

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

電聚浮除法處理廢水中重金屬銅之基礎研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2211-E-032-021

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：高思懷

共同主持人：周錦東

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

中華民國九十一年元月十五日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

電聚浮除法處理廢水中重金屬銅之基礎研究

A fundamental study of electro-aggregation by removal of copper from wastewater

計畫編號：NSC 89 - 2211 - E - 032 - 021

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：高思懷 淡江大學水資源及環境工程學系教授

共同主持人：周錦東 萬能技術學院環境工程學系副教授

一、中文摘要

電聚浮除法為近年開發的技術，利用電場使水中污染物之電荷重新分布自凝，藉由鐵離子之釋出結成膠羽而分離。其優點為處理時間短、佔用空間小，效果顯著。本文以 Cu-EDTA 錯合物為研究對象，探討去除作用及處理機制。研究採人工配置 Cu-EDTA 廢水，探討之參數有停留時間、電壓、電導度、電極接法及極(隔)板材質，亦檢討銅離子在系統中之質量平衡，並比較化學混凝現象，以探討其作用機制。

實驗結果得知，0.005 M Cu-EDTA 之廢水，在電壓 200 V、電流 3.6 A、電導度 4.8 mmho/cm 下，銅離子去除率可達 99 % 以上。其中電場強度與 HRT 對銅離子的去除率呈正比關係，調高電導度有助於提升去除率。比較化學混凝法，添加硫酸鋁 1,500 mg/L，去除率只有 16 %，氯化鐵 3,000 mg/L，去除率可提高到 83 %，硫酸亞鐵 700 mg/L 去除率高達 99 %。顯示亞鐵系混凝劑對 Cu-EDTA 具良好去除能力，其與電聚浮除法釋出亞鐵離子效能相似。更換極(隔)板時，發現以鋁板為極(隔)板時，釋出之鋁離子可有效將銅離子去除率提高至 93 % 以上，與混凝劑硫酸鋁之處理結果有極大之差別。另由銅離子之質量平衡判斷，此法在處理重金屬廢水時其機制不只膠凝作用，尚有銅離子被還原成金屬銅之作用。

關鍵詞：電聚浮除、Cu-EDTA、化學混凝

Abstract

Electro-aggregation is a newly

developed wastewater treatment method, which applies an electric field to re-arrange the charge of the pollutants. Particles collide and rapidly aggregate to form large flocs. The advantages include short HRT, compact space, and good contaminant removal. This study was to investigate its application for treating Cu-EDTA.

A synthetic wastewater was prepared at 0.005 M Cu-EDTA. The factors evaluated included HRT, conductivity, electrode materials, operating voltages, and the mode of the electrode connection. For comparison, the coagulation test was also performed.

The results indicate that the operating conditions of 4.8 mmho/cm conductivity, 200 V, and 120 sec HRT would yield more than 99% copper removal. There are good correlations between copper removal and electric field intensity, and HRT. In addition, the mass balance indicated that mechanisms might include polarization, flocculation, and reduction. Both aluminum and stainless steel electrode exhibited more than 87% removal, while titanium electrodes only 52%.

Keywords: Cu-EDTA, electro-aggregation, chemical coagulation.

二、緣由與目的

金屬物質的處理，有加藥混凝、離子

交換樹脂及電解法等，但還是有些問題不能解決。未來對於處理要求將朝向高效率、低成本及回收有用物質為目標。而電聚浮除法正符合上述的方向。

電鍍廠、印刷電路板及半導體廠所排出的含銅廢水會對環境造成不利影響。尤其是含有重金屬螯合物之廢水會嚴重影響傳統處理重金屬離子之效果⁽¹⁾，一般常用含螯合劑之重金屬廢水處理法有混凝沈澱、活性碳吸附及硫化物處理等。本研究希望能由電聚浮除系統處理，找出最佳的操作條件，以作為日後處理的參考。

三、研究方法

利用自行配置之莫耳比 1 : 1 之 Cu-EDTA 溶液 0.005M 來進行實驗。選擇的操作參數為停留時間、操作電壓、電導度值、電極接法及極(隔)板材質。

一般常用的極(隔)板的材質為鐵板，本研究中，也利用了不鏽鋼板、鋁板及鈦板。另外考慮在不調整 pH 值的狀況下，達到理想的處理成效。而電極的接法影響到電場強度的大小，也影響到膠羽的浮除，本研究中也改變不同的接法，以期找出最佳條件。

就上述參數相互配合進行實驗，以處理水之銅離子去除率作為其處理指標，藉以瞭解系統的最佳操作條件。再進一步探討銅在系統中的質量平衡，以及利用混凝實驗來與電聚浮除法作一比較。

四、結果與討論

圖 1 為在不同操作電壓情況下，系統中所給予的 HRT 對銅離子去除率之關係。在不同電壓時，HRT 對於銅離子去除效率還是有一定的影響因素存在，在 125 V 與 150 V 時並無顯著的關係，而於 175 V 與 200 V 時，去除率隨著 HRT 的增加，有逐漸上升的趨勢。不過效果並不是很好，大都維持在 15 % 左右。而 HRT 較長的 88 秒，其銅離子去除率都保持著將近 25 % 的效果，是所有停留時間中最高的。隨處理時間的增長，其銅離子去除率越高。探究其原因，操作電壓越強，水樣中粒子聚合

作用越強⁽²⁾，則處理後污染物質的去除率越高。當處理時間越長時，使得水樣中的重金屬粒子有時間進行電荷分配、雜質顆粒結合等作用。故隨著停留時間增加，水樣中銅離子去除率也會提高。本實驗所使用之 EPN-2000E 形式的機台，共有模式 1 到 6 可供選擇。不同的電極模式即代表不同的電極接法，藉著電極接法的改變，可以使電場強度及電流密度隨之改變。一般大都採用電極模式 1⁽³⁾ 較為經濟。但是本研究中使用模式 1 的效果不是很好，於是改以電極模式 2 來操作

隨著停留時間的增加，銅離子去除率會增加之外，電極模式 2 的去除效果也比模式 1 的效果來的好，且有繼續上升的趨勢。試著再把停留時間加長，結果如圖 2 所示。在停留時間為 220 秒時，銅離子去除率可達 72 %。

圖 3 為在不同的電導度下，水力停留時間與銅離子去除率之關係。在不同停留時間下，銅離子去除效率隨著電導度的升高而增加。但呈現一明顯的門檻效應⁽⁴⁾，即溶液中導電度超過一定值時才有較佳之處理成效。

以氯化鐵(Fe^{3+})混凝，混凝劑加藥量由 1,000 至 3,500 mg/L，快混 3 分鐘，慢混 30 分鐘且調整 pH 值至 6，靜置 30 分鐘後取上澄液。由圖可 4 知，當加藥量達 1,500 mg/L 以上時，銅離子去除率可達 80 % 以上，上澄液中的鐵離子約 130 mg/L。

以硫酸亞鐵混凝，混凝劑加量由 100 至 3,000 mg/L，快混 3 分鐘，慢混 30 分鐘且調整 pH 值至 8，靜置 30 分鐘後取上澄液。由圖 5 及 6 可知，當加藥量達 700 mg/L 以上時，銅離子濃度皆低於 10 mg/L，去除率達 99 % 以上。但此時的鐵離子濃度都在 240 mg/L 左右，可證明 Cu^{2+} 與 Fe^{2+} 發生置換反應。而或許 Fe^{3+} 無法取代 Cu-EDTA 中的 Cu^{2+} 。而鐵的錯合物是無法藉由調高 pH 值形成氫氧化鐵沉澱⁽⁵⁾。

以 1,500 mg/L 的硫酸鋁作為混凝劑，調整 pH 值 5 至 9，快混 3 分鐘，慢混 30 分鐘，靜置 30 分鐘後取上澄液。此時銅離子濃度約 240 mg/L，去除率僅 16 % 左右，如圖 7 所示。而鋁離子濃度在 pH 值大於 6 以後，都在 30 mg/L 以下，如圖 8。

利用硫酸鋁混凝無法去除水中的 Cu-EDTA。這與利用硫酸亞鐵作混凝劑的差別頗大，推測其原因為 Fe^{2+} 會與 Cu^{2+} 置換，而與 EDTA 錯合，但 Al^{3+} 則無法與 Cu^{2+} 競爭 EDTA。

調整電導度值至 4.8 mmho/cm，電壓 200 V，電極接法 2，HRT 由 80 秒調到 240 秒，利用不鏽鋼板為極(隔)板銅離子去除率可由 18 % 升至 87 %。此時出流水中鐵離子濃度亦由 77 升至 340 mg/L，如果調整出流水 pH 值到 8.5，則鐵離子可降至 130 mg/L 以下。而此時的銅離子去除率可達 95 % 以上，如圖 9 所示。

使用鋁板作極板，利用電極模式 2，電壓 200 V，調整電導度至 6.0 mmho/cm 時，水力停留時間 80 秒至 240 秒，銅離子去除率可由 34% 升至 93 %。

使用鈦板為極板，調整原水電導度至 6.0 mmho/cm，利用電極接法 2，電壓 200 V，停留時間由 80 秒增加到 240 秒，此時銅離子去除率由 19 % 升至 52 %。不過若再將停留時間加長，去除率應該會提升。只是對實驗室規模的 EPN-2000E 型式的機台而言，停留時間若再加長，可能會造成流速過慢，而使出流水溫度太高或流道阻塞的缺點。

五、結論

利用電聚浮除法處理含 Cu-EDTA 之廢水，在適當處理條件下（電導度 4.8 m mho/cm 以上、電壓 200V 以上、HRT 90 秒以上、電極接法 2），在不調整進流 pH 值（進流水 pH 值 2）及出流 pH 值的狀況下，可有效將銅離子去除 95 % 以上。

銅離子去除率隨水力停留時間（35~240 秒）的增加而增加，且並無減緩的趨勢。

電聚浮除法處理重金屬廢水時，不只有膠凝及偶極化的機制，尚包含了金屬離子的還原作用。電導度對銅離子去除率的影響很大，提高電導度可達到不錯的效果，但太高也會造成電流過大的缺點。

以硫酸亞鐵作混凝劑時，當加藥量達 700 mg/L 以上，銅離子去除率可達 99 %。但是若以氯化鐵作混凝劑，即使把加藥量

提高到 3,500 mg/L，去除率也只有 90 % 左右。

以硫酸鋁作混凝劑，加藥量 1,500 mg/L，去除率僅有 16 %。與使用鋁隔板相比，銅離子去除率可達 90 % 以上的差別很大。

六、參考文獻

1. Juang, R. S. and Wang, S. W., (2000) "Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions", *Wat. Res.*, 34(12), pp.3179-3185.
2. Lin, S. H., C. T. Shyu and M. C. Sun, (1998) "Saline wastewater treatment by electrochemical method" *Wat. Res.*, 32(4), pp.1059-1066.
3. Abuzaid, N. S., A. A. Bukhari and Z. M. Al-Hamouz, (1998) "Removal of bentonite causing turbidity by electrocoagulation", *J. Environ. Sci. Health*, A33(7), pp.1341-1358.
4. Butter, T. J., L. M. Evison, I. C. Hancock, F. S. Holland, K. A. Matis, A. Philipson, A. I. Sheikh and A. I. Zouboulis, (1998) "The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale", *Wat. Res.*, 32(2), pp.400-406.
5. Widner, R. C., M. R. V. Lanza, and M. F. B. Sousa, (1997) "Electrolytic removal of metals from industrial wastewater", *Plating and surface finishing*, 84, Oct. pp.59-62.

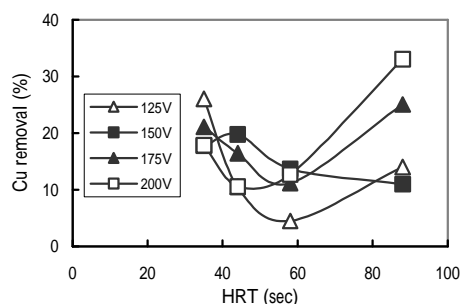


圖 1 不同電壓下 HRT 與處理成效關係圖 (mode 1, 電導度 3.8 mmho/cm)

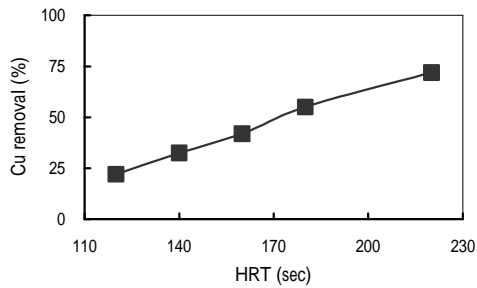


圖 2 HRT 與銅離子去除率之關係(mode 2 , 200 V , 電導度 3.9 mmho/cm)

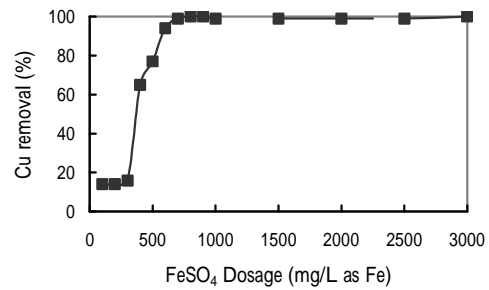


圖 6 以 FeSO₄ 混凝鐵加量與銅離子去除率關係(pH 8)

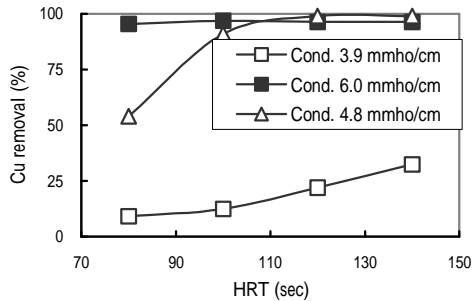


圖 3 不同電導度停留時間與銅離子去除率之關係(mode 2 , 200 V)

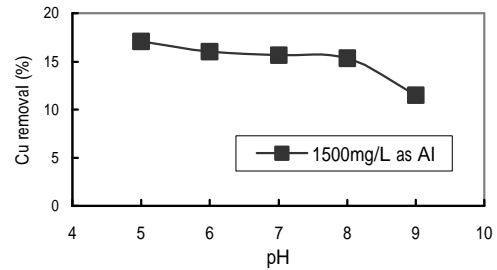


圖 7 以 Al₂(SO₄)₃ 混凝 pH 值與銅離子去除率關係

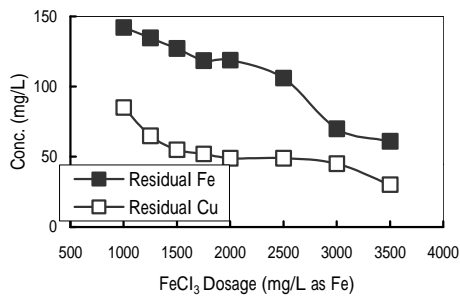


圖 4 以 FeCl₃ 作混凝劑鐵加量與上澄液殘留銅及鐵之關係

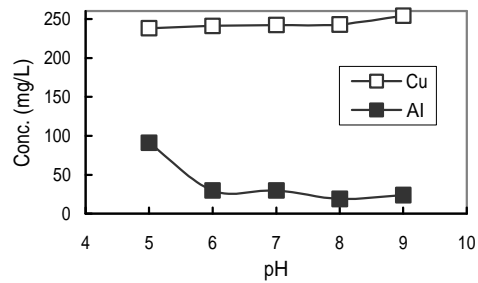


圖 8 以 Al₂(SO₄)₃ 混凝 pH 值與濃度變化之關係

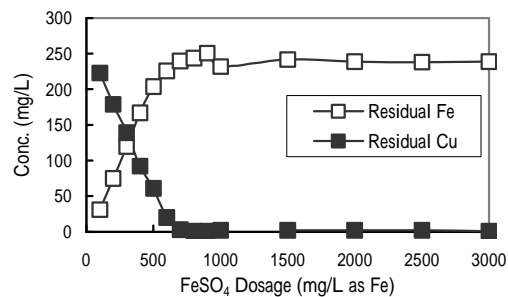


圖 5 以 FeSO₄ 混凝鐵加量與上澄液殘留銅及鐵濃度之關係

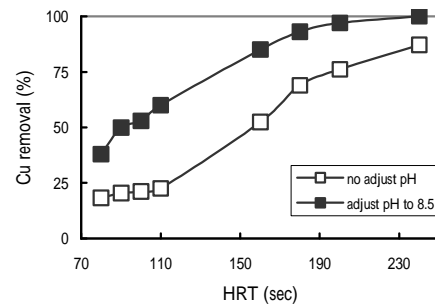


圖 9 以不鏽鋼板為極(隔板), 後調 pH 值對銅離子去除率之影響(mode 2 , 200 V , 電導度 4.8 mmho/cm)