行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電磁場輔助奈米鐵連續分批式反應槽處理含砷廢水之研究 研究成果報告(精簡版)

計	畫	類	別	:	個別型
計	畫	編	號	:	NSC 95-2221-E-041-006-
執	行	期	間	:	95年08月01日至96年07月31日
執	行	單	位	:	嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人:林健榮 共同主持人:錢紀銘 計畫參與人員:碩士班研究生-兼任助理:張簡懿德、顏豪成

處 理 方 式 : 本計畫涉及專利或其他智慧財產權,1年後可公開查詢

中華民國 96年11月10日

電磁場輔助奈米鐵連續分批反應槽處理水中砷離子之研究

國科會研究計畫編號:NSC 95-2221-E-041-006

主持人:林健榮

計畫參與人員:張簡懿德

摘要

砷具有急毒性、慢毒性及致癌性,而製革、玻璃器皿製造、無線高 頻通訊的高科技產品所需砷化鎵晶片製程等排放含砷工業廢水,可能危及 承受水體及人體健康,其處理與控制遂成為環境保護的重要課題。為降低 對人體的危害,世界衛生組織 (World Health Organization, WHO)於1993 年建議飲用水中砷濃度應低於10µg/L,而為保護承受水體,我國放流水標 準中規定砷之排放限值為0.5mg/L。

研究利用電磁場輔助奈米級元素鐵連續分批式反應槽處理水中五價 砷離子,探討不同溶液pH控制(全程控制pH=5.4)、曝氣種類(二氧化碳及 空氣)及五價砷離子起始濃度(250及500 mg/L)條件下,奈米級元素鐵還原 去除水中五價砷離子之能力,反應過程中一並分析或測定溶液中pH、 ORP、DO及Fe²⁺濃度等參數之變動趨勢。

本研究發現於二氧化碳曝氣、奈米級元素鐵添加量3.33 g/L條件下, 奈米級元素鐵可於第一批次反應60分鐘內將水中五價砷離子濃度分別由 250 mg/L及500 mg/L之起始濃度降低至115及290 mg/L,而第二~第五批次 奈米級元素鐵去除五價砷離子之能力則隨批次增加而降低,反應後水中殘 留五價砷離子之濃度分別介於200~230 mg/L及430~470 mg/L。另外,在 空氣曝氣並持續控制溶液pH為5.4、奈米級元素鐵添加量為3.33 g/L條件 下,於起始五價砷離子濃度500 mg/L時奈米級元素鐵可連續三批次完全去 除中五價砷離子,而在起始五價砷離子濃度250 mg/L條件下,可連續五批 次完全去除水中五價砷離子。而以XRD測定反應後回收固相產物發現表 面晶相時,發現固相殘留產物表面具有As⁰、As₂O、As₂O₃、As₂O₅及Fe⁰ 等晶相物存在,顯示奈米級元素鐵去除水中五價砷離子之可能機制包括吸 附、沉澱及還原作用等。

關鍵詞:五價砷離子、奈米級元素鐵、電磁場、還原 一.前言

傳統工業如製革、木材防腐劑、染料、玻璃 器皿製造、冶金礦場、煉油廠、陶瓷業都可能排 出含砷廢水。近幾年隨著科技的發展與需求,所 使用的材料也有更多的變化,以往以矽為主的半 導體元件,漸漸無法符合通訊等相關產業的需求,因此具有高工作頻率、高電子遷移率、低耗 電量、低噪音等優點的砷化鎵得以脫穎而出,高 科技產業所使用的砷化鎵亦會造成含砷廢水的排 放,砷系廢水主要來源為砷化鎵晶片製程中的蝕 刻程序的洗滌水。砷系廢水主要特性為低流量 (10-100 CMD),具有高濃度砷(500-2000 mg/Las As)(邱誌忠,2004)、(胡景堯,2005)。由於砷具 有急毒性、慢毒性及致癌性,前述含砷廢水若處 理不當,可能危及承受水體及人體健康,其處理 與控制遂成為環境保護的重要課題。為降低對人 體的危害,世界衛生組織 (World Health Organization,WHO)於1993年建議飲用水中砷濃 度應低於 10µg/L,而為保護承受水體,我國放流 水標準中規定砷之排放限值為 0.5mg/L

二、研究目的

本研究利用電磁場輔助奈米級元素鐵連續分 批式反應槽處理水中五價砷離子,探討不同溶液 pH 控制方法、曝氣種類(二氧化碳及空氣)及五價 砷離子起始濃度(250及 500 mg/L)條件下,奈米級 元素鐵還原去除水中五價砷離子之能力,反應過 程中一並分析或測定溶液中 pH、ORP、DO及 Fe²⁺ 濃度等參數之變動趨勢,提供應用奈米級元素鐵 連續處理水中砷離子之參考。

三、文獻探討

傳統的淨水程序中用以去除水中五價砷離子 的技術主要為混凝配合沈澱和過濾及其衍生方 法。 Forstner(1998)指出混凝法去除水中五價砷離 子所產生的污泥,其中砷的含量約為 1000-10000 mg/kg 污泥,致所產生的污泥之處理可能又是個 難題。逆滲透、離子交換樹脂及活性氧化鋁等高 級淨水程序已被應用於去除原水中之五價砷離 子, Beolchini(2007) 利用微泡薄膜程序(MEUF) 處理五價砷離子,以高分子薄膜法來濃縮五價砷 離子達到去除的目的, As(V)濃度為 6~10 mg/L 時 添表面活性劑(CPC)1~3Mm 作為調配比例,方法 中發現 As(V)滲透過薄膜的比例很低,可見濃縮效 率極佳,此實驗方式下有93~95%的去除率。發現 逆滲透雖能達到一定的去除率,但成本過高,水 中總溶解固體 (TDS) 的含量也會影響濾程長 短,增加反沖洗頻率,往往無法實現商業化實廠 運作。

連興隆(2005)為增進元素鐵之反應速率, 以奈米技術以化學還原法製作奈米級元素鐵並以 配合石英砂填充於管柱中,探討奈米級元素鐵除 砷之效果,發現奈米零價鐵對五價砷的吸附量隨 pH 的降低而增加,此一結果應與在低 pH 條件 下,奈米鐵表面帶正電有利於吸附帶負電之五價 砷(H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻)有關。奈米零價鐵對五價砷 的 Langmuir 飽和吸附量為 38.2 mg/g。 部分學者研究使用分批式實驗、管柱實驗及 X-射線吸收光譜分析(XAS)探討零價鐵去除水 中砷離子過程之反應動力學特型及發生於元素鐵 與水中砷離子之化學反應。分批式的實驗研究結 果發現於厭氧反應條件下,雖然以熱力學觀點 As(V)及 As(III)可被元素鐵還原成 Fe⁰,但反應後 產生之元素鐵中僅存在有 As(V)及 As(III),顯示砷 離子藉著吸附於鐵氧化物表面而去除,而在反應 30 及 60 天後,部份的 As(V)有被還原成 As(III) 的現象。

Sunbaek(2005)以分批式反應配合 XPS(X-ray photoelectron spectroscopic)探討元素鐵與水中三 價砷與五價砷之化學反應。研究發現當以 80-120mesh 元素鐵 於 pH 4-7 及以氮氣曝氣情形 下與水中砷離子進行反性時,三價砷之去除效果 優於五價砷。XPS 的分析結果發現三價砷有還原 成零價砷的情形發生。另外,五價砷於厭氧條件 下有被元素鐵還原成有三價砷之反應發生。但經 過五天之反應,五價砷無法還原成零價砷。研究 認為水中砷離子之去除機制包括於厭氧條件下三 價砷還原成零價砷及三價砷與五價砷吸附於元素 鐵表面形成之 iron hydroxide 等。而當反應系統暴 露於大氣環境(好氧條件操作)時,發現此時五 價砷及三價砷之去除效果皆優於厭氧條件,且五 價砷之去除效果優於三價砷,推測此係五價砷及 三價砷吸附於元素鐵與水中溶氧反應形成之ferric hydroxides 所致。

Lien(2005)以零價鐵進行分批式及管柱方式 去除含高濃度砷離子地下水之研究。分批式的反 應發現三價砷之去除呈現二階段反應的現象:伴 隨初期的三價砷快速去除及後續的慢速去除反 應。管柱反應發現砷離子的反應速率常數隨反應 時間之增將而降低。研究亦發現於高濃度條件下 (50 mg/L 三價砷)砷的去除為零階反應。管柱 實驗求出單位元素鐵去除砷之能力約為 7.5mg/g。而元素鐵表面產生之 green rust 吸附水中 砷離子可能為元素鐵除砷之主要機制。另外,反 應後元素鐵經鹽酸萃取之砷分析發現 28% 以五價 砷型態存在,推測元素鐵表面於除砷過程可能伴 隨三價砷之氧化作用。

Ahn(2003)以煉鋼副產物作為反應物去除採

礦廢水中之砷離子。研究發現發現此一副產物含 元素鐵、鐵氧化物、鈣鐵氧化物及氫氧化鈣等。 於72小時內,煉鋼副產物可將水中砷離子濃度由 25mg/L 降低至 0.5mg/L,推測除元素鐵之作用 外,副產物中之鈣成分可增加砷之去除效能。

Olivier (2005)研究以結合地下水曝氣與流 經元素鐵管柱去除水中砷離子之效能。發現含砷 廢液流經元素鐵管柱後,水中亞鐵離子含量因管 柱中之元素鐵與氧發生腐蝕作用而釋出,濃度可 達 8mg/L,將此一出流水再曝氣後,發現三價砷 倍氧化成五價砷且吸附於此時形成的 hydrous ferric oxides(HFO),經過連續四次操作後,水中三 價砷之濃度去除率約達百分之百且總砷濃度低於 50ug/L。

Nikolaos(2003)研究實驗室及實場以元素鐵去 除水中砷離子。實場研究發現元素鐵填充濾床可 連續降低地下水中砷離子含量至 10ug/L 以下達八 個月,此時單位濾料上之砷離子含量為 4.4mg/g-media,而鐵之溶出率約為 73%。廢棄濾 料經 TCLP 檢測,其砷溶出量低於 5mg/L。研究 亦發現元素鐵表面之砷沉澱物與硫有關,且 aging process 有助於使沉澱反應趨向不可逆。

Ramaswami(2001)以分批混合式元素鐵去除 高濃度砷離子,發現元素鐵添加量為 2500-625mg/L,可在0.5-3小時內將2000ug/L之 砷離子去除93%以上;大部份被快速去除砷的反 應主要發生於有硫酸根存在的開放頂部空間,而 磷酸根不利於以鐵去除砷。去除的砷與元素鐵產 生甚強的鍵結使處理水可輕易地排放,而鐵的效 能可重複使用100次;此外,處理水中之鐵離子 含量介於100-300ug/L,低於飲用水安全限值。

Melitas(2002)發現管柱入口附近砷的去除速 率為出口附近之10倍,推測此係管柱入口處因水 中溶氧較高使元素鐵快速氧化產生鐵氧化物吸附 水中砷離子所致。部份的研究則發現將通過元素 鐵管柱之含砷廢液加以再曝氣可增加砷之去除率 (Olivier, 2005)。

另外,為增進元素鐵之反應速率,近來部分 學者結合奈米技術以化學還原法製作奈米級元素 鐵並以配合石英砂填充於管柱中,探討奈米級元 素鐵除砷之效果。研究結果發現,SEM-EDX 分 析顯示五價砷為鐵金屬表面所吸附,而 XRD 的 結果則證實五價砷與奈米零價鐵反應 7 天後,生 成多種的氧化鐵,包括 lepidocrocite、magnetite、 maghemite。界達電位的測定結果指出,奈米零價 鐵的表面等電位點出現在 pH4.4 左右。奈米零價 鐵對五價砷的吸附量隨 pH 的降低而增加,此一 結果應與在低 pH 條件下,奈米鐵表面帶正電有 利於吸附帶負電之五價砷 ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^2^-$)有 關。奈米零價鐵對五價砷的 Langmuir 飽和吸附量 為 38.2 mg/g (連, 2005)。

目前半導體廠採用的處理方法為鈣鹽沉降方 式或薄膜處理,經鈣鹽作用後產生的砷酸鈣顆粒 很小,若任其自然沈降,需要很長的水力停留時 間,因此污泥通常以離心分離,且其殘餘砷濃度 亦難以到達園區納管標準(0.5ppm)。若以超量加 藥,則會產生過多有害砷污泥,後續污泥處置費 用約為一般污泥的五倍;薄膜處理則具有反沖洗 次數頻繁,及耐久性不足等問題(黃,2002)。此外, 以化學沉降法處理含砷廢水亦無法避免含砷污泥 之問題。

綜何以上所述,發現為加速反應速率,以鐵 為本之技術已進入奈米化階段,但為充分利用元 素鐵避免顆粒細小之奈米級元素鐵因沉降不易而 流失,多數研究皆以管柱方式進行污染物之處 理,但因奈米顆粒細小管柱孔隙度甚低而有水投 損失過大而造成阻塞之問題,另外因元素鐵反應 性極強極易消耗管柱中之溶氧導致限制水中鐵的 腐蝕作用與降低鐵氧化物之生成速率,但懸浮式 處理法又有奈米鐵無法回收之問題;而溶氧元素 鐵於去除砷離子之過程之腳色究竟為正或負,二 氧化碳曝氣控制水中pH對砷去除效率之影響亦亟 待進一步探討。因此,申請人特進行「電磁場輔 助分批連續式奈米級元素鐵反應槽去除水中砷之 研究」。

四、研究方法

4.1 實驗材料

本研究以化學還原法合成奈米鐵金屬,以1: 1 的體積比將硼氫化鈉 0.5M (Na BH₄)溶液加入氯 化鐵 0.09M (FeCl₃ · 6H₂O)溶液中藉以合成奈米級 元素鐵。另以市售砷酸鈉(NaAsO₃) 模擬配製高科 技產業中的砷廢水 (500 mg/L、250 mg/L),作為 本實驗研究所需的人工合成廢水。

L: CO₂ 溶解器、N: CO²/Air 氣體鋼瓶、M: 反應槽)

4.2 實驗設備及方法

本實驗所使用之實驗裝備-電磁場輔助奈米級 元素鐵反應系統如圖 1 所示。反應槽體積為 0.15 L,人工合成廢水儲存槽體積為 1 L,操作過程係 以蠕動馬達將含砷溶液注入反應槽中,並分別於 不控制 pH/CO2 曝氣、控制起始 pH=5.4/空氣曝氣 及全程控制 pH=5.4/空氣曝氣條件下進行反應, 其曝氣量為 300 ml/min,反應槽內並以轉速為 300 rpm 之漿板進行攪拌以促進混合效果,另外, 液體採樣時使用電磁鐵輔助將反應槽中奈米鐵吸 引至反應槽底部,以避免奈米鐵流失。系統每程 序反應五批次,每批次反應時間為 60 分鐘,反應 過程並監測分析溶液中之 ORP、DO、pH、亞鐵 濃度。

 Fe^{2+} 生成濃度之分析係使用 1,10-phenanthroline (OSAKA)酸性溶液,與 Fe^{2+} 生成橘紅色之錯合物,利用分光光度計於510 nm 測其吸收度。另以感應耦合式電漿光譜分析儀 (Perkin Elemer 公司,ICP-OES,型號 Optima 2000 DV)以進行水中總砷分析;此外,本研究應用掃瞄 式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, HITACHI S3000, Japan)觀察奈米級元素鐵粉表面 之顯微外觀及粒徑大小,並以比表面積分析儀 (Micrometric Instrument Corporation, ASAP、2010) 分析奈米元素鐵之比表面積。



圖 1 電磁場輔助奈米級元素鐵反應系統(A: 攪拌器、B: pH 偵測器、C: DO 偵測器、D: ORP 偵測器、E: 取様ロ、F: CO₂/Air 曝氣、G: 蠕動幫浦、H: 多向閥、I: 電磁場 J: 磁石攪拌器、K:固定架、

五、結果與討論

5.1 奈米級元素鐵之物化特性

以SEM 觀察本研究以化學還原法合成之奈米 級元素鐵外觀如圖 1,發現其粒徑粒徑大小為 50-80 nm,,此與部份學者以同樣合成所得之奈 米鐵所觀測粒徑分佈 80-100 nm 相近(楊金鐘, 2004),且Fe 顆粒球型緊密排列如圖 2 所示。





圖 2.本研究自行合成奈米鐵顯微外觀(25,000X 及 50,000X)

奈米級元素鐵表面積所測定結果為 80.04 ± 3.10 m²/g,約為市售微米鐵表面積(小於 0.2 m²/g) 之 50 倍以上的,且與(陳裕太,2005)研究發現奈 米級元素鐵粒子均呈現球型且緊密排列結果相 近。本研究所製作之奈米級元素鐵以 EDS 分析所 獲得之圖譜如圖 3 所示,其表面元素組成詳表 1,發現奈米級元素鐵表面鐵重量含量約為 87.58%,氧之含量約為 12.42%,推測此係元素鐵 樣品於合成後、前處理及分析等程序中與空氣中 的氧反應所致。



啚	3 EDS	元素組組成圖言	譜
_			- 64

表 1 合成奈米	《鐵表面元素重量	量及原子百分比
Element	Weight%	Atomic%
0	12.42	33.11
Fe	87.58	66.89
Totals	100.00	100.00

本研究自行合成奈米級元素鐵顆粒與市售微 米鐵顆粒X-光繞射分析所得之圖譜如圖 4所示, 將所得特定波峰訊號與粉末繞射標準聯合委員會 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard)之料庫進行波峰比對,其與編號 03-065-4899之α-Fe吻合,其鐵物種收錄於 EVA(Evaluation Package Release 2005)資料庫中 (Gorton et al, 1965),其吸收波峰所在角度為44.66⁰ 與65.00⁰,可知本研究合成奈米級元素鐵之主要 成份為元素鐵。



圖 4本研究自行合成奈米鐵之X光繞射晶相圖譜 5.2 不同操作參數對本反應槽去除水中五價砷離 子之影響

5.2.1 二氧化碳曝氣條件下砷之去除及各項水質 參數變動趨勢

圖 5 為連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理 水中五價砷離子反應過程中五價砷離子濃度變動 趨勢,發現五價砷離子之去除率以起始濃度 500 mg/L 第一批次之 42%(Run 1)最佳,於 60 min 後 降至 290 mg/L,而其它的批次去除率皆小於 15%,其濃度變化於 60 min 後分別降至 418~478 mg/L:另外,於起始五價砷離子濃度 250 mg/L 條 件下,經本操作條件反應後之最佳去除效率亦為 第一批次之 52%(Run 1), 60 min 後其五價砷離子 濃度變化由 250 mg/L 降至 115 mg/L, 其它批次去 除效率不佳,其去除效率皆低於 18%,濃度變化 於 60 min 後分別降至 191~230 mg/L。比較兩種不 同五價砷起始濃度下之去除情形,發現有相似之 趨勢圖形,即第一批次反應之 0~20min 內有顯著 的去除效率,20~60 min 後去除效率增加較不明 顯。





圖 5 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中五 價砷離子反應過程中五價砷離子濃度變動趨勢 (CO₂ 曝氣量 300 mL/min,奈米鐵添加量:3.33

g/L,起始五價砷離子濃度:(a)500 mg /L、(b)250 mg/L,反應槽體積:150 mL)

圖 6為連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理 水中五價砷離子反應過程中 ORP 之變動趨勢,發 現起始五價砷離子 500 mg/L 條件下不同批次反應 介於 ORP(-600~-650 mV)略低於起始五價砷離子 條件於 250 mg/L 之 ORP(-540~-620 mV), ORP 隨 反應時間增加而呈現少量降低之現象。



圖 6 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中五 價砷離子反應過程中 ORP 之變動趨勢(CO2 曝氣 量:300 ml/min,奈米鐵添加量:3.33 g/L,起始五 價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,反應 槽體積:150 mL)

圖 7為連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理 水中五價砷離子反應過程中pH之變動趨勢,發現 起始五價砷離子濃度500 mg/L條件下,第一批次 反應溶液pH於60 min之變動介於5.5~5.53,第五批 次pH變動介於5.2~5.23;另起始五價砷離子濃度 250 mg/L條件下,第一批次60 min內pH變動介於 5.5~5.53,至第五批次pH變動趨勢4.8~4.84。發現 兩種不同五價砷起始濃度條件下,溶液pH於60 min 反應時間內都處於在酸性環境中 (pH=4.75~5.75),應有助於奈米鐵之氧化。



圖 7連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中五 價砷離子反應過程中 pH 之變動趨勢(CO2 曝氣 量:300 ml/min,奈米鐵添加量: 3.33 g/L,起始五 價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,反應 槽體積:150 mL)

圖 8 為連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理 水中五價砷離子過程中 DO 之變動趨勢,發現 DO 濃度於反應時間 60 min 大多維持 0 mg/L 持續至反 應結束,起始五價砷離子濃度 500 mg/L 條件下第 一批次於 5 min 有少量 DO(約為 5 mg/L)參與作 用,20 min 時 DO 濃度降低至 0 mg/L 至反應結束, 250 mg/L 時條件下 10 min 時剩下微量 0.1 mg/L 之 DO。

圖 9 為連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理 水中五價砷離子,反應過程中 Fe²⁺之濃度變動趨 勢,發現 Fe²⁺之濃度在 500 mg/L 條件下第一批次 於 60 min 內 Fe²⁺濃度由 3.7 mg/L 降至 2.1 mg/L, 而第二批次後 Fe²⁺濃度皆由低濃度隨時間反應增 加而增加,而 250mg/L 條件下,於第一批次中 Fe²⁺ 濃度於 5~40 min 由 3.8 mg/L 升為 4.5 mg/L, 而 40~60 min 由 4.5 mg/L 降至 3.9 mg/L,第二批次 後,反應前後 Fe²⁺濃度皆低於第一批次且其數值 變動不大。



圖 8 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中五 價砷離子反應過程中 DO 之變動趨勢(CO₂ 曝氣 量:300 ml/min,奈米鐵添加量 3.33 g/L,起始五價 砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,反應槽 體積:150 mL)

圖 10為連續分批式奈米級元素鐵反應槽處 理水中五價砷離子反應過程中水溶性總鐵之濃度 變動趨勢,其變動趨勢與圖 9 連續分批式奈米級 元素鐵反應槽處理水中五價砷離子反應過程中 Fe²⁺之濃度變動趨勢相似,於起始五價砷離子濃度 500 mg/L條件下第一批次於10 min時水溶性總鐵 濃度增加58.7 mg/L, 10~60 min水溶性總鐵濃度 由58.7 mg/L降至42.3 mg/L。而250 mg/L條件下, 第一批次中水溶性總鐵之濃度30 min時上升至 82.3 mg/L於, 60 min下降至43.2 mg/L,兩種不同 起始五價砷濃度條件下之Fe²⁺濃度於第一批次時 為最高,第二批次後就隨著批次增加而減少。

表 2 整理 CO₂ 曝氣條件下連續分批奈米級元 素鐵反應槽處理水中五價砷離子之去除效率,其 中發現在及起始五價砷離子濃度 250 mg/L 條件 下,第一批次之去除效率為最佳 52%,次之為起 始五價砷離子濃度 500 mg/L 中第一批次 42%。



圖 9 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中五 價砷離子反應過程中 Fe²⁺之濃度變動趨勢(CO2 曝 氣量:300 ml/min,奈米鐵添加量: 3.33 g/L,起始 五價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,反 應槽體積:150 mL)

5.2.2 空氣曝氣並全程控制 pH 5.4 條件下砷之去除 及各項水質參數變動趨勢

圖 11 為空氣曝氣並全程控制 pH 5.4 條件下 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中五價砷 離子反應過程中五價砷離子濃度變動趨勢,發現 起始五價砷離子濃度 500 mg/L 經 60min 反應後最 佳去除率為 Run 1、2、3 之 100%, 濃度於 40min 時可降至低於 ICP 偵測極限 0.01mg/L 以下,最差 為 Run 5 之 86% (濃度由 500 mg/L 降至 70.4 mg/L);而起始五價砷離子濃度 250 mg/L 濃度條 件下,經 60 min 反應後所有批次去除率皆為 100%,五價砷濃度由 250 mg/L 於 30min 時可降至 低於 ICP 偵測極限 0.01 mg/L 以下。比較兩種不同 五價砷起始濃度條件下砷之去除效率,發現在500 mg/L 條件下前三批次效率最佳,之後就越來越 差;而250mg/L之起始濃度下,每批次都有極佳 之去除率,可能係奈米級元素鐵於連續分批式奈 米級元素鐵反應槽中隨反應批次之增加其殘留且



圖 10 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中 五價砷離子反應過程中水溶性總鐵之濃度變動趨 勢(CO₂ 曝氣量:300 ml/min,奈米鐵添加量: 3.33 g/L,起始五價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,反應槽體積:150 mL)

表 2 連續分批奈米級元素鐵反應槽處理水中五價 砷離子反應過程中五價砷離子去除效率(控制條件: CO2曝氣量 300 ml/min,奈米鐵添加量: 3.33 g/L,起始五價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,反應槽體積為 150 mL)

濃度 (mg/L) 批次	500	250
Run 1	42%	52%
Run 2	15%	18%
Run 3	8%	14%
Run 4	7%	17%
Run 5	13%	9%



圖 11 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中 五價砷離子反應過程中五價砷離子濃度變動趨勢 (空氣曝氣量:300 ml/min, 奈米鐵添加量: 3.33 g/L, 起始五價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,以 0.2 N、HCl 全程控制 pH 為 5.4,反應槽 體積:150 mL)

圖 12為空氣曝氣、全程控制pH為5.4之實驗 條件下連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中 五價砷離子之ORP 變動趨勢圖,發現於起始五價 砷離子濃度500 mg/L起始ORP隨反應批次之增 加,第一批次起始ORP低於-300mV並於10分中內 快速上升至-120mV,而後逐漸上升至60分鐘之0 mV,其他二~四批次之起始ORP隨反應批次之增加 而-90mV增加至0mV,60分鐘後皆達0 mV;:起始五 價砷離子濃度250 mg/L條件下,水中ORP 變動趨 勢之與起始五價砷離子濃度500 mg/L條件相近。

圖 13連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理 水中五價砷離子之DO變動趨勢圖中發現,現起始 五價砷離子濃度500 mg/L、全程控制pH為5.4條件 下,於反應時間60 min發現Run 1、2 於反應時間 60 min時DO濃度為持0.1~0.6 mg/L,Run 3、4、5 時DO濃度隨時間增加而升高濃度由1.7升高至4.2 mg/L;250 mg/L,全程控制pH為5.4條件下,於反 應時間60min發現Run 1、2、3、4於反應時間60min 時DO濃度為持1~2.1 mg/L, Run 5 時DO濃度隨時 間增加而升高濃度由2.5升高至5.1 mg/L。 Fe²⁺生成量較差。推測此係水中元素鐵隨反應時間 之增加而減少,亞鐵產生速率降低且此時以空氣 曝氣產生之高水中溶氧亦可將水中亞鐵離子氧化 成三價鐵離子所致



圖 12 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中 五價砷離子反應過程中 ORP 變動趨勢(空氣曝氣 量:300 mL/min,奈米鐵添加量:3.33 g/L,起始五 價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,以 0.2 N、HCl 全程控制 pH 為 5.4,反應槽體積:150 mL)

圖 14 為全程以 0.2N HCI 控制 pH 為 5.4 及以 空氣曝氣條件下,連續分批式奈米級元素鐵反應 槽處理水中五價砷離子反應過程中 Fe²⁺變動趨 勢,發現起始五價砷離子濃度 500 mg/L 條件下, 發現水中 Fe²⁺生成量隨反應時間之增加而升高, 反應 60 分鐘後之濃度以 Run 1 之 12.2 mg/L 最 高,其他 Fe²⁺濃度皆低於第一批次;起始五價砷 離子濃度 250 mg/L、全程控制 pH 為 5.4 條件下, 於反應時間 60 min 時 Run 1、2、3、4 之 Fe²⁺生成 量隨反應時間之增加而升高至 7.5~12.6 mg/L, 而 Run 5 之 Fe²⁺生成量也隨時間增加但是升高之濃 度卻大幅降低僅達 4.8 mg/L。兩種條件下發現 Fe²⁺ 生成量兩者大致相似,但以起始五價砷離子濃度 250 mg/L、全程控制 pH 為 5.4 條件中之 Run 5, 圖 13 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中 五價砷離子反應過程中 DO 變動趨勢(空氣曝氣 量:300 mL/min,奈米鐵添加量:3.33 g/L,起始五 價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,以 0.2 N、HCl 全程控制 pH 為 5.4,反應槽體積:150 mL)

圖 15 為全程以 0.2N HCI 控制 pH 為 5.4 及以 空氣曝氣條件下,連續分批式奈米級元素鐵反應 槽處理水中五價砷離子反應過程中水溶性總鐵變 動趨勢,發現起始五價砷離子濃度 500 mg/L、條 件下,於反應時間 60 min 時水溶性總鐵生成量隨 時間增加而升高,其濃度以第一批次 79~530 mg/L 為最高,而 Run 5 之生成量為最低濃度為 5~20 mg/L,而起始五價砷離子濃度 250 mg/L、全程控 制 pH 為 5.4 條件下,於反應時間 60 min 時水溶 性總鐵濃度為 215~1500 mg/L 最高,推測起始五 價砷離子濃度 500 mg/L 生成之水溶性總鐵與較高 濃度之五價砷離子作用後,所殘留於反應槽中之 水溶性總鐵量相對較少,因此在起始五價砷離子 濃度 250 mg/L 條件下測得之水溶性總鐵濃度較 高。 Fe₃O₄:03-065-3107、01-079-0416 等,推測奈米級 元素鐵去除水中五價砷離子之可能機制包括吸 附、沉澱及還原作用等。



圖 14 連續分批式奈米級元素鐵反應槽處理水中 五價砷離子反應過程中 Fe²⁺變動趨勢(空氣曝氣 量:300 mL/min,奈米鐵添加量:3.33 g/L,起始五 價砷離子濃度下(a)500 mg/L、(b)250 mg/L,以 0.2 N、HCl 全程控制 pH 為 5.4,反應槽體積:150 mL)

5.3 固相回收分析

回收耐五級元素鐵與五價砷離子反應後之固 相殘留物,經冷凍乾燥之步驟後,將反應後之固 相殘留物經 X 光繞射晶相鑑定之圖譜如圖 16,將 所得特定之晶相與特定波峰訊號,與粉末繞射標 準聯合委員會 JCPDS 之料庫進行波峰比對,得到 吻 合 之 編 號 如 下 : $As_2O_3:01-083-1548 \times$ 03-065-9773 、03-065-9774 , $As_2O:01-071-0563 \times$ 01-071-1694 、00-022-1049 , $As^0:00-029-0142 \times$ 00-030-0100 、01-085-1712 , $As_2O_5:00-021-0056 \times$ 01-071-0419 、00-043-0998 、 $Fe^0:01-071-0161$, $Fe_2O_3:00-025-1402 \times 00-039-1346 \times 01-089-5894$,





400



圖 16 空氣曝氣並全程控制 pH 值為 5.4 條件下, 固相回收固相殘留物之 XRD 圖譜

另外,圖 17 與表 3 為固相產物之 EDS 分析 圖譜及其表面元素分佈統計表,發現回收固相殘 留物表面上 As 物質大幅增加至 18.85%,顯示本 系統可將液相之五價砷離子經由還原、沉澱及吸 附等作用轉移至固相表面而去除。



圖 17 空氣曝氣並全程控制 pH 值為 5.4 條件下反 應後回收固相殘留物之 EDS 圖譜

表 3 本研究經五價砷離子反應後固相殘留物表面 EDS 之元素組成

Element	Weight%	Atomic%
0	21.44	50.36
Fe	59.71	40.18
As	18.85	9.46
Totals	100.00	100.00

五、結論與建議

本研究發現於二氧化碳曝氣、奈米級元素鐵 添加量3.33 g/L條件下, 奈米級元素鐵可於第一批 次反應60分鐘內將水中五價砷離子濃度分別由 250 mg/L及500 mg/L之起始濃度降低至115及290 mg/L,而其他批次奈米級元素鐵去除五價砷離子 之能力則隨批次增加而降低,反應後水中殘留五 價砷離子之濃度分別介於200~230 mg/L及430~ 470 mg/L。另外,在空氣曝氣並持續控制溶液pH 為5.4、奈米級元素鐵添加量為3.33 g/L條件下,於 起始五價砷離子濃度500 mg/L時奈米級元素鐵可 連續三批次完全去除中五價砷離子,而在起始五 價砷離子濃度250 mg/L條件下,可連續五批次完 全去除水中五價砷離子。而以XRD測定反應後回 收固相產物發現表面晶相時,發現表面具有As⁰、 As₂O、As₂O₃、As₂O₅及Fe⁰等晶相物存在,顯示奈 米級元素鐵去除水中五價砷離子之可能機制包括 吸附、沉澱及還原作用等。

六、計畫成果自評

本研究之執行已初步印證電磁場輔助奈米級 元素鐵處理水中高濃度砷離子之可行性,研究過 程並已獲致元素鐵添加劑量、二氧化碳及空氣曝 氣、溶液pH(起始或全程控製)等因子對各批次 反應過程溶液中pH、ORP、DO及Fe²⁺濃度等各項 水質參數之變動趨勢及最終砷離子去除率之影 響,已達成原計畫工作目標;而以XRD測定反應 後回收固相產物發現表面晶相時,發現固相殘留 產物表面具有As0、As2O、As2O3、As2O5及Fe0 等晶相物存在,顯示奈米級元素鐵去除水中五價 砷離子之可能機制包括吸附、沉澱及還原作用 等,可提供後續研究進一步釐清不同反應條件下 各項作用機制貢獻度及探討系統最佳反應條件之 參考。

此外,申請者已完成本計劃執行成果及另一 碩士生以相同系統處理水中六價鉻離子研究成果 之整理,除完成碩士班學生論文及環工學會廢水 處理技術研討會論文各一篇外,刻正積極撰寫期 刊論文初稿,擬分別投稿至"Chemosphere" 或"Journal of hazardous material"期刊。同時, 為擴大計畫成效,主持人亦將向本校育成中心提 出專利審查補助之申請,由本校專屬委託之服務 機構協助本計劃成果專利之申請作業。

七、參考文獻

- 阮國棟,1986,砷之污染特性及處理技術,工 業污染防治,第5卷,第二期,pp.156-165。
- 胡景堯、駱尚廉、許惠卿、官文惠,(2005), 電膠羽浮除法結合鈣鹽處理高濃度砷系廢 水,第三十屆廢水處理技術研討會論文集。
- 邱誌忠,(2004),半導體產業高濃度含砷廢水 之處理-化學沈降法與活性炭吸附法之評估, 國立中興大學環境工程研究所碩士論文。
- Forstner, U., Haase, I., (1998) ,Geochemical Demobilization of Metallic Pollutants in Solid Waste-implications for Arsenic in Waterworks Sludges, J. Geochem. Explor., Vol. 62, pp. 29-36
- F. Beolchini , F. Pagnanelli , I. De Michelis , F. Veglio(2007) Treatment of concentrated arsenic(V) solutions by micellar enhanced ultrafiltration with high molecular weight cut-off membrane , Journal of Hazardous Materials

- Olivier X. Leupin, Stephan J. Hug,(2005),Oxidation and removal of arsenic (III) from aeratedgroundwater by filtration through sand and zero-valent iron,Water Research ,39,1729–1740
- P. Lakshmipathiraj, B.R.V. Narasimhan , S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju(2007) Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide , Journal of Colloid and Interface Science 304 , 317–322
- 楊金鐘、弘志雄、張德光,合成程序對奈米鐵粒 子特性之影響研究(2004),第一屆環境保護與 奈米科技學術研討會,39-44
- 楊金鐘、張德光、弘志雄,奈米級零價鐵粉懸浮 液之分散性質初步探討(2004),第一屆環境保 護與奈米科技學術研討會,45-50
- 10. 陳裕太,(2005),腐植酸與金屬離子對奈米級與 微米級零價金屬處理水中硝酸鹽之影響,嘉南 藥理科技大學環境工程與科學系。
- 11. Gorton, A.T., Bitsanes.G., Joseph.T.L., (1965), Tran s.Met.Soc.AIME, Volume 233, pag 1519
- Purnendu Bose, Archana Sharma(2002)Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment, Water Research 36 4916-4926
- Anupam Banerjee , Dalia Nayak , Susanta Lahiri,(2007) Speciation-dependent studies on removal of arsenic by iron-doped calcium alginate beads , Applied Radiation and Isotopes 65, 769–775
- 14. 李清華、蔡尚林、洪崇欽、蕭孟官(2005), 砷 化鎵廢棄物資源再生方法,大葉大學。
- 15.張簡懿德、林健榮、劉育麟、陳意銘、王麒榮, 林淑雯,電磁場輔助奈米鐵連續分批反應槽處 理水中砷離子之研究,中華民國環境工程學會 2007廢水處理技術研討會,高雄,96年11月 23~24日。
- 16. 張簡懿德,電磁場輔助奈米鐵連續分批反應槽 處理水中砷離子,嘉南藥理科技大學環經工程 與科學系碩士論文,96年7月。