

臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水的可行性

尤建華¹、許坤炎²、吳泓明³
長庚大學化工與材料工程系所

摘要

本研究主要探討臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水的可行性，實驗進行在不同 pH 值控制下，利用臭氧氧化能力打斷 EDTA-Cu 化學鍵，將重金屬銅釋放出來，然後再配合化學混凝沈澱程序，以評估其對重金屬銅的去除效能。實驗結果顯示；臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水，在鹼性溶液 pH=11 下，COD 的去除效果為最好，COD 去除率約達 67%，而其反應速率常數為 0.174hr^{-1} 。再經化學混凝沈澱處理，其 Cu 離子去除率皆可達 96% 以上。其中以 EDTA-Cu 廢水在 pH=11 下，經臭氧前處理氧化後，經混凝沈澱 4 小時後，其銅離子濃度只剩 0.127ppm，去除率可高達 99.79%，可合乎放流水排放標準 3ppm。如再經結合生物處理法，則 EDTA-Cu 廢水將可有效處理達排放標準，如與 Fenton 法或硫酸亞鐵法前處理比較，重金屬污泥量應可減少 20-30% 以上。

The possibility of the pretreatment of EDTA-Cu wastewater by ozone oxidation was studied in this research. The bonds of EDTA-Cu were broken by ozone oxidation at various pH values, and then the chemical coagulation/sedimentation processes were used. The removal efficiencies of Cu in the wastewater after the ozone oxidation and the chemical coagulation/sedimentation processes were investigated. From the experimental results, the best removal efficiency of COD was about 67% after the pretreatment of ozone oxidation, when the pH was controlled at the above of 11. The reaction order was approximate first order and the reaction rate constant was 0.1742 hr^{-1} . Then through the chemical coagulation process, the removal efficiencies of Cu were above 96%. The best removal efficiency of Cu was about 99.79 %, and the residue concentration of Cu was 0.127 ppm in the wastewater. This concentration can achieve the environmental wastewater emission standard of 3 ppm for Cu. If the biological treatment was used after the pretreatment of ozone oxidation, the EDTA-Cu wastewater would be treated effectively. The amount of heavy metal sludge was decreased above 20-30% in the ozone oxidation process compared as the Fenton's process or only FeSO_4 additive process.

關鍵字：臭氧、重金屬銅廢水、EDTA 螯合劑、氧化處理、重金屬污泥

一、前言

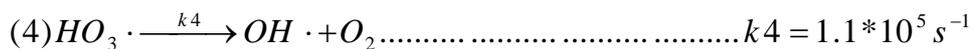
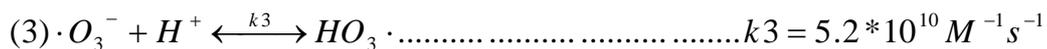
一般印刷電路板工廠”化學銅”製程中溶液大都有多添加 EDTA，其目的是使金屬銅(鋅或鎳)形成穩定的螯合物，以控制金屬銅的濃度及充當鍍液的緩劑，維持穩定的 pH 值，及控制銅離子還原速率，以利槽液中二價的銅被還原成金屬銅，並沉積於基板的通孔及表面上。然而這些槽液使用一段時間後穩定性逐漸變差，必須廢棄變成廢液。另外在鍍後的清洗過程中，由於基板從鍍槽抽取出時也會帶出些廢液，因而造成清洗水的污染而成廢水。這些制程廢水因含有 EDTA 螯合的重金屬銅，其重金屬穩定性高，無法以傳統的 NaOH 或 Ca(OH)₂ 的混凝沉澱處理，此外高濃度金屬銅螯合物 EDTA 亦不能被生物所有效分解。目前此化學銅廢液工廠可採 Fenton 法或硫酸亞鐵法進行前處理，但此法會有大量銅重金屬污泥生成的缺點。

高等氧化程序(AOPs) Fenton 法、H₂O₂、UV、H₂O₂+UV、O₃、O₃+UV 及 UV+TiO₂ 光分解等曾被學者用來探討處理分解 EDTA 廢水[1-7]。臭氧本身極不穩定，容易分解而形成氧原子和氧氣，臭氧在水中的溶解度為氧氣的 13.3 倍，隨溫度升高而下降，而至 60°C 時臭氧在水中的溶解度幾近於 0。且由於臭氧是共振結構，所以非常不穩定性，在水溶液中很容易自解成較穩定的狀態。臭氧與廢水中有機物的反應機制主要可分為[8]：1. 臭氧直接和有機物進行氧化反應。2. 臭氧先在水中形成自由基形式的二次氧化物後再發生連鎖氧化反應兩種。Stachelin 等提出臭氧在水溶液中的自解機制包括了起始步驟、傳播步驟和終止步驟的自由基連鎖反應，如下式所示。Stachelin 指出臭氧會與水中的 OH⁻ 反應而自解，產生氧化力更強的氫氧自由基，並進行連鎖反應，隨著溶液 pH 值的升高會使臭氧的自解速率加快。而在反應過程中產生 OH· 及 HO₂· 等自由基皆含未配對電子，因此活性大且氧化力強，能與水中金屬鹽類及有機物起反應。而圖-2 為臭氧在水中的自解程序。

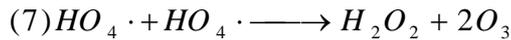
起始步驟



傳播步驟



終止步驟



由於臭氧具強氧化能力，故臭氧常應用處理廢水難生物分解有機物，J. B. Rodriguez等人(1999)[4]將紙廠排放含EDTA的廢水先以O₃、O₃/H₂O₂、O₃/UV、UV、UV/H₂O₂、UV/H₂O₂/O₃等化學方法處理EDTA及DTPA廢水，指出以O₃/UV去除效果最佳，在pH=7時去除率可達98%；單獨以O₃處理去除效果不到10%。林永璋(2003)[7]以O₃/UV程序去除EDTA，發現不論是在O₃/UV程序或是O₃程序中處理EDTA水溶液，在不同pH值下實驗結果顯示，鹼性條件下反應速率及去除效果皆較中、酸性條件好，因為在鹼性環境中臭氧比較容易經由反應生成氫氧自由基，氫氧自由基的氧化能力比起臭氧更強，更容易將有機物給氧化去除。且結合O₃/UV程序比單獨利用O₃程序處理EDTA的處理效果好，不論是反應速率、反應去除時間，COD及TOC去除率。Konsowa(2003)[9]曾以臭氧處理染料廢水，指出隨著pH值的增加去除率越好，因為在高pH值有利於氫氧自由基的生成。Balcioglu等(2003)[10]曾以臭氧氧化處理畜牧性的抗生素，結果認為是因為在pH=11時有無機添加劑的存在，去捕捉氫氧自由基。Chen等人(2004)[11]在以臭氧處理酚時，指示水溶液中的酸、鹼與鹽類濃度也許會影響去除有機物的效果，而在高pH值下有較好的去除效果，因為臭氧在高pH值下有較快速的自解反應，而與水分子形成過氧化氫，且過氧化氫會自解成氫氧自由基，而在低pH值時臭氧是安定的。Azbar等(2004)[12]利用高級氧化程序(O₃,O₃/UV,O₃/H₂O₂/UV,H₂O₂/UV)處理含有醋酸鹽與多元酯的纖維染料廢水，實驗結果顯示在O₃與O₃/UV程序下以鹼性pH=9時的COD去除效果為最好)。Ikematsu(2004)[13]以高級氧化法O₃或O₃/UV程序處理腐殖酸，發現當以臭氧結合紫外光處理腐殖酸比單獨以臭氧處理時，其去除率多了20%，因為在氧化過程會產生過氧化氫，而過氧化氫分解為氫氧自由基與氧自由基去氧化分解腐殖酸。

本研究主要探討臭氧氧化前處理EDTA-Cu廢水的可行性，實驗進行在不同pH值控制下，利用臭氧氧化能力打斷EDTA-Cu化學鍵，將重金屬銅釋放出來，然後再配合化學混凝沈澱程序，以ICP分析上澄液銅濃度，評估其對重金屬銅的去除效能。

二、實驗方法與材料

本研究主要是將EDTA-Cu廢水先經臭氧前處理後，再進行化學混凝實驗，以找出以適合混凝沉降之操作條件。反應系統採批式(batch)反應，實驗設備見圖1。原水採自某印刷電路板工廠製程EDTA-Cu廢水，原EDTA-Cu廢水先經稀釋後配製COD濃度約1000mg/L、銅濃度約63mg/L及pH值約4.8的廢水。取5公升經稀釋後的EDTA-Cu廢水置入反應槽，之後蓋上反應槽上方不銹鋼蓋，並打開攪拌裝置溶液呈混合均勻狀態、且打開臭氧，空氣壓縮機，乾燥機及恆溫迴流裝置。

量測及調配原水樣溶液之pH值，並控制不同pH值，將流量固定之壓縮空氣

(6450~6550 ml/min)通入乾燥機，經過乾燥機除水後再流入臭氧產生機，並開始調整臭氧產生機之電流，讓氣相臭氧濃度控制在實驗之操作濃度下(8500 ppm/min)，待氣態臭氧濃度值穩定後，再將固定流量及濃度之氣態臭氧通入反應槽之中進行有機物氧化分解反應。經不同臭氧氧化反應時間後的處理水，再經不同 pH 值的混凝沉澱實驗：1.取經臭氧前處理後的廢水 300ml 於燒杯中，並量測溶液之 pH 值及導電度。2.以 NaOH 及 H₂SO₄ 調整溶液 pH 值至 9~11。3.以 100 rpm 快混攪拌 1 min 後，以 30 rpm 慢混 30 min。4.靜置 2 hr 後，採集上層液且量測澄清液及 pH 值並用 ICP 分析其重金屬濃度。5.改變不同 pH 值，重複實驗步驟 1~5。而實驗過程中，依不同反應及混凝沉澱時間分別取樣分析 pH、COD 及銅濃度。

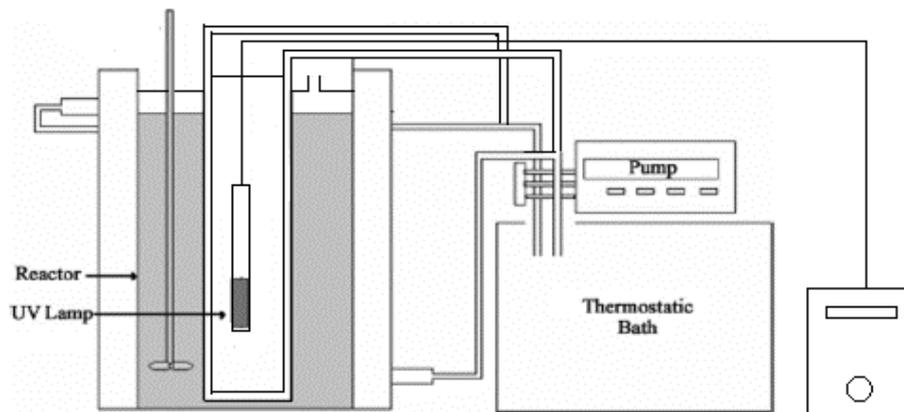


圖1. 本研究臭氧反應系統

三、實驗結果與討論

3.1 溶液pH值的影響

先將 EDTA-Cu 廢水控制在不同的初始 pH 下，然後進行 O₃ 氧化處理，實驗結果見圖 2。由圖得知 EDTA-Cu 廢水 COD 去除率隨著與臭氧接觸反應時間之增加而增加，而 pH 值對 EDTA-Cu 廢水臭氧氧化分解效能亦會影響。其中 COD 的去除率隨著溶液 pH 值的增大而增加，在鹼性溶液 pH=11 下，COD 的去除效果為最好，COD 去除率可達 67%；pH=9 次之，其去除率為 54%；pH=7、pH=5 與 pH=3 下其 COD 去除率分別為 54.1%、52.75% 與 45.84%，顯示在酸性溶液下，臭氧的氧化能力不如在鹼性溶液下。其主要原因是在鹼性環境中由於具有較多的氫氧根(OH⁻)，而氫氧根可和臭氧產生一連鎖反應產生氫氧自由基(OH·)，所以在鹼性環境中臭氧易生成氫氧自由基，去氧化破壞 EDTA-Cu。若由廢水溶液外觀顏色觀察其反應變化特性，則廢水溶液會隨著臭氧的氧化反應時間，由原本的淡藍色慢慢的變為透明無色，因為 O₃ 分子與氫氧自由基(OH·)的氧化分解，使得 Cu²⁺ 與 EDTA

鍵結斷裂， Cu^{2+} 釋出再與 OH^- 離子作用生成 CuO 及 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等沉澱，而使原藍色 EDTA-Cu 廢水溶液漸變為無色。且氧化反應過程中廢水之 pH 值會隨著臭氧反應時間增加而遞減，推測可能是有機物被臭氧氧化，解離去氫離子或形成有機酸，而使 pH 值降低。

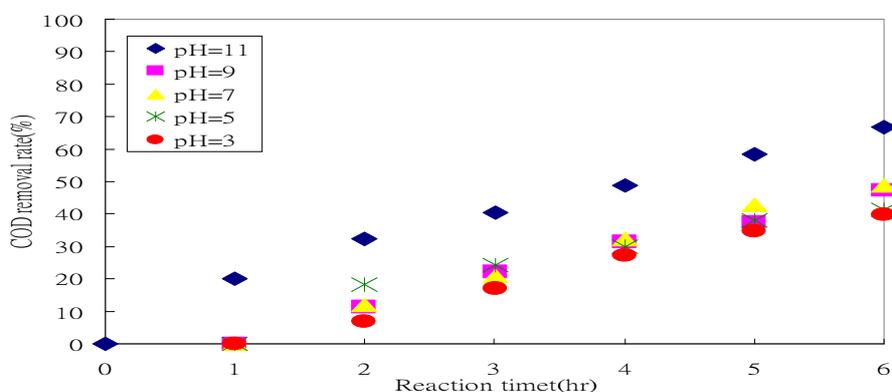


圖 2. EDTA-Cu 廢水在不同 pH 值，COD 去除率與 O_3 反應時間的關係

3.2 EDTA-Cu 廢水分解反應動力

為了解 EDTA-Cu 廢水在臭氧氧化處理下的反應動力機制，假設實驗為定容定溫下反應，以進行 EDTA-Cu 廢水降解反應動力式之推測。依化學動力學，設 EDTA-Cu 廢水的降解反應為 n 階反應，而得 n 階速率方程式(1)，其中 $[\text{C}]^n$ 為 EDTA-Cu COD 濃度 (mg/L)，而 $[\text{O}_3]^m$ 為實驗液相中臭氧的濃度。

$$-r = -\frac{d[\text{C}]}{dt} = k[\text{O}_3]^m [\text{C}]^n \quad (1)$$

假設實驗中液相臭氧濃度維持一固定值，而得一 n 階速率方程式：

$$-r = -\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1[\text{C}]^n \quad (2)$$

將臭氧反應後所得到的 EDTA-Cu 廢水濃度以微分法，於適當濃度下，決定出斜率，此斜率即為反應速率 (r)，將 n 階速率方程式利用微分法(3)，得到的斜率為反應級數 n，而截距為反應常數 k_1 ，繪圖於圖 4。迴歸的結果整理於表 1。

$$\ln(r) = \ln k_1 + n \ln C \quad (3)$$

由圖 3 結果可以發現：EDTA-Cu 廢水在不同 pH 值以臭氧反應下，其 COD 我們以微分法作圖，顯示該反應以近似一階反應的方式進行，由表-19 可發現，pH 值=3、5、7、9 及 11 其反應速率常數值分別為 0.109hr^{-1} 、 0.105hr^{-1} 、 0.134hr^{-1} 、 0.127hr^{-1} 及 0.174hr^{-1} ，可以發現在改變 pH 值的實驗中，其反應常數以廢水控制操作在 pH=11 時的結果最好，因為在鹼性環境下，臭氧較易自解形成氫氧自由基而與矽烷有機廢水反應，此時反應中主要是以氫氧自由基 ($\text{OH}\cdot$) 直接 EDTA-Cu 的反應。

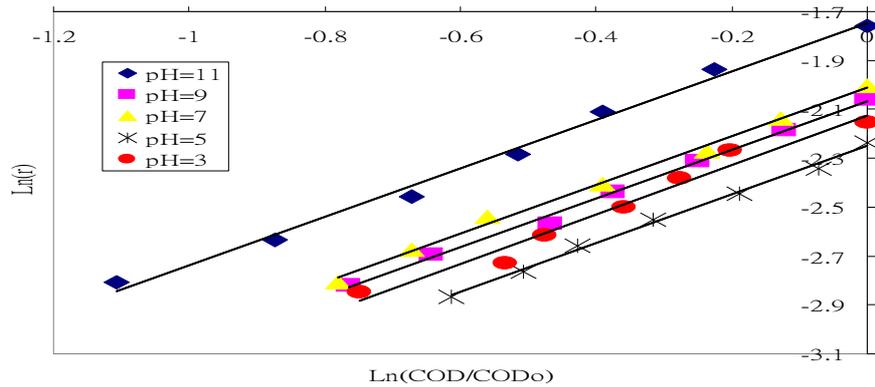


圖 3. EDTA-Cu 廢水在不同 pH 值其 COD 的反應速率圖

表 1. EDTA-Cu 廢水在不同 pH 值其 COD 的速率常數(hr^{-1})

	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
反應級數n	1.0087	0.9962	0.9961	0.9968	0.9922
反應常數(K)	0.109	0.105	0.134	0.127	0.174
R^2	0.9717	0.9959	0.9961	0.9968	0.9925

由表1的結果得知EDTA-Cu之臭氧氧化反應為近是1階反應速率方程式，所以將 $n=1$ 代入(2)式得：

$$-r = -\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] \quad (4)$$

將此式移項、積分後可得另一方程式如下：

$$\frac{[C]}{[C]_0} = \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

而驗證該一階反應速率方程式結果見表2。

表 2. EDTA-Cu 廢水在不同 pH 值其 COD 的速率常數(hr^{-1})

	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
反應常數(K_2)	0.1025	0.1198	0.1323	0.1255	0.1785
R^2	0.9713	0.9904	0.9984	0.9965	0.9914

3.3 EDTA-Cu 廢水混凝沉澱

3.3.1 空白實驗

由圖 4.的空白實驗結果可知：當 EDTA-Cu 廢水未經過臭氧氧化時後，將 EDTA-Cu 廢水進行化學混凝沈澱處理，結果其 Cu^{2+} 去除率只有 0.47%，顯示廢水中幾乎所有的 Cu^{2+} 離子是被 EDTA 螯合，而無法以化學混凝沈澱做有效處理。

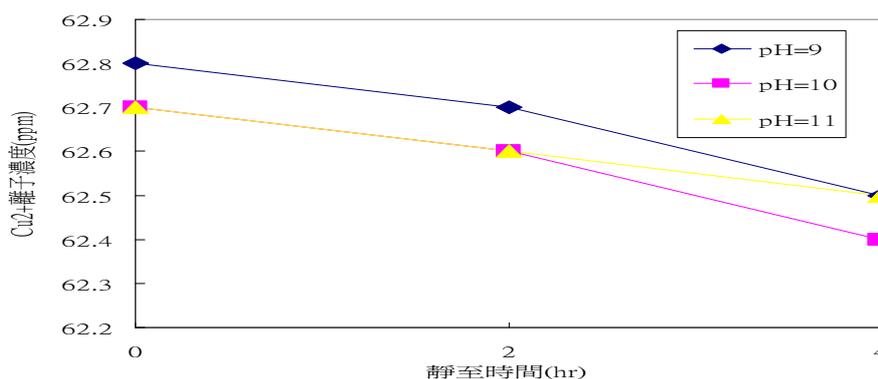


圖 4.廢水在 pH=11 下未經過臭氧反應後，經混凝沈澱在不同 pH 值的銅去除效果

3.3.2 pH 值的影響

將 EDTA-Cu 廢水溶液，以臭氧氧化反應 6 小時後，再以 NaOH 與 H_2SO_4 調整最終不同的 pH 值 9、10 及 11，在快混轉速/時間為 100 rpm/5 min；慢混轉速/時間為 30 rpm/30 min 下，觀察其沈澱效果，最後靜至 2、4 小時後採集上澄液，分析其重金屬銅濃度，實驗結果見圖 5.~圖 9.。

由於環保法規放流水標準銅離子濃度為 3.0ppm，而從圖 5.~圖 9.中很明顯的發現原廢水銅離子濃度在 60~70ppm 時，不論控制初始 pH 值為多少，經臭氧氧化後，再經過化學混泥沈澱其去除率皆可達 96% 以上，可達放流水排放標準。其中以 EDTA-Cu 廢水在 pH=11 下臭氧反應後，經混泥沈澱 4 小時後，其銅離子濃度只剩 0.127ppm。所以 EDTA-Cu 廢水溶液在不同 pH 值下臭氧反應，其 Cu^{2+} 與 EDTA 鍵結都能有效的被 O_3 或氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)打斷而析出，再利用化學混泥沈澱後，調整適當的 pH 形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沈澱。另外如與 Fenton 法或硫酸亞鐵法前處理比較，重金屬污泥量應可減少 20-30%。

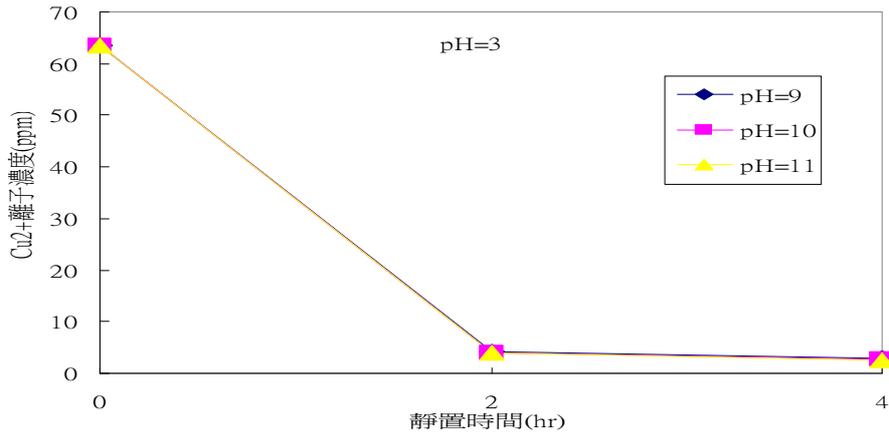


圖 5.廢水在 pH=3 下臭氧反應後，經混凝沈澱在不同 pH 的銅去除效果

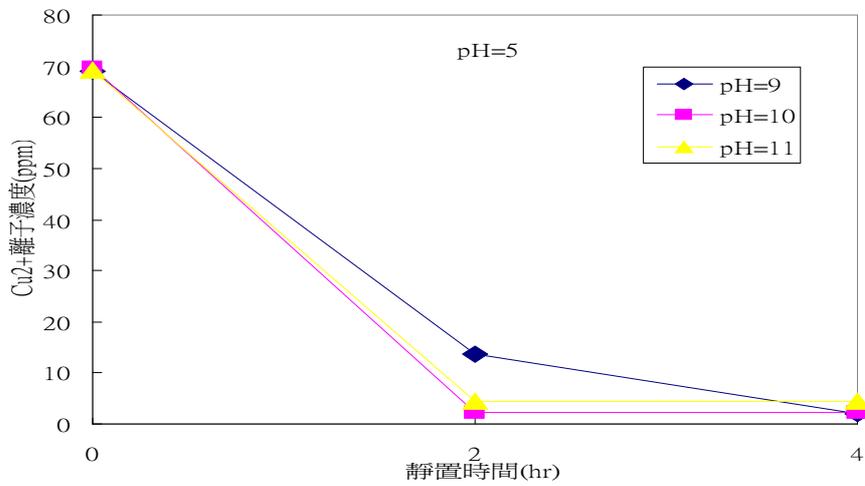


圖 6.廢水在 pH=5 下臭氧反應後，經混凝沈澱在不同 pH 的銅去除效果

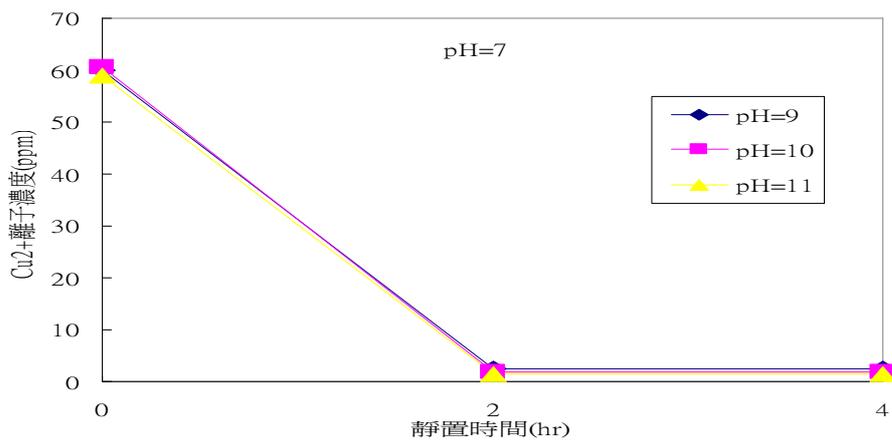


圖 7.廢水在 pH=7 下臭氧反應後，經混凝沈澱在不同 pH 的銅去除效果

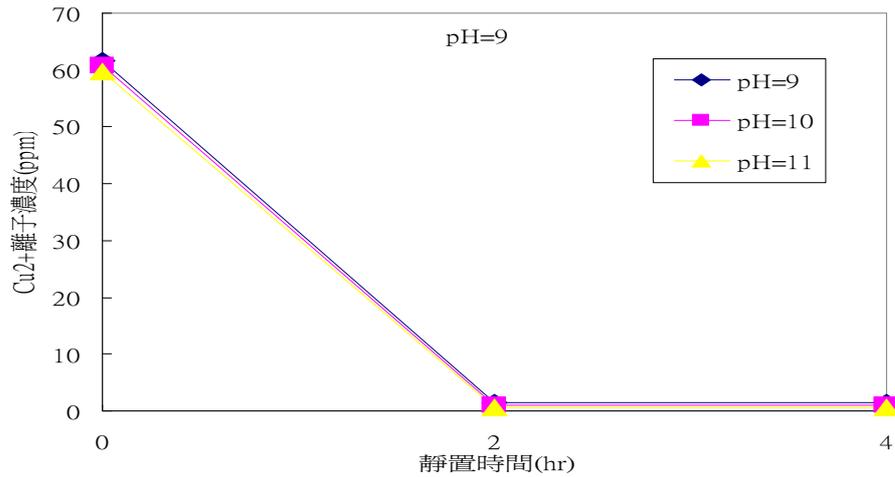


圖 8. 廢水在 pH=9 下臭氧反應後，經混凝沈澱在不同 pH 的銅去除效果

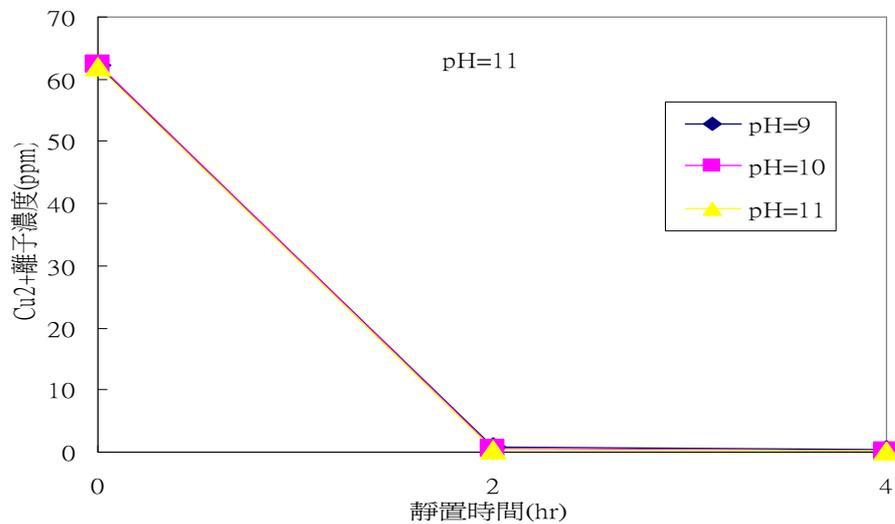


圖 9. 廢水在 pH=11 下臭氧反應後，經混凝泥沈澱在不同 pH 的銅去除效果

四、結論與建議

本研究經由初步實驗結果得臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水技術是可行的，臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水，在鹼性溶液 pH=11 下，COD 的去除效果為最好，COD 去除率約達 67%，而其反應速率常數為 0.174hr^{-1} 。再經化學混凝沈澱處理，其 Cu 離子去除率皆可達 96% 以上。其中以 EDTA-Cu 廢水在 pH=11 下，經臭氧前處理氧化後，經混凝沈澱 4 小時後，其銅離子濃度只剩 0.127ppm，去除率可高達 99.79%，可合乎放流水排放標準 3ppm。如再經結合生物處理法，則 EDTA-Cu 廢水將可有效處理達排放標準，如與 Fenton 法或硫酸亞鐵法前處理比較，重金屬污泥量應可減少 20-30%。

建議未來應可針對臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水中間產物、最終分解產物進

行分析及反應機制探討。臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水後，再經生物處理的生物處理分解效率及參數的研究。此外臭氧氧化前處理 EDTA-Cu 廢水尾氣臭氧回收再利用及有效控制亦將是未來值得再進一步考量研究課題。

參考文獻

1. Tucker, M., Barton, L., Thomson, B., Wagener, B., Aragon, A., "Treatment of waste containing EDTA by chemical oxidation," *Waste Manage*, Vol.19, 477-482 , (1999)
2. Wang, K.Y., Shen, Y.S., "Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process," *J.Haz Mater.*, Vol. 60, 41-55 , (1998)
3. Madden, T.H., Datye, A.K., Fulton, M., Paririe, M.R., Majumdar, S.A., Stange, B.M., "Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO₂ photocatalysis," *Environ Sci Technol.*, , Vol. 31, 3475-3481 , (1997)
4. Rodriguez, J.B., Mutic, A., Yeber, M.C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D., "Chemical degradation of EDTA and DTPA in a totally chlorine free (TCF) effluent," PII:S0273-1223,00727-1 , (1999)
5. Frim J.A., Rathman J.F., Weavers L.K., "Sonochemical destruction of free and metal-binding ethylenediaminetetraacetic acid," *Water Research*, Vol. 37, 3155-3163 , (2003)
6. 鄧婉妤、樓基中，"以Fenton法結合Ferrite Process處理含EDTA與重金屬廢水"，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，(2004)
7. 林永璋、樓基中，"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，(2003)
8. Langlais, B., Reckhow, D.A., Deborah, R., "Ozone in water treatment: application and engineering," Lewis publishers. Inc. , (1991)
9. Konowa, A.H., "Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor," *Desalination*, Vol. 158, 233-240 , (2003)
10. Balcioglu, I.A., Otker, M., "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes," *Chemosphere*, Vol. 50, 85-95 , (2003)
11. Chen, Y.S., Zhang, X.S., Dai, Y.C., Yuan, W.K., "Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution," *Separation and Purification Technology*, Vol. 34 , 5-12 , (2004)
12. Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent," *Chemosphere*, Vol. 55, 35-43 , (2004)
13. Ikematsu, T., Hayashi, N., Ihara, S., Satoh, S., Yamabe, C., "Advanced oxidation processes (AOPs) assisted by excimer lamp," *Vacuum*, Vol. 73 , 579-582 , (2004)