以Fenton-like程序處理含螯合重金屬廢水反應行為之研究 = Treatment of chelated-metals containing wastewaters by ...

顏偉盛、申永順

E-mail: 9708080@mail.dyu.edu.tw

摘 要

本研究主旨係藉由以Fenton-like程序為主體之高級氧化程序，結合化學置換法，處理同時含不同重金屬(Cu2+)及不同螯合劑(EDTA、NTA、Oxalic Acid)廢水，探討反應系統中之各項操作因素(溶液pH值、犧牲金屬添加劑量、污染物初始濃度、氧化劑H2O2添加劑量等)對污染物反應行為與去除效率之影響。經由污染物及氧化劑之質量平衡計算，評估犧牲金屬與氧化劑之使用效率，並建立化學反應動力式，以做為結合高級氧化程序及化學置換程序處理效能及最佳操作條件之取決依據。 實驗結果顯示，以Fenton-like程序處理含各類螯合重金屬離子廢水時，污染物去除率會隨著鐵粉添加劑量減少、H2O2劑量增加、污染物初始濃度增加及溶液pH值增加而減少，其中鐵粉添加劑量、H2O2劑量與溶液pH值為主要影響污染物氧化還原速率之反應因子。對鐵粉添加劑量而言，鐵粉最佳添加劑量為2克，而Fe2+與H2O2劑量分別為促進Fenton反應之因素，當鐵粉劑量2克時之最佳H2O2劑量為2.5mM，以CuEDTA為例，其去除可達100%以上。 經由EDS分析結果顯示，不同反應溶液系統，會造成反應後犧牲金屬表面上有各自不同之沈積型態及孔隙大小，推測此係為影響化學置換速率的主因之一。另實驗發現螯合重金屬與還原銅會吸附於犧牲金屬表面，此可減緩氫離子對金屬表面的侵蝕作用，減少犧牲金屬的溶出，但同時亦會遮蔽鐵粉表面之活性位置，降低鐵粉之整體利用率。 本研究以鐵粉為無毒性金屬作為犧牲金屬及反應快速且便宜之氧化劑H2O2，即可得到甚佳的銅離子去除效率，相較於傳統化學沉澱法處理重金屬及Fenton程序處理水溶液中之有機物，不僅可改善鐵粉利用率不佳的應用瓶頸，更可以同時有效處理螯合劑與重金屬污染物混合廢水，並降低Fenton程序中之污泥產生量，進而提高Fenton-like程序之實用性。

關鍵詞 : Fenton-like 程序、化學置換法、重金屬、螯合劑

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 iii 中文摘要 iv 英文摘要 vi 誌謝 viii 目錄 ix 圖目錄 .....xiv 表目錄 ...xxvii 第一章 前言 1 1.1 研究動機 1 1.2 研究主旨及內容 3 第二章 理論與文獻回顧..... .....4 2.1重金屬廢水特性簡介 4 2.1.1重金屬廢水之特性 7 2.1.2重金屬廢水之危害性 8 2.1.3一般重金屬廢水處理技術 9 2.2螯合重金屬於水溶液中平衡之探討 11 2.2.1螯合劑之形式 11 2.2.2重金屬離子在水中與氫氧根離子之錯合及沉澱反應 12 2.2.3重金屬離子與螯合劑之螯合反應 13 2.2.4水溶液中螯合劑與氫離子之水解反應 14 2.2.5化學平衡之理論計算結果 14 2.2.6螯合重金屬與其他相關之pC-pH圖 17 2.2.7螯合重金屬與其他相關之物種百分率圖 19 2.3化學置換之處理程序 21 2.3.1零價鐵-還原之反應原理 21 2.3.2化學置換反應之原理 21 2.3.3影響化學置換之因素 23 2.4 Fenton程序 25 2.4.1 Fenton程序之理論 25 2.4.2 Fenton程序之反應機制 25 2.4.3影響Fenton程序之因素 26 2.4.3.1 pH值的影響 26 2.4.3.2鐵離子劑量的影響 27 2.4.3.3 H2O2劑量的影響 28 2.5結合化學置換及Fenton-like法之處理程序 30 2.5.1結合合程序的反應機制 30 2.5.2結合程序之影響因素 31 2.5.2.1 pH值的影響 31 2.5.2.2鐵粉與H2O2添加量及比例之影響 33 2.5.2.3反應溫度的影響 35 第三章 研究目的與架構 42 第四章 研究方法 44 4.1實驗設備與儀器 44 4.2實驗藥品 45 4.3實驗裝置 47 4.4實驗步驟 49 4.4.1背景實驗 49 4.4.2以鐵粉去除水溶液中螯合重金屬之實驗 50 4.4.3以Fenton-like程序處理含螯合重金屬廢水之實 驗 50 4.5分析測定方法 52 第五章 結果與討論 59 5.1背景實驗 59 5.1.1吸光度實驗 59 5.1.2鐵粉於單純水相中之溶出實驗 59 5.1.3 H2O2分解含CuEDTA水溶液實驗 61 5.1.4以鐵粉化學置換CuEDTA水溶液之實驗 62 5.2以鐵粉去除水溶液中螯合重金屬之反應行為 64 5.2.1 CuEDTA廢水 64 5.2.1.1 pH效應 66 5.2.1.2鐵粉劑量效應 70 5.2.2 CuNTA廢水 75 5.2.2.1 pH效應 75 5.2.2.2鐵粉劑量效應 78 5.2.3 CuOxalic Acid廢水 82 5.2.3.1 pH效應 83 5.2.3.2鐵粉劑量效應 88 5.3以Fenton-like 程序處理含螯合重金屬廢水之反應行為 93 5.3.1 CuEDTA 廢水 94 5.3.1.1 pH效應 95 5.3.1.2 H2O2劑量效應 102 5.3.1.3鐵粉劑量效應 112 5.3.1.4初始濃度效應 118 5.3.2 CuNTA 廢水 125 5.3.2.1 pH效應 127 5.3.2.2 H2O2劑量效應 133 5.3.2.3鐵粉劑量效應 140 5.3.2.4初始濃度效應 145 5.3.3 CuOxalic Acid 廢水 150 5.3.3.1 pH效應 151 5.3.3.2 H2O2劑量效應 158 5.3.3.3鐵粉劑量效應 167 5.3.3.4初始濃度效應 173 5.4各反應系統之綜合比較 180 5.4.1 溶液pH值效應 180 5.4.2 鐵粉添加劑量效應 182 5.5反應前後鐵粉之定性分析 187 第六章 結論與建議 195 6.1結論 195 6.2建議 197 參考文獻 199

參考文獻

1. 吳嘉偉， ”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”，碩士論文，大葉大學環工所(2004)。 2. 徐立科， ”以離子交換程序處理含多成分重金屬離子及螯合物混合廢水反應行為之研究”，碩士論文，大葉大學環工所(2006)。 3.

行政院環保署放流水標準， http://www.epa.gov.tw/main/index.asp (2006)。 4. 環保署環境檢驗所，「水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法－火焰式原子吸收光譜法」，網址 http://www.nie.gov.tw/（2005）。 5. 經濟部工業局，電鍍業資源化應用技術手冊(2002)。 6. 前台灣省建設廳水污染防治所，「台灣省電鍍廢水解決方案之研究」（1981）。 7. 戴毅純，「基礎分析化學(上)」，滄海書局(2000)。 8. 方鴻源等人，「金屬資源化回收-電鍍廢水中Ni、Cr回收再利用可行性之研究」，永續性產品與產業管理研討會論文集，台北（2005）。 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（2006）。 10. 鄧婉妤，「以Feton法結合Ferrite process處理含EDTA與重金屬廢水，中山大學環境工程所碩士論文（2004）。 11. 張重，「以活性碳處理螯合重金屬水溶液吸附行為之研究」，台灣科技大學化學工程所碩士論文（1997）。 12. Agelidis T., Fytianos K., Vasilikiotis G., Jannakoudakis D.,“ Lead Recovery from Aqueous Solution and Wastewater by Cementation Utilizing an Iron Rotating Disk, ” Resources Conservation and Recycling 2,131 (1989). 13. Andreozzi R., Marotta R.,“ Removal of Benzoic Acid in Aqueous Solution by Fe(III) Homogeneous Photocatalysis ”, Wat. Res. 38, 1522-1236 (2004). 14. Anuradha R., Santhiti T.,“ Batch-Mixed Iron Treatmant of High Arsenic Water, ” Wat. Res. 35, 18, 4474-4479 (2001). 15. 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.24, No.10, pp.1277-1281 (2003). 16. Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L.,“ Reactivity of H2O2=O2-Radicals in Aqueous Solution ”, J Phys Chem Ref Data 14(4), 1041-100 (1985). 17. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., ”Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals(OH-/O-．) in Aqueous Solution ”, J Phys Chem Ref Data17(2), 513-886 (1988). 18. Chamarro E., Marco A.,“ Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability ”, Wat. Res.35, 4, 1047-1051 (2001). 19. 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) 20. Das S., Bhattacharya A., Mandal P.C., Rath M.C., ”One-electron Reduction of 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone and Some of its Transition Metal Complexes in Aqueous Solution and in Aqueous Isopropanol-acetone-mixed Solvent: a Steady-state and Pulse Rediolysis Study ”, Radiation Physics and Chemistry 65, 93-100 (2002). 21. Fingar N., and Letan D., ?“ Advanced Oxidation for Treatment of Aqueous Extracts from EDTA Extraction of Pb and Zn Contaminated Soil “, J. Envir. Engrg., Vol.132, No.10, pp. 1376-1380 (2006). 22. Go··khan E.U., Seval K. A. S., As，k?n B.,“ Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange—A case study “, Resources, Conservation and Recycling 52, 425 – 440, (2007) 23. Grigory Z., Raphael S.,“ Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation “, WATER RESEARCH 42, 492-498, (2008) 24. Hsueh C. L., Huang Y. H., Wang C. C., Chen C. Y.,“ Degradation of Azo Dyes Using Low Iron Concentration of Fenton and Fenton-like System ”, Chemosphere Vol.58, pp.1409-1414（2005）. 25. Jian H. S., Sheng P. S., Mao H. F., Hui Q. G., Li P. Q., Rui X. S.,“ A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process ”, Journal of Hazardous Materials 148, 172 – 177, (2007) 26. Juliana C. B., Milton D. C., Ladislau M. N., Hans C. B. H.,“ Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H2O2/ferrihydrite system ”, WATER RESEARCH 41, 55 – 62, (2007). 27. Kurt U., Avsar, Y. and Gonnullu, M.T. ,“ Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different tractor types ”, Chemosphere Vol. 64, 1536-1540（2006）. 28. Liou R. M., Chen S. H., Huang M. Y., Hsu C. S., Lai J. Y.,“ Fe（III） Supported on Resin as Effective Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Phenol in Aqueous Solution ”, Chemosphere, Vol. 59,pp.117-125（2005）. 29. Lobato J. ,“ Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater ”, Chemosphere 67, 832 – 838, (2007). 30. Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D, Nickel U.,“ Degradation of Photogradation Developers byFenton ’s Reagent: Condition Optimization and Kinetic for Metol Oxidation ”, Wat. Res. 34, 6, 1791-1802(2000). 31. Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J.,“ NIST Critical Stability Constants of Metal Complex Database ”, NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD, USA (1993). 32. Liou M.J., Lu M. C.,“ Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide ”, Journal of Hazardous Materials 151, 540 – 546(2008) . 33. Morel, F.M.M., and Hering, J.G.,“ Principles and Applications of Aquatic Chemistry ”, John Wiley & Sons, INC., NEW York, pp.332-341（1993）. 34. Mukhopadhyay, A., and S. C. Sircar,“ Kinetic of Cementation of Copper on Iron from Copper Sulphate Solution, ” Indian J. Tech., 13, 94 (1975). 35. Ntampegliotis, K. , Riga, A. , Karayannis, V., Bontozoglou, V. and Papapolymerou, G. ,“ Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions ”, Jou. of Haz. Mat. 136, 75-84（2006）. 36. Oh S.Y., Chiu P.C.,“ Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents ”, Wat. Res. 367, 2703-2710(2003). 37. P ’erez M., Torrades F.,“ Enhancing Fenton oxidation of TNT and RNT through Pretreatment with Zero-valent iron ”, Wat. Res. 37, 4275-4283 (2003). 38. Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P.,“ Oxidation of Phydroxybenzoic Acid by Fenton ’s Reagent ”, Wat. Res. 35(2), 378-396 (2001). 39. Liu R. , Chiu H.M. , Shiau C.S. ,“ Degradation and sludge production of textile dyes byFenton and photo-Fenton processes ”, Dyes and Pigments 73，1-6，(2007) 40. Rose A.L., Waite T.D.,“ Kinetic Model for Fe(II) Oxidation in Seawater in the Absence and Presence of Natural Organic Matter ”, Environ Sci Technol 36, 433-444 (2002). 41. Rush J.D., Bielski B.H.J.,“ Pulse Radiolytic Studies of the Reactions of HO2/O2- with Fe(II)/Fe(III) ions ”,“ The Reactivity of HO2/O2- with Ferric Ions and its Implication on the Occurrence of the Haber – Weiss Reaction ”, J Phys Chem 89, 5062-5066(1985) 42. Sangkil N., Tratnyek P.G.,“ Reduction of Azo Dyes with Zero-Valnet Iron, ” Wat. Res. 34, 6, 1837-1845(2000). 43. Schrank S.G. ,“ Applicability of Fenton and H2O2/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters ”, Chemosphere 60, 644 – 655, (2005) 44. Wang S.,“ A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater ”, Dyes and Pigments 76, 714-720, (2008) 45. Snook M. E., Hamilton A.G.,“ Oxidation of Fragmentation of Some Phenyl-Substituted Alcohols and Ethers by Peroxydisulfate and Fenton Reagest ”, Journal of the American Chemical Society Vo96, 860 (1974). 46. Souza, D. R., Duarte, E.T.M.F., Souza, G. G., Velani, V. , Machado, A. E. d. H., Sattler, C., Oliveira, L.d., Miranda, J.A.d. ,“ Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using Fenton-like reactions ”, Jounal of Photochemistry and Photobiology A:

Chemistry Vol. 179, 269-275（2006）. 47. Tang W.Z., Chen R.Z., “ Decolorization Kinetic and Mechanisms of Commerical Dyes by H2O2/Iron Power System ”, Chemosphere 32, 5, 947-958 (1996)