

不溶性黃酸鹽處理重金屬廢水之研究

陳滄欽¹、張祖恩^{1*}、呂明和²、林財富^{1,3}、張益國³、柯明賢³

摘要

本研究以農業廢棄物花生殼及不溶性澱粉為擔體，經交聯及黃酸化處理後，於表面上形成具螯合能力之巖基的不溶性黃酸鹽-花生殼黃酸鹽 (Insoluble Peanut-shell Xanthate, IPX) 及不溶性澱粉黃酸鹽 (Insoluble Starch Xanthate, ISX)，應用二者螯合去除溶液中金屬離子之能力，可供用於處理重金屬廢水，達放流水標準；且生成物符合 TCLP 要求，屬一般事業廢棄物，於後續回收處理或最終處置上均具環境友善性。黃酸化吸附材處理程序，不僅可有效處理重金屬廢水，同時又解決農業廢棄物處置問題，更進而使農業廢棄物成為可再利用之資源材料。

關鍵詞：不溶性黃酸鹽、農業廢棄物、重金屬

一、前言

傳統含金屬離子廢水處理方法包括化學沉澱、離子交換、吸附、逆滲透及薄膜過濾等[1]，其中加鹼化學混凝沉澱為最常使用之方式[2]，該程序所產生的重金屬污泥主要是以難溶性之金屬氫氧化合物存在，但重金屬與氫氧根離子隨著 pH 值不同

會產生各種不同型態之錯合物，其在水中的溶解度亦隨之不同。在強酸之環境下，金屬氫氧化物會由不溶態污泥轉而形成溶解態離子，使得重金屬氫氧化物污泥不再具化學穩定性，因此常須進一步固化/穩定化處理，以降低重金屬在最終處置時再溶出的可能性[3,4]。然而，重金屬廢水經化學沉澱後產生大量污泥，不僅後續固化/穩定化處理成本高，且無法完全免除對環境之衝擊[5,6]，較不符合資源永續利用原則。

因此，本研究遂積極進行研發以找尋另一有效、環境友善之處理程序來取代傳統之處理流程，而要解決此一重金屬污泥問題，首先勢必由廢水處理技術著手。近年來有學者研究「黃酸鹽(Xanthate，化學式為 ROCSSM)」，由於其與重金屬間具有

¹國立成功大學環境工程學系

²崑山科技大學環境工程系

³國立成功大學資源再生及管理研究中心

*Corresponding author :

TEL: +886-6-2757575 ext. 68524;

FAX: +886-6-2752790;

E-mail: juuen@mail.ncku.edu.tw

極強之錯合鍵結能力且彼此間錯合形成不溶性之錯合物，目前逐漸應用在含重金屬或其螯合物廢水處理上。但，習知黃酸鹽之使用主要以烷基黃酸鹽為主，烷基黃酸鹽製作過程中因使用乙醇、丙醇、丁醇等醇類，製作成本較高（商用烷基黃酸鹽價格每克達 15 元以上），較不符合產業利用上之經濟效益要求，因此多使用於經濟價值高之貴重金屬浮選處理技術。有鑑於此，本研究開發製作成本較低且符合資源回收再利用之農業廢棄物所衍生之黃酸鹽，並建立螯合吸附材處理重金屬廢水方法，有效達成廢水清淨、金屬濃集及資源回收之多重目標。

二、研究材料與方法

本研究就不溶性黃酸鹽 (ISX、IPX) 處理程序，檢討在不同反應條件下去除溶液中重金屬離子之成效，探討最佳操作條件。茲將研究內容及方法分述如下：

1. 基材選擇

使用農業廢棄物(花生殼)及農業廢棄物衍生材(不溶性澱粉)當基材，將花生殼以超音波震盪清洗技術確實清除孔隙內雜質，之後將花生殼破碎，選擇 0.30~0.85mm 範圍之顆粒為主原料；澱粉部分，則利用玉米澱粉(corn-starch)粉末。

2. 花生殼黃酸鹽、澱粉黃酸鹽製備

分別選取前處理過之花生殼、玉米澱粉粉末浸泡於氯化鈉及環氧氯丙烷之溶液中，再加入氫氧化鉀溶液及環氧氯丙烷溶液，經攪拌 16 小時後，控制於鹼性環境 pH=13~14 及低溫 $T \leq 5^{\circ}\text{C}$ ，添加二硫化碳溶液進行黃酸化反應，以 300rpm 攪拌 2 小時。形成之花生殼黃酸化材料再以去離子水、丙酮、乙醚清洗，最後以真空冷凍乾燥，獲得一種可供螯合吸附水中重金屬的花生殼黃酸鹽、澱粉黃酸鹽吸附材。

3. 含銅廢水處理

對花生殼黃酸鹽、澱粉黃酸鹽進行不同銅/硫（溶液中銅含量/花生殼黃酸鹽硫含量）莫爾比之恆溫吸附試驗，以 $S / \text{Cu} = 1 \sim 8$ 條件反應，批次式去除銅離子濃度 (1,000 mg/l) 溶液。另外，選擇最適銅/硫莫爾比條件進行吸附效能與時間之關係研究，探討黃酸鹽處理程序所需之反應時間。此外，亦對生成物進行毒性特性溶出程序 (TCLP) 測試，探討其溶出毒性。

此外，整合二種黃酸鹽過濾材，採二階段程序處理含銅廢水。以固定床過濾設備（如 Figure 1 所示），先經第一階段花生殼黃酸鹽處理高濃度含銅廢水（1,001 mg/l），出流水再續以第二階段不溶性澱粉黃酸鹽處理之，探討連續流情況下以不溶性黃酸鹽處理含銅廢水之可行性。

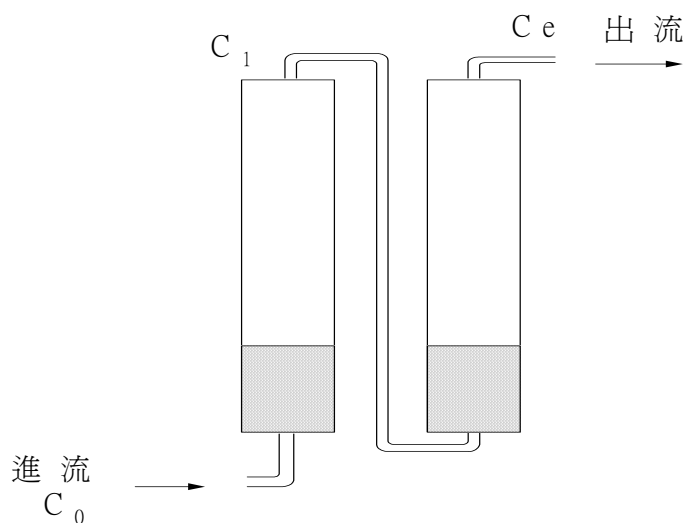


Fig. 1. Column apparatus for copper removal experiments.

4. 銅、鉛、鋅混合廢水之處理

以花生殼黃酸鹽對 500 mg/l 之銅、鉛、鋅混合溶液進行吸附測試，另以不溶性澱粉黃酸鹽對 100mg/l 之銅、鉛、鋅混合溶液進行吸附測試，探討黃酸鹽去除重金屬離子效能。

三、結果與討論

1. 花生殼黃酸鹽、不溶性澱粉黃酸鹽特性

本研究控制交聯、植硫程序溫度（由室溫降至 5°C 以下）及 pH=13~14，藉以進行植基反應。經黃酸化所得之花生殼黃酸鹽、不溶性澱粉黃酸鹽，其製造成本分別為每克 0.50、0.45 元，較商用烷基黃酸鹽價格(每克達 15 元以上)便宜，而其含硫量各為 9.8% 及 11.0%（成份組成如下列 Table 所示）。

Table 1 Elemental analyses of insoluble peanut-shell xanthate and insoluble starch xanthate.

	元素重量百分比 (%)		
	C	S	H
花生殼黃酸鹽	29.9	9.8	5.0
不溶性澱粉黃酸鹽	28.2	11.0	5.3

2. 含銅廢水之處理成效

(1) 花生殼黃酸鹽於不同銅/硫（溶液中銅含量/花生殼黃酸鹽硫含量）莫爾比條件下之恆溫吸附試驗結果如 Figure 2 所示。當銅/硫為 1:1 時，銅離子去除率最高，可達 93.5%（反應時間 60 分鐘），且此反應條件下，花生殼黃酸鹽單位吸附能力達 185 mg Cu/g-花生殼黃酸鹽，具良好之吸附去除容量。另外，花生殼黃酸鹽之吸附去除速率快，於銅/硫為 1:1、銅離子 1,000 mg/l 條件下，反應 1 分鐘即達 80% 以上去除率（如 Figure 3 所示）。上述結果顯示花生殼黃酸鹽具一定之銅離子去除能力，且因其反應速率快，應用於廢水處理時具節省設備空間之優勢。

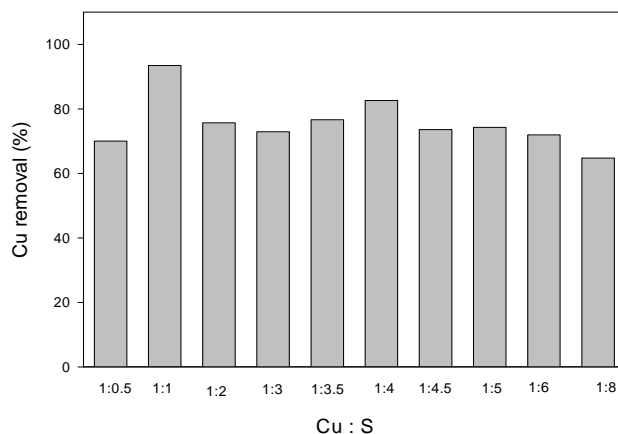


Fig. 2. Removal of copper by treatment with IPX under various Cu/S molar ratio. Initial Cu concentration = 1000 mg/l, reaction time = 60 mins, temperature = 25°C.

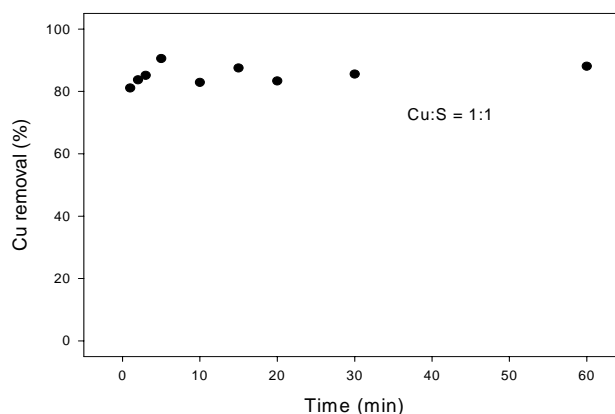


Fig. 3. Removal of copper by treatment with IPX under various reaction time. Initial Cu concentration = 1000 mg/l, Cu/S molar ratio = 1, temperature = 25°C.

(2) 於不溶性澱粉黃酸鹽方面，不同銅/硫（溶液中銅含量/不溶性澱粉黃酸鹽硫含量）莫爾比之恆溫吸附試驗結果如 Figure 4 所示。當銅/硫為 1:2 以下(1:2~1:8)時，銅離子去除率均可達 99.9% 以上，且不溶性澱粉黃酸鹽單位吸附能力於銅/硫為 1:2 時，達 120 mg Cu/g-不溶性澱粉黃酸鹽。另外，不溶性澱粉黃酸鹽之吸附去除速率快，於特定控制條件下可有效且迅速去除

銅離子，其順序為 $\text{Cu/S} = 1:4$ (7 分鐘，銅離子去除 99.9% 以上) $> \text{Cu/S} = 1:2$ (20 分鐘，銅離子去除 99.9% 以上) $> \text{Cu/S} = 1:1$ (60 分鐘，銅離子去除 57%)，顯示 Cu/S 愈低，銅離子去除速率愈快 (如 Figure 5 所示)。欲將溶液中銅離子去除至放流水 3mg/l 標準，需控制銅/硫比於 $1:2$ 以下、反應時間 20 分鐘以上。

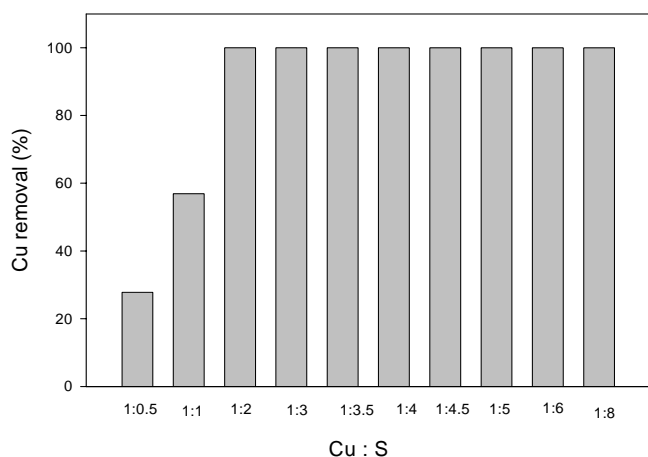


Fig. 4. Removal of copper by treatment with ISX under various Cu/S molar ratio. Initial Cu concentration = 1000 mg/l , reaction time = 60 mins, temperature = 25°C .

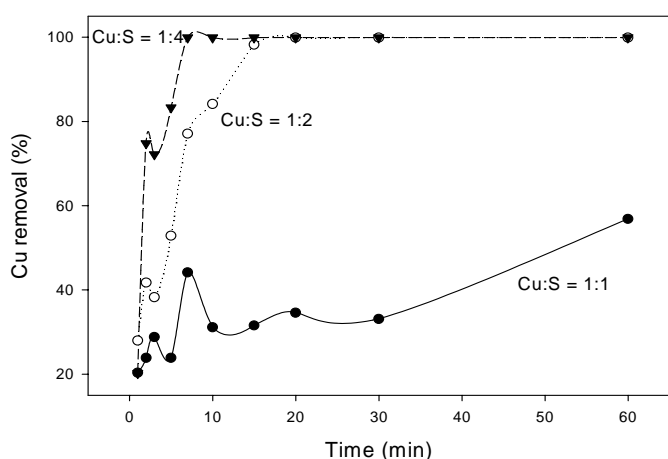


Fig. 5. Removal of copper by treatment with ISX under various reaction time. Initial Cu concentration = 1000 mg/l , Cu/S molar ratio = $0.25 \sim 1$, temperature = 25°C .

Tare et al. [7]及 Kim and Lim [8]亦使用澱粉材料但不同製程之澱粉黃酸鹽處理重金屬廢水，其實驗結果與本研究結果類似，控制於適當 Metal/S 比例下，可將溶液中金屬離子去除至符合放流水標準。

(3) 毒性特性溶出試驗結果

對前述花生殼黃酸鹽、不溶性澱粉黃酸鹽應用於含銅廢水，處理後所得之花生殼黃酸銅生成物及不溶性澱粉黃酸銅生成物進行 TCLP 測試。試驗結果為花生殼黃酸銅溶出 $0.5 \sim 1.4\text{ mg/l}$ 銅離子 (平均 1.0 mg/l)、不溶性澱粉黃酸銅溶出 $0.5 \sim 1.0\text{ mg/l}$ 銅離子 (平均 0.7 mg/l)，結果均遠小於 TCLP 法規限值 (銅及其化合物(總銅): 15.0 mg/l)，顯示花生殼黃酸銅及不溶性澱粉黃酸銅生成物屬一般事業廢棄物，可供回收再利用或採分區掩埋管理之衛生掩埋處理方法進行最終處置。

(4) 複合黃酸鹽管柱處理銅離子成效

雖然花生殼黃酸鹽無法直接處理含銅廢水達放流水標準，但其較不溶性澱粉黃酸鹽具製造成本便宜及反應速率快等優點，遂複合二種黃酸鹽處理含銅廢水。第一階段使用花生殼黃酸鹽，可將 $1,001\text{ mg/l}$ 廢水處理至 $95.0 \sim 188.9\text{ mg/l}$ 水準， $\text{pH} = 6.1 \sim 6.2$ ；續將第一階段出流水以第二階段不溶性澱粉黃酸鹽處理，可將廢水處理至 $\text{N.D.} \sim 0.6\text{ mg/l}$ 水準， $\text{pH} = 7.4 \sim 10.3$ 。此複合式黃酸鹽處理程序可有效處理高濃度含銅廢水至符合放流水 3 mg/l 標準。

3. 銅、鉛、鋅混合廢水之處理成效

以花生殼黃酸鹽對 500 mg/l 之銅、鉛、鋅混合溶液進行吸附測試，於金屬/硫莫爾比 1 條件下，其經 60 分鐘之吸附後，銅、鉛、鋅之去除率分別為 66.8% 、 99.9% 、

58.1%。顯示花生殼黃酸鹽具選擇性吸附去除能力，其效果依序為鉛>銅>鋅。

另以不溶性澱粉黃酸鹽對 100mg/l 之銅、鉛、鋅混合溶液進行吸附測試，於金屬/硫莫爾比 0.5 條件下，其經 30 分鐘之吸附後，銅、鉛、鋅之去除率分別為 99.9%、99.9%、94.7%，銅、鉛可達放流水 3 mg/l(銅)、1 mg/l(鉛)標準，鋅則略高於 5 mg/l 之放流水標準。欲去除鋅離子，需添加更多之不溶性澱粉黃酸鹽(金屬/硫莫爾比控制於 0.25)，方可達標。

四、結論與建議

1. 經由元素分析顯示，花生殼黃酸鹽、不溶性澱粉黃酸鹽其含硫量各為 9.8% 及 11.0%，顯示本研究已成功植硫於農業廢棄物花生殼及澱粉中。
2. 花生殼黃酸鹽於 Cu/S 為 1:1 反應條件下，可去除溶液中銅離子達 93.5%，且此單位吸附能力達 185 mg Cu/g-花生殼黃酸鹽，具良好之吸附去除容量。另外，花生殼黃酸鹽之吸附去除速率快，應用於廢水處理時具節省設備空間之優勢。
3. 不溶性澱粉黃酸鹽於 Cu/S 為 1:2 以下 (1:2~1:8) 時，可去除溶液中銅離子達 99.9% 以上達放流水 3mg/l 標準，且單位吸附能力達 120 mg Cu/g-不溶性澱粉黃酸鹽。Cu/S 愈低，銅離子去除速率愈快，所需反應時間愈短。
4. 花生殼黃酸鹽去除重金屬離子能力雖較不溶性澱粉黃酸鹽差，但其選擇性吸附能力則較佳且反應速率較快，可應用於重金屬分離之前處理。
5. 花生殼黃酸鹽、不溶性澱粉黃酸鹽應用於含銅廢水處理後所得之花生殼黃酸銅生成物及不溶性澱粉黃酸銅生成物

可通過 TCLP 法規限值，生成物均屬一般事業廢棄物，可供回收再利用或採分區掩埋管理之衛生掩埋處理方法進行最終處置。黃酸鹽直接穩定化處理銅離子之程序綜合解決廢水中金屬離子去除及後續金屬污泥處置之問題，有潛力取代傳統加鹼沉澱後再予以水泥固化之處理程序。

誌謝

承蒙經濟部學界開發產業技術—有害重金屬污泥減量、減容及資源化關鍵技術之開發與推廣三年計畫(92-EC-17-A-10-S1-0007)的經費支助，使本研究得以順利完成，在此特別誌謝。

參考文獻

1. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D., 1999., "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals," *Water Research*, 33(11), pp. 2469-2479 (1999).
2. Patterson, J.W., "Effect of carbonate ion on precipitation treatment of cadmium, copper, lead and zinc," *Proceeding 36th Annual Industrial Waste Conference*, 1981, Purdue University, pp. 579-602, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.
3. Barth, E. F., "An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment," *Journal of Hazardous Materials*, 24, pp. 103-109 (1990).
4. Bricka, R.M., "Investigation and evaluation of the performance of solidified cellulose and starch xanthate heavy metal sludges," *U.S. Army Corps of Engineers Waterway Experiment Station, Technical Report EL-88-5. Vicksburg,*

Mississippi (1988).

5. Cheng, K.Y., "Controlling mechanisms of metal release from cement-based waste form in acetic acid solution," Ph.D. Dissertation, University of Cincinnati, Cincinnati, OH (1991).
6. Lin T.T., "Reaction Mechanism and Leaching Behaviors of CuO Solidified/Stabilized with Cement," Ph.D. Dissertation, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, (1993).
7. Tare, V., Chaudhari, S. and Jawed, M., "Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy metal removal from wastewaters," *Water Science and Technology*, 26(1-2), pp. 237-246 (1992).
8. Kim, B. S. and Lim, S.-T., "Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch", *Carbohydrate Polymers*, 39, pp. 217-223 (1999).