嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

廢鐵屑、鑄鐵砂及商用元素鐵素材於水中之腐蝕現象比較研究

計畫類別：☑個別型計畫　　□整合型計畫

計畫編號：CNEV-91-12

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：廖志祥

共同主持人：

計畫參與人員：李明堂、劉育純

執行單位：環境工程衛生系

中華民國　92　年　2 月　27 日

廢鐵屑、鑄鐵砂及商用元素鐵素材於水中之腐蝕現象比較研究

計畫編號: CNVE-91-12
執行期限: 91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

主持人: **廖志祥** 教授 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系
E-mail address: **seanliao@ms17.hinet.net**

摘要

本實驗主要觀察不同素材鐵腐蝕狀況，並評估實際運用於取代商業元素鐵之可能性，實驗條件是以廢鐵屑 5 g、鑄鐵砂 5 g、商用元素鐵(粒徑 150 μm)0.5 g 置於錐形瓶中，再分別加入 250 ml 之 RO 水。在振盪（125 rpm、溫度為室溫）及靜置（溫度為室溫）條件下，觀察各種素材之腐蝕變化，在振盪條件下觀察不同素材第一天之變化情形，其中鑄鐵砂已呈淡黃褐色，而廢鐵屑及元素鐵並無明顯之變化。第二天，廢鐵屑、元素鐵已有淡黃褐色產生。第三天，鑄鐵砂呈黑色混濁狀。，鑄鐵砂亦如第三天並無明顯改變。對照兩組之變化，靜置條件下其表面腐蝕之顏色變化，有關 DO、pH 及 ORP 變化，詳如圖 1、2 所示。這些結果顯示，水中 DO 及 ORP 數值在振盪條件下，較靜置條件下者為高。然而，在 pH 值方面，靜置條件下者相對較高。另外，在靜置條件下之 DO 及 ORP 曲線，呈現明顯下降的趨勢，而 pH 曲線則有漸增趨勢。相對地，振盪條件下的 DO、pH 曲線，整體而言，呈現較平穩趨勢，而 ORP 曲線則具有些微下降的趨勢。一般而言，在靜置條件下曲線的上升或下降趨勢較明顯，而在振盪條件下曲線之變化趨勢較為和緩。由於實驗中的 pH 值為微鹼水質，大部分的亞鐵離子都轉成氧化鐵銹，是以水中無法檢測出殘餘亞鐵離子。

前　言

在 89 年 2 月，國內通過「土壤與地下水整治法」，對於受污染廠址除了需要進行調查、評估外，更需要現地處理技術。現地「透水性反應鐵牆技術」為近十年來逐漸取代「抽取處理系統」(Pump-and-treat system)，此透水性反應鐵牆技術上屬於被動無須外加能源，反應物為無害性，無須地上結構建築物，且可以長期無須人力進行操作維護等多項優點。本研究評估廢鐵屑、鑄鐵砂可否回收使用於透水性反應鐵牆的技術，並使用商用元素鐵對照比較其效用。元素鐵(Fe^0)經腐蝕反應後產生二價鐵(Fe^{2+})和 $2e^-$，其中 e^-具有還原目標污染物作用，這種還原特性可以用在硝酸鹽脫氮或含氯有機物污染物之脫氯。在不同實驗條件下，本研究比較這些素材在水中之腐蝕變化，藉以了解將其應用於水中污染物還原處理之可行性。是以，研究項目主要探討：(1)振盪作用對元素鐵之腐蝕影響效應；(2) 以氯化鈉（NaCl)、模擬地下水中遭受海水入侵，在有 Cl^- 存在時對於鐵素材之腐蝕狀況影響。(3) Fenton 法後尚有過氧化氫(H_2O_2)存在對於鐵素材之腐蝕狀況影響(4) 天然水中含有腐質酸(Humic Acid, HA)對元素鐵腐蝕之影響效應。實驗進行時，在不同時間監測溶氧（DO)、酸鹼值（pH)、氧化還原電位（Oxidation-reduction potential ,ORP)、二價鐵、過氧化氫及評估素材表面之變化情形。

實驗材料與方法

試藥與儀器

商用元素鐵(粒徑 150 μm)，廢鐵屑、鑄鐵砂、比較之腐蝕情形。先將各 5g 不同素材放置於三角錐瓶加入 250 mL RO 水，比較在水樣中存在於氯化鈉（NaCl)、過氧化氫（H_2O_2)、腐質酸(Humic Acid, HA)對元素鐵腐蝕之影響效應不同時間監測水樣 pH 值、ORP、DO 及二價

鐵、過氧化氫，於使用 pH 計（SunTex）、ORP(TS-2) 、DO 計(WTW Oxi 330)測定。及評估素材表面之變化情形。

水質分析

H_2O_2 殘餘之分析方法，依 Seller 氏建議（Seller，1980），以草酸鉀鈦 ($K_2TiO(C_2O_4)$ • $2H_2O$，Riedel-de Haen) 酸性溶液，與 H_2O_2 產生四價鈦之黃顏色錯合物，利用分光光度計（Shimadzu UV-1201）於 400 nm 測其吸收度，並從 H_2O_2 標準檢量線（Y = 47.053 X -1.8004，R^2 = 0.9985）計算出水樣中 H_2O_2 之殘餘濃度 H_2O_2 殘餘之分析方法。Fe^{2+}殘餘之分析方法依 Standard Method，以 1,10-phenanthroline(OSAKA)酸性溶液，與 Fe^{2+} 生橘紅色之錯合物，利用分光光度計（Shimadzu UV-1201）於 510 nm 測其吸收度，並從 Fe^{2+}標準檢量線（Y = 42.811 X – 1.8002，R^2 = 0.9995）計算出水樣中 Fe^{2+}之殘餘濃，

結果與討論

震盪效果

比較不同元素鐵素材在靜置與震盪狀況下(125rpm)DO，PH，ORP，在 0.25、3、6、24、30、54、60 小時之反應變化，水樣 pH 值、ORP、DO 及氣離子濃度，圖 1 之 a 中不同鐵素材之 DO 在經過 15 分鐘後已有明顯差別值為廢鐵屑 4.54 mg/l、鑄鐵屑 0.16 mg/L、元素鐵 3.13 mg/L 在其中以鑄鐵屑腐蝕最快，圖 1 之 a 鑄鐵屑溶氧逐漸升高，元素鐵及廢鐵屑皆下降；最終溶氧趨近 1-2mg/L、觀察圖 1 之 b 靜置狀況下之 pH 變化，不同素材鐵以 pH 差距最高的時間點（15 分鐘）做比較差距為 0.59 最終監測為 60hr 其所有素材鐵 pH 皆趨近 8，圖 1 之 c 觀察 ORP 之變化，先看廢鐵屑初使 ORP 為 137mv；在 24 小時內呈現劇烈下降 24 時 ORP 其值-163mv 之後之 60 小時 ORP 呈現穩定狀況略有上升趨勢最終 ORP 為-102.5mv。鑄鐵屑為反應最快速的初始 ORP 值為-168mv 之後反應為緩慢且趨勢向上最終為-50.5mv。元素鐵之反應呈現緩慢，最高之 ORP 在 30 小時其值為 105.5 最低在 60 小時其值為-10mv。在震盪條件下，觀察圖 2 之 a，DO 之變化量，三者比較皆呈現平緩走向，以廢鐵屑 DO 最低其最低值在 54 小時值為 3.08 mg/l 平均為 3.6mg/l，鑄鐵屑溶氧值在三者之中約略比廢鐵屑 DO 高除 1 mg/L 其平均為 4.5mg/L。元素鐵為溶氧最高平均 DO 為 4.9mg/L。b 圖不同素材鐵之 pH 值相差不多最大 1.3 初始趨近於 9，60 hr 皆接近於 8，反應 pH 下降 1。圖 2 之 c 廢鐵屑 ORP 初始為 32mv 在 30hr 之間為 ORP 快速上升過之後為緩慢下降。廢鐵屑初始值為-45 在 30hr 之間為 ORP 快速上升過之後為緩慢上升。元素鐵 15 分鐘 ORP 為 116mv 在為平緩趨勢上升。比對圖 1 與 2 之 DO 曲線整體看來有震盪的 DO 較高約高出 2mg/L（比較 pH 之差距約 0.5 震盪比靜置低。ORP 之效應最終靜置 ORP 呈現負值而在震盪狀況下為正值。

不同元素鐵素及不同水質條件中之影響效應

在震盪條件下比較元素鐵及廢鐵屑不同水質條件中對於腐蝕之影響。其水質條件分別如下 NaCl 5000mg/L、H_2O_2，200mg/L、HA 20mg/L 其中代表意義為，NaCl 為模擬地下水中遭受海水入侵，在有 Cl^- 存在時對於鐵素材之腐蝕狀況影響，氧化氫（H_2O_2）存在為模擬 Fenton 法後尚有 H_2O_2 過對於鐵素材之腐蝕狀況影響，腐質酸（Humic Acid, HA）天然水中所含，評估對元素鐵腐蝕之影響效應。圖 3 元素鐵狀況中 a 圖不同水質條件下所呈現之 DO 約略以含有 H_2O_2 狀況下 DO 為最高，最終其 DO 約 4mg/l。pH 之狀況已 RO 水為最高，以 NaCl 最低反應過程中 pH 質間距仍為維持相通，ORP 之變化情況初始變化較大以 H_2O_2 狀況下 ORP 為最高其值為 221mv，以 HA 之值最低其值為 104mv，最終 ORP 皆趨近 100mv 。圖 4 廢鐵屑中 DO 以 H_2O_2 狀況下 DO 為最高值為 8.35mg/L，其餘水樣 DO 為 4mg/L 左右，最終 DO 皆趨近於 3mg/L。pH 以 RO 最高 NaCl 最低，在反應過程中 pH 大略維持一定。ORP 以 H_2O_2 狀況下變動最大 NaCl 最低最終皆趨近 100mv。比較元素鐵與廢鐵屑可發現，DO 皆以 H_2O_2 狀況下 DO 為最高，DO 元素鐵比廢鐵屑不同水樣條件下約高 1mg/L。

pH 值之狀況比較結果發現兩種不同鐵材呈現相同狀況。ORP 以元素鐵之狀況下高出 20mv 左右。

Fe^{+2} 之溶出檢測，檢驗結果皆無 Fe^{+2} 溶出，由 pH 質可以得知因 pH 皆高於 4 以上，因此鐵之氧化皆成了 Fe^{+3} 。**使用 a.元素鐵 b.廢鐵屑之 H_2O_2 殘餘變化情形**

H_2O_2 原始濃度為 200mg/L，經過三小時後測定，由圖 5 可知使用元素鐵狀況下 H_2O_2 殘餘濃度 169mg/L，使用廢鐵屑狀況下 H_2O_2 殘餘濃度 116mg/L，在反應經過 30 小時後其 H_2O_2 皆消耗完畢。由圖形得知廢鐵屑消耗較快之 H_2O_2。

結　論

綜合上述實驗結果，可以得到下結論：

1 表面腐蝕狀況以速率來看鑄鐵屑最快，其次是廢鐵屑，最慢是元素鐵。

2 在不同素材鐵震盪的狀況下 DO、pH、ORP 趨近相近。

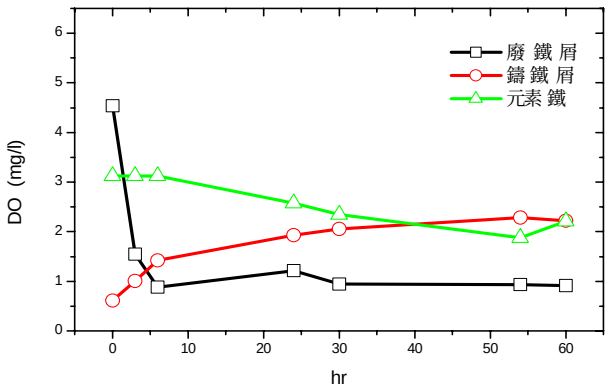
3 不同水質條件下 pH 值不為因鐵的素材而有所改變。

4. 不同水質條件下 DO、ORP 會因鐵的素材不同而有不同。

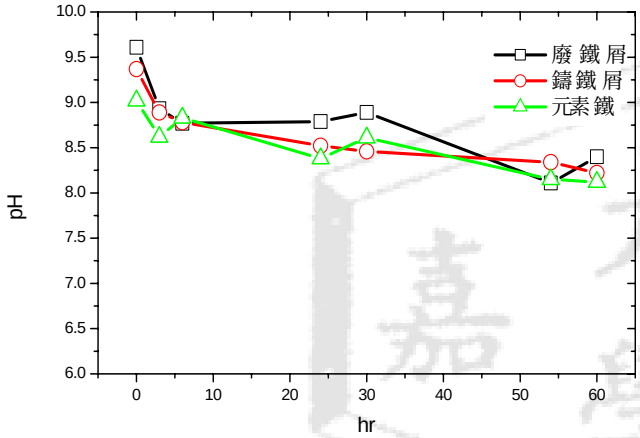
參 考 文 獻

1. Sellers, R.M., “ Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide Using Potassium(IV) Oxalate.” , Analyst, 105, 950-954, 1980.
2. A. P. H. A., A. W. W. A., and W. P. C. F.,“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. ” 14th Ed, AmericanPublic Health Association Washington, D. C.,208-213.
3. Gotpagar J., Grulke E., Tsang T. and Bhattacharyya. “ Reductive Dehalogenation of Using Zero-valent Iron. ” Environmental Progress, 16(2), 137-143, 1997.

a



b



c

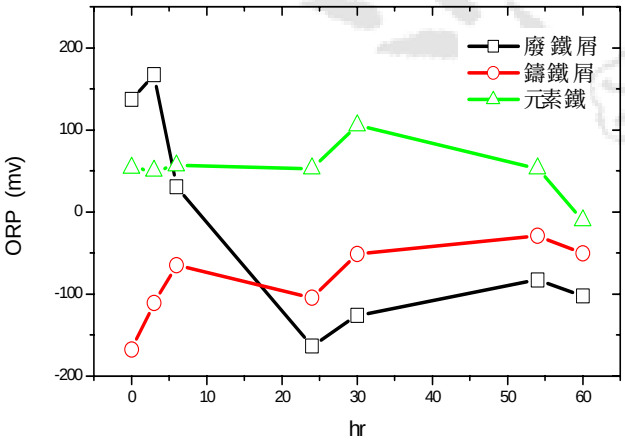
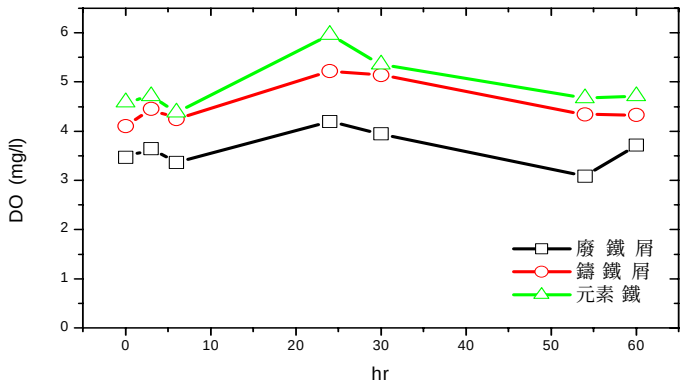
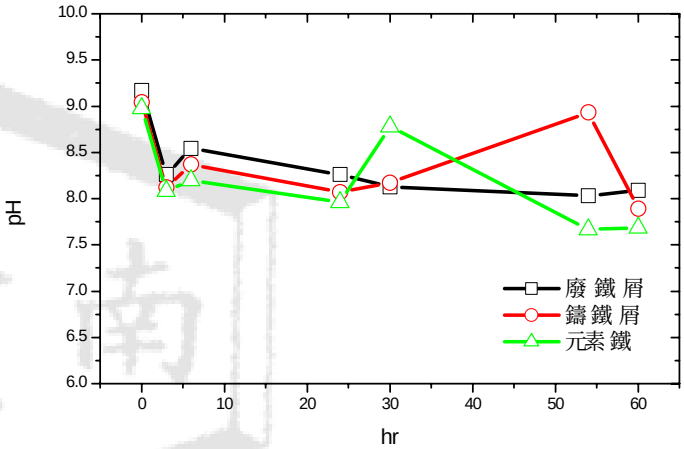


圖 1.不同元素鐵素材對 a.(DO) b.(pH) c.(ORP)之影響效應(靜置)

a



b



c

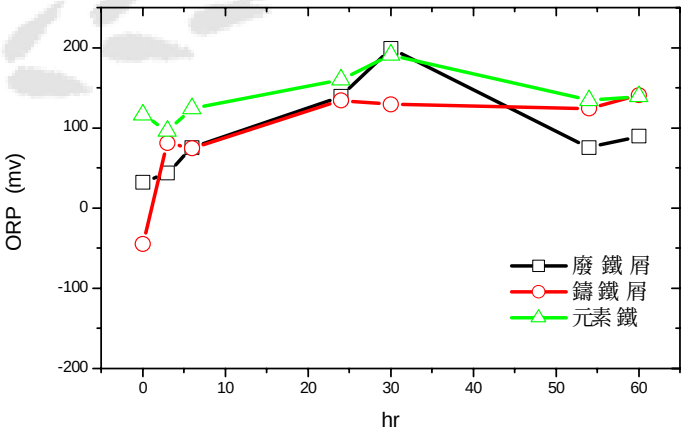
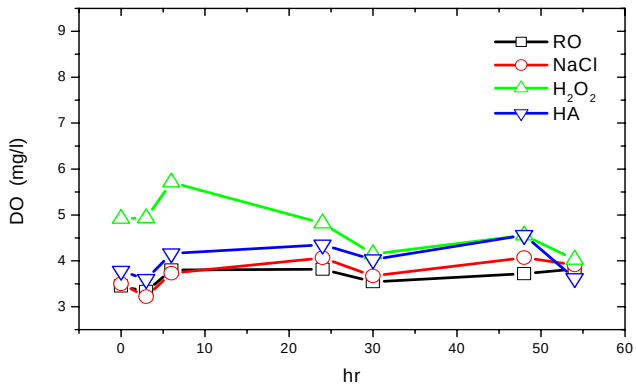
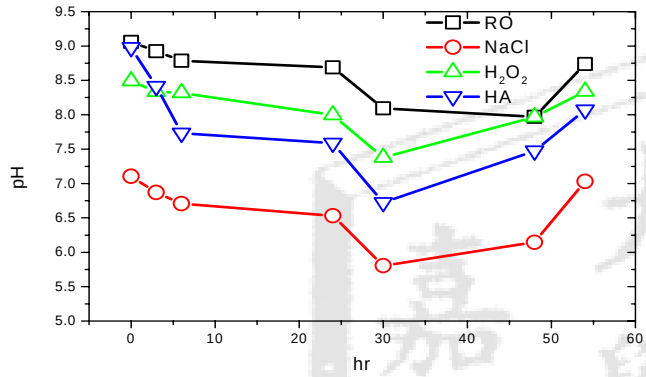


圖 2.不同元素鐵素材對 a.(DO) b.(pH) c.(ORP)之影響效應(使用震盪機)

a



b



c

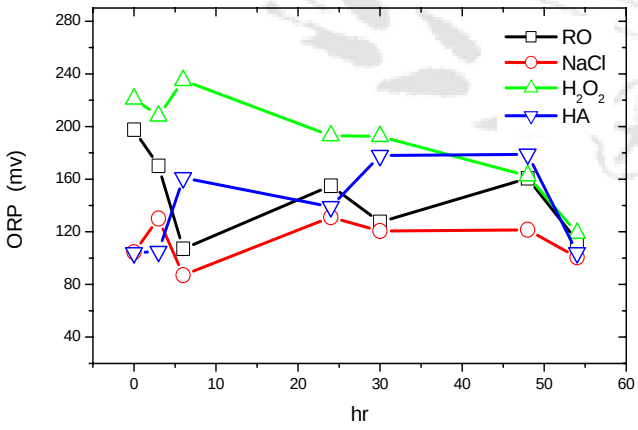
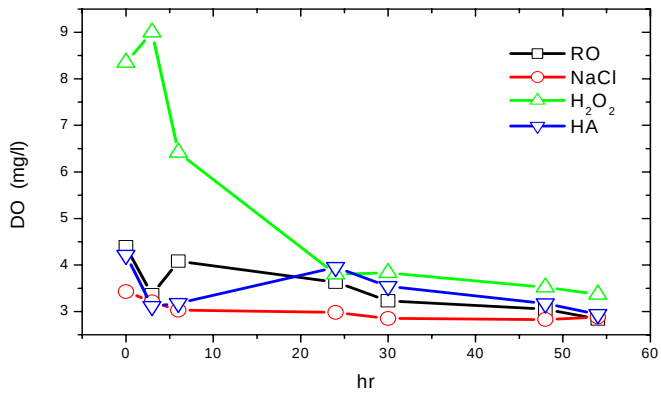
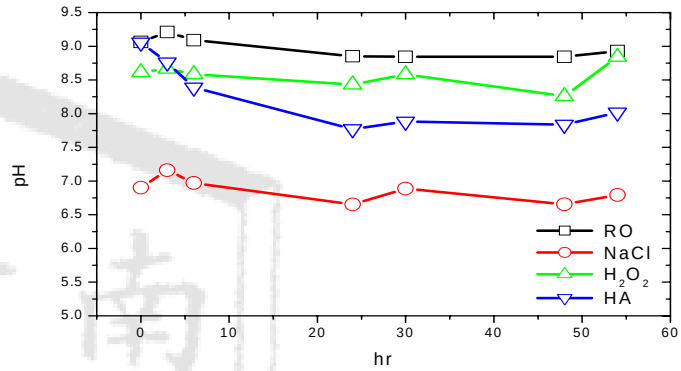


圖 3. 使用元素鐵及不同水質條件中之 DO.pH.ORP 的變化情形

a



b



c

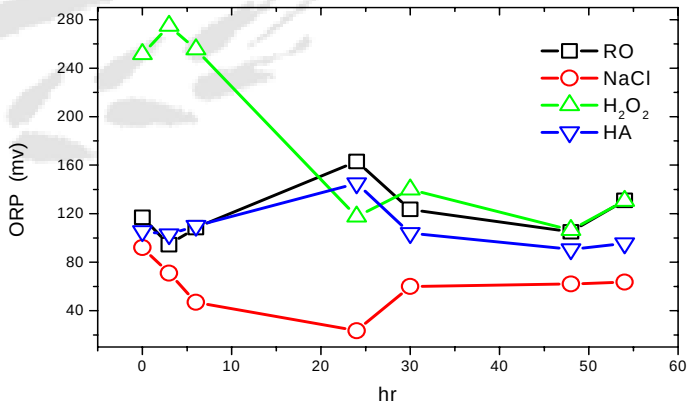
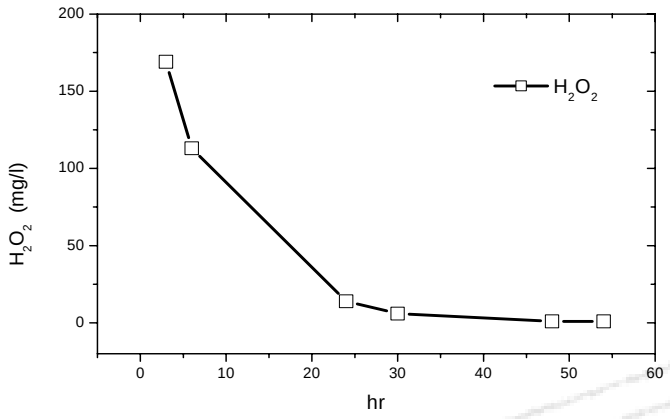


圖 4.使用廢鐵屑及不同水質條件中 DO.pH.ORP 的變化情形

a



b

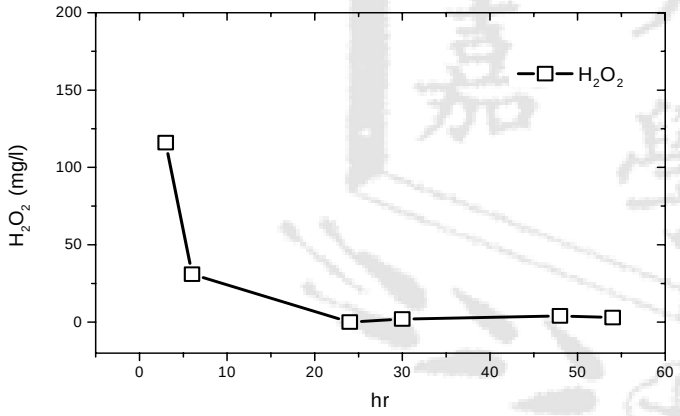


圖 5.使用 a.元素鐵 b.廢鐵屑之 H_2O_2 殘餘變化情形