

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 普化實驗室含重金屬離子廢水的減廢處理實驗之設計

計畫類別：■個別型計畫          整合型計畫

計畫編號： NSC 90-2511-S-032-008-X3

執行期間： 90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：吳俊弘

計畫參與人員：董育材、植啟中、蔡美儀

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學化學系

中 華 民 國 91 年 10 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 普化實驗室含重金屬離子廢水的減廢處理實驗之設計 Experimental Design of Volume Reduction of Heavy Metal Containing Wastewater Produced in General Chemistry Laboratory

計畫編號： NSC 90-2511-S-032-008-X3

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：吳俊弘 淡江大學化學系

### 一、 中文摘要

本計畫主要在設計一個大學部的實驗，讓學生學習如何應用所學的化學知識分析並處理在普化實驗中所產生的含重金屬離子廢水。如此，學生不但可在實驗室中自行減少實驗廢水，更可讓學生因為親自動手處理自己所製造的廢水，而加深環保概念。我們設計實驗讓學生將在陽離子分析，以及電化學電池等實驗所收集之廢水，經由沉澱法(調整 pH 值)，以及添加有機聚電解質或聚電解質膠等膠凝劑加以處理。含重金屬水溶液則以 EDTA 錯合物滴定法，原子吸收光譜法，以及毛細管電泳技術定量分析其結果，以比較這些處理方法的效率。如此既可達到實驗室自行減廢的目的，也讓學生學習到廢水處理以及分析檢測的方法。

**關鍵詞：**廢水、膠凝劑、聚電解質膠、毛細管電泳。

#### **Abstract:**

In this report we designed an experiment to educate students to reduce the volume of heavy metal containing wastewater produced in general chemistry laboratory. The volume of wastewater generated by students from other experiments such as electrochemical cells and analysis of cations can be reduced largely. Through the participations of wastewater treatment by the

students themselves, we can educate the next generations the importance of environmental protection and the responsibilities of dealing with the wastes generated by themselves. Students will collect the heavy metal containing wastewater and then remove the cations by treating it with precipitation method and with the additions of polyelectrolyte or polyelectrolyte gel flocculant. The amounts of metal ions in the water samples are determined by EDTA complexometric titration, atomic absorption spectroscopy, and capillary electrophoresis technique with indirect UV detection. From our designed experiment students not only can reduce the volume of wastewater generated in laboratory, but also can learn how to treat wastewater and the analysis methods.

**Keywords:** wastewater, polyelectrolyte gel, flocculants, capillary electrophoresis

### 二、 緣由與目的

環境污染一直是人類社會文明進步的副產物，環境保護與工業發展的理念，常常背道而馳，也引發了許多衝突與抗爭。科技文明所產生的廢棄物，可能污染我們所居住的環境，而我們應以科技的方法，來處理這些污染物，並教育我們的百姓，以負責任的態度，來處理這些事件。本計畫即著眼於此理念，希望能發展出較佳的

廢水中之重金屬處理方法，並設計實驗，教導我們的大學生，如何自己動手處理自己在實驗課程的學習中所產生的含重金屬之廢水。

現行大學普化實驗課程中，電化學電池及陽離子分析幾乎是各校皆有採行的實驗，在這些實驗中所產生的重金屬離子廢水，必須經處理將這些重金屬離子的濃度降低至一定的標準後，才可排放。由於學校經費，以及業者處理能力的考量，目前學校對含重金屬廢水之處理方式是統一收集並儲存。這些廢水存放在校園內，其潛在的外洩危害，令人擔心。相信這種現象，普遍存在於國內各級學校。本計畫是希望設計一個處理含重金屬廢水的實驗，讓學生自己經由幾種不同處理方法，並檢驗其成效，藉此，可一方面減少實驗廢水，另一方面也教導學生環保觀念，並學習應用所學的化學知識於廢水之處理。

在重金屬離子的沉澱法處理中，膠凝劑的加入可使膠體粒子凝聚沉澱而從水相中分離出來，使得重金屬離子之去除更完整[1]。懸浮之膠體粒子藉由膠凝劑之電性中和，以及架橋作用[2]，可使膠體粒子聚集成大的沉澱物，而達到較好的分離過濾的效果。本計畫開發了新型的膠凝劑，即聚電解質膠。此類經交連後的聚電解質膠，在加入離子型表面活性劑後[3-7]，可使其膠結構崩潰，體積迅速縮小，這種性質，可促進重金屬氫氧化合物膠體粒子之凝聚。

此外本計畫除了採用傳統的EDTA錯合物滴定法[8]，以及原子吸收光譜法[9]來測量廢水金屬離子含量，也利用毛細管電泳分離定量法[10]來分析重金屬離子的含量。

### 三、 結果與討論

#### 1. 實驗設計:

本實驗之設計如圖一所示，將本校現行普化實驗中的電化學實驗和陽離子分析實驗所產生的含重金屬離子如： $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等之廢水以

及其氯化物、氫氧化物和硫化物過濾分離，將濾液經過NaOH添加調整pH至10，以沉澱廢水中之殘餘重金屬離子，形成膠體懸浮液(colloidal suspension)，在這個步驟，我們加入0.1M的電解質 $\text{KNO}_3$ ，調節水溶液的離子強度，減小懸浮膠體的電雙層厚度，以利於膠體的凝聚作用。此時我們分別加入所合成的膠凝劑(詳見下段敘述)：有機聚電解質poly(diallyldimethylammonium chloride, PDADMACI)以及其交聯後的聚電解質膠來幫助懸浮粒子的凝聚。本計畫採用沈澱法去除水中重金屬離子，主要是考量其原理簡易，並且較富經濟效益，此法也較常在一般工業廢水處理時被採用[2]。利用調整廢水pH值，使生成難溶解重金屬氫氧化物懸浮粒子，通常在粒子外緣會形成一帶負電荷的電雙層，而不易凝聚成較大沈澱物，在加入膠凝劑後，可以產生吸附和架橋的功能[1]，因此原本懸浮而難以過濾分離的粒子，得以克服電雙層中負電相斥作用，而凝聚成可過濾分離的較大顆粒。

#### 2. 聚電解質膠的合成:

我們採用自由基聚合反應，合成帶正電荷的有機聚電解質PDADMACI及其交聯後的聚電解質膠，實驗步驟如圖二所示。若將此聚電解質膠置入1.5 mM的陰離子型界面活性劑SDS(sodium dodecylsulfate)水溶液中，可使膠體結構崩潰，原來透明的膠體先變白色渾濁顏色，體積也在兩個小時內縮小為將近原來的十分之一，可將聚集的懸浮膠體粒子凝縮成更緊密的結構，而有助於過濾分離含重金屬氫氧化物之難溶解粒子。

#### 3. 利用毛細管電泳技術分離定量重金屬離子廢水:

本實驗所使用的重金屬離子分析方法中，EDTA錯合物滴定法及原子吸收光譜法是參考文獻[8,9]所列標準方法。在毛細管電泳分離定量分析法中，由於同價數金屬離子的電泳遷移率相近，因此必須在電泳緩衝溶液中添加中性或陰離子型錯合劑

(anionic complexing agent), 由於各金屬離子與此試劑之間存在不同的錯合常數, 使得不同金屬離子有選擇性地減緩其遷移率, 因此其電泳遷移率也隨之產生差異性而得到分離解析的效果。另外, 訊號的偵測以及定量的依據, 則可加入一 UV 活性的電解質共離子, 以提供 UV 吸收背景, 當電泳緩衝溶液中的電解質共離子被某些金屬離子替換, 並通過偵測窗口時, 即可得到一正比於其含量的吸收峰, 金屬離子的定量必須藉助個別標準樣品建立校正曲線, 再以內插方式測得。我們使用 lactate 作為重金屬離子樣品的錯合劑。在間接偵測模式中提供背景 UV 吸收的電解質共離子 (electrolyte co-ion) 則使用 4-methylbenzylamine。經實驗結果所得最佳電泳分離條件為: 緩衝溶液組成 -15mM lactic acid、6mM 4-methyl-benzylamine、5%(v/v)methol, pH=3.80; 經處理的未塗層毛細管偵測長度 50 cm, 總長 60cm, 內徑 75  $\mu$ m; 施加電壓 30KV; UV 偵測波長為 214nm; 以 0.5psi-10sec 注入樣品。圖三為各種濃度重金屬離子標準溶液的電泳圖, 其積分面積和濃度做圖的校正曲線列於圖四, 各離子的線性相關係數都達 0.990 以上。

#### 4. 重金屬離子含量分析結果:

圖五及表一為含重金屬離子在實驗處理過程各階段的含量分析結果。經處理以及膠凝劑處理後的廢水中之金屬離子含量都低於環保署所公佈的排放標準。由結果也發現添加膠凝劑的確可較有效凝聚懸浮膠體粒子, 有機聚電解質 PDADMACI 以及其交聯後的聚電解質膠質則有類似的膠凝效果。

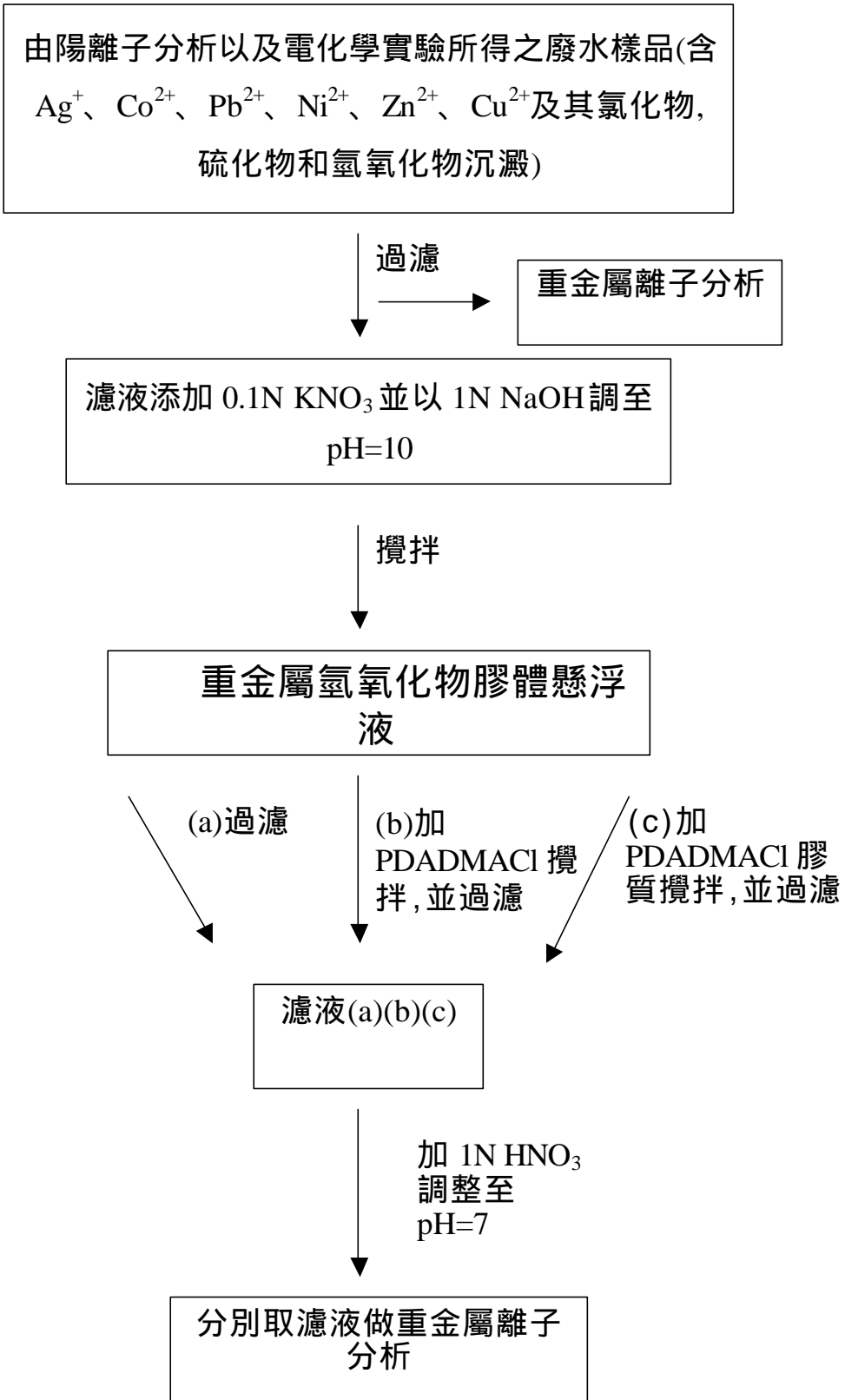
#### 四、計畫成果自評

本計畫完成了普化實驗含重金屬廢水處理實驗之設計, 利用調整 pH 值之沉澱法, 以及膠凝劑之添加, 達到去除水中重金屬離子之目的。我們也合成了聚電解質膠, 當作新型的膠凝劑。另外, 我們利用毛細管電泳分離定量法以及其最佳條件來

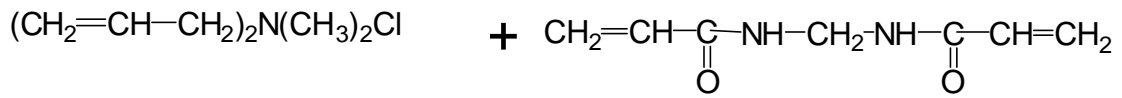
分析重金屬離子含量。本計畫之執行提供了學生一個很好的環保教育機會, 並且讓學生將所學的化學知識, 應用在廢水處理上。

#### 五、參考文獻

- [1]. C. A. Finch, "Industrial Water Soluble Polymers", The Royal Society of Chemistry, **1996**.
- [2]. L. D. Benefield, J. F. Judkins, and B. L. Weand, "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", **1985**.
- [3]. T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, 40(12), 820.
- [4]. R. A. Siegel and B. A. Firestone, *Macromolecules*, **1988**, 21, 3254.
- [5]. S. Kudo, N. Kosaka, M. Konno, and S. Saito, *Polymer*, **1992**, 33(23), 5040.
- [6]. I. Ohmine and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 5725.
- [7]. S. G. Starodubtzev, E. E. Makhaeva, E. Y. Kramarenko, and A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4779.
- [8]. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College, **1996**.
- [9]. A. E. Greenberg, L. S. Clesceri, and A. D. Eaton, "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater", APHA AWWA WEF, **1992**.
- [10]. M. G. Khaledi, "High-Performance Capillary Electrophoresis", John Wiley & Sons, Inc., **1998**.



圖一：實驗流程圖

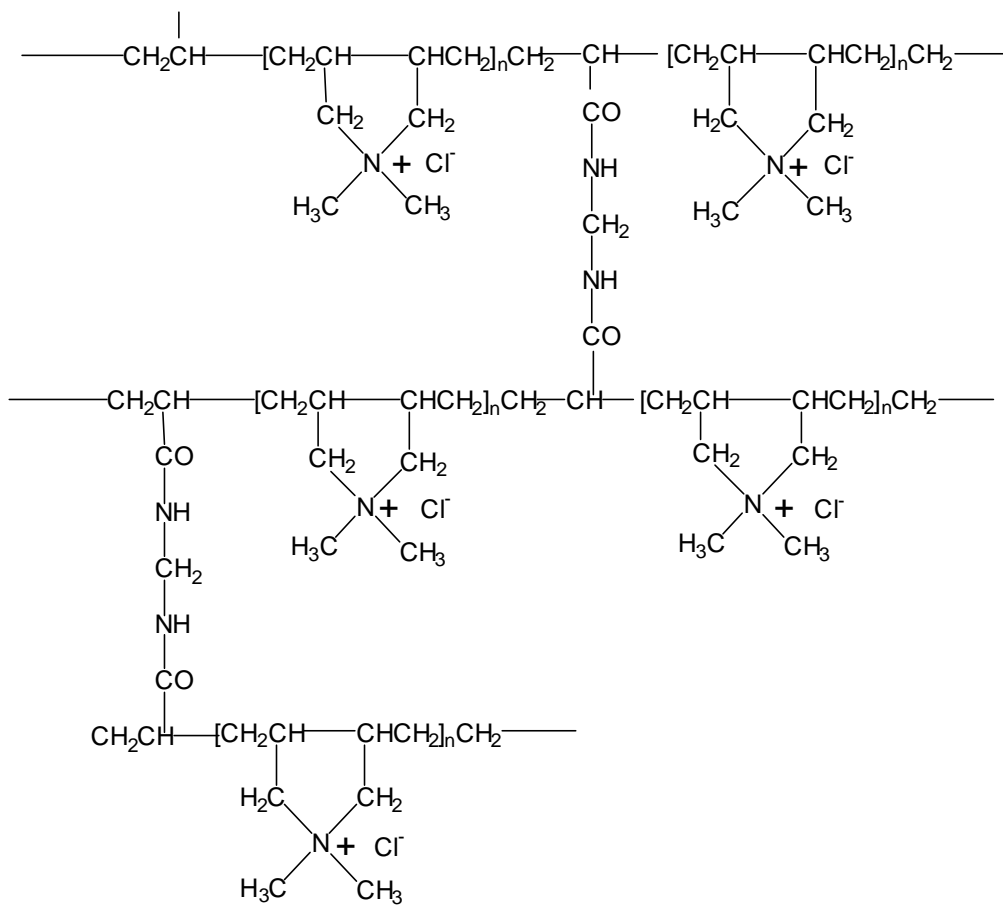


Diallyldimethylammonium chloride  
(DADMACl)

N,N'-methylenebisacrylamide  
(MBAA)

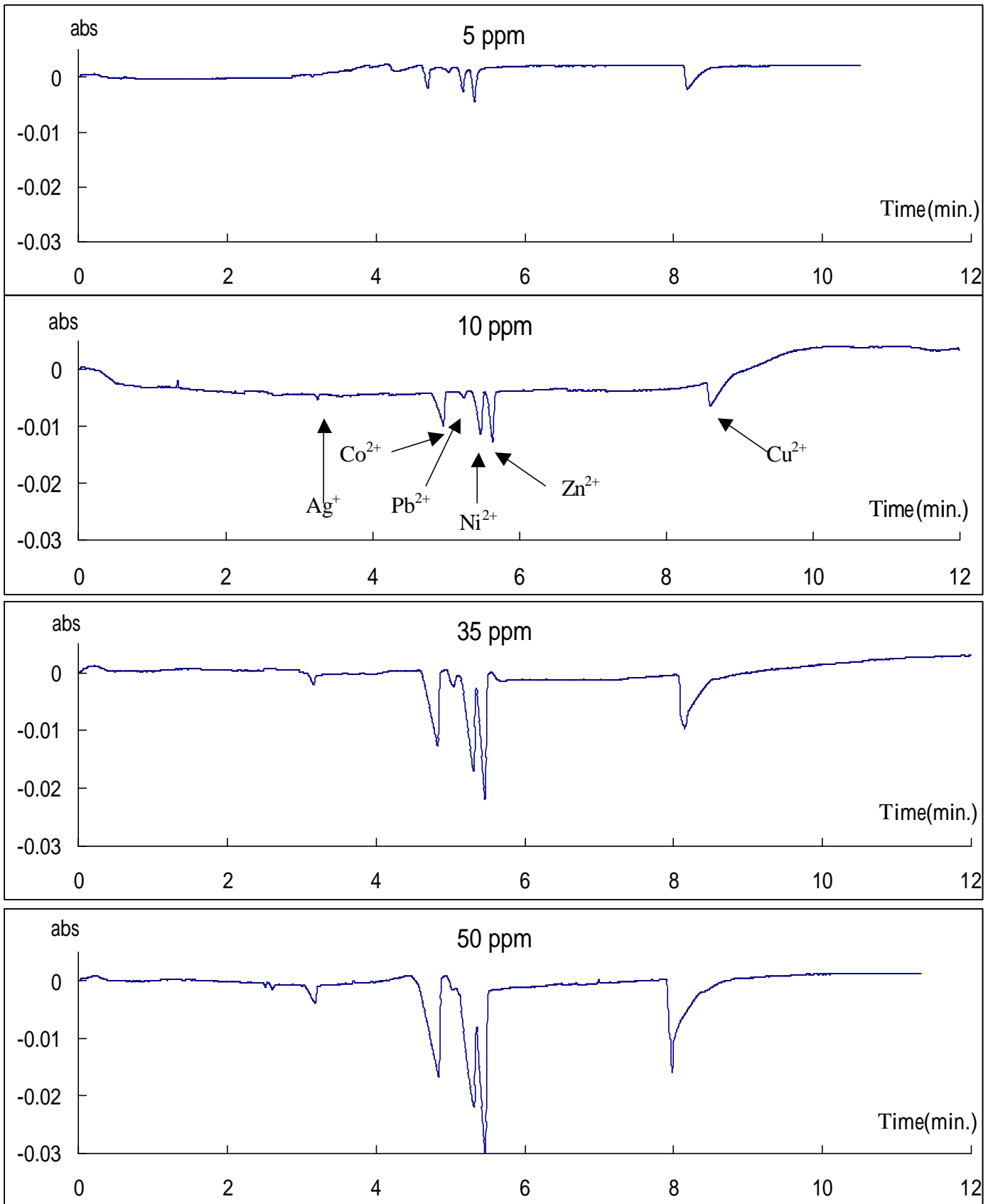
(1) 4.4mM Ammonium persulfate

(2) 4.4mM TEMED

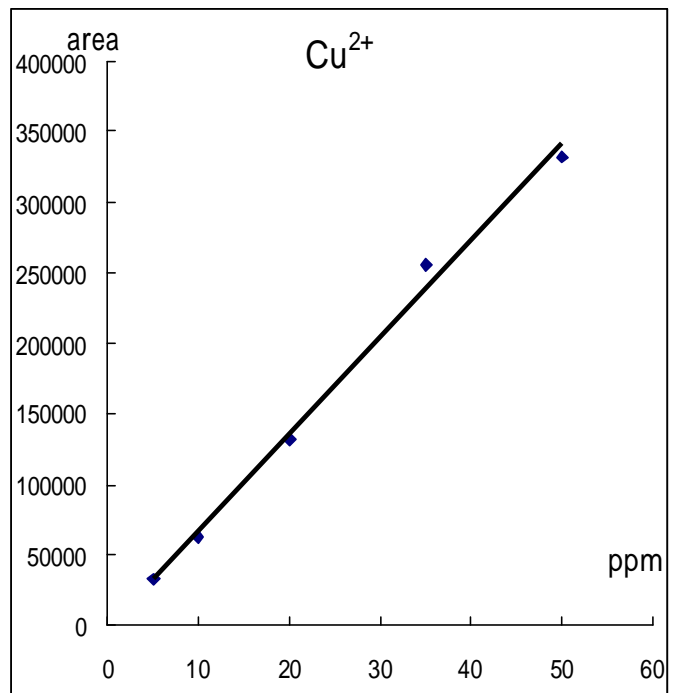
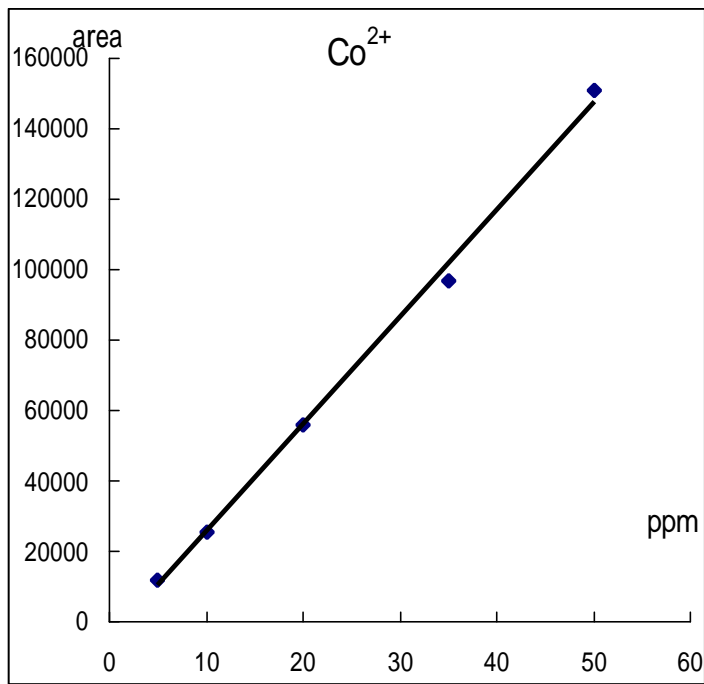
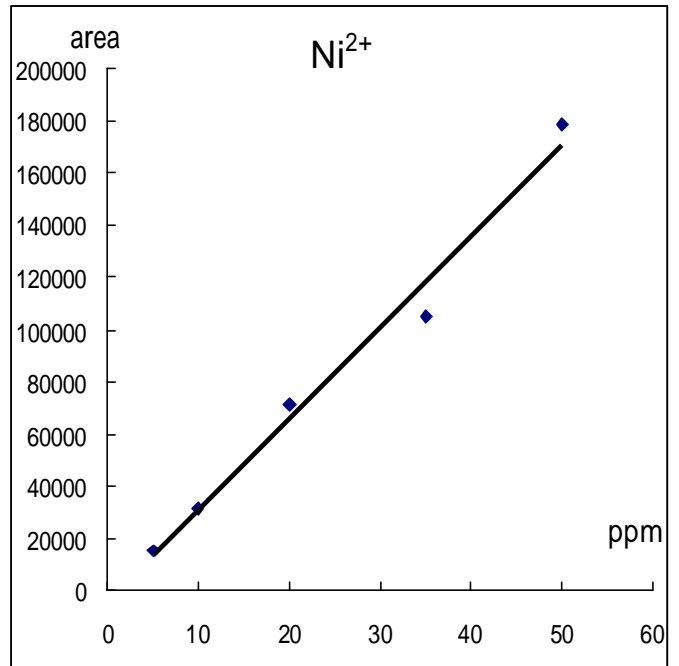
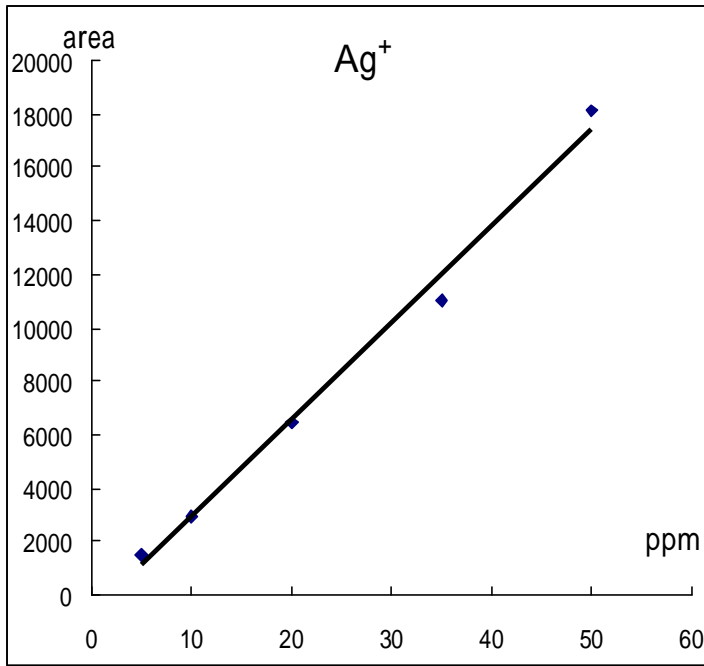


- \* 40 wt% DADMACl單體
- 0.5% 交聯程度
- (99.5 mol% DADMACl, 0.5 mol% MBAA)

圖二：聚電解質膠凝劑合成方法

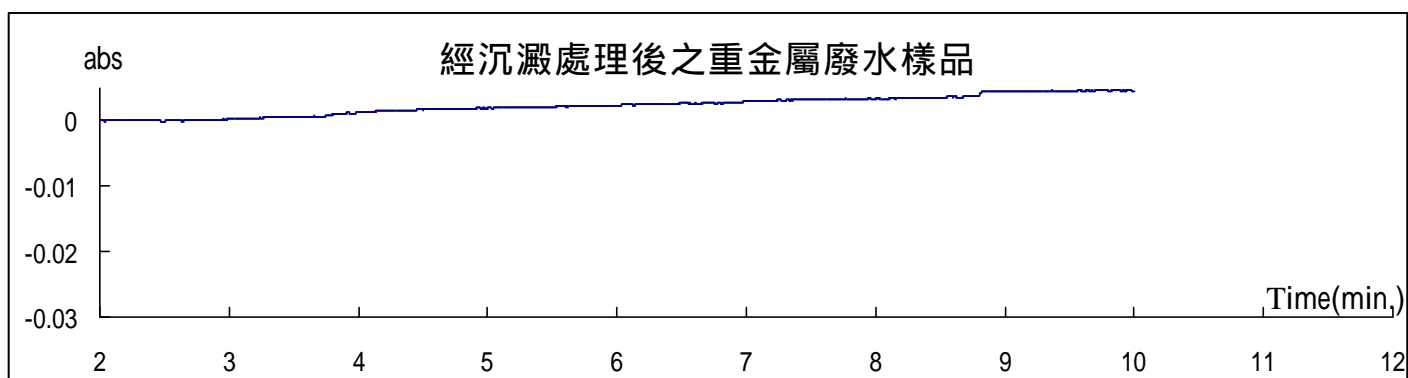
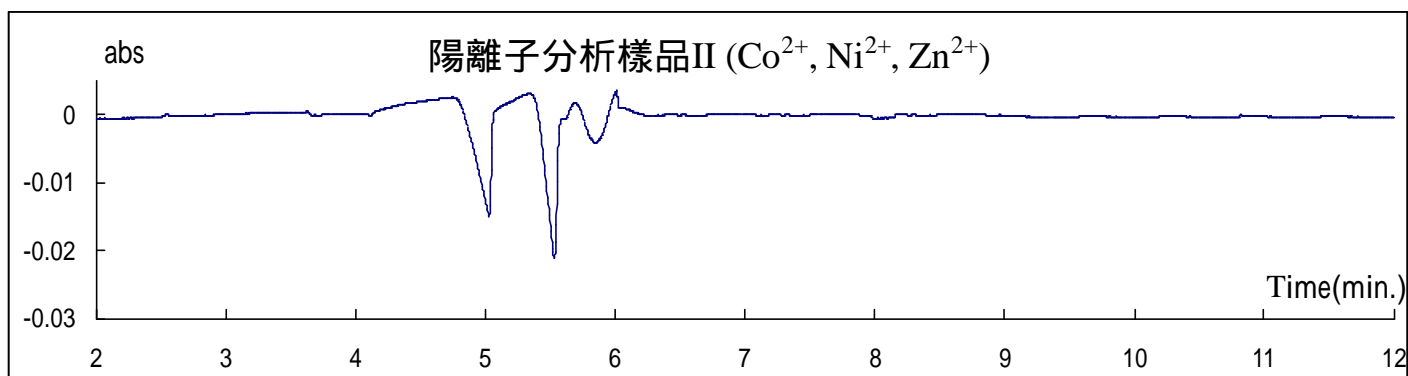
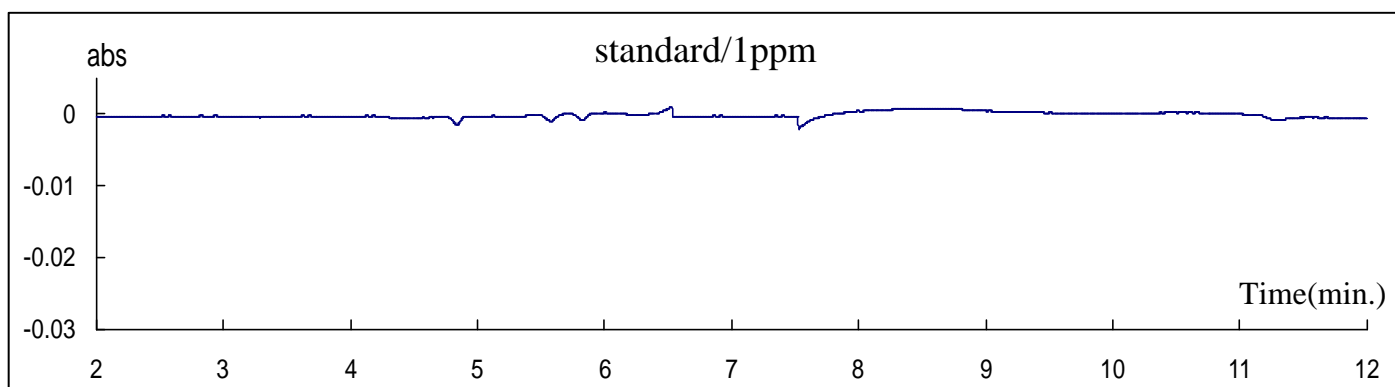
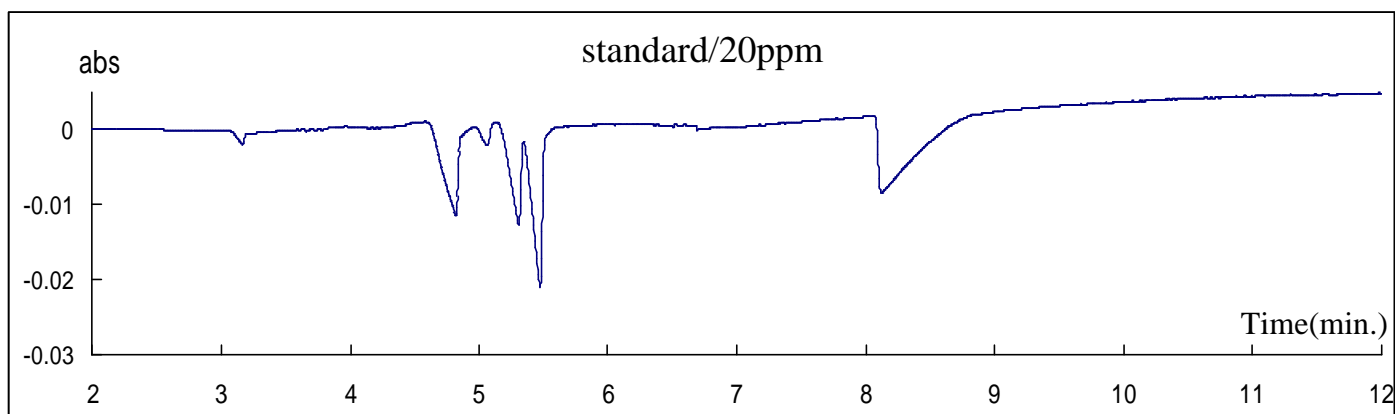


圖三：金屬離子標準樣品之毛細管電泳圖，電泳條件如本文所述。



圖四：不同金屬離子之濃度與電泳吸收峰積分面積的校正曲線圖。





圖五：標準樣品及實驗樣品之電泳圖。

表一：含重金屬離子在實驗處理過程各階段的含量分析結果

處理方式 離子種類	未經處 理廢液	經處理後廢液		
		未添加膠凝劑	添加 PDADMACl	添加 PDADMACl 膠
Ag <sup>+</sup>	50	45	45	44
Pb <sup>2+</sup>	3620	25	15	15
Co <sup>2+</sup>	2540	81	60	58
Ni <sup>2+</sup>	2210	35	24	22
Zn <sup>2+</sup>	7080	52	30	31
Cu <sup>2+</sup>	110	-	-	-

濃度單位：ppb