

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

元素鐵還原地下水中六價鉻離子之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-03

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：林健榮

共同主持人：

計畫參與人員：黃學藝、陳亮宇、胡奕斌、顏豪成、林呈彥

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 93 年 12 月 26 日

元素鐵還原地下水中六價鉻離子之研究

一、中英文摘要

重金屬鉻為台灣地區顏料塗料、皮革製造、電鍍及金屬表面處理等工廠製程中之主要原料。電鍍工業所產生的廢水量約佔台灣地區每天工業廢水量之5~10%，由於鉻化物為具致癌性或致畸胎性等毒性物質，部分來自鍍件清洗及鍍液之含鉻電鍍工廠廢水因未加以處理或處理不當而任意排放至土壤或地下水體，已造成地下水的嚴重污染。

含鉻重金屬廢水傳統的處理方法為化學沈澱(chemical precipitation)、離子交換等。但隨著環保法規日趨嚴格，新的處理技術之一例如零價鐵粉微粒吸附還原法(zero-valent iron reduction)，已成為可能取代傳統處理方法之處理技術。

本研究探討元素鐵粉還原地下水中六價鉻離子之可行性。研究過程將分別探討不同元素鐵添加量、元素鐵粉顆粒大小(10、50 μm)、反應時間(0、30、60、90、120、180、240、300 mins)、pH(3、5、7)、六價鉻離子濃度(9、15、20mg/L)等因子對水中六價鉻離子之去除之影響。而反應過程除測定水中殘餘之六價鉻離子濃度外，將一併分析反應過程反應溶液中之pH、DO、ORP、亞鐵離子等參數，作為探討細部反應作用機制之依據。本研究成果可作為進一步檢討以元素鐵還原水中六價鉻離子最佳控制條件研選之參考。

二、緣由與目的

由於近年來台灣的工業迅速的發展，造就經濟發展的奇蹟，然而因為忽略環保工作，產生許多妥善處理污染物間接衝擊環境。

鉻的工業用途很廣，除了立用於製革外，還普遍應用於煉鋼、電鍍、顏料(鉻紅、鉻黃)、印染(媒染劑)泥水產業等工業製成。伴隨產物含鉻廢水處理不當，會影響人體健康及危害生態環境。在文明下的產物，如果廢水處理不當，鉻污染物會伴隨產生。另外由文獻得知鉻雖為植物與動物為必須營養源元素，但過量的情況下對動、植物也會造成傷害[1-3]。

電鍍產業為主要鉻污染來源，該產業的廢水

之性質可以細分為鉻系廢水、氰系廢水、酸鹼廢水等。其中重金屬鉻，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，甚至死亡。

鉻在自然水體中主要以三價跟六價兩種氧化態存在；三價鉻(Cr^{3+})溶解於酸性溶液中，在鹼性溶液時則生成氫氧化物($\text{Cr}(\text{OH})_3$)沈澱。六價鉻於水溶液內依溶液pH之不同而以不同比例之鉻酸氫根(HCrO_4^-)、鉻酸根($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$)及重鉻酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)形式存在。較酸之環境中以重鉻酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)為優勢種，較鹼之環境以鉻酸根($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$)為主要成分[4]。比較各話物之毒性強度，以六價鉻化合物之毒性較高，大概為三價鉻化合物的1000倍[5]。

台灣省自來水標準規定六價鉻之最大容許量為0.05 mg/L，另外放流水標準亦規範費六價鉻排放限值為0.5mg/L。目前處理鉻污染物的方法有許多方式，主要可分為如吸附作用物理處理技術[6-7]、化學處理技術[8-12]和生物處理技術[13-14]三種。上述方法都有各自的優點，處理的效果亦不盡相同。

一般常用於處理鉻化合物之還原沉澱法主要有兩個步驟，首先利用還原劑，將毒性較強及溶解性高的六價鉻離子還原成毒性較低及溶解性小之三價鉻離子；其次，以鹼劑提高反應之pH值，使形成氫氧化物沉澱。在文獻中可以得知有許多學者以硫酸亞鐵等不同還原劑來還原水中六價鉻[3]。

本研究使用元素鐵進行還原水中六價鉻之研究，探討pH、元素鐵添加量、粒徑大小等因子對水中六價鉻去除之影響，研究過程一併測定反應溶劑之pH、ORP(Oxidation Reduction Potential)、DO(Dissolved Oxygen)、 Cr^{6+} 、 Fe^{2+} 、總鐵及總鉻之濃度及變動趨勢，另外探討元素鐵表面六價鉻與三價鉻濃度之吸附情況，據以整體評估元素鐵去除水中六價鉻作用機制。

三、實驗方法及步驟

3.1 研究材料

1. 六價鉻來源

研究所使用之六價鉻離子溶液係以鉻酸標準溶液(1000ppm;MERCK)稀釋配置而成。以行政院環保署環境檢驗所公告分析方法-水中六價鉻檢測方法—比色法 (NIEA W320.51A)進行六價各之分析，其原理係在酸性溶液中，使六價鉻與二苯基二氮月尿(1,5-Diphenylcarbazide)反應生成紫紅色物質，再以分光光度計在波長540 nm處，量測其吸光度並定量之。本研究六價鉻濃度與吸光值之關係如圖1所示，相關係數r值達0.9999，顯示線性關係良好。

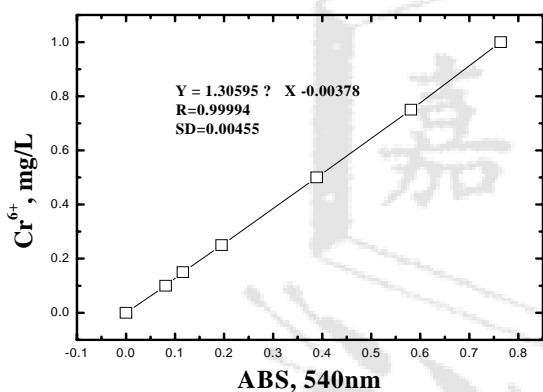


圖1 六價鉻檢量線

2. 元素鐵來源

元素鐵購自MERCK公司，平均粒徑為10 μ m;。

3.2 研究方法與步驟

元素鐵還原水中六價鉻之研究係於控制起始六價鉻濃度條件下，添加元素鐵顆粒進行氧化還原反應，研究過程並分別探討不同元素鐵添加量、元素鐵粉顆粒大小(10、50 μ m)，反應時間(0、30、60、90、120、180、240、300 mins)、pH(3、5、7)、起始六價鉻離子濃度(9、15、20mg/L)等因子對水中六價鉻離子之去除之影響。而反應過程除測定水中殘餘之六價鉻離子濃度外，亦一併分析反應過程反應溶液中之pH、DO、ORP、亞鐵離子等參數，作為探討細部反應作用機制之依據。

四、結果討論

4.1 起始 pH 對元素鐵還原六價鉻離子溶液中水

質參數之影響

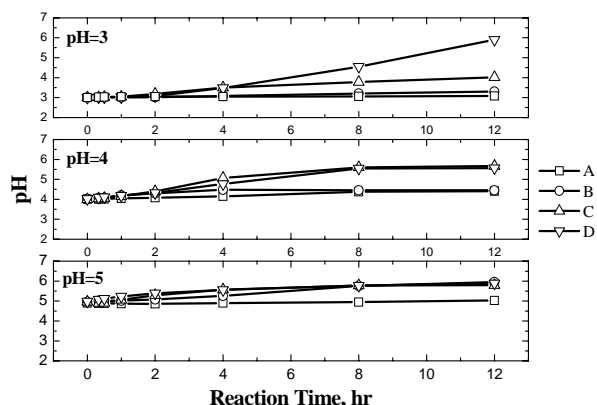


圖2 pH隨時間變動圖(用0.1N H₂SO₄調整pH; [Cr⁶⁺]=9 mg/L; 攪拌速率200rpm; 開放系統; A、B、C及D為Cr⁶⁺與Fe⁰劑量比分別代表1:0、1:40、1:80及1:120。)

由圖2可得知，在不同起始pH條件下，溶液中pH隨反應時間之增加而慢慢上升。而於起始pH=5條件下，溶液中pH上升趨勢較不明顯。另外，在六價鉻與元素鐵劑量比為1:40、1:80及1:120條件下，溶液pH在反應12小時後分別由5緩緩升至約5.9。此外，於起始pH=4條件下，上升的趨勢也不是很明顯，不過相較於起始pH=5，六價鉻與元素鐵劑量比為1:40時，溶液pH由4慢慢升至4.5(12小時);於劑量比為1:80及1:120條件下，溶液pH由5升至約5.6左右。而在pH=3條件下，溶液pH上升的趨勢較起始pH=4及5明顯，其中六價鉻與元素鐵劑量比為1:120時，在反應12個小時後，pH由3提升至約5.9。

由圖3得知，於控制起始pH=4和5條件下，溶液ORP無明顯下降或提升而約保持在500mV到560mV之間;但於控制起始pH=3條件下，溶液ORP隨反應時間之增加而降低。於六價鉻與元素鐵劑量比為1:40時，反應12小時後，溶液ORP值由587mV降至215mV;而於劑量比為1:80和1:120時，在反應4小時後ORP數值已分別降低為-103mV及-190mV。

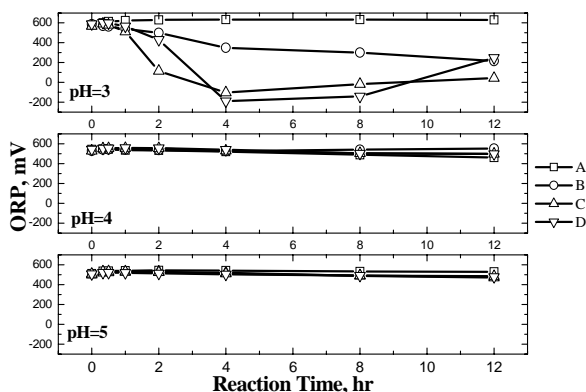


圖 3 ORP 隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄ 調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C 及 D 為 Cr⁶⁺ 與 Fe⁰ 劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

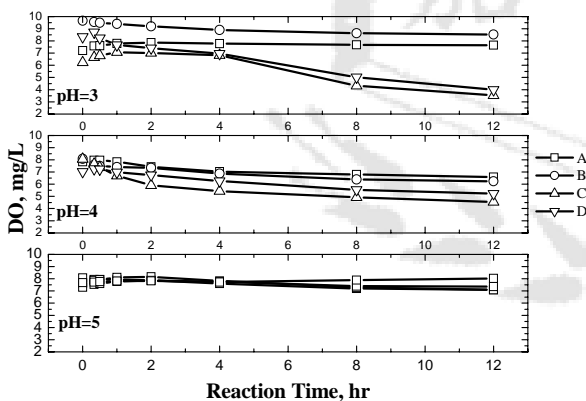


圖 4 DO 隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄ 調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C 及 D 為 Cr⁶⁺ 與 Fe⁰ 劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

由圖 4 得知，於起始 pH = 5 條件下，溶液 DO 不隨著時間之增加而改變，大約維持在 7~8 mg/L 之間。而在 pH = 4 條件下，溶液 DO 會隨反應時間之增加而逐漸降低，且隨著劑量比之增加，DO 之下降趨勢越大；在劑量比為 1:40、1:80 及 1:120 條件下，反應 12 小時後，溶液 DO 值分別為約 6.2 mg/L、5.2 mg/L 及 4.5mg/L。於 pH = 3 條件下，溶液 DO 下降的趨勢更加明顯，在六價鉻與元素鐵劑量比為 1:80 及 1:120

時，反應 12 小時後，溶液 DO 以降低至 3.53mg/L 及 3.99 mg/L。

4.2 反應參數對水中六價鉻去除之影響

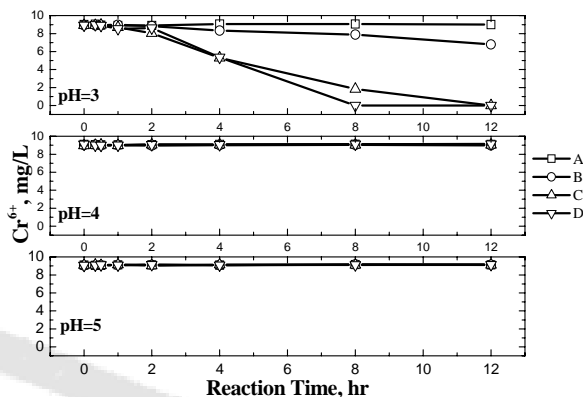


圖 5 六價鉻隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄ 調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C 及 D 為 Cr⁶⁺ 與 Fe⁰ 劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

由圖 5 可以得知，於起始 pH = 4 和 5 條件下，六價鉻與元素鐵劑量比在不同劑量比時(1:40、1:80 及 1:120)，溶液中六價鉻濃度在反應 12 小時後與起始濃度 9 mg/L 相近，亦即六價鉻與元素鐵間並無氧化還原反應發生。但於 pH = 3 條件下，水中六價鉻濃度隨反應時間之增加而降低，其中於六價鉻與元素鐵劑量比為 1:40 時，反應 12 小時後，六價鉻濃度變化由 9 mg/L 降低至 6.8 mg/L；在劑量比為 1:80 時，反應 12 小時後，六價鉻濃度幾乎完全被還原去除。然而在劑量比為 1:120 時，六價鉻在反應 8 小時後，濃度由 9 mg/L 降至約 0 mg/L。

4.3 元素鐵還原六價鉻水中亞鐵離子之生成與變動

由圖 6 可得知，在 pH = 4 和 5 條件下，於不同六價鉻與元素鐵劑量比時(1:40、1:80 及 1:120)，亞鐵離子不隨反應時間之增加而增加。但起始 pH = 3 條件下，水中亞鐵濃度隨反應時間之增加而提高，其中劑量比為 1:120 時，在反應 12 小時後，亞鐵濃度達約 10 mg/L。

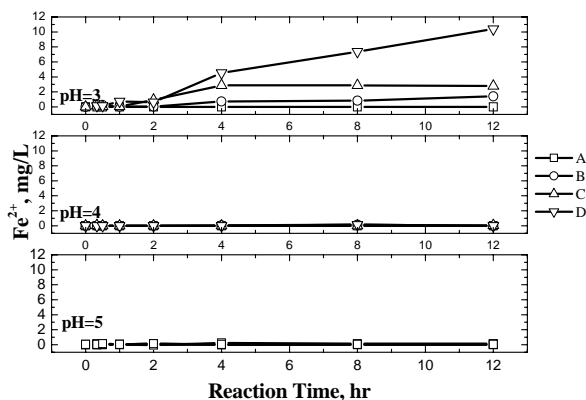


圖 6 亞鐵隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄調整pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C及D為Cr⁶⁺與Fe⁰劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

五 結論與建議

本研究證實元素鐵於 pH=4 之起始條件下，可將水中六價鉻還原成三價鉻，研究過程所獲取之相關資訊可提供作為實際工程設計之參考。

六 參考文獻

- Dube, B.K., Tewari, Kamlesh, Chatterjee, J., and Chatterjee, C., "Excess chromium alters uptake and translocation of certain nutrients in citrullus," *Chemosphere*, 53(9), pp. 1147-1153(2003).
- Pillay, A.E., Williams, J.R., El Mardi, M.O., Al-Lawati, S.M.H., Al-Hadabbi, M.H., and Al-Hamdi, A., "Risk assessment of chromium and arsenic in date palm leaves used as livestock feed," *Environment International*, 29(5), pp. 541-545 (2003).
- 謝俊明、石東生、黃璿雄、蔡豐遠、洪銘琪 "添加硫酸亞鐵降低國產水泥六價鉻含量研究"，勞工安全衛生研究季刊，第七卷，第二期，第 129-140 頁 (1999)。
- 孫嘉福、駱尚廉 "以鐵氧化物覆膜石英砂去除水中六價鉻之探討"，中國土木水利工程學

- 刊，第八卷，第二期，第 263-271 頁(1996)。
- 張祖恩、施百鴻、蔣立中、何寬宏，"垃圾焚化底渣吸附鉻酸離子之可行性研究"，第二十五屆廢水處理研討會，雲林縣(2000)。
- 林錕松、袁熙隆、傅聖峰，"利用零價鐵粉復育受重金屬鉻污染地下水之研究"，第二十六屆廢水處理技術研討會，高雄市(2001)。
- Pohlandt-Schwandt, K., Salthammer, T., and Marutzky, R., "Reduction of soluble chromate in wood ash by formaldehyde," *Biomass and Bioenergy*, 22(2), pp. 139-143(2002).
- Kiyak, Belgin, Özer, Ahmet, Altundogan, H.Soner, Erdem, Mehmet, and Tümen, Fikret, "Cr(VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag", *Waste Management*, 19(5), pp. 333-338(1999).
- Hongxiang, Fu, Gongxuan, Lu, and Shuben, Li, "Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP(4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO₂ as photocatalyst," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114(1), pp. 81-88(1998).
- Smith, W. H., and Purdy, G. M., "Chromium in aqueous nitrate plutonium process streams corrosion of 316 stainless steel and chromium speciation," *Waste Management*, 15(7), pp. 477-484(1995).
- Pettine, M., Barra, I., Campanella, L., and Millero, Frank J., "Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide," *Water Research*, 32(9), pp. 2807-2813(1998).
- Rengaraj, S., Yeon, Kyeong-Ho, and Moon, Seung-Hyeon, "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins," *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), pp. 273-287(2001).
- Nozawa, Mamie, Hu, Hong-Ying, Fujie,

Koichi, Tsuchida, Tomohiko, and Urano, Kohei, "Population dynamics of chromate reducing bacteria in a bioreactor system developed for the treatment of chromate wastewater," *Water Science and Technology*, 37(4-5), pp. 109-112(1998).

14. Prakasham, R.S., Merrie, J. Sheno, Sheela, R., Saswathi, N., and Ramakrishna, S.V., "Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*," *Environmental Pollution*, 104(3), pp. 421-427(1999).

15. 蔡正勳、蔡燦樺、郭家倫、曾迪華 “零價鐵反應牆整治受三氯乙烯污染地下水之回顧與評析”，*國立中央大學環境工程學刊*，第六期，(2000)。

16. 賴慧琳、劉聰德、龔佩怡、李美貴 “以零價金屬進行水中五氯酚之去氯處理” *嘉南學報*，第二十九期，第 65-76 頁(2003)。

