

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEE9514

計畫名稱：電磁場輔助分批連續式奈米級元素鐵反應槽去除
地下水中六價鉻之研究

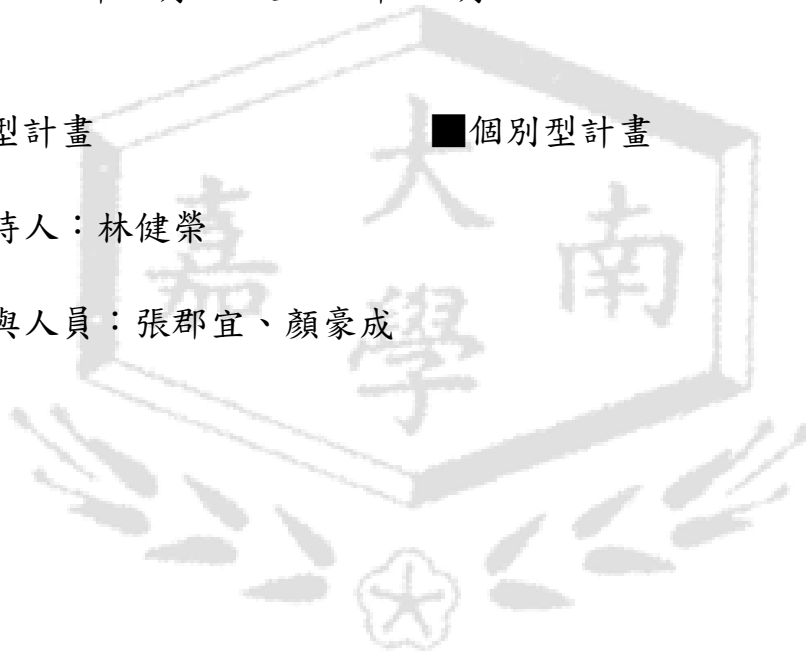
執行期間：95 年 1 月 1 日至 95 年 12 月 31 日

整合型計畫

個別型計畫

計畫主持人：林健榮

計畫參與人員：張郡宜、顏豪成



中華民國 95 年 2 月 26 日

電磁場輔助分批連續式奈米級元素鐵反應槽去除地下水中六價鉻之究研

摘要

本研究探討以電磁場輔助分批連續式奈米級零價鐵反應槽去除水中六價鉻離子之效果。研究所用奈米級零價鐵粉係於實驗室利用化學還原法所合成，藉由掃描式電子顯微鏡觀測得粒徑介於50~80 nm間。研究過程中探討不同零價鐵/六價鉻質量比對六價鉻離子在不同反應時間之總去除量及單位去除量($\text{g-Cr}^{6+}/\text{g-Fe}^{2+}$)，並且在反應的過程中一併分析溶液中pH、DO、ORP、亞鐵離子與六價鉻離子之濃度變化。研究結果發現水中六價鉻之去除率隨零價鐵/六價鉻質量比之增加而增加，但隨反應批次之增加而降低。另外，在質量比為10:1時，元素鐵對六價鉻之單位去除量為0.196，高於質量比20:1、40:1時之單位去除量0.158及0.110，相較之下質量比為10:1條件下對於低濃度六價鉻離子去除具有較高的單位去除率。

關鍵字：奈米零價鐵、氧化還原、電磁場

一、前言

鉻為電鍍工業上經常使用之原料，故於工業區附近之受污染地下水中，鉻為最常見的污染物之一。而重金屬鉻，已被美國環保署列為B級致癌物質，若人體累積過高濃度鉻，會導致如肺癌、作嘔、皮膚潰爛等健康危害。故依水污染防治法規定，六價鉻放流水標準為0.5mg/L，而飲用水標準為0.05mg/L。

近年來，由於奈米鐵具有較高的活性、較大的比表面積、較多的反應位址等特性，因此已廣泛地被探討與應用於土壤及地下水污染物之處理，例如：去除五氯酚(廖志祥，2004)、降解如三氯乙烯含氯脂肪族化合物(鄭雅文，2006)、還原鉻重金屬(劉景文，2004)及水中硝酸鹽(李曉嵐，2002)等。而奈米級鐵粉之配製方法有數種，其中又以利用化學還原法(Glavee，1995)較常為運用。

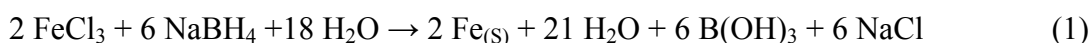
二、研究材料與方法

2.1 研究材料製作方法

本研究以重鉻酸鉀來配製六價鉻溶液，而使用分析級硫酸來控制起始 pH 值。奈米級零價鐵之合成係參考(Glavee，1995)發表之還原法製作。

2.2 奈米鐵合成步驟

於室溫下使用體積比 1:1 之硼氫化鈉(NaBH_4 , 0.25M)加至氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.045M)之水溶液中，並快速攪拌數分鐘以生成奈米級零價鐵顆粒。每一批次配製奈米級合成鐵約 0.25g，其鐵離子經由硼氫化鈉還原之反應方程式如(1)所示：



2.3 實驗方法

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 0.5L，六價鉻溶液儲存槽體積為 5L，其濃度為 20mg/L，以蠕動馬達將六價鉻溶液注入反應槽中，並使用 CO_2 持續曝氣，其曝氣速率為 500c.c./min，反應槽並以轉速為 200rpm 之槳板進行攪拌，另外，採樣時使用電磁鐵輔助吸附反應槽中奈米鐵，減少採樣時造成奈米鐵的損失，本系統每組為五批次，每批次反應時間為 30 分鐘，並監測分析溶液中之 ORP、DO、pH、六價鉻濃度及亞鐵濃度。

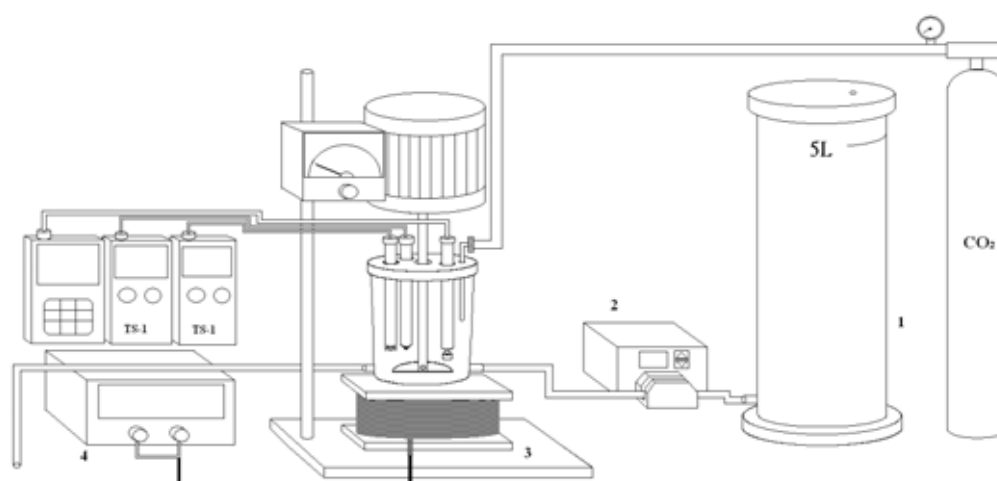


圖 1、系統架構圖

1：六價鉻溶液儲存槽、2：蠕動馬達、3：電磁鐵、4：電源供應器

2.4 反應參數設定

基於化學理論，六價鉻屬於強氧化性，而零價鐵則屬於強還原性，故零價鐵可用以還原六價鉻，其反應物為 Cr^{6+} 和 Fe^0 ，而產物為 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} ，從化學計量係數得知六價鉻與元素鐵反應之莫耳數比為 1:1，如要加速還原六價鉻的速率，必須提升零價鐵的劑量。因此，本研究控制元素鐵與六價鉻之劑量比為 10:1、20:1、40:1 探討不同劑量比條件下六價鉻離子去除之差異性。

三、實驗結果與討論

3.1 微米級及奈米級零價鐵之顯微外觀

藉由掃描式電子顯微鏡以 50,000 倍放大倍率觀察奈米級零價鐵粉之外觀，其影像如圖 2 所示，發現奈米級之 Fe 粒子顆粒是呈現圓球狀且緊密的方式排列，其粒徑範圍分佈在 50-100nm。

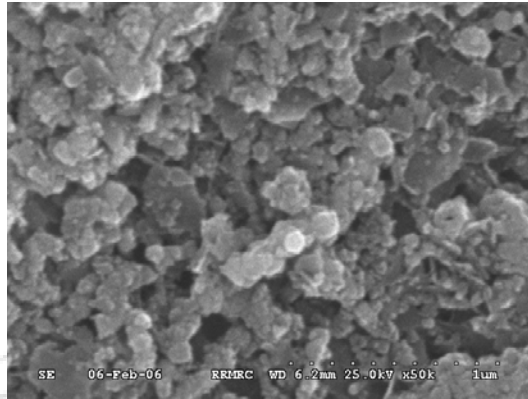


圖 2 奈米級零價鐵之 SEM 影像

3.2 質量比對於奈米級零價鐵去除六價鉻之影響

3.2.1 質量比為 10 : 1 之各參數趨勢

質量比為 10 : 1 之條件下奈米鐵還原水中六價鉻過程中，六價鉻隨反應時間之變動情形如圖 3 所示，發現在質量比為 10 : 1 之條件下，第一組經反應時間 30 分鐘後，六價鉻起始濃度從 20ppm 降至 0ppm 最低，而零價鐵因反應過程而逐漸減少，故隨著反應批次的增加六價鉻的還原效果逐漸降低。

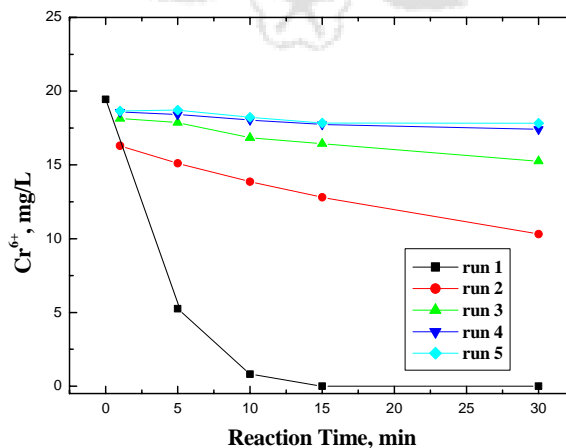


圖 3 質量比 10 : 1 條件下不同反應批次六價鉻被奈米鐵還原去除情形之比較

質量比為 10：1 之條件下奈米鐵還原水中六價鉻過程中，DO、pH、ORP 及 Fe^{2+} 等水質參數隨著反應時間之變動情形如圖 4 所示，圖 4(a)為 DO 隨著反應時間之趨勢，發現第一批次在質量比為 10：1 之條件下之 DO 下降速率最快，其主要因素是一開始水溶液中的溶氧與零價鐵所釋放的電子產生反應消耗溶氧，所以導致 DO 迅速下降(黃學藝，2006)。圖 4(b)為 pH 隨著反應時間之趨勢，發現第一批次反應過程中 pH 有明顯的上升，其造成上升的因素是由於零價鐵與水中溶氧進行反時產生 OH^- ，因此 pH 由 3 提升至 4.28。圖 4(c)為 ORP 隨著反應時間之趨勢，發現每一批次都有從氧化態轉換至還原態，可以推測溶液中部份六價鉻離子可能被還原成三價鉻。圖 4(d)為亞鐵離子隨著反應時間之趨勢，發現唯有第一批次有亞鐵之產生，從 0ppm 上升至 21.362ppm，其餘則沒有明顯亞鐵產生量。

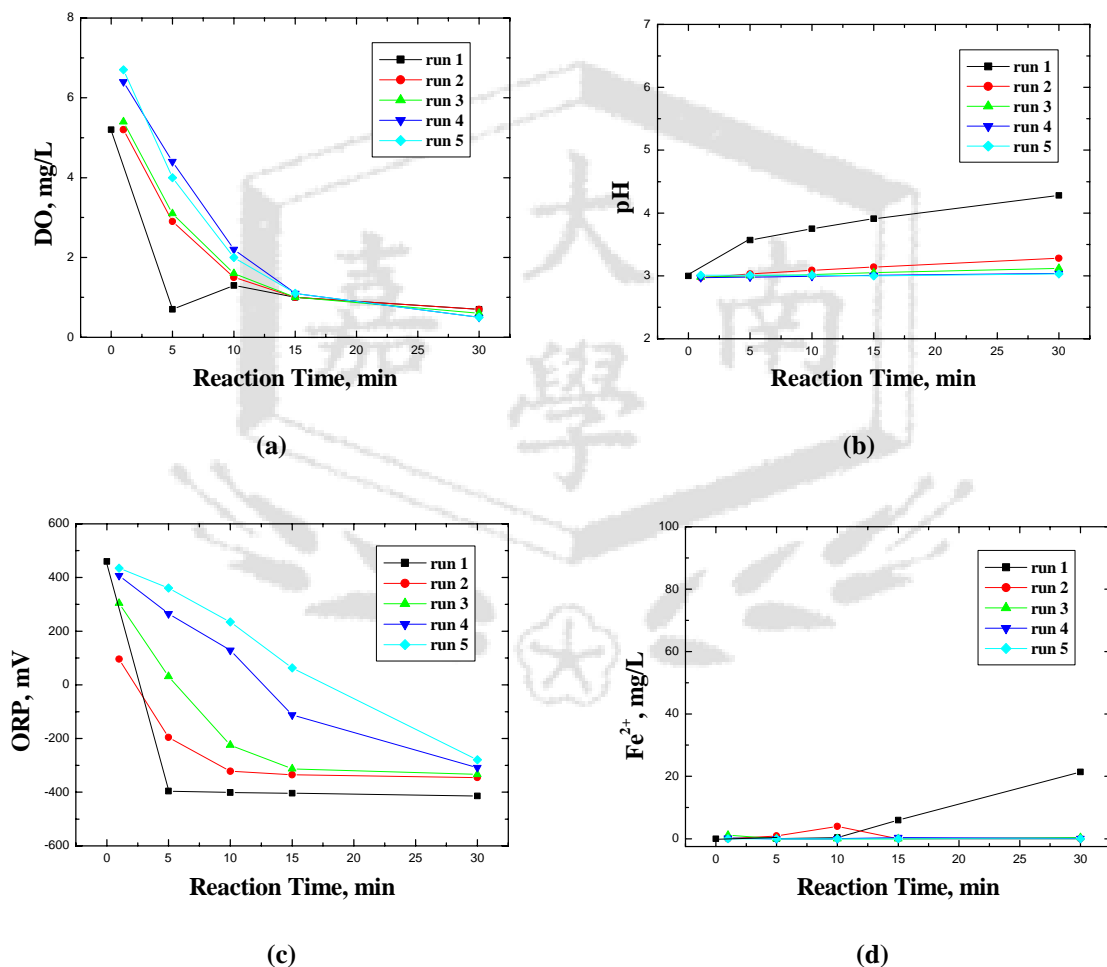


圖 4 質量比 10：1 條件下不同反應批次過程中 DO、pH、ORP 及 Fe^{2+} 等水質參數之變動趨勢

- 註：(a)各控制條件下 DO 與反應時間之趨勢
 (b)各控制條件下 pH 濃度與反應時間之趨勢
 (c)各控制條件下 ORP 與反應時間之趨勢
 (d)各控制條件下 Fe^{2+} 與反應時間之趨勢

3.3.2 質量比為 20 : 1 之各參數趨勢

質量比為 20 : 1 之條件下奈米鐵還原水中六價鉻過程中，六價鉻隨反應時間之變動情形如圖 5 所示，發現在質量比為 20 : 1 之條件下，每批次六價鉻離子皆有去除效果，其中第一批次與第二批次之去除效果最佳，都能從 20ppm 降至 0ppm。

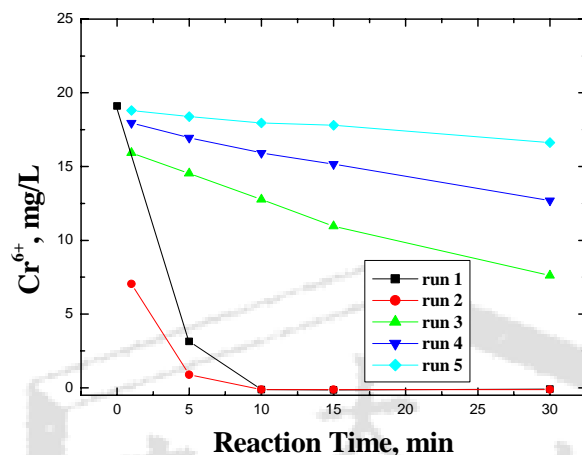
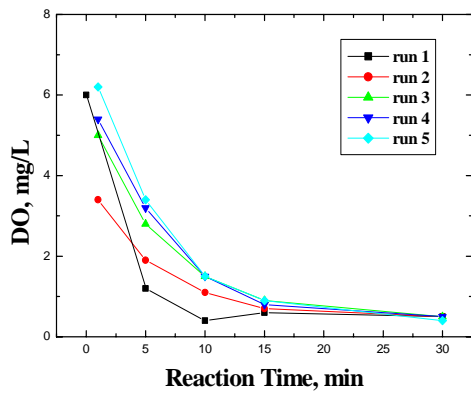
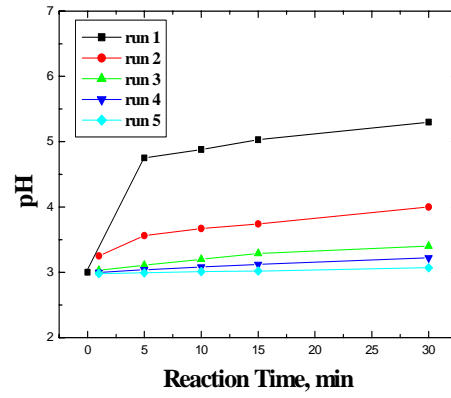


圖 5 質量比 20 : 1 條件下不同反應批次六價鉻被奈米鐵還原去除情形之比較

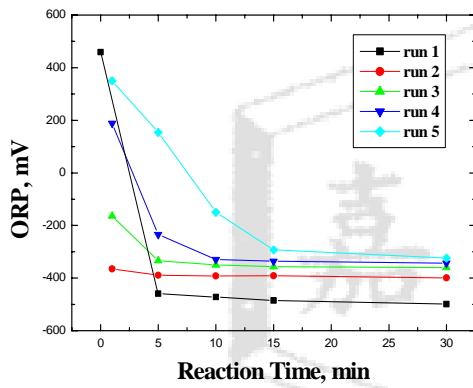
在質量比為 20 : 1 之條件下奈米鐵還原六價鉻過程中，DO、pH、ORP 及 Fe^{2+} 等水質參數隨反應時間之變動趨勢如圖 6 所示，圖 6(a) 為 DO 隨反應時間變化之趨勢，發現每批次藉由 CO_2 曝氣之條件下，經反應時間 30 分鐘後，DO 皆能降至 0.5 左右。圖 6(b) 為 pH 隨著反應時間之變化，發現第一批次與第二批次在質量比為 20 : 1 之條件下，有明顯上升之變化，以第一批次上升變化最明顯，從 pH=3 上升至 5.3 最高。圖 6(c) 為 ORP 隨反應時間之情形，發現第一批次在質量比 20 : 1 之條件下，經反應時間 30 分鐘之後，ORP 從 459 降至 -499 最低。圖 6(d) 為亞鐵隨反應時間變化之情形，發現第一批次與第二批次在質量比 20 : 1 之條件下，有亞鐵的產生，以第一組經反應時間 30 分鐘後，亞鐵濃度從 0ppm 上升至 68.53ppm 最高。



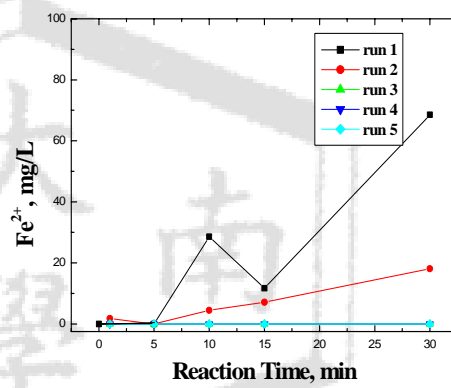
(A)



(B)



(C)



(D)

圖 6 質量比 20 : 1 條件下不同反應批次過程中 DO、pH、ORP 及 Fe²⁺ 等水質參數之變動趨勢

- 註：(a)各控制條件下 DO 與反應時間之趨勢
 (b)各控制條件下 pH 濃度與反應時間之趨勢
 (c)各控制條件下 ORP 與反應時間之趨勢
 (d)各控制條件下 Fe²⁺ 與反應時間之趨勢

3.2.3 質量比為 40 : 1 之各參數趨勢

質量比為 40 : 1 之條件下奈米鐵還原水中六價鉻過程中，六價鉻隨反應時間之變動情形如圖 7 所示，發現在質量比為 40 : 1 之條件下，唯有第五批次經反應時間 30 分鐘後無法將六價鉻完全去除外，其餘組別皆經由反應時間 30 分鐘後，能將六價鉻起始濃度 20ppm 還原至 0ppm。

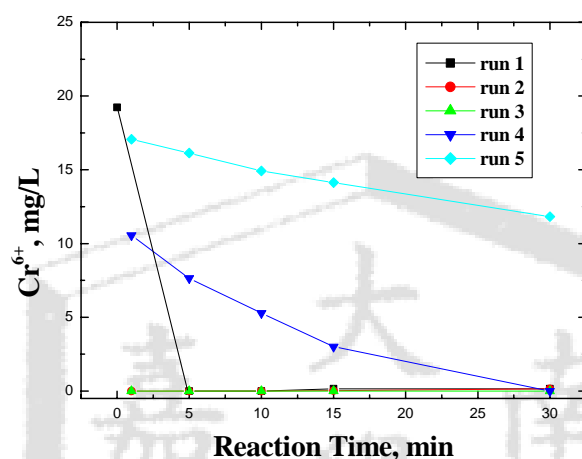
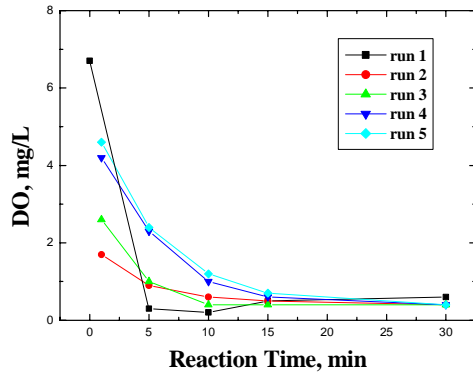
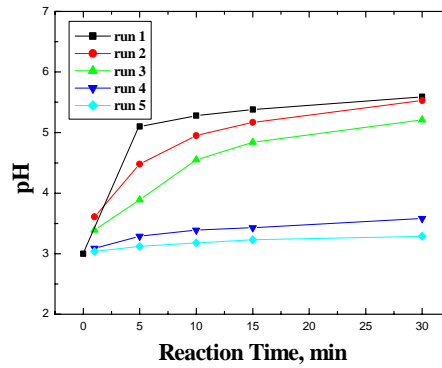


圖 7 質量比 40 : 1 條件下不同反應批次六價鉻被奈米鐵還原去除情形之比較

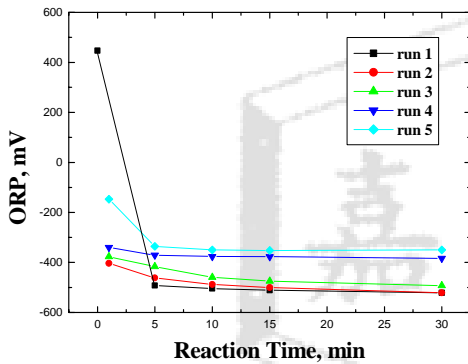
在質量比為 40 : 1 之條件下奈米鐵還原六價鉻過程中，DO、pH、ORP 及 Fe^{2+} 等水質參數隨反應時間之變動趨勢如圖 8 所示，圖 8(a) 為 DO 隨反應時間變化之趨勢，發現每組藉由 CO_2 曝氣之條件下，經反應時間 30 分鐘後，DO 皆能降至 0.5 左右。圖 8(b) 為 pH 隨著反應時間之變化，發現第一、二、三批次在質量比為 40 : 1 之條件下，經反應時間 30 分鐘之後有明顯上升之變化，其餘第四、五批次，經反應時間 30 分鐘之後，皆維持在 pH=3 左右。圖 8(c) 為 ORP 隨反應時間之情形，發現第一批次在質量比 40 : 1 之條件下，經反應時間 30 分鐘之後，ORP 從 447 降至 -521 最低。圖 8(d) 為亞鐵隨反應時間變化之情形，發現第一、二、三批次在質量比 40 : 1 之條件下，有亞鐵的產生，以第三批次經反應時間 30 分鐘後，亞鐵濃度從 13ppm 上升至 97.45ppm 最高。



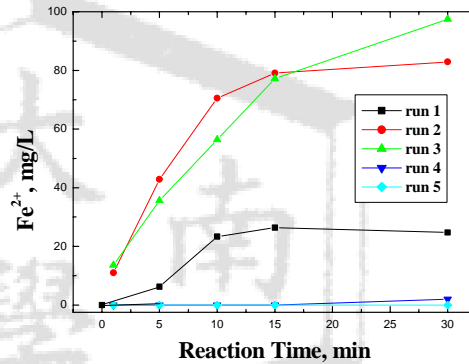
(A)



(B)



(C)



(D)

圖 8 質量比 40 : 1 條件下不同反應批次過程中 DO、pH、ORP 及 Fe²⁺ 等水質參數之變動趨勢

- 註：(a)各控制條件下 DO 與反應時間之趨勢
 (b)各控制條件下 pH 濃度與反應時間之趨勢
 (c)各控制條件下 ORP 與反應時間之趨勢
 (d)各控制條件下 Fe²⁺ 與反應時間之趨勢

3.4 各質量比之六價鉻總去除量

整理各質量比操作條件在經五批次反應後之六價鉻去除濃度及質量總和數據如表 1 所示，發現在質量為 10 : 1 之條件下，經五組實驗後可得六價鉻總去除質量為 19.608mg，而 20 : 1 及 40 : 1 之條件下，分別為 31.529mg 及 43.925mg，在得知各質量比條件下之六價鉻總去除量之後，可進行換算各質量比之單位去除量。可知隨質量比之增加，奈米級元素鐵對水中六價鉻之單位去除率有下降之趨勢。

表 1 各質量比在電磁場輔助奈米鐵還原水中六價鉻之去除數據

質量比	反應槽 體積 (ml)	零價鐵 (mg)	六價鉻去 除總濃度 (ppm)	六價鉻總 去除質量 (mg)	單位去除量 (g-Cr ⁶⁺ /g-Fe ⁰)
Fe ⁰ : Cr ⁶⁺ = 10 : 1	500	100	39.216	19.608	0.196
Fe ⁰ : Cr ⁶⁺ = 20 : 1	500	200	63.057	31.529	0.158
Fe ⁰ : Cr ⁶⁺ = 40 : 1	500	400	87.85	43.925	0.11

四、結果與討論

本研究以電磁場輔助奈米級元素鐵反應槽還原水中六價鉻系統，發現增加零價鐵/六價鉻質量比可提升六價鉻整體去除效率，但奈米級元素鐵對六價鉻之單位還原去除能力則隨零價鐵/六價鉻質量比之增加而降低。

五、參考文獻

1. 廖志祥、林健榮、黃瑞淵，“反應性元素鐵濾床結合過氧化氫進行水及土壤中五氯酚之去除”，第二屆土壤與地下水研討會，台南市(2004)。
2. 鄭雅文，“TX-100 搭配電解加強奈米鐵反應牆處理地下水中三氯乙烯之研究”，碩士論文，屏東科技大學環境工程與科學系，屏東市(2005)
3. 劉景文，“零價鐵去除水中六價鉻之研究”，碩士論文，台灣大學環境工程研究所，台北市(2004)
4. 李曉嵐，“奈米鐵粉結合電動力法處理含硝酸鹽土壤之研究”，碩士論文，中山大學環境工程研究所，高雄市(2002)
5. Glavee, G. N., K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, and G. C. Hadlpanayis, “Chemistry of Borohydride Reduction of Iron (II) and Iron (III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe⁰, FeB, and Fe₂B Poeders,” *Inorganic Chemistry*, 34(1), pp. 28-35 (1995)
6. 黃學藝，“元素鐵還原水中六價鉻離子之研究”，碩士論文，嘉藥藥理科技大學環境工程研究所，台南縣(2004)