

Treatment of Chelated-metals containing wastewaters by Fenton-like process

胡逸鑫、魏漣邦、申永順

E-mail: 324662@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

This study utilized Granular Activated Carbon (GAC) to coat iron using the activated carbon adsorption function to enhance the effect of tubular Fenton-like process on removing the chelated heavy metals. It discussed various operation factors (addition level of GAC, initial concentration of pollutant, addition level of oxidizer H₂O₂, initial pH value of solution and inflow liquid rate) in the reaction system with the existence of chelated heavy metals of single heavy metal pollutant (Cu²⁺) and different chelating agents (EDTA, NTA), in order to understand the reaction behavior and removal efficiency of reactant. The service efficiency of sacrificial metal and oxidizer was evaluated by calculating the mass balance of pollutant and oxidizer, and the optimum operating condition parameters were controlled to propose the chemomotive force equation of pollutant in individual and hybrid system. Thus, the processing efficiency of advanced oxidation process, as well as chemical replacement process and the optimum operating condition could be determined. This study was divided into two parts. Part I is the catalyst preparation procedure. The commercially available GAC was immersed in FeSO₄ water solution of different concentrations. The sintering temperature was controlled by the oven to test different catalyst surface properties (e.g. BET specific surface area, XRD crystalline phase characteristics, etc.). The main catalyst preparation operating variables were FeSO₄ concentration, sintering temperature and sintering time. Part II is the catalytic reaction procedure. The prepared Fe²⁺/GAC catalyst was used for testing the decomposition of various chelated heavy metals. The main operating variables were addition level of sacrificial metal, reactant concentration, addition level of oxidizer, pH value of water solution, and rotation speed of stirrer. The removal of chelated heavy metal and heavy metals under different operating conditions was analyzed respectively. According to the results of this study, when the Fenton-like process and GAC were used for processing compounds containing chelated heavy metals, the optimum conditions were pollutant concentration of 5.0 mM, initial pH value of 3.0, the addition of hydrogen peroxide of 2.5 mM, Fe²⁺/GAC of 1.0 g/L, and the inflow liquid rate of 6 ml/min. However, the removal rate of total copper and Cu-chelate was not high, and was 14% and 13%, respectively. Although the heavy metal and the chelating agent could be removed at the same time, the processing effect of Fe²⁺/GAC was worse than that of chemical replacement using zero-valent iron. This is because the iron ions on the GAC surface are insufficient. The Fenton-like process was used for treating waste water containing CuEDTA and CuNTA respectively. The total copper removal rate increased as the initial pH value decreased; Fe²⁺/GAC dose increased, pollutant concentration decreased, and inflow liquid rate decreased. According to the analytic results of mass transfer in the reaction system of Fe²⁺/GAC processing chelated heavy metal solution in the Fenton-like process, the film diffusion coefficient D_f was larger than the pore diffusion coefficient D_p, indicating that the reaction of copper pollutant is mainly of film diffusion reaction on Fe²⁺/GAC surface. Different reaction systems were used for processing compounds containing chelated heavy metals. The removal rate of total copper and Cu-chelate is Fe⁰/H₂O₂/Cu-chelate > Fe⁰/GAC/H₂O₂/Cu-chelate > Fe²⁺/GAC/H₂O₂/Cu-chelate > GAC/H₂O₂/Cu-chelate, since Fe⁰/H₂O₂ process would generate a large amount of oxyhydrogen free radicals which can break the link of Cu-chelate effectively for subsequent chemical replacement and organic matter oxidation reaction. According to mass balance calculation, the utilization ratio of iron powder was influenced by reaction conditions, and the value was about 3%~45%. It indicates that the subsidiary reaction that affects the key pollutant reaction rate exists. This study used BDST column type reaction kinetics pattern to simulate the break-through curve of Cu-chelate reaction in Fenton-like system, and further integrated and compared different kinetic parameters (k_{ads}, q₀). The experimental results of different reaction conditions could be described reasonably.

Keywords : Fenton-like process、chemical replacement、GAC、heavy metal、chelating agent

Table of Contents

授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	vi	誌謝	ix	目錄	x	圖目錄	xvii
表目錄	xxxii	第一章 前言	1	1.1 研究動機	1	1.2 研究目的與內容	3	第二章 理論背景及文獻回顧.....	5	2.1 整合重金屬之特性及處理方式	5
		2.1.1 整合重金屬之污染源	5	2.1.2 整合重金屬對人體及生物之危害	8	2.1.3 目前產業界對整合重金屬之處理方式	8	2.1.3.1 硫化物處理法	9	2.1.3.2 整合型離子交換樹脂法	9
		2.1.3.3 生物處理法	10	2.1.3.4 電聚浮除法	10	2.1.3.5 電化學法	11	2.1.3.6 薄膜過濾法	12	2.2 整合重金屬於水溶液中平衡之探討	12
		2.2.1 整合劑之形式	13	2.2.2 重金屬離子與氫氧根離子之反應行為	14	2.2.3 重金屬離子與整合劑之整合反應	14	2.2.4 整合劑與氫離子之水解反應	15	2.2.5 化學平衡之理論計算結果	

15 2.2.6 螯合重金屬系統之pC-pH圖 18 2.2.6.1 Cu-EDTA系統之pC-pH圖 18 2.2.6.2 Cu-NTA系統之pC-pH圖 19 2.2.7 螯合重金屬系統之百分率濃度圖 20 2.2.7.1 Cu-EDTA系統之百分率濃度圖 21 2.2.7.2 Cu-NTA系統之百分率濃度圖 22 2.3 活性碳之吸附原理 23 2.3.1 吸附劑原料 23 2.3.2 活性碳製造原理及結構 23 2.3.3 活性碳基本特性 24 2.3.4 活性碳吸附理論 25 2.4 化學置換之處理程序 26 2.4.1 零價鐵-氧化之反應理論 26 2.4.2 化學置換反應之原理 27 2.4.3 影響化學置換之因素 27 2.4.3.1 溶液pH值 28 2.4.3.2 零價鐵與污染物濃度之比例關係 28 2.4.3.3 水中化合物之影響 29 2.5 Fenton程序 30 2.5.1 Fenton程序之理論 30 2.5.2 Fenton程序之反應機制 31 2.5.3 影響Fenton程序之因素 33 2.5.3.1 溶液pH值 33 2.5.3.2 亞鐵離子劑量 34 2.5.3.3 過氧化氫劑量 35 2.6 Fenton-like程序 37 2.6.1 Fenton-like之理論 38 2.6.2 Fenton-like程序之反應機制 38 2.6.3 影響Fenton-like程序之因素 40 2.6.3.1 溶液pH值 40 2.6.3.2 亞鐵離子劑量 43 2.6.3.3 過氧化氫劑量 44 2.6.3.4 污染物初始濃度 46 2.7 管柱式Fenton-like之動力反應模式 57 2.7.1 BDST模式 58 2.8 管柱式Fenton-like之動力反應模式 60 2.8.1 Freundlich方程式 60 2.8.2 Langmuir方程式 61 第三章 研究目的與架構 62 第四章 實驗程序與設備 65 4.1 實驗設備與儀器 65 4.2 實驗藥品 66 4.3 實驗裝置 69 4.4 實驗步驟 70 4.4.1 背景實驗 70 4.4.2 觸媒改質製備 71 4.4.3 以Fenton-like 程序處理含螯合重金屬廢水之實驗 72 4.5 分析測定方法 74 4.5.1 吸光度分析 74 4.5.2 過氧化氫定量分析(KI滴定法) 74 4.5.3 亞鐵離子濃度測定 75 4.5.4 銅、鐵之檢量線製作 77 4.5.5 EDTA及CuEDTA之檢量線製作 78 4.5.6 掃描式電子顯微鏡分析 79 4.5.7 能量散佈光譜分析 79 第五章 結果與討論 81 5.1 背景實驗 81 5.1.1 吸光度實驗 81 5.1.2 螯合重金屬之分析實驗 82 5.1.3 過氧化氫分解含螯合重金屬水溶液之實驗 84 5.1.4 觸媒吸附染料實驗 86 5.2 觸媒改質之製備方法 87 5.2.1 含浸法配合熱還原法 87 5.3 以Fenton-like程序處理含CuEDTA水溶液 92 5.3.1 溶液初始pH值效應 92 5.3.1.1 銅之去除率 92 5.3.1.2 溶液中銅之成份分佈 96 5.3.1.3 鐵粉利用率之探討 101 5.3.1.4 動力模擬與質傳分析 103 5.3.2 零價鐵添加劑量效應 109 5.3.2.1 銅之去除率 110 5.3.2.2 溶液中銅之成份分佈 113 5.3.2.3 鐵粉利用率之探討 117 5.3.2.4 動力模擬與質傳分析 118 5.3.3 污染物初始濃度效應 124 5.3.3.1 銅之去除率 124 5.3.3.2 溶液中銅之成份分佈 128 5.3.3.3 鐵粉利用率之探討 131 5.3.3.4 動力模擬與質傳分析 133 5.3.4 進流液流速效應 139 5.3.4.1 銅之去除率 139 5.3.4.2 溶液中銅之成份分佈 142 5.3.4.3 鐵粉利用率之探討 146 5.3.4.4 動力模擬與質傳分析 147 5.3.5 過氧化氫添加劑量效應 152 5.3.5.1 銅之去除率 153 5.3.5.2 溶液中銅之成份分佈 157 5.3.5.3 鐵粉利用率之探討 160 5.3.5.4 動力模擬與質傳分析 162 5.3.6 Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之彙整分析 167 5.3.7 Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之反應機制圖 168 5.4 以Fenton-like程序處理含CuNTA水溶液 170 5.4.1 溶液初始pH值效應 170 5.4.1.1 銅之去除率 170 5.4.1.2 溶液中銅之成份分佈 174 5.4.1.3 鐵粉利用率之探討 177 5.4.1.4 動力模擬與質傳分析 179 5.4.2 零價鐵添加劑量效應 184 5.4.2.1 銅之去除率 185 5.4.2.2 溶液中銅之成份分佈 188 5.4.2.3 鐵粉利用率之探討 191 5.4.2.4 動力模擬與質傳分析 192 5.4.3 污染物初始濃度效應 197 5.4.3.1 銅之去除率 197 5.4.3.2 溶液中銅之成份分佈 201 5.4.3.3 鐵粉利用率之探討 204 5.4.3.4 動力模擬與質傳分析 206 5.4.4 進流液流速效應 210 5.4.4.1 銅之去除率 210 5.4.4.2 溶液中銅之成份分佈 214 5.4.4.3 鐵粉利用率之探討 217 5.4.4.4 動力模擬與質傳分析 218 5.4.5 過氧化氫添加劑量效應 223 5.4.5.1 銅之去除率 223 5.4.5.2 溶液中銅之成份分佈 227 5.4.5.3 鐵粉利用率之探討 230 5.4.5.4 動力模擬與質傳分析 231 5.5.6 Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之彙整分析 237 5.4.7 Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之反應機制圖 238 5.5 各系統之綜合比較 240 5.5.1 以Fenton-like程序處理不同污染物之綜合比較 240 5.5.2 以各反應程序去除CuEDTA之綜合比較 242 5.5.3 各反應程序去除CuNTA之綜合比較 245 5.6 反應前後零價鐵之定性分析 248 5.6.1 掃描式電子顯微鏡分析 248 5.6.2 能量散佈光譜分析 252 第六章 結論與建議 254 6.1 結論 254 6.2 建議 255 參考文獻 257 圖目錄 圖2-1 螯合物螯合重金屬溶液反應系統圖 16 圖2-2 Cu-EDTA成份分佈圖 19 圖2-3 Cu-NTA成份分佈圖 20 圖2-4 Cu-EDTA物種百分率圖 21 圖2-5 Cu-NTA物種百分率圖 22 圖2-6 鐵系之EH-pH平衡圖 41 圖3-1 實驗架構圖 64 圖4-1 連續式實驗裝置圖 69 圖4-2 以比色法定量亞鐵離子之檢量線 76 圖4-3 以AAS分析之銅檢量線 77 圖4-4 以AAS分析之鐵檢量線 77 圖4-5 以IC分析之EDTA檢量線 78 圖4-6 以IC分析之CuEDTA檢量線 79 圖4-7 能量散佈光譜儀之基本構造 80 圖5-1-1 全波長圖譜之比較 82 圖5-1-2 EDTA₄-之圖譜分析 83 圖5-1-3 SO₄²⁻之圖譜分析 83 圖5-1-4 CuEDTA₂-之圖譜分析 84 圖5-1-5 過氧化氫直接分解含CuEDTA水溶液之實驗圖 85 圖5-1-6 過氧化氫直接分解含CuNTA水溶液之實驗圖 85 圖5-1-7 在Fenton系統中，不同Fe²⁺劑量對AO₈之穿透率 86 圖5-1-8 在Fenton系統中，不同燒節溫度對AO₈之穿透率 87 圖5-2-1 含浸法配合熱還原改質3.0 wt% 300 oC Fe²⁺/GAC金屬觸媒之EDX元素能譜 89 圖5-2-2 含浸法配合光催化合成法改質0.3wt% 300 oC Fe²⁺/GAC金屬觸媒之表面型態 (SEM分析結果) 91 圖5-3-1 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為3.0之總銅與CuEDTA去除率 94 圖5-3-2 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為7.0之總銅與CuEDTA去除率 94 圖5-3-3 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為12.0之總銅與CuEDTA去除率 95 圖5-3-4 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同溶液初始pH值之總銅去除率 95 圖5-3-5 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同溶液初始pH值之CuEDTA去除率 96 圖5-3-6 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為3.0之銅成份分佈 99 圖5-3-7 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為7.0之銅成份分佈 99 圖5-3-8 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為12.0之銅成份分佈 100 圖5-3-9 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，溶液初始pH值效應對固態銅生成量之關係 100 圖5-3-10 圖5-3-10 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同溶液初始pH值之鐵粉利用率 102 圖5-3-11 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，溶液pH值與重金屬銅去除速率常數(k_{ads})之關係圖 104 圖5-3-12 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，初始溶液pH值效應對吸附量(q₀)之關係 105 圖5-3-13 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中溶液初始pH值效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 106 圖5-3-14 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中溶液初始pH值效應之BDST模擬CuEDTA之動力穿透曲線 106

圖5-3-15 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，溶液pH值與孔隙擴散係數(Dp)及膜擴散係數(Df)之關係圖 109 圖5-3-16 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC添加劑量效應影響因子中，劑量為0.10 g/L之總銅與CuEDTA去除率 111 圖5-3-17 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC添加劑量效應影響因子中，劑量為0.50 g/L之總銅與CuEDTA去除率 111 圖5-3-18 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC添加劑量效應影響因子中，劑量為1.0 g/L之總銅與CuEDTA去除率 112 圖5-3-19 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統，不同Fe²⁺/GAC添加劑量之總銅去除率 112 圖5-3-20 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同Fe²⁺/GAC添加劑量之CuEDTA去除率 113 圖5-3-21 在Fe²⁺/GAC/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，Fe²⁺/GAC劑量為0.10 g/L之銅成份分佈 115 圖5-3-22 在Fe²⁺/GAC/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，Fe²⁺/GAC劑量為0.50 g/L之銅成份分佈 115 圖5-3-23 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，Fe²⁺/GAC劑量為1.0 g/L之銅成份分佈 116 圖5-3-24 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量效應對固態銅生成量之關係 116 圖5-3-25 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同Fe²⁺/GAC添加劑量之鐵粉利用率 118 圖5-3-26 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量與總銅去除速率常數(kads)之關係 120 圖5-3-27 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量效應對吸附量(q0)之關係 121 圖5-3-28 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中Fe²⁺/GAC添加劑量效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 121 圖5-3-29 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中Fe²⁺/GAC添加劑量效應之BDST模擬CuEDTA之動力穿透曲線 122 圖5-3-30 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量與孔隙擴散係數(Dp)及膜擴散係數(Df)之關係圖 123 圖5-3-31 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之污染物初始濃度效應影響因子中，初始濃度為1.25 mM之總銅與CuEDTA去除率 125 圖5-3-32 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之污染物初始濃度效應影響因子中，初始濃度為2.50 mM之總銅與CuEDTA去除率 126 圖5-3-33 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之污染物初始濃度效應影響因子中，初始濃度為5.0 mM之總銅與CuEDTA去除率 126 圖5-3-34 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同CuEDTA初始濃度之總銅去除率 127 圖5-3-35 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同CuEDTA初始濃度之CuEDTA去除率 127 圖5-3-36 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之污染物初始濃度影響因子中，CuEDTA初始濃度為1.25 mM之銅成份分佈 129 圖5-3-37 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之污染物初始濃度影響因子中，CuEDTA初始濃度為2.50 mM之銅成份分佈 130 圖5-3-38 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之污染物初始濃度影響因子中，CuEDTA初始濃度為5.0mM之銅成份分佈 130 圖5-3-39 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，CuEDTA初始濃度效應對固態銅生成量之關係 131 圖5-3-40 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同初始濃度之鐵粉利用率 133 圖5-3-41 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，CuEDTA初始濃度與總銅去除速率常數(kads)之關係 135 圖5-3-42 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，CuEDTA初始濃度效應對吸附量(q0)之關係 136 圖5-3-43 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中CuEDTA初始濃度效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 136 圖5-3-44 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中CuEDTA初始濃度效應之BDST模擬CuEDTA之動力穿透曲線 137 圖5-3-45 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，CuEDTA初始濃度與孔隙擴散係數(Dp)及膜擴散係數(Df)之關係 138 圖5-3-46 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速效應影響因子中，流速為4 ml/min之總銅與CuEDTA去除率 140 圖5-3-47 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速效應影響因子中，流速為6 ml/min之總銅與CuEDTA去除率 140 圖5-3-48 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速效應影響因子中，流速為8 ml/min之總銅與CuEDTA去除率 141 圖5-3-49 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同進流液流速之總銅去除率 141 圖5-3-50 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同進流液流速之CuEDTA去除率 142 圖5-3-51 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速影響因子中，進流液流速為4 ml/min之銅成份分佈 144 圖5-3-52 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速影響因子中，進流液流速為6 ml/min之銅成份分佈 144 圖5-3-53 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速影響因子中，進流液流速為8 ml/min之銅成份分佈 145 圖5-3-54 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，進流液流速效應對固態銅生成量之關係 145 圖5-3-55 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同流速之鐵粉利用率 147 圖5-3-56 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，進流液流速與總銅去除速率常數(kads)之關係 148 圖5-3-57 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，進流液流速效應對吸附量(q0)之關係 149 圖5-3-58 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中進流液流速效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 150 圖5-3-59 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中進流液流速效應之BDST模擬CuEDTA之動力穿透曲線 150 圖5-3-60 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，進流液流速與孔隙擴散係數(Dp)及膜擴散係數(Df)之關係 152 圖5-3-61 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫劑量效應影響因子中，過氧化氫劑量為2.5 mM之總銅與CuEDTA去除率 154 圖5-3-62 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫劑量效應影響因子中，過氧化氫劑量為5.0 mM之總銅與CuEDTA去除率 155 圖5-3-63 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫劑量效應影響因子中，過氧化氫劑量為25 mM之總銅與CuEDTA去除率 155 圖5-3-64 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同過氧化氫添加劑量之總銅去除率 156 圖5-3-65 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同過氧化氫添加劑量之CuEDTA去除率(q0)之關係 156 圖5-3-66 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫劑量影響因子中，過氧化氫劑量為2.5 mM之銅成份分佈 158 圖5-3-67 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫劑量影響因子中，過氧化氫劑量為5.0 mM之銅成份分佈 159 圖5-3-68 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫劑量影響因子中，過氧化氫劑量為25 mM之銅成份分佈 159 圖5-3-69 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，過氧化氫添加劑量效應對固態銅生成量之關係 160 圖5-3-70 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，不同過氧化氫添加劑量之鐵粉利用率 161 圖5-3-71

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，過氧化氫劑量與總銅去除速率常數(k_{ads})之關係 163 圖5-3-72

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，過氧化氫劑量效應對吸附量(q₀)之關係 164 圖5-3-73

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中過氧化氫劑量效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 165 圖5-3-74

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中過氧化氫劑量效應之BDST模擬CuEDTA之動力穿透曲線 165 圖5-3-75

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，過氧化氫劑量與孔隙擴散係數(D_p)及膜擴散係數(D_f)之關係 167 圖5-3-76

Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之反應機制圖 169 圖5-4-1 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為3.0之總銅去除率 172 圖5-4-2 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為7之總銅去除率 172 圖5-4-3 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為12之總銅去除率 173 圖5-4-4 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同溶液初始pH值之總銅去除率 173 圖5-4-5

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為3.0之銅成份分佈 176 圖5-4-6

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為7之銅成份分佈 176 圖5-4-7

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，pH值為12之銅成份分佈 177 圖5-4-8

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，溶液初始pH值效應對固態銅生成量之關係 177 圖5-4-9

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同溶液初始pH值之鐵粉利用率 179 圖5-4-10 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，溶液pH值與重金屬銅去除速率常數(k_{ads})之關係圖 181 圖5-4-11 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，初始溶液pH值效應對吸附量(q₀)之關係 182 圖5-4-12 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中溶液初始pH值效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 182 圖5-4-13 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，溶液pH值與孔隙擴散係數(D_p)及膜擴散係數(D_f)之關係圖 184 圖5-4-14 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之Fe²⁺/GAC添加劑量效應影響因子中，劑量為0.1 g/L之總銅去除率 186 圖5-4-15 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之Fe²⁺/GAC添加劑量效應影響因子中，劑量為0.5 g/L之總銅去除率 186 圖5-4-16 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之Fe²⁺/GAC添加劑量效應影響因子中，劑量為1.0 g/L之總銅去除率 187 圖5-4-17 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統，不同Fe²⁺/GAC添加劑量之總銅去除率 187 圖5-4-18

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，Fe²⁺/GAC劑量為0.1 g/L之銅成份分佈 189 圖5-4-19

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，Fe²⁺/GAC劑量為0.5 g/L之銅成份分佈 190 圖5-4-20

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，Fe²⁺/GAC劑量為1.0 g/L之銅成份分佈 190 圖5-4-21

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量效應對固態銅生成量之關係 191 圖5-4-22

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同Fe²⁺/GAC添加劑量之鐵粉利用率 192 圖5-4-23 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量與總銅去除速率常數(k_{ads})之關係 194 圖5-4-24 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量效應對吸附量(q₀)之關係 195 圖5-4-25 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中Fe²⁺/GAC添加劑量效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 195 圖5-4-26 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，Fe²⁺/GAC添加劑量與孔隙擴散係數(D_p)及膜擴散係數(D_f)之關係圖 196 圖5-4-27 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之污染物初始濃度效應影響因子中，初始濃度為1.25 mM之總銅去除率 199 圖5-4-28 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之污染物初始濃度效應影響因子中，初始濃度為2.5 mM之總銅去除率 199 圖5-4-29 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之污染物初始濃度效應影響因子中，初始濃度為5.0 mM之總銅去除率 200 圖5-4-30 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同CuNTA初始濃度之總銅去除率 200 圖5-4-31 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之污染物初始濃度影響因子中，CuNTA初始濃度為1.25 mM之銅成份分佈 202 圖5-4-32 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之污染物初始濃度影響因子中，CuNTA初始濃度為2.5 mM之銅成份分佈 203 圖5-4-33 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之污染物初始濃度影響因子中，CuNTA初始濃度為5.0 mM之銅成份分佈 203 圖5-4-34 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，CuNTA初始濃度效應對固態銅生成量之關係 204 圖5-4-35

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同初始濃度之鐵粉利用率 205 圖5-4-36 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，CuNTA初始濃度與總銅去除速率常數(k_{ads})之關係 207 圖5-4-37 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，CuNTA初始濃度效應對吸附量(q₀)之關係 208 圖5-4-38 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中CuNTA初始濃度效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 208 圖5-4-39 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，CuNTA初始濃度與孔隙擴散係數(D_p)及膜擴散係數(D_f)之關係 210 圖5-4-40 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之進流液流速效應影響因子中，流速為4 ml/min之總銅去除率 212 圖5-4-41 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之進流液流速效應影響因子中，流速為6 ml/min之總銅去除率 212 圖5-4-42 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之進流液流速效應影響因子中，流速為8 ml/min之總銅去除率 213 圖5-4-43 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同進流液流速之總銅去除率 213 圖5-4-44 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之進流液流速影響因子中，進流液流速為4 ml/min之銅成份分佈 215 圖5-4-45 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之進流液流速影響因子中，進流液流速為6 ml/min之銅成份分佈 216 圖5-4-46 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之進流液流速影響因子中，進流液流速為8 ml/min之銅成份分佈 216 圖5-4-47 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，進流液流速效應對固態銅生成量之關係 217 圖5-4-48 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同流速之鐵粉利用率 218 圖5-4-49

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，進流液流速與總銅去除速率常數(k_{ads})之關係 220 圖5-4-50

在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，進流液流速效應對吸附量(q₀)之關係 221 圖5-4-51 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中進流液流速效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 221 圖5-4-52 Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，進流液流速與孔隙擴散係數(D_p)及膜擴散係數(D_f)之關係 223 圖5-4-53 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之過氧化氫劑量效應影響因子中，過

氧化氫劑量為2.5 mM之總銅去除率 225 圖5-4-54 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之過氧化氫劑量效應影響因子中，過氧化氫劑量為5.0 mM之總銅去除率 225 圖5-4-55 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之過氧化氫劑量效應影響因子中，過氧化氫劑量為25 mM之總銅去除率 226 圖5-4-56 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同過氧化氫添加劑量之總銅去除率 226 圖5-4-57 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之過氧化氫劑量影響因子中，過氧化氫劑量為2.5 mM之銅成份分佈 228 圖5-4-58 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之過氧化氫劑量影響因子中，過氧化氫劑量為5.0 mM之銅成份分佈 229 圖5-4-59 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之過氧化氫劑量影響因子中，過氧化氫劑量為25 mM之銅成份分佈 229 圖5-4-60 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，過氧化氫添加劑量對固態銅生成量之關係 230 圖5-4-61 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，不同過氧化氫添加劑量之鐵粉利用率 231 圖5-4-62 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，過氧化氫劑量與總銅去除速率常數(kads)之關係 233 圖5-4-63 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，過氧化氫劑量效應對吸附量(q0)之關係 234 圖5-4-64 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中過氧化氫劑量效應之BDST模擬總銅之動力穿透曲線 234 圖5-4-65 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，過氧化氫劑量與孔隙擴散係數(Dp)及膜擴散係數(Df)之關係 235 圖5-4-66 Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統之反應機制圖 239 圖5-5-1 各Fenton-like系統於最佳條件下之總銅去除率比較 241 圖5-5-2 各Fenton-like系統於最佳條件下之固態銅生成率 241 圖5-5-3 各Fenton-like系統於最佳條件下之鐵粉利用率 242 圖5-5-4 各反應程序之CuEDTA反應系統於最佳條件下之總銅去除率比較 243 圖5-5-5 各反應程序之CuEDTA反應系統於最佳條件下之固態銅生成率 244 圖5-5-6 各反應程序之CuEDTA反應系統於最佳條件下之鐵粉利用率 244 圖5-5-7 各反應程序之CuNTA反應系統於最佳條件下之總銅去除率比較 246 圖5-5-8 各反應程序之CuNTA反應系統於最佳條件下之固態銅生成率 246 圖5-5-9 各反應程序之CuNTA反應系統於最佳條件下之鐵粉利用率 247 圖5-6-1 反應前0.5k Fe²⁺/GAC之SEM圖 249 圖5-6-2 反應前1.0k Fe²⁺/GAC之SEM圖 249 圖5-6-3 反應前2.0k Fe²⁺/GAC之SEM圖 250 圖5-6-4 反應後0.5k Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA之SEM圖 250 圖5-6-5 反應後1.0k Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA之SEM圖 251 圖5-6-6 反應後2.0k Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA之SEM圖 251 圖5-6-7 反應前Fe²⁺/GAC之EDS分析圖譜 252 圖5-6-8 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統中，反應前後Fe²⁺/GAC之EDS分析圖譜 253 圖5-6-9 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuNTA系統中，反應前後Fe²⁺/GAC之EDS分析圖譜 253 表目錄 表2-1 含螯合劑之處理液 6 表2-2 環保署公告放流水標準 7 表2-3 一般電鍍廢水水質 7 表2-4 電鍍種類統計 8 表2-5 重金屬與螯合劑形成金屬複合物之平衡常數 17 表2-6 以化學置換程序處理廢水之部分文獻彙整 46 表2-7 以Fenton與Fenton-like程序處理廢水之部分文獻彙整 49 表2-8 反應動力常數列表 56 表4-1 本研究所使用螯合劑之結構式及相關參數 68 表4-2 實驗設計研究之規劃 73 表4-3 水質分析項目與方法 74 表4-4 原子吸收光譜法適用之元素及其最佳適用濃度範圍與儀器偵測極限 78 表5-2-1 含浸法配合熱還原法於1.0 wt%合成改質金屬觸媒於不同燒結溫度之元素分布含量 (EDX分析結果) 89 表5-2-2 含浸法配合熱還原法於3.0 wt%合成改質金屬觸媒於不同燒結溫度之元素分布含量 (EDX分析結果) 89 表5-2-3 含浸法配合熱還原法於5.0 wt%合成改質金屬觸媒於不同燒結溫度之元素分布含量 (EDX分析結果) 90 表5-2-4 含浸法配合熱還原法於3.0 wt% 300 oC合成改質金屬觸媒於不同燒結時間之元素分布含量 (EDX分析結果) 90 表5-3-1 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之溶液初始pH值效應影響因子中，不同型態銅於反應時間3小時後之質量平衡百分率 101 表5-3-2 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之Fe²⁺/GAC劑量效應影響因子中，不同型態銅於反應時間3小時後之質量平衡百分率 117 表5-3-3 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之CuEDTA初始濃度影響因子中，不同型態銅於反應時間3小時後之質量平衡百分率 131 表5-3-4 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之進流液流速影響因子中，不同型態銅於反應時間3小時後之質量平衡百分率 146 表5-3-5 在Fe²⁺/GAC/H₂O₂/CuEDTA系統之過氧化氫添加劑量影響因子中，不同型態銅於反應時間3小時後之質量平衡百分率 160

REFERENCES

- 1.經濟部工業局，「電鍍業減廢回收與污染防治」(1997)。
- 2.施英隆，「環境化學」，五南圖書出版中心(2000)。
- 3.經濟部工業局，「電鍍業資源化應用技術手冊」(2002)。
- 4.李敏華譯著，「水質化學」，復漢出版社印行(2003)。
- 5.經濟部工業局，「廢水物化處理技術彙編」(2004)。
- 6.環保署環境檢驗所，「水中銀、銅、鎳、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法 火焰式原子吸收光譜儀」，<http://www.niea.gov.tw> (2005)。
- 7.環保署環境保護人員訓練所，「毒性污染物質處理」(2009)。
- 8.中華民國行政院環境保護署公佈之放流水標準，網址 <http://w3.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx> (2009)。
- 9.勞工安全衛生研究所之物質安全資料表(MSDS)，網址 <http://www.iosh.gov.tw> (2009)。
- 10.張重，「以活性炭處理整合重金屬水溶液吸附行為之研究」，國立台灣科技大學化學工程博士學位論文(1997)。
- 11.吳明晃，「以化學置換程序處理水溶液中含鎘、汞離子之研究」，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文(2000)。
- 12.龐熙華，「利用電聚浮除法處理廢水中Cu-EDTA之研究」，淡江大學水資源及環境工程學系研究所碩士論文(2001)。
- 13.吳嘉偉，「結合化學置換法及Fenton-like程序處理含重金屬及有機混合溶液之反應行為研究」，大葉大學環境工程研究所碩士論文(2004)。
- 14.賴志青，「利用研磨鐵粉廢棄物處理含染料廢水之資源化應用研究-Fenton氧化程序」，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系碩士論文(2004)。
- 15.張博荀，「H₂O₂/Fe²⁺化學氧化法處理反應性染料-Black B之研究」，國立成功大學化學工程研究所碩士論文(2004)。
- 16.楊信欣，「利用異相催化氧化法處理掩埋場滲出水之可行性研究」，弘光科技大學環境工程研究所碩士論文(2004)。
- 17.楊偉崙，「Fenton-like氧化反應中污染物競爭氫氧自由基之效應」，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文(2005)。
- 18.許啟裕，「Fenton-like氧化法中NAPL型態污染物之氧化與氫氧自由基二階反應係數」，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文(2005)。
- 19.梁書豪，「以Fenton-like氧化處理受燃料油污染之土壤」，國立中山大學環境工程研究所碩士論文(2006)。
- 20.李思亮，「台灣南部地

區之土壤環境因子對天然鐵氧礦物催化Fenton-like氧化效率之影響」，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文 (2006)。21.徐立科，「以離子交換程序處理含多成份重金屬離子及螯合物混合廢水反應行為之研究」，大葉大學環境工程研究所碩士論文 (2006)。22.郭敬聖，「結合化學置換法及Fenton-like程序處理含重金屬及有機物混合溶液之反應行為研究」，大葉大學環境工程研究所碩士論文 (2007)。23.顏偉盛，「以Fenton-like程序處理含螯合重金屬廢水反應行為之研究」，大葉大學環境工程研究所碩士論文 (2008)。24.李德倫，「以零價鐵為催化劑之類Fenton程序處理含螯合重金屬廢水反應行為研究」，大葉大學環境工程研究所碩士論文 (2009)。25.賴佑昌，「已改質光觸媒結合臭氧化程序處理染料廢水之反應行為研究」，大葉大學環境工程研究所碩士論文 (2009)。26.Anuradha, R., and Santhiti, T., " Batch-mixed iron treatment of high arsenic water ", *Water Research*, Vol. 35, pp. 4474-4479 (2001). 27.Anotai, J., Lu, M.C., and Chewprecha, P., " Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes ", *Water Research*, Vol. 40, pp. 1841-1847 (2006). 28.Argun, M.E., and Dursun, S., " A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption ", *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 2516-2527 (2008). 29.Baeza, C., Rossner, A., Jardim, W.F., Litter, M.I., and Mansilla, H.D., " Removal of EDTA by UV-C/Hydrogen Peroxide ", *Environmental Technology*, Vol. 10, pp. 1277-1281 (2003). 30.Burbano, A.A., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., and Richardson, T.L., " Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent ", *Water Research*, Vol. 39, pp. 107-118 (2005). 31.Bissey, L.L., Smith, J.L., and Watts, R.J., " Soil organic matter-hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton ' s reagent) ", *Water Research*, Vol. 40, pp. 2477-2484 (2006). 32.Barreiro, J.C., Capelato, M.D., Martin-Neto, L., and Hansen, H.C.B., " Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system ", *Water Research*, Vol. 41, pp. 55-62 (2007). 33.Behnajady, M.A., Modirshahla, N., and Ghanbary, F., " A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process ", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 98-102 (2007). 34.Chen, P.H., and Watts, R.J., " Determination of rates of hydroxyl radical generation in mineral-catalyzed Fenton-like oxidation ", *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, Vol. 10, pp. 201-208 (2000). 35.Chitra, S., Paramasivan, K., Sinha, P.K., and Lal, K.B., " Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA ", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 12, No.4, pp. 429-435 (2004). 36.Chang, F.C., Lo, S.L., and Ko, C.H., " Recovery of copper and chelating agents from sludge extracting solutions ", *Separation and Purification Technology*, Vol. 53, pp. 49-56 (2007). 37.Chen, S., Sun, D., and Chung, J.S., " Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with