擬廢水	Pb ²⁺ = 50 ~ 400 mg/Kg pH=9~10.5	一般溶液中重金屬濃度越高所需空氣量相對地 提高,但若空氣量過量,則會使得黑色產物轉變 成橙色或黃色產物,故系統中空氣需求量會隨溶 液中金屬濃度不同而異。	Mandaokar (1994)
	模擬廢水	SO4 ²⁻ /Fe ²⁺ = 0.011 分別以兩組實驗進行研究 (1)高強度空氣供應量 Air pressure=0.6 kg/cm ² pH=8.0 (2)無空氣供應量 pH=8.0	在高強度空氣供應狀態下,可大大提升氣液介面 質傳效果,其將有助於將沈澱物進一步生成黑色 固液體;反之,若在無空氣供應下,則會形成白 色沈澱物及生成黃褐色非磁性ã-FeOOH產物。	Yoshiaki et.al. (1998)

影響因子	處理對象	操作條件	結論	文獻
R值 (2 NaOH/FeSO4)	模擬廢水	$\begin{array}{l} R=2\\ NaOH / FeSO_4=0.1 \sim 4.0\\ pH=10.5\\ Temperature = 5 \sim 85\\ Aeration \ rate=200 \ L/h \end{array}$	根據報告指出R=1.0左右,溫度在50 以上可 生成黑色磁性沈澱物;當R < 0.6時,生成非磁 性α-FeOOH產物;R介於0.6 < R < 1時,則會生 成非磁性α-Fe ₂ O ₃ 最終產物。	Kiyama (1974)
M/Fe ²⁺ 莫耳比 (M:金屬離子)	模擬廢水	CdSO ₄ 7H ₂ O=0.863 mol/dm ³ Cd ²⁺ / Fe _{total} =0.03 ~ 0.4 pH=9.0	 (1) 在初始Cd²⁺ / Fe_{total}控制在0.1時,生成之物 種主要是以尖晶石結構沈澱物為主。 (2) 當初始Cd²⁺ / Fe_{total}控制在0.15~0.2時,其沈 澱物以α-FeOOH、尖晶石化合物及氫氧化 鈣為主。 (3) 當初始Cd²⁺ / Fe_{total}控制在0.3時,所生成之 物種以非結晶型化合物為主。 (4) 在初始Cd²⁺ / Fe_{total}控制在0.4以上生成物種 是以氫氧化鈣及尖晶石化合物為主。 	Kaneko (1979)
	模擬廢水 (Cr ³⁺ 、Cu Pb)	Cr^{3+} , Cu, Pb conc : 50 ~ 400 mg/kg aeration rate = 50 mL/min Temperature=50	針對銅系鐵氧磁體生成所需金屬離子與亞鐵 離子莫耳比控制在2時,即可生成具磁性固溶 體;而鉻、鉛系鐵氧磁體生成所需金屬離子與 亞鐵離子莫耳比則較銅系鐵氧磁體所需亞鐵 添加比例來的高。	Mandaokar (1994)

表 2.8 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻彙整(4/4)

第三章 研究方法與實驗設計

3-1 研究方法

本研究基於廢棄物無害化、資源再利用為目的,主要以 Fenton Method 結合 Ferrite Process 處理含 EDTA 與重金屬之廢水,利用瓶 杯試驗法(批式反應器)分別探討不同操作參數,以建立一適當之操 作條件,研究之整體流程規劃如圖 3.1 所示,主要可分成以下三階 段:

第一階段:

- 文獻收集:蒐集國內外有關目標污染物特性分析與其處理技術
 與反應機制等資訊的研究著作。
- 反應器設置:批式反應器設計與組裝,監測儀器確認與設置。
- 分析項目與方法建立:確認採樣方法與頻率,建立分析方法,

整備相關分析儀器。

第二階段:

- 實驗參數評估:反應器相關操作條件確立,確認溶液之液相化
 學條件、目標污染物種類與濃度及反應物種類
 與濃度。
- 實驗條件建立:
 - Fenton 法:主要研究參數為反應物濃度與 pH 值控制範圍。
 - Ferrite Process:主要研究參數為反應溫度、反應時間與 pH 值控制範圍。

第三階段:

- 試驗與效能評估:
 - Fenton 法: 推求反應物 pH 值與目標污染物去除率之關係。
 - Ferrite Process: 推求反應溫度、反應時間、pH 值控制範圍 與目標污染物去除率之關係。
- 結果討論、分析與建議:建立 Fenton / Ferrite Process 串聯處 理操作模式並確立最適操作參數 模 式,此外評估尖晶石污泥回收再利用 可能性。



圖 3.1 整體研究流程

3-2 Fenton-Ferrite Process 批次反應系統簡介

Fenton-Ferrite Process 批次反應系統為本研究中最主要之設 備,主要由雙夾層玻璃反應器、槳葉式攪拌器,電磁加熱控制器、 pH 控制器、蠕動幫浦、採樣器、計時器,所設計組成之反應系統, 其中雙層玻璃反應器為 Pyrex 玻璃圓柱容器,四周有水夾層用以維 持恆溫,玻璃蓋中央有直徑約2公分圓孔供 pH 電極插入,另有三 個小孔供過氧化氫、酸、鹼標準液加入。過氧化氫加入主要由蠕動 幫浦控制,而酸鹼標準液則由 pH 控制器控制如圖 3.2 所示。



圖 3.2 Fenton-Ferrite Process 批次反應系統

3-3 實驗設計及步驟

本實驗針對欲討論之內容,將實驗設計分為二部分,分別為 (1)Fenton Method 各項參數對去除 EDTA 之探討;(2)Ferrite Process 對去除混合性重金屬能力之探討。茲分述各部份實驗之內 容及步驟如下。

3-3-1 Fenton Method 各項參數對去除 EDTA 之探討

一般的化學處理方法難以將螯合劑分解,這是由於螯合劑具有 強大鍵結力易形成溶解態之錯合物,故一般化學方法無法將其去 除。但 Fenton Method 乃是強調藉由過氧化氫與亞鐵離子於酸性條 件下反應,衍生具強氧化能力的氫氧自由基(OH)來氧化有機物 進而有效去除之。因此在此部分研究中分別探討各項參數(如反應 pH 值、亞鐵離子添加量、過氧化氫添加量)對去除 EDTA 之影響, 並推求其最佳操作條件以供後續鐵氧磁體程序之進行,其實驗流程 如圖 3.3 所示。



圖 3.3 Fenton 批次試驗研究流程

3-3-2 Ferrite Process 對去除混合性重金屬能力之探討

重金屬污染物在環境污染上為主要因素之一,台灣地區由於工 業快速成長,每年均產生大量的有毒廢水。然而一般重金屬的處理 方法包括化學沈澱法、逆滲透法、離子交換法、蒸發法、電透析法、 鐵氧磁體程序...等,其中蒸發、電透析、逆滲透與離子交換法可回 收利用重金屬,而化學沈澱法則因操作簡單、設備及處理費用低廉 故廣被採用。但化學沈澱法所產生之大量污泥其特性鬆散易碎、不 易過濾,且後續固化及掩埋之成本頗高為其最大缺點。

在此部份中主要是利用鐵氧磁體程序(Ferrite Process,簡稱 FP) 來處理重金屬廢水,此法不僅能將法規所管制之重金屬捉附於尖晶 石結構中,其產生之污泥亦符合毒性特性溶出程序(Toxicity Characteristic Leaching Procedure,簡稱 TCLP)標準。相較於傳統之 中和沈澱法,FP 所產生之尖晶石污泥不但易於固液分離且無須後續 固化程序。因此在這部份之研究中主要操作條件為探討不同亞鐵離 子加藥量對去除重金屬廢水之影響,其實驗流程如圖 3.4 所示。



圖 3.4 Ferrite Process 批次試驗研究流程

3-4 實驗設備、分析項目及方法

3-4-1 研究設備

本研究實驗儀器如下:

 雙夾層玻璃反應器:為 Pyrex 玻璃圓柱容器,四周有水夾層用 以恆溫,玻璃蓋中央有直徑約2公分圓孔供 pH 電極插入,另有 三個小孔供過氧化氫、酸、鹼標準液加入。(如圖 3.5 所示)。



圖 3.5 雙夾層玻璃反應器示意圖

- 溫度控制器:本研究所使用之溫度控制器為 Heidolph MR3001K
 系列,本實驗主要用以加溫用,並維持適當之溫度。
- pH 控制器:本研究所使用之 pH 控制器為 EUTECH pH5500 系列,在此主要用以控制及監控反應期間 pH 值之變化。
- 4. 微量蠕動幫浦:在此研究中主要用以控制過氧化氫之加藥量。
- 電動攪拌裝置(附轉速計):本實驗主要用以攪拌使溶液均勻混合 及增加反應速率,其轉速控制範圍在 0~1800 rpm 之間。
- 6. 空氣供應器:本實驗主要用以提供氧氣。
- 7. 毒性特性溶出程序裝置:用以判定污泥與產物重金屬溶出情

況,以判斷其有害特性(如圖 3.6 所示)。

圖 3.6 毒性溶出試驗旋轉裝置

- 高效率液相層析儀:美國 PERKIN ELMER 公司製(UV/Vis Detector: Model 785A, 偵測波長為 254nm)。分離管柱為日本 TOSOH 公司製,型號為 ODS-100S, 5µm, 25×4.6mm。在此實 驗中主要用以分析反應前後 EDTA 之含量。
- 火焰式原子吸收光譜儀(AA):本研究所使用之火焰式原子吸收 光譜儀為 HITACHI Z-6100型,其主要用以分析產物之消化液及 溶出液之重金屬濃度。
- 10. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-MS):本研究所使用之感應
 耦合電漿原子發射光譜為 ELAN 5000型,其主要用以分析產物
 消化液即溶出液之重金屬濃度。
- 11. BET 比表面積分析儀:用於分析尖晶石之比表面積, Micromeritics Co., Model ASAP2010, Georgia, USA。

3-4-2 實驗藥品與試劑

- 濃硫酸(Sulfureic acid): H₂SO₄,純度 98 %,分子量為 98.0 g/mol,製造廠商為聯工化學試藥。
- 氢氧化鈉(Sodium Hydroxide): NaOH, 分子量 40.0 g/mol, 製
 造廠商:日本工業株式會社。
- 3. 硝酸(Nitric acid): HNO₃,分子量 63.01 g/mol,製造廠商:日本工業株式會社。
- 4. 過氧化氫(Hydrogen Peroxide), H₂O₂, 純度為 35%, 分子量為 34.01 g/mol, 製造廠商: 島久藥品株式會社。
- 冰醋酸(Acetic acid): CH₃COOH, 分子量 60.05 g/mol, 製造廠
 商:島久藥品株式會社。
- EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid):分子量為 292.25
 g/mol,純度 99.5%,製造廠商:日本試藥工業株式會社。
- 7. 醋酸鈉(Anhydrous): CH₃COONa,分子量 82.03 g/mol,純度 98.0%,製造廠商:石津製藥株式會館。
- 硫酸亞鐵(Ferrous Sulfate): FeSO₄ 7H₂O, 分子量 278.03 g/mol,
 純度 98 %,製造廠商:島久藥品株式會社。
- 9. 甲醇(Methyl): CH₃OH, 純度 99%, USA 製, HPLC 級。配置 成1:1之甲醇水作為分離管柱之保存液。
- 10. 模擬廢水中各重金屬藥品清單:此次實驗中所使用到之重金屬
 有 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 等七種,其濃度各 0.002 M,
 總濃度合計為 0.014 M。如表 3.1 所示。

重金屬	英文名稱	化學式	分子量	廠牌	等級
Cd	Cadmium Nitrate	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	308.48	昭和化學 株式會社	E.P.級
Cr	Potassium Dichromate	$K_2Cr_2O_7$	294.19	M & B	E.P.級
Cu	Copper() Sulfate Pentahydrate	CuSO ₄ 5H ₂ O	249.68	葯理化學工 業株式會社	E.P.級
Hg	Mercury() Nitrate	Hg(NO ₃) ₂ H ₂ O	342.62	日本試藥工 業株式會社	E.P.級
Ni	Nickel Sulfate	NiSO ₄ 6H ₂ O	262.87	日本試藥工 業株式會社	E.P.級
Pb	Lead() Nitrate	Pb(NO ₃) ₂	331.21	昭和化學 株式會社	E.P.級
Zn	Zinc Nitrate	$Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$	297.47	日本試藥工 業株式會社	E.P.級

表 3.1 模擬廢水重金屬藥品清單

3-4-3 實驗分析項目及方法

(一)高效率液相層析儀分析方法

其實驗流程如下:

- 準備沖提液:配置 0.05 M 醋酸鈉當沖提液,並將沖提液之 pH 值調整至 4.5,再以 0.45 µ m 之濾紙過濾水樣,以避免分離管柱 阻塞,之後將配好之沖提劑置於超音波震盪器中將溶解氣體趕 出。
- 2. 準備水樣:水樣先以 0.45 µ m 之濾紙過濾,以避免分離管柱阻 塞。
- HPLC 儀器之準備:開始幫浦、UV/Vis 偵測器與電腦監測設備 之電源,啟動幫浦至儀器 PSI 值穩定即可分析。
- 4. 設定分析條件:將沖提液流量調整為 0.5 mL/min, 樣品注入儀

器分析前必須先用簡易過濾裝置(孔徑 0.22 µ m,材質為 PVDF) 將樣品過濾。在分析過程中,每一支樣品分析完時,在進行下 一支樣品注入前,應先注入去離子水來清洗儀器,以避免樣品 之間的污染。

 5. 分析<u>結束</u>: 樣品分析結束後,應先以去離子水去除儀器中殘餘 之醋酸鈉,以避免結晶阻塞分離管柱,之後再以1:1的甲醇水 當作分離管柱之保存液。

(二)毒性溶出程序(TCLP)

將經由鐵氧磁體程序反應後之污泥產物,依據環保署公告之「事 業廢棄物毒性特性溶出程序—NIEA R201.13C」固體廢棄物重金屬 溶出程序部分進行實驗。其溶出液過濾酸化後利用火焰式原子吸收 光譜儀及感應耦合電漿原子發射光譜儀測定其重金屬含量,分析流 程如圖 3.7 所示。



圖 3.7 毒性特性溶出程序(TCLP)流程圖

(三)水中重金屬分析前處理(消化)

- 取 100 mL 水樣於燒杯中,加入 5 mL 濃硝酸置於加熱板上加熱 至近沸騰(溫度約為 85),使蒸發至接近可能產生沈澱前之最 小體積(約 20 mL 左右)。
- 將燒杯移出,冷卻後加入5mL濃硝酸,以表玻璃覆蓋加熱迴流 至近乾,並重複此步驟至溶液成無色、淡黃且顏色不在變化為 止。
- 以少量去離子蒸餾水淋洗表玻璃及燒杯內壁,再加入2mL濃硝酸加熱,使殘渣全部溶解冷卻後過濾定量至 50mL。
- 4. 經消化後之濾液以 AA 及 ICP-MS 分析測得其重金屬含量。

3-4-4 實驗操作條件

本研究各階段實驗操作條件如下所示:

(一) Fenton 程序分解 EDTA 實驗操作條件:

在此階段主要是以 Fenton 程序進行批次反應去除廢水中的 EDTA 廢水,分別改變不同的參數,選擇最適條件,再以其條件結 合 Ferrite Process 進行重金屬之去除。(在此所謂最適條件,必須考 量是否可完成去除 EDTA 及加藥成本問題)

NO.	1	2	3	4	5	6
初始	反應條件	:溫度 25 、	過氧化氫:2	$10^{-4} \mathrm{M_{\odot}} \mathrm{Fe}^{2-1}$	⁺:10 ⁻³ M、EI	$DTA:10^{-3}M$
pH 值	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
Fe ²⁺	反應條件	:溫度 25 、	過氧化氢:2	2×10 ⁻⁴ M、 pH	=2.0, EDTA	$: 10^{-3} M$
添加量	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M		
H_2O_2	反應條件	:溫度 25 、	pH=2.0, Fe	$^{2+}$: 10 ⁻³ M, E	EDTA: 10^{-3} M	[
添加量	$2 \times 10^{-4} M$	$3 \times 10^{-4} M$	$5 \times 10^{-4} M$	$10 \times 10^{-4} M$		

(二) Fenton / Ferrite Process 處理 EDTA 與重金屬實驗操作條件

經由上述 Fenton 批次反應後,可找出兩組最適條件,在此階段 主要都是改變亞鐵離子加藥量,主要是希望可以找出方法結合後, 哪幾組條件可達到有效之去除效果,且又可符合成本效益,故可歸 納出以下四組(A-1、A-2、A-3 與 A-4)整體操作條件。

	Fenton Method(25)			Ferrite Process			
NO.	pH 值	Fe ²⁺ 濃度	H ₂ O ₂ 濃度	Fe ²⁺ 添加量	第一 階段	第二 階段	第三 階段
A-1	2	10^{-3} M	5×10 ⁻⁴ M	0.14 M	70	90	80
A-2	2	10^{-2} M	3×10 WI	(10倍)	pH=9	pH=9	pH=10
A-3	2	10^{-3} M	5×10^{-4} M	0.098M	70	90	80
A-4	Ĺ	10^{-2} M	3×10 M	(7倍)	pH=9	pH=9	pH=10

3-5 實驗室之品質管制

3-5-1 玻璃器皿之清洗

利用軟性清潔劑以軟毛刷洗,自來水沖洗乾淨,再以去離子蒸 餾水沖洗 3~5次,並置於器皿架上倒放,自然晾乾,如須急用時, 可以在去離子蒸餾水沖洗後,以丙酮清洗再以烘箱烘乾方可使用。

3-5-2 儀器之校正及注意事項

1. pH計:

使用前必須先將電極放入 0.1 M 之 NaOH 及 HCl 溶液中清洗數 分鐘後,再以標準緩衝溶液校正(pH 7、pH 4 及 pH 10)。使用 之後必須以去離子蒸餾水清洗,再置入 3 M 之 KCl 溶液中保存。

火焰式原子吸收光譜儀(AA):
 開機後,依欲測定之重金屬種類選定所需之燈管,調整所需波

長後測標準溶液製作檢量線後,即可進行樣品之測定。

3-5-3 試藥配藥注意事項

- 配置儲存溶液時,須標示配置日期,並依適當方式儲存於適當容器中,一般儲備溶液除特別規定外,使用期限均不可超過六個月,而標準溶液則每批次都需新鮮配製。
- 2. 配製標準溶液時,除非檢驗方法上有特別註明,否則無水化學試 藥皆必須在100~105 烘箱中烘乾2小時,並於乾燥箱內冷卻 至室溫後再精稱進行配製步驟。

第四章 結果與討論

4-1 Fenton 法處理 EDTA 能力之探討

Fenton 在廢水處理技術上為一相當成熟之技術,依據 Fenton 法 的原理可得知 pH、亞鐵離子和過氧化氫的添加量為主要之關鍵參 數。因此,本研究在第一部份期望藉由各項操作參數來討論 Fenton 程序法處理含 EDTA 與重金屬廢水其各項操作因子與處理成效之關 係。

4-1-1 pH 值對處理效果之影響

pH 值對於過氧化氫及亞鐵離子存在之型態有很大的影響。表 4.1 為系統 pH 值對 Fenton 反應之影響,在高 pH 值下過氧化氫易分 解成水與氧氣,而失去了氧化污染物之作用。Fenton 法在低 pH 值 環境中連鎖反應順利循環時,有最強之氧化作用,但 pH 值過低會 造成有機物與過氧化氫分解受抑制,而當 pH 值大於 4, Fenton 系統 中之亞鐵離子會因形成氫氧化鐵致使氧化作用減弱,因此 Fenton 系 統之最佳操作條件是 2~4 之間。

pH 值	Fenton 反應現象		
pH < 2.0	Fenton 連鎖反應順暢		
pH=1.8~2.5	Fe ²⁺ →Fe ³⁺ 速率慢		
pH=3.0~5.0	過氧化氫分解慢		
pH > 4.0	OH 產生量低		
pH > 4.6	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ 速率快,已無氧化作用		
pH > 4.6	Fe ³⁺ 會離開 Fenton 連續反應系統		
pH > 10	H_2O_2 $H_2O + 1/2O_2$		

表 4.1 系統 pH 值對 Fenton 反應之影響



圖 4.1 不同 pH 值下, EDTA 殘餘率與反應時間之關係圖 反應條件: Temp: 25 、[H₂O₂]₀: 2×10⁻⁴M、[Fe²⁺]₀: 10⁻³M、[EDTA]0: 10⁻³M

表 4.2 為不同 pH 值下, EDTA 殘餘率與反應時間之關係, 研究 結果顯示 pH 值對 Fenton 法之影響,不僅直接關係到鐵離子錯合效 應,也影響到鐵離子催化過氧化氫之速率,以及是否能有效的產生 氫氧自由基。由表 4.2 可得知,當反應 pH > 5 以上時,因其易造成 鐵離子與氫氧根離子及有機酸形成錯合反應,而大大的降低對過氧 化氫的催化作用。

圖 4.1 為在不同 pH 操作條件下, EDTA 氧化分解效率與反應 時間之關係。由圖 4.1 可發現到,當 pH 為 2.0 時, EDTA 溶液在反 應 10 分鐘後去除率可高達 80%以上。此結果與其他學者之研究成

果相類似,例如 Sedlek and Andren(1991)在研究 Fenton 法處理氯苯 及多氯聯苯水溶液時發現最佳之處理效率發生在 pH 介於 2.0~3.0。 Kuo 等(1978)研究染整廢水之氧化分解發現最佳之操作 pH 值為 3.0。董正釱等(1994)對以亞鐵離子催化過氧化氫處裡 2-硝酚水溶液 反應之研究指出在 pH 為 3.0 或 3.55 之情況下,2-硝酚溶液去除率 可高達 90%以上。此結果可能是因為在 pH 介於 2.0~4.0 情況下,有 機污染物與鐵離子形成錯和物:

Organic +
$$Fe^{3+}$$
 complex \rightarrow Organic + Fe^{2+} (4-1)

此錯和物可藉由內部電子傳輸將有機污染物之電子傳輸給鐵離子:

Organic -
$$Fe^{3+}$$
 complex \rightarrow Organic + Fe^{2+} (4-2)

形成之亞鐵離子可以進一步與 H₂O₂ 反應形成 OH , 生成之 OH 為強氧化劑,具有之氧化還原電位高達 2.33 volt,可快速氧化分解 有機物,由於整體反應的電子傳輸相當快速,因而加速氧化反應之 進行。而低 pH 情況下,高濃度之氫離子可能抑制 OH 與有機污染 物間之接觸機會,降低 EDTA 之分解速率;在高 pH 情況下,鐵離 子主要以三價鐵之型態存在,因此也降低了 EDTA 之分解速率。

4-1-2 亞鐵離子添加量對處理效果之影響

於 Fenton 法反應中 Fe²⁺與錯和物的形成是限制整體氧化反應速 率的主因,即使如果在反應過程中增加亞鐵離子的濃度,將持續提 供氫氧自由基的來源,使 Fenton 氧化反應速率提高。Bishop(1968) 等學者研究亦指出當過氧化氫添加量為一定時,發現改變加入亞鐵 離子(Fe²⁺)或三價鐵(Fe³⁺)濃度,僅能改變反應速率。

表 4.3 為添加不同濃度之亞鐵離子,EDTA 殘餘率與反應時間 之關係,由實驗結果可得知當亞鐵離子愈多時,相對所產生氫氧自 由基會愈快且多,而反應所需時間也相對減短。但在亞鐵離子過多 時卻會使得亞鐵離子與有機物相互競爭,對氫氧自由基之反應,造 成過氧化氫的浪費。



圖 4.2 添加不同濃度之亞鐵離子, EDTA 殘餘率與反應時間之關係 反應條件: $[pH]_0$: 2.0、Temp: 25 、 $[H_2O_2]_0$: 2×10⁻⁴ M、 $[EDTA]_0$: 10⁻³ M

過氧化氫本身為氧化劑,並不可有效分解 EDTA,因為過氧化 氫的氧化電位僅為 0.87 valt,為較低氧化力之氧化劑,但若適當添 加亞鐵離子則可與過氧化氫作用產生強氧化力之氫氧自由基,故亞 鐵離子添加量直接影響到氫氧自由基之產生。

圖 4.2 為 EDTA 溶液於不同起始亞鐵離子濃度下, EDTA 之去 除率與反應時間之關係。當亞鐵離子濃度介於 10⁻³ ~ 10⁻² M 之間, 歷經 20 分鐘後 EDTA 之去除率可高達 95%以上,此結果充分顯示 亞鐵離子在 Fenton 反應中扮演催化劑之角色。在本實驗條件下 (pH: 2.0、溫度 25 、過氧化氫: 2×10⁻⁴ M、EDTA: 10⁻³ M), 亞鐵

離子濃度約為 10⁻² M 時, EDTA 之處理效率最佳, 但當亞鐵離子低 於或高於此濃度時, 可能會產生抑制反應使得 EDTA 之處理效果因 此而降低變差。

4-1-3 過氧化氫添加量對處理效果之影響

一般而言,過氧化氫濃度愈高,則反應速率愈快。以 Moon 等 (1991)學者之研究發現,過氧化氫濃度低時,反應速率隨過氧化氫 濃度增加而加快,反之,當過氧化氫添加過量時,反應速率反而降 低,其原因可能是 OH 與 H₂O₂ 作用或兩個 OH 結合形成 H₂O₂ 以致造成其反應速率下降。總括來說固定亞鐵離子添加量情形下, 提高過氧化氫添加量會使得 H₂O₂ 分解速率降低;但當控制過氧化氫 加量為一定時,發現改變加入亞鐵離子(Fe²⁺)或三價鐵(Fe³⁺)僅能改 變反應速率,而反應量是相同的。

表 4.4 為添加不同之過氧化氫,EDTA 殘餘率與反應時間之關 係,顯示當過氧化氫過多時,其會與有機污染物相互競爭氫氧自由 基,故對於有機污染物之去除也將會受到影響。



圖 4.3 添加不同濃度之過氧化氫, EDTA 殘餘率與反應時間之關係 反應條件: [pH]₀: 2.0、Temp: 25 、 [Fe²⁺]₀: 10⁻³ M、 [EDTA]₀: 10⁻³ M

圖 4.3 為 EDTA 溶液於不同過氧化氫添加量下,EDTA 氧化分 解效率與反應時間之關係。其去除速率反而隨過氧化氫濃度增加而 緩慢,原因可能是氫氧自由基與過氧化氫作用或二個氫氧游離基合 成過氧化氫以致於反應速率下降,過氧化氫為 Fenton 反應中提供氫 氧自由基之主要來源,因此單獨亞鐵離子並不能分解 EDTA,故適 當增加過氧化氫可以提高氫氧自由基之產率,進而提高 EDTA 之去 除率。例如當過氧化氫增高為每分鐘 5×10⁻⁴ M,經7分鐘反應後, EDTA 去除率高達 99%以上,但當過氧化氫過量反應(10×10⁻⁴ M)7 分鐘後,去除率僅達 6.5%。

4-1-4 處理效能分析: Fenton 法處理 EDTA 之最佳條件

- 當 pH 為 2.0 時, EDTA 溶液在反應 10 分鐘後去除率可高達 80%
 以上。反之, pH 分別為 3.0、4.0、5.0 時其去除率分別為 62%、
 44%、53%, 最後當 pH 為 7.0 時, EDTA 溶液在反應 10 分鐘後
 去除率僅達 27%, 故可證明 pH 為 2.0 時為最佳條件。
- 2. 當亞鐵離子濃度為 10⁻²M 時,EDTA 溶液在反應 10 分鐘後去除 率可高達 98%以上;亞鐵離子濃度為 10⁻³M 時,去除率可達 83% 以上,反之,當亞鐵離子濃度分別為 10⁻¹M、10⁻⁴M 時其去除率 分別為 23%、30%,故可證明亞鐵離子濃度為 10⁻²M 及 10⁻³M 時 有較好的去除效果出現,過量與不足則會導致抑制作用的產 生,去除率相對降低。
- 3. 當過氧化氫濃度為 5×10⁻⁴M 時, EDTA 溶液在反應 10 分鐘後去 除率可高達近 100%的去除率,過氧化氫濃度為 2×10⁻⁴M 時其去 除率僅為 83%;反之,過氧化氫濃度為 10×10⁻⁴M 時,去除率達 8.82%左右,故可證明過氧化氫濃度為 5×10⁻⁴M 時為最佳條件。

綜合以上結果, Fenton 法之操作參數分別為 pH 為 2.0、過氧化 氫添加量為 5×10⁻⁴M、亞鐵離子添加量為 10⁻²M 及 pH 為 2.0、過氧 化氫添加量為 5×10⁻⁴M、亞鐵離子添加量為 10⁻³M 下皆有良好的去 除效果,因此在此階段中先分別以此操作參數處理 EDTA 廢水,後 續再以 Ferrite Process 處理重金屬廢水。
4-2 Fenton/Ferrite Process(FFP)處理 EDTA 與重金 屬廢水能力之探討

Ferrite Process 被用於處理重金屬廢水已有許久之歷史,但因其 所費成本較一般化學沈澱法為高,且操作技巧亦較化學沈澱法困 難,因此沒有成為廢水處理技術的主流。根據許多研究學者的研究 指出經 Ferrite Process 處理過之重金屬廢水不僅上澄液可以符合現 今環保法規標準外,其所產生之尖晶石污泥會因其穩定性高,被獲 判為一般事業廢棄物,而其所附加之回收價值亦是此法重點所在。 但是根據一些相關文獻所記載,有機螯合劑及界面活性劑等干擾物 對 Ferrite Process 有相當大之影響,因此在此研究中主要希望能藉由 Fenton 法之強氧化力先行去除廢水中之有機污染物,並於其後結合 Ferrite Process 將重金屬離子一併納入尖晶石結構中。故在此一章節 主要從建立 Ferrite Process 操作模式及建立 Fenton / Ferrite Process 串連處理操作模式來確立整個反應的最適操作參數,並評估尖晶石 污泥回收再利用之可能性。

4-2-1 建立 Ferrite Process 操作模式

在 Ferrite Process 中,亞鐵離子添加量(亞鐵離子/金屬離子比例)、溶液 pH 值、溫度等皆是 Ferrite Process 主要之影響因子。另外,根據張健桂(2002)、涂耀仁(2002)等人之研究報告顯示如下:

Ferrite Process 的關鍵因素在於 pH 值、反應溫度、亞鐵離子添加量及反應時間的控制,針對各別重金屬離子皆有其不同喜好

4-12

的處理條件。

- 重金屬氫氧化物的第一水解常數之大小牽涉 Ferrite Process 之成 敗關鍵。水解常數愈大者,被納入尖晶石結構的機會就愈大, 處理成效亦愈佳。
- 上澄液中,較難符合法規標準的為 Cd 及 Hg。當 pH > 12 時, 因 CrO₄²⁻無法還原成 Cr³⁺,故 CrO₄²⁻幾乎完全未被處理而留在上 澄液中。
- 4. TCLP 較難處理的部分為 Cd、Pb 及 Cu。Cd(OH)₂ 的解離常數甚 小是造成 Cd 溶出之主因;因為亞鐵加藥使用 FeSO₄,所帶入的 大量 SO₄²⁻使得 PbSO₄的溶解度降低是 Pb 溶出之主因,CuO 的 生成則是造成 Cu 大量溶出之主因。
- 5. 依據其研究報告指出:

項次	操作條件	結論
A.	70 , pH = 7.0	為 Cd、Pb 的最佳處理條件
B.	80 , pH = 10.0	為 Cu 的最佳處理條件
C.	90 , pH = 9.0	據報告顯示,較高反應溫度所產生之污泥顆 粒較大,污泥品質可能較佳。
D.	70 , pH = 9.0	據文獻所記載 pH=9.0 為最有利 Ferrite Process 形成尖晶石的條件,70 為適當的反 應溫度。

故在此研究中決定採用三段式反應來進行 Ferrite Process,在三段式反應中,最佳的反應程序為 1 70 , pH=9.0 2 90 , pH=9.0 3 80 , pH=10.0(樓氏等人, 2002)。

4-13

4-2-2 建立 Fenton / Ferrite Process 操作模式

在此章節中,主要是結合上述 Fenton 法及 Ferrite Process 之批 次反應,擇其最佳操作條件,進行以 Fenton 法結合 Ferrite Process 處理含 EDTA 與重金屬廢水試驗。其四組(編號 A-1、A-2、A-3 與 A-4)之整體操作條件如下表所示:

表 4.5 Fenton/Ferrite Process 處理 EDTA 與重金屬實驗操作條件

	Fent	ton Methoo	l (25)	Ferrite Process						
NO.	pH 值	Fe ²⁺ 濃度	H ₂ O ₂ 濃度	Fe ²⁺ 添加量	第一 階段	第二 階段	第三 階段			
A-1	2	10^{-3} M	5×10^{-4} M	0.14 M	70	90	80			
A-2	Ζ	10^{-2} M	3~10 WI	(10 倍 ^a)	pH=9	pH=9	pH=10			
A-3	2	10^{-3} M	5×10^{-4} M	0.098 M	70	90	80			
A-4	Δ	10 ⁻² M	3×10 M	(7 倍 ^b)	pH=9	pH=9	pH=10			

(模擬廢水: EDTA 濃度為 10⁻³M, 重金屬總濃度為 0.014M)

註:

a. 在 Ferrite Process 中, Fe²⁺添加量為 10 倍各種重金屬濃度的總和。

b. 在 Ferrite Process 中, Fe²⁺添加量為7倍各種重金屬濃度的總和。

一、以 Fenton/Ferrite Process 去除含 EDTA 重金屬廢水之處理效果

將 Fenton/Ferrite Process 串連處理含 EDTA 重金屬廢水,第一 階段以 Fenton 法進行處理,其處理效果如表 4.6 所示。由表 4.6 及 圖 4.4 之研究結果可看出,當亞鐵離子添加量為 10⁻³M 時,反應 20 分鐘後可將有機污染物 EDTA 去除;圖 4.5 為亞鐵離子添加量為 10⁻²M,其在反應八分鐘左右即可有效分解有機污染物 EDTA 的部 分。

樣品編號 反應時間 (min)	A-1 EDTA 殘餘率(%)	A-2 EDTA 殘餘率(%)	A-3 EDTA 殘餘率(%)	A-4 EDTA 殘餘率(%)
0	100.00	100.00	100.00	100.00
1	78.78	52.50	72.15	65.23
2	65.99	25.04	58.58	36.08
3	63.10	11.77	53.06	10.90
4	55.04	5.75	48.77	7.90
5	47.56	2.35	41.52	6.69
6	38.23	0.00	39.73	3.15
7	34.43	0.00	34.95	0.00
8	29.00	0.00	29.19	0.00
9	17.79	0.00	25.14	0.00
10	12.78	0.00	18.79	0.00
12	6.01	0.00	8.23	0.00
14	4.23	0.00	3.86	0.00
16	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.00	0.00
20	0.00	0.00	0.00	0.00

表 4.6 Fenton/Ferrite Process 處理 EDTA 重金屬廢水之成效





圖 4.4 於 Fenton/Ferrite Process 下, EDTA 之處理效果(一) (反應條件: [pH]₀: 2.0、Temp: 25 、 [Fe²⁺]₀: 10⁻³ M、[EDTA]₀: 10⁻³ M 、[H₂O₂]₀: 5×10⁻⁴ M)





圖 4.5 於 Fenton/Ferrite Process 下, EDTA 之處理效果(二) (反應條件: [pH]₀: 2.0、Temp: 25 、 [Fe²⁺]₀: 10⁻²M、 [EDTA]₀: 10⁻³ M 、 [H₂O₂]₀: 5×10⁻⁴ M)

二、Ferrite Process 不同亞鐵離子添加量對重金屬之處理成效

此階段主要是將經 Ferrite Process 處理過後之廢水進行重金屬的分析,在此主要分為上澄液及沈澱物兩部分進行分析,其實驗結果如下所示:

● 上澄液重金屬之分析:

分析結果如表 4.7 所示, 在圖 4.6 圖 4.13 中呈現上澄液中各 重金屬成分於各反應階段之濃度,除了鎘(Cd)與汞(Hg)外, 在各反 應階段,各重金屬濃度均可符合放流水標準;其中鎘(Cd)與汞(Hg) 在 A-2 實驗條件中於各反應階段均可達到放流水標準, A-4 實驗條 件在第2階段與第3階段可達放流水標準。

實驗	編號	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
法規標》	≢ (mg/L)	0.03	2.00	3.0	0.005	1.0	1.0	5.0
A_1	0 min	32.00	34.00	20.5	0.012	17.0	2.5	22.0
A-1	40 min	0.08	0.07	0.7	0.009	0.7	ND	0.2
10 倍	80 min	0.06	0.16	0.6	0.003	0.6	0.1	ND
添加量	120 min	0.07	0.59	0.8	0.003	0.5	0.1	ND
Λ_2	0 min	41.00	31.00	26.5	0.009	12.0	4.0	27.0
A-2	40 min	0.01	0.28	1.2	0.004	0.1	4.0	0.1
10 倍	80 min	0.01	0.28	1.2	0.003	0.1	0.1	ND
添加量	120 min	0.01	0.73	0.9	0.002	0.1	0.1	0.1
	0 min	41.00	34.00	24.5	0.013	16.0	2.4	28.5
A-3	40 min	0.07	0.20	0.6	0.017	0.2	ND	0.1
7倍	80 min	0.06	0.40	0.60	0.017	0.2	ND	0.4
添加量	120 min	0.07	0.48	0.20	0.012	0.1	ND	0.4
A _ 1	0 min	38.00	37.50	24.5	0.016	12.0	1.7	26.5
A-4	40 min	0.11	1.48	1.2	0.006	0.7	ND	0.7
7 倍	80 min	0.01	1.01	0.3	0.005	ND	ND	0.1
添加量	120 min	0.01	0.29	0.1	0.001	ND	ND	0.1

表 4.7 Ferrite Process 對各項重金屬之處理效果(上澄液)

註:灰色部分為進行 Ferrite Process 前,重金屬之初始濃度



圖 4.6 Ferrite Process 於 0min 時,重金屬之初始濃度

(上澄液)



圖 4.7 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cd 處理效果

(上澄液)



圖 4.8 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cr 處理效果 (上澄液)



圖 4.9 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cu 處理效果 (上澄液)



圖 4.10 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Hg 處理效果 (上澄液)



圖 4.11 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Ni 處理效果

(上澄液)



圖 4.12 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Pb 處理效果 (上澄液)



圖 4.13 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Zn 處理效果

(上澄液)

● 沈澱物重金屬分析

反應後尖晶石成分分析目的為瞭解其成分是否符合法規標 準,以利後續回收再利用,結果如表 4.8 所示。表 4.8 為串聯 Ferrite Process 後之各項重金屬處理效果,實驗結果顯示當使用 A-2 及 A-4 之實驗條件時,各項重金屬皆有良好之處理效果; A-1 及 A-3 則有 少數金屬無法達到 TCLP 法規排放標準。

由圖4.14 圖4.20中呈現沈澱物中各重金屬成分於各實驗條件 反應後之濃度,除了鎘(Cd)與銅(Cu)外,在各實驗條件,各重金屬 濃度均可符合法規 TCLP 試驗標準;其中鎘(Cd)在 A-2 與 A-4 實驗 條件於反應後均可達到法規 TCLP 試驗標準;銅(Cu)在 A-2、A-3 與 A-4 實驗條件均可達法規 TCLP 試驗標準。

賔 驗編號	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
法規標準(mg/L)	1.0	5.0	15.0	0.2		5.0	
A-1	5.3	0.7	24.5	0.5	0.5	0.2	0.3
A-2	0.7	0.4	8.0	0.2	0.2	0.2	0.2
A-3	4.4	0.3	11.0	0.3	0.5	0.1	0.5
A-4	0.8	0.8	7.0	0.1	0.2	0.4	0.6

表 4.8 Ferrite Process 對各項重金屬之處理效果(TCLP)

註:1."---"表目前法規尚無管制

2.灰色部分為未符合法規標準



圖 4.14 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cd 處理效果 (沈澱物)







圖 4.16 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Cu 處理效果 (沈澱物)



圖 4.17 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Hg 處理效果

(沈澱物)



圖 4.18 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Ni 處理效果 (沈澱物)



圖 4.19 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Pb 處理效果 (沈澱物)



圖 4.20 Fenton/Ferrite Process 亞鐵離子加藥量對 Zn 處理效果 (沈澱物)

4-2-3 處理效能分析

綜合以上實驗與分析結果進行串聯程序處理效能分析,可以獲 得最適操作參數:

1.Fenton 法:

反應器操作條件	液相化學條件	反應物種類與濃度
反應溫度= 室溫		過氧化氫濃度 = 5×10 ⁻⁴ M
攪拌速度 = 300 rpm	pH 值 2.0	亞鐵離子濃度 = 10 ⁻² M。
反應體積 =1L		

2.Ferrite Process:

反應階段	反應器操作條件	液相化學條件	反應物種類與濃度
	反應溫度 = 70		
第一階段	反應體積 =1L	pH = 9.0	亞鐵離子濃度 =0.098M。
	曝氣量 = 3 L/min		
	反應溫度 = 90		
第二階段	反應體積 =1 L	pH = 9.0	亞鐵離子濃度 = 0.098M
	曝氣量 = 3 L/min		
	反應溫度 = 80		
第三階段	反應體積 =1 L	pH = 10.0	亞鐵離子濃度 = 0.098M
	曝氣量 = 3 L/min		

3.經以上各項操作參數處理含 EDTA 與重金屬廢水,其中 EDTA 去 除率最高可達 100%,重金屬部分,上澄液可達放流水標準,沈澱 物亦符合法規 TCLP 試驗標準。

4-3 成本效益評估

根據本研究結果顯示,含 EDTA 與重金屬廢水經本實驗室所架構 之 Fenton 結合 Ferrite process 批次處理系統中,其放流水與重金屬之 毒性特性溶出結果顯示,其濃度均低於現行之法定管制限值,且其產 生之尖晶石沈澱物同時具有回收之效益。含 EDTA 與重金屬之有機廢 水經過完整之資源化處理後可以產生之初步經濟效益如表所示。以處 理每一批次處理一公升的量來計算,所需成本約為 2.7 元,相當於處 理一噸廢水及污泥需 2700 元,若與目前水泥固化法相比較,後者委 託處理費用約為 8000~10000 元/噸,與本實驗是所架構出來之批次處 理系統高出許多,另外,基於廢棄物無害化及資源化立場來看,本研 究所得到的數據與資料均可有效提供對於尖晶石資源化可行之途 徑。由於經濟效益分析是根據現階段實驗室之操作結果估算而得,因 此未來擴大規模或市場價格有所變動,則需做一更新。

處理	!方法	說明	金 額 (元)
Fenton 結合 Ferrite	動力成本	(1) 溫度控制: H=m S t =1000×1×(90-25) =65000 cal 耗電量:=65000cal×(1.16×10 ⁻⁶) =0.0754 kWh (2)攪拌器: 耗電量: =50 W×0.001 kW×0.3 hr =0.015 kWh (3)總電費(NT): =(0.0754 kWh + 0.015 kWh) ×NT\$2.0/kWh 0.2	\$ 0.2
	藥劑費用	(1) $H_2O_2= 45 \text{ NT} / 1L \times 0.001 \text{ mL} \times 5$ NT 0.23 (2) $Fe^{2+}= 44 \text{ NT} / 1 \text{kg} \times 0.001 \text{g} \times 50 \text{g}$ NT 2.2 (3) 酸、鹼液: = 34 NT / 1 kg × 0.001 g × 2 NT 0.07 (4) 總藥劑費用(NT): = 0.23 + 2.2 + 0.07 = NT 2.5	\$ 2.5
處埋成不約 固化處理	恩頟(1 批次 「	(/ IL)]用	\$ 2.7 \$ 8~10
處理成本編 固化處理	悤額(1 批次 污泥處理費	N1 0.07 (4)總藥劑費用(NT): =0.23 + 2.2 + 0.07 = NT 2.5 (/1L) 使用	\$ 2.7 \$ 8~10

表 4.9 Fenton/Ferrite Process 技術成本效益評估

表 4.2 不同 pH 值下, EDTA 殘餘率與反應時間之關係

反應時間 (min) pH值	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
2	100	76.55	64.64	50.78	50.58	42.96	30.60	27.70	23.75	22.47	19.72	18.88	17.03	16.02	15.74	15.72
3	100	95.14	82.11	81.57	81.16	75.00	70.87	51.92	46.14	42.97	37.97	31.40	28.74	28.49	21.20	19.92
4	100	69.96	58.23	57.02	53.27	53.12	47.68	47.64	49.01	49.46	46.91	43.69	42.97	43.05	40.10	34.67
5	100	89.39	80.84	73.50	67.70	59.04	65.13	61.83	63.86	60.08	56.38	46.04	47.38	46.85	52.25	46.97
7	100	96.18	94.51	90.73	90.24	89.24	87.88	86.75	82.82	76.62	73.51	73.26	65.62	59.57	57.56	56.68

註:1.分析條件:溫度 25 、過氧化氫:2×10⁻⁴ M、亞鐵離子:10⁻³ M、EDTA:10⁻³ M

2.灰色部分代表 EDTA 之殘餘率百分比(%)

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	表 4.3	添加不同濃度之亞鐵離子	, EDTA 殘餘率與反應時間之關(
---------------------------------------	-------	-------------	--------------------

反應時間 (min) 【Fe ²⁺ 】 (M)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
<b>10</b> ⁻¹	100	97.57	96.43	92.83	90.37	87.92	86.22	85.18	82.30	78.30	77.10	71.33	70.49	66.32	60.19	58.38
<b>10⁻²</b>	100	78.28	62.10	50.38	43.35	21.47	14.68	7.70	6.90	2.21	1.56	1.46	1.30	0.68	0.00	0.00
10 ⁻³	100	92.04	70.96	63.17	59.93	43.67	32.64	27.46	22.56	16.97	16.83	11.57	11.06	8.88	7.48	4.84
10 ⁻⁴	100	96.87	95.58	92.74	90.75	88.27	77.93	76.23	74.71	72.28	70.19	66.23	61.30	60.97	60.59	58.90

註:1.分析條件:溫度 25 、pH=2.0、過氧化氫:2×10⁻⁴ M、EDTA:10⁻³ M

2.灰色部分代表 EDTA 之殘餘率百分比(%)

反應時間 (min) 【H ₂ O ₂ 】 (M)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
2×10 ⁻⁴	100	92.04	70.96	63.17	59.93	43.67	32.64	27.46	22.56	16.97	16.83	11.57	11.06	8.88	7.48	4.84
3×10 ⁻⁴	100	71.13	34.00	32.59	17.29	13.38	7.29	6.12	5.45	1.63	0.51	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
5×10 ⁻⁴	100	64.94	30.39	9.13	3.62	2.54	1.46	0.96	0.81	0.62	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10×10 ⁻⁴	100	98.03	96.86	96.65	96.63	95.88	94.43	93.50	92.22	92.00	91.18	91.15	90.79	90.10	89.76	88.38

註:1.分析條件:溫度 25 、pH=2.0、亞鐵離子:10⁻³ M、EDTA:10⁻³ M

2.灰色部分代表 EDTA 之殘餘率百分比(%)

# 第五章 結論與建議

### 5-1 結論

第一階段 Fenton 法:

- 批次實驗中顯示,溶液之 pH 值對整體反應影響相當大,實驗 結果顯示,過高或過低 pH 值皆不利於 EDTA 之分解。
- (2) 適當增加反應溶液中之亞鐵離子或過氧化氫可以增加 EDTA 之 去除率,但當其量超過某一定值時,EDTA 之去除率不增反減, 其可能是因為過量之亞鐵離子或過氧化氫抑制氫氧自由基之生 成所導致。
- (3) 綜合以上結果, Fenton 法可獲得兩組最佳操作參數分述如下:
  - pH 為 2.0、過氧化氫添加量為 5×10⁻⁴M、亞鐵離子添加量為 10⁻²M,反應時間在十分鐘以內,去除率可達 100%。(以 A-2 及 A-4 表示)
  - pH 為 2.0、過氧化氫添加量為 5×10⁻⁴M、亞鐵離子添加量為 10⁻³M,反應時間在十六分鐘左右,去除率可達 100%。(以 A-1 及 A-3 表示)

以上兩組條件皆有良好的去除效果,其中主要關鍵因子為亞鐵 離子添加量與反應時間之關係,將是反應器設計及動力估算之重要 參數。

#### 第二階段以 Ferrite Process 進行串聯反應:

- (1) 在 Fenton/Ferrite Process 串聯反應中,利用 A-1 為試驗條件時,經處理過後會發現會有少數金屬(Cd 及 Cu)無法通過法規標準,故不為最佳條件。
- (2) A-2 試驗條件, 雖說可以有效去除各項重金屬污染, 可是因考 量經濟成本偏高, 故在此不建議以其為最佳條件。
- (3) 根據 A-3 試驗條件,結果顯示,上澄液中 Cd 與 Hg 不符合放 流水標準;且在沈澱物中 Cd 亦不符合 TCLP 法規標準,其主 要是因為在進行 FP 時 Cd 亦與鹼液反應產生 Cd(OH)₂沈澱, 因其本身並非尖晶石結構,因此再進行 TCLP 試驗時易被酸 液所溶解成 Cd²⁺,所以不易符合法規標準,故若廢水中不含 此兩種重金屬時可以此試驗條件為亞鐵離子添加量最經濟之 操作參數。
- (4) 於 A-4 試驗條件下,結果顯示,反應時間為 80 分鐘時,廢水
   中各項重金屬均可達到放流水標準,尖晶石部分亦符合 TCLP
   法規標準,故 A-4 試驗條件為最佳條件。
- (5) 根據試驗結果顯示:
  - 於 A-3 試驗條件下,若廢水中不含有 Cd 與 Hg 時,則反應 在 40 分鐘後上澄液及沈澱物中各重金屬濃度均可達放流水 與 TCLP 法規標準。
  - 於 A-4 試驗條件下,廢水中除 Hg 外,則反應在 40 分鐘後

上澄液中各重金屬濃度均可達放流水標準,而 Hg 需在反應 80 分鐘後才能達到放流水標準。

整體評估:

- (1) 以反應時間而言, A-4 試驗條件之總反應時間為 90 分鐘時,
   可使上澄液中各重金屬濃度達放流水標準; 若廢水中不含 Hg
   時,則反應時間可縮短至 50 分鐘,因此最具時間上的效益。
- (2) A-3 試驗條件下,若廢水中不含 Cd 及 Hg 時,反應時間為 56 分鐘時,可使上澄液中各重金屬濃度達放流水標準,且此試 驗條件所需之亞鐵離子添加量為最少,故此試驗條件兼具成 本與時間上之經濟效益。
- (3) BET

依據上述實驗結果顯示 A-3 及 A-4 試驗條件為此串連實驗中的 最佳操作參數,因此將此兩種尖晶石進行 BET 試驗結果如下所示:

樣品編號	BET(mg)	孔隙半徑(nm)
A-3	83.7338	4.2573
A-4	83.7846	4.7238

## 5-2 建議

- (1)本研究所使用之有機污染物只針對 EDTA 進行實驗分析,但是根 據相關文獻所記載,醇類(異丙醇)、有機酸(醋酸)、酮類(丙酮)、 鹵烷類(二氯甲烷)、苯類(甲苯)及界面活性劑(SDS)均會干擾 Ferrite Process 之進行,故後續研究可針對不同有機污染物進行 分析,以確認此實驗方法之可適用性。
- (2) 經 Ferrite Process 所產生之晶尖石產物,在未來可朝向氧化鐵顏料、導盲磚、磁性材料、吸附劑及觸媒應用方向進行進一步探討。
- (3)本研究為一批示反應系統,後續研究可針對含有機污染物與重金 屬廢水進行技術發展與實廠廢水試驗,並由本研究中之成本效益 評估,驗證最佳之操作條件,使得本程序更具實務性。

# 參考文獻

# 一、英文文獻

- Agelidis T., Fytianos K., and Vasilikiotis G., 1988, "Lead Removal from Wastewater by Cementation Utilising a Fixed Bed of Iron Spheres", *Environmental Pollution*, Vol. 50, pp. 243-251.
- Anna Goi,2002, "Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study", *Chemosphere*, Vol.46, pp.913-922.
- Bishop, D. F, G. Stem, M. Fleischman, 1968, "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent", *I & Ec Process Design and Development*, Vol.7, pp.110.
- Barbeni, M., C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello and N.Serpone, 1987, "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent", *Chemosphere*, Vol.16, pp.2225-2237.

Benite F. J., Acero J. L., Real F. J. and Leal A. I., 2001," The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-Hydroxy Phenylacetic acid in aqueous solutions", *Wat. Res.*, Vol.35, No. 5, pp.1338-1343.

- Chen H J and Lee C., 1994, "Effect of the Type of Chelating Agent and Deposit Morphology on the Kinetics of the Copper-Aluminum Cementation System", *Langmuir*, Vol. 10, pp.3880-3886.
- Carberry J. B. and Yang S. Y., 1994, "Enhancement of PCB congener Biodegradation by Pre-oxidation with Fenton's Reagent", *Langmuir*, Vol. 10, pp.3880-3886.
- Christine C. Winterbourn, 1995, "Toxicology of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction", *Toxicology*, Letters82/83, pp.969-974.

Denahui F. B., Hooper R. M., and Wragg A. A., 1986, "Cementation of

Copper on Packed-Beds of Iron Particles –some mass transfer and morphological aspects", *Chemistry and Industry*, Vol.17, pp.571-574.

- Djokic S S., 1996, "Cementation of Copper on Aluminum in Alkaline-Solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 4, pp.1300-1305.
- Donmez B., Sevim F., and Sarac H., 1999, "A Kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotation aluminum disc", *Hydrometallurgy*, Vol. 53, pp.145-154.
- Gallard H. and Latt J., 2000, "Kinetic modeling of Fe()/H₂O oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound", *Wat Ras.*, Vol. 34, NO. 12, pp.3107-3116.
- Gokon N., Shimada A., Kaneko H., Tamaura Y., Ito K.,and Ohara T., 2002, "Magnetic coagulation and reaction rate for the aqueous ferrite formation reaction", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, Vol. 238, pp.45-77
- Hamada S and Kuma Kenshi., 1976, "Preparation of -FeOOH by Aerial Oxidation of Iron( )Chloride Solution", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 49, No. 12, pp.3695-3696.
- Huang, C.P. and Dong, C.D., 1993, "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Feture in Hazardous Waste Treatment", *Waste Management.*, Vol. 13, pp.361-377.
- Jandova J., Stefanowicz T., and Niemczykova. R., 2000, "Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges", *Hydrometallurgy*, Vol. 57, pp.77-84.
- Janson W. Payne. et al ., 1998, "Purification and Characterization of EDTA Monooxygenase from the EDTA-degrading BNCl", *Journal of bacteriology*, Vol. 180, No. 15, pp.3823-3827.

Kaneko K, Takei K., Tamaura Y., Kanzaki T., and Katsura T., 1979,

"The Formation of the Cd-bearing Ferrite by the Air Oxidation of an Aqueous Suspension", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 52, No. 4, pp.1080-1085.

- Kiyama M, 1974, "Condition for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspensions", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 47, No. 7, pp.1646-1974.
- Kiyama M, 1974, "Condition for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspensions", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 47, No. 7, pp.1646-1974.
- Kuo et al., 1978, "Identification of End Products Resulting from Ozonation of Compounds Compounds Commonly Found in water", *in Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials, Rice, R. G. and Cotruvo, J. A. Ed.,Inst., Cleveland, Ohio*, pp.153-166.
- Ku Y and Chen C. H., 1992, "Removal of Chelated Copper from Wastewaters by Iron Cementation, *Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol. 31, pp. 1111-1115.
- Ku Y and Chen C. H., 2000, "Removal of Chelated Copper from Wastewaters by Iron Cementation, *Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol. 31, pp. 1111-1115.
- Ku Y., Wu M. H., and Shen Y. S., 2002, "Mercury removal from aqueous solutions by zinc cementation", *Waste Management.*, Vol. 22, pp. 721-726.
- Ku Y., Wu M. H., and Shen Y. S., 2002, "Mercury removal from aqueous solutions by zinc cementation", *Waste Management.*, Vol. 22, pp. 721-726.
- Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. and Nickel U, 2000, "Degradation of photographic developers by Fenton reagent:

comdition optimization and kinetics for metol oxidation", *Wat. Res.*, Vol. 34, No. 6, pp.1791-1802.

- Lindsey M. E. and Tarr M. A., 2000, "Quantiation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide", *Chemosphere.*, Vol. 41, pp.409-417
- Liao C. H., Kang S.F. and Wu F. A., 2001, "Hydroxyl radical scavenging role of chloride and Bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process", *Chmosphere.*, Vol. 14, pp.1193-1200.
- Masao Kiyama and Toshio Takada,1973, "The Hydrolsis of Ferric Complexes. Magnetic and Spectrophotometric Studies of Aqueous Solutions of Ferric Salts", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 46, pp.1680-1686.
- Masao Kiyama, 1973, "Conditions for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspensions", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 47, pp.1646-1650.
- Moon, D.K., T. Mauyama, K. Osakada, and T. Yamamoto, 1991,
  "Chemical Oxidation of Polyamilime by Radical Generating Reagents, O₂, H₂O₂ FeCl₃ Catalyst, and Dobenzoyl Peroxide", *Chemistry Letters*, pp.1633-1636.
- Mandaokar S. S., Dharmadhikari D. M., 1994, "Retrieval of heavy metal ions from solution via Ferritisation", *Environmental Pollution.*, Vol. 83, pp.277-282.
- Nadkarni R. M., Jelden C. E.,and Bowles K. C., 1999, Flanders H. E., and Wadsworth M. E.,1967, "A Kinetic Study of Copper Precipitation on Iron-Part I", *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 239, pp.581.
- Nguyen H. H., Tran T., and Wong P.L.M., 1997, "A Kinetic study of the cementation of gold from cyanide solutions onto copper",

Hydrometallurgy, Vol. 46, pp.55-69.

- Nosier S. A., Sallam S. A., 2000, "Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder", *Separation and Purification Technology*, Vol. 18, pp. 93-101.
- Patterson J. W and Jancuk W. A., 1977, "Cementation Treatment of Copper in Wastewater", *Proc.Ind.Waste Conf*, Vol. 32, pp.853-865.
- Perez O P.,Umetsu Y.,and Sasaki Hiroshi., 1998, "Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solution at room temperature", *Hydrometallurgy*, Vol. 50, pp.223-242.
- Pierson W. R., Gertler A. W., Bradow R. L., 1990, "Influence of tetragonal distortion on magnetic and magneto-optical properties of copper ferrite films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, Vol. 61, pp.863-867.
- Puvvada G and Tran T., 1995, "The Cementation of Ag(I) Ions from Sodium-Chloride Solutions Onto a Rotation Copper Disc", *Hydrometallurgy*, Vol. 37, No. 2, pp.193-206.
- Park T.J., Lee K. H., Jung E. J. and Kim C. W., 1999, "Removal of Refractory Organic and Color in Pigment Wastewater with Fenton Oxidation". *Wat. Sci. Tech.*, 39(10-11), 189-192.
- Perez O P., Yoshiaki., 2000, "ORP-monitored magnetite formation from aqueous solutions at low temperayures, *Hydrometallurgy*, Vol. 55, pp.35-56.
- Sedlek, D. L. and Andren, A. W., 1991, "Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, pp.777-782.
- Stefanowicz T., Osinska M., and Stefania. N., 1997, "Copper recovery by the cementation method", *Hydrometallurgy*, Vol. 47, pp.69-90.
- Tamaura. Y., Katsura T., and Rojarayanont S., Yoshida T and Abe H, 1991, "Ferrite process ; Heavy metal ions treatment system",

Water.Sci.Tech , Vol. 23, pp1893-1900.

- Tsuji T., 1985, "Ferrite-Technology Applications and Their Expansion from Electronics to Civil Engineering Fields", Inter. Conf. On Ferrites, Part I, II, pp.573-581.
- Wang W., XU Z and Finch J, 1996, "Fundamental Study of an Ambient Temperature Ferrite of Acid Mine Drainage", *Environ.Sci .Technol*, Vol. 30, pp.2604-2608.
- Witschel M., et al., 1997, "Identification and Characterization of the two-enzyme system catalyzing of EDTA-degrading bacterial strain DSM 99103", *Journal of Bacteriology*, Vol. 179, No.22, pp.6937-6943.

# 二、 中文文獻

陳文泉,1992,「重金屬廢水鐵氧磁體法處理之基礎研究」,國立成 功大學環境工程研究所碩士論文。

- 宋宏凱,1993,「電鍍廢水鐵氧磁體法及其安定性之研究」,國立成 功大學環境工程研究所碩士論文。
- 董正釱、陳秋玟、王玫驊,1994,「利用亞鐵離子催化過氧化氫處理 二硝酚水溶液反應行為之研究」,第19 屆廢水處理技術研討會論 文集,第185~195 頁
- 張芳淑、高思懷、吳嘉麗, 1995, 「pH 值在Fenton 系統中所扮演的 角色探討」, 第20 屆廢水處理技術研討會論文集, 第 6-61~6-67 頁。
- 林舜隆,1996,「利用電動力法處理人工合成重金屬污染土壤之研 究」,國立中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 廖志祥、康世芳、柏雪翠, 1998, 「Photo-Fentont程序參數對氫氧自
  - 由基濃度之影響」第23 屆廢水處理技術研討會論文集,第

534~541頁。

- 樓基中、涂耀仁,2002,「以多段式磁鐵化法處理重金屬系實驗室廢 液」,國立中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 張健桂,2002,「以鐵氧磁體程序處理含重金屬實驗室廢液之研究」,
  - 國立中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 林永璋,2003,「以臭氧/紫外光程序去除乙二胺四乙酸之研究」,

國立中山大學環境工程研究所碩士論文。