

泡沫浮除法去除水中銅離子

高中組應用科學科第二名

私立普門高級中學

作者：溫淑媛

指導教師：張泰華、黃永哲

一、研究動機

本組同學在課程實驗—銅與硝酸的反應，發現：此一小小的實驗，卻造成了不少銅離子廢水的產生，故本實驗欲利用泡沫浮除法具有佔地小、高速率操作、污泥體積小及濃度高等的好處，去除水中銅離子，使之延伸至其他重金屬廢水。

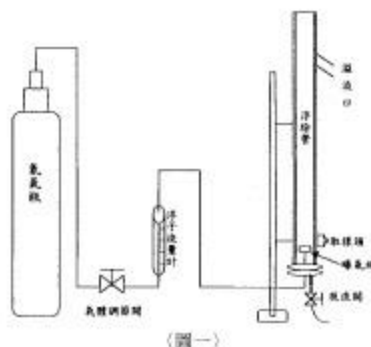
二、研究目的

重金屬為水體中主要有害物質之一，除來自於工業廢水的排放外，各級學校實驗室也是其中一污染源。泡沫浮除法經濟又方便，因此本實驗對實驗室重金屬廢液的處理實具有相當之實用性。

本組又率先討論天然腐植酸(humic acid)對浮除系統的影響和效果，這個部分是前人仍未仔細探討的。

三、研究設備及器材

- (一) 泡沫浮除裝置一架(圖一)。
- (二) 電子天平一台。
- (三) 定量瓶、燒杯、量筒、吸球和定量吸管數個。
- (四) 磁石攪拌器一台。
- (五) 碼錶兩支。
- (六) pH meter 一台。
- (七) 火焰式原子吸收光譜儀(AA)一台。
- (八) 藥品：十二烷基磺酸鈉(SDS-SODIUM DODECYLSULFONATE)、氯化銅、天



然腐植酸(humic acid)、凝劑—硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)。

四、研究過程和方式

實驗步驟如下：

(一) 先加入適量的高濃度 CuCl_2 溶液至450ml的水中，攪拌均勻並調整pH值至5~6之間。

(二) 分別加入適量藥劑，且在加入每一藥劑時予以攪拌均勻並調pH值至5~6之間，最後將溶液體積控制為500ml。

(三) 倒入浮除管柱中(圖一)，通入 N_2 氣。

(四) 經由浮子流量計調整氣體流量至110ml/min，待氮氣流量穩定後，開始計時。

(五) 測其起泡時間、排出水量，至15分鐘時，從取樣口抽出樣品，並以AA測其 Cu^{2+} 的剩餘濃度，測定 Cu^{2+} 的波長設在324.7nm。

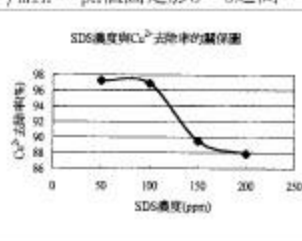
(六) 算其 Cu^{2+} 的去除率和水質濃縮比。

五、結果

表一、取固定體積的 CuCl_2 溶液於水中快混3分鐘後，加入適量的SDS快混5分鐘，再進行浮除過程15分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原 Cu^{2+} 濃度為12.8ppm，溶液總體積為500ml。

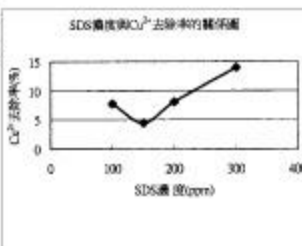
表二、取固定體積的 CuCl_2 溶液於水中快混3分鐘後，再加入適量的SDS快混5分鐘後，進行

編號	剩 Cu^{2+} (ppm)	SDS(ppm)	起泡時間	排水量(ml)	Cu^{2+} 剩餘率(%)	濃縮比
1	0.35	50	06:52	12	97.3	41.7
2	0.4	100	05:19	69	96.9	8.3
3	1.35	150	03:06	137	89.5	3.6
4	1.55	200	03:03	116	87.9	4.3



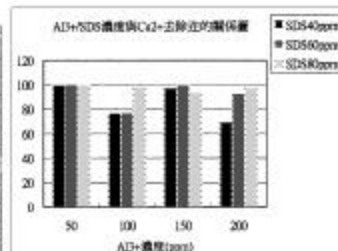
浮除過程15分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定5~6之間，控制原 Cu^{2+} 濃度為55.3ppm，SDS濃度為400ppm，溶液總體積為500ml。

編號	剩 Cu^{2+} (ppm)	SDS(ppm)	起泡時間	排水量(ml)	Cu^{2+} 剩餘率(%)	濃縮比
1	51.09	100	07:08	6	7.8	83.3
2	52.81	150	03:50	47	4.5	10.6
3	50.81	200	03:40	64	8.1	7.8
4	47.54	300	03:15	73	14.9	6.8



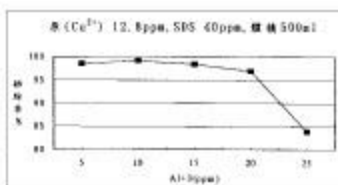
表三、取固定體積的 CuCl_2 溶液於水中快混3分鐘後，加入適量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液快混5分鐘，再加入適量的SDS快混5分鐘，進行浮除過程15分鐘，流量固定在110 ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原 Cu^{2+} 濃度為12.8ppm，溶液總體積為500ml。

編號	剩 Cu^{2+} (ppm)	Al^{3+} (ppm)	SDS(ppm)	總水量(ml)	處理時間	Cu^{2+} 去除率(%)	濃縮比
1	0	50	40	74	02:56	100.0	6.76
2	0	50	60	120	03:04	100.0	4.16
3	0	50	80	149	02:55	100.0	3.36
4	2.9	100	40	54	06:00	77.3	9.26
5	2.9	100	60	50	02:40	77.3	18.00
6	0.15	100	80	77	02:56	98.8	6.40
7	0.3	150	40	43	03:01	97.7	11.63
8	0	150	60	54	02:48	100.0	9.26
9	0.7	150	80	46	03:06	94.5	19.87
10	3.9	200	40	102	03:11	69.5	4.90
11	1	200	60	47	03:04	92.2	19.64
12	0.3	200	80	24	03:03	97.7	28.83



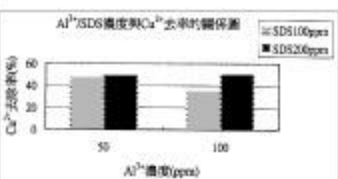
表四、取固定體積的 CuCl_2 溶液於水中快混3分鐘後，加入適量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液快混5分鐘，再加入固定體積的SDS快混5分鐘，進行浮除過程15分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原 Cu^{2+} 濃度為12.8ppm，SDS濃度為40ppm，溶液總體積為500ml。

編號	剩 Cu^{2+} (ppm)	Al^{3+} (ppm)	處理時間	總水量(ml)	Cu^{2+} 去除率(%)	濃縮比
1	0.19	5	04:41	24.3	98.5	14.58
2	0.12	10	04:07	52.6	99.1	9.51
3	0.20	15	03:43	56.5	98.4	8.85
4	0.40	20	03:04	82	98.9	6.10
5	2.08	25	03:05	66.5	83.8	7.52



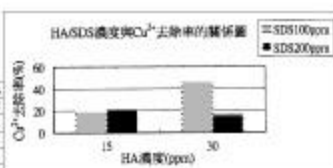
表五、取固定體積的 CuCl_2 溶液於水中快混3分鐘後，加入適量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液快混5分鐘，再加入適量的SDS快混5分鐘後，進行浮除過程15分鐘，流量固定在110 ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原 Cu^{2+} 濃度為55.3ppm，溶液總體積為500ml。

編號	剩 Cu^{2+} (ppm)	Al^{3+} (ppm)	SDS(ppm)	處理時間	總水量(ml)	Cu^{2+} 去除率(%)	濃縮比
1	28.9	50	100		0	47.7	
2	35.5	100	100	12:44	3.8	35.8	151.58
3	28.4	50	200	04:18	47	48.6	18.64
4	27.3	100	200	03:04	103	59.6	4.85



表六、取固定體積的 CuCl_2 溶液於水中快混3分鐘後，先加入適量的HA快混5分鐘，再加入適量的SDS溶液快混5分鐘後，進行浮除過程15分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原 Cu^{2+} 濃度為68ppm，溶液總體積為500ml。

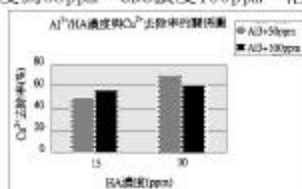
編號	原 Cu ²⁺ (ppm)	HA(ppm)	SDS(ppm)	出水時間	排水量(ml)	Cu ²⁺ 排除率(%)	濃縮比
1	53.0	15	100	05:40	27	18.7	18.32
2	37.0	30	100	06:13	14	46.4	25.71
3	52.2	15	200	03:13	77	20.9	6.49
4	28.0	30	200	03:19	81	15.9	5.49



表七 取固定體積的CuCl₂溶液於水中快混

3分鐘後，先加入適量的HA快混5分鐘，再加入適量的Al₂(SO₄)₃溶液也快混5分鐘，然後加入固定的SDS溶液快混5分鐘，最後進行浮除過程15分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原Cu²⁺濃度為68ppm，SDS濃度100ppm，溶液總體積為500ml。

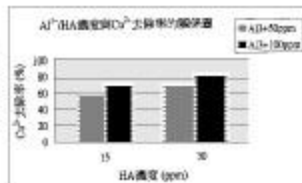
編號	原 Cu ²⁺ (ppm)	HA(ppm)	Al ³⁺ (ppm)	出水時間	排水量(ml)	排除率(%)	濃縮比
1	27.1	15	50	15:09	0	49.9	
2	15.8	30	50	06:12	9.35	71.4	51.28
3	23.5	15	100	12:21	5.5	57.5	90.91
4	23.1	30	100	10:06	12.5	61.8	40.40



表八 取固定體積的CuCl₂溶液於水中快混3分鐘後，先加入適量的HA快混5分鐘，

再加入適量的Al₂(SO₄)₃溶液也快混5分鐘，然後加入固定的SDS溶液快混5分鐘，最後進行浮除過程15分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原Cu²⁺濃度為68ppm，SDS濃度200ppm，溶液總體積為500ml。

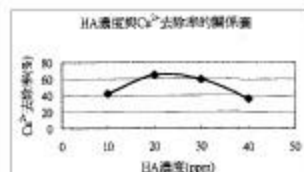
編號	原 Cu ²⁺ (ppm)	HA(ppm)	Al ³⁺ (ppm)	出水時間	排水量(ml)	排除率(%)	濃縮比
1	24.7	15	50	03:07	85.5	55.4	5.8
2	18.0	20	50	03:07	26	67.4	6.6
3	17.6	15	100	07:18	12.5	68.1	28.9
4	16.4	30	100	08:18	22.5	81.2	22.2



表九 取固定體積的CuCl₂溶液於水中快

混3分鐘後，先加入適量的HA快混5分鐘，再加入適量的Al₂(SO₄)₃溶液也快混5分鐘，然後加入固定的SDS溶液快混5分鐘，最後進行浮除過程15

編號	原 Cu ²⁺ (ppm)	HA(ppm)	出水時間	排水量(ml)	排除率(%)	濃縮比
1	89.5	10	06:50	18	42.1	27.8
2	42.3	20	03:27	25	64.8	20.0
3	48.8	30	02:56	38.5	59.3	13.0
4	70.4	40	02:51	57	30.4	8.8



分鐘，流量固定在110ml/min，pH值固定於5~6之間，控制原Cu²⁺濃度為120ppm，Al³⁺濃度100ppm，SDS濃度固定100ppm，溶液總體積為500ml。

六、討論與應用

(一) 討論

1. pH值的重要性與影響：

溶液的pH值，是影響浮選的最重要因素。因為各物質與界面活性劑之結合力深受pH值影響。其次，金屬氫氧化物之溶解度，也會受pH值所影響。另外，溶液酸鹼度，亦會造成界面活性劑水解，影響浮選效果。

本實驗曾在工廠排放廢水的河川中和水溝裡取其水樣，測其pH值大都在5~6之間，故為配合實際廢水處理的情形，決定將pH值固定在5~6之間，以作探討。

2. 界面活性劑(SDS)濃度的影響：

SDS(十二烷基磺酸鈉)是一種陰離子界面活性劑，兼具起泡劑與捕集劑雙重功能。就單獨SDS與 Cu^{2+} 來作探討時，兩者因電性作用力結合成為錯合物，氣泡再吸附SDS疏水性的一端，藉而達到除去 Cu^{2+} 的效果。

由表一可知：

(1) SDS濃度過高，反而使 Cu^{2+} 去除率下降。

(2) 去除率較好的是在SDS為50ppm和100ppm時，且兩者去除率相差不遠，因此得知SDS和 Cu^{2+} 濃度的比值在4~8之間效果較好！

而表二的去除率又以SDS為300ppm時最好，此時：SDS與 Cu^{2+} 濃度之比值恰為5.41，符合了前述當SDS和 Cu^{2+} 濃度的比值在4~8之間，效果較好之說！

3. 有無混凝劑的影響：

本實驗採用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作為本組之混凝劑。

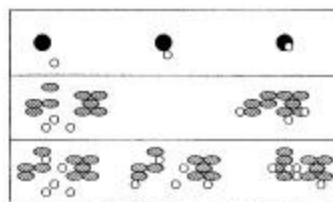
當 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入水中後， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 即解離成 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} ， Al^{3+} 會與水中 OH^- 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠羽，其被使用作吸附膠羽，能夠有效地把 Cu^{2+} 以共沈機制的方式捕集於內，而SDS又能夠利用電性作用力以帶負電的離子端吸附至 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠羽固體表面使其表面電位下降，增加表面之疏水性，使得氣泡得以吸附其上(圖二)而帶出水面，故 Cu^{2+} 去除率提高。

a. 氣泡黏著在膠羽邊緣。

b. 氣泡為形成的膠羽表面吸附。

c. 形成的膠羽的過中，氣泡陷入膠羽結構中。

由表五和表二的比較可知加上 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 後，去除率的的確有增加的趨勢。



圖二 氣泡吸附至膠羽上之示意圖

再由表二和表六中作探討，因為 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 膠羽較易吸附HA和金屬離子形成的錯合物，所以可使 Cu^{2+} 去除率好的多，但表六由於缺乏 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入，使得HA雖和 Cu^{2+} 形成了錯合物，但是此錯合物並不帶電，所以SDS無法吸附於此錯合物上，故去除率較差。

4. 混凝劑濃度的影響：

表四中以 Al^{3+} 為10ppm時，去除率最佳，其原因可能是此時所形成的膠羽量，較能被40ppm的SDS完全吸附並被泡沫帶走，所以若 Al^{3+} 濃度增高，SDS的濃度必須也隨之增加，否則去除率反而下降。

5. 有無天然腐植酸的影響：

天然腐植酸是從天然腐植質中萃取出的一種天然物質。並且加入HA的實驗結果（表七）確實比沒有加入HA的實驗結果（表五）去除率高，如此一來，也可說明HA的存在能夠減少其他藥劑的用量，使可達到相當的去除率。例如像硫酸鋁容易殘留過多的鋁離子，而HA又是一個天然的物質，故更能減少化學藥劑的污染，此為本組加入HA作探討的主要目的！

6. 天然腐植酸濃度的影響：

在圖九中，我們將HA濃度和去除率關係做一個更徹底的討論，發現當HA為20ppm時， Cu^{2+} 去除率是最好的，因為：

- (1)過多的HA使得膠羽的界電位降低，SDS較不易吸附於此膠羽上。
- (2)多餘的HA與 Cu^{2+} 錯合完全後，便轉為和 Al^{3+} 形成錯合物，使得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠羽量降低，而讓 Cu^{2+} 去除率降低。

因此我們得知：HA有其最佳的濃度值，過多時 Cu^{2+} 去除率反而會下降，就如SDS的臨界微胞濃度—CMC般。

註：SDS只需少許，表面張力便下降許多，但加到一定量時，表面張力就不會再下降了，此濃度值稱為臨界微胞濃度(critical micelle concentration)，簡稱CMC。

(二) 應用

泡沫分離技術可廣為使用來分離或濃縮礦物、界面活性劑、蛋白質、酵素、微生物和許多金屬和非金屬離子。其具有許多優點，雖然也有其缺點，但是整體而言仍較傳統沈澱法為好。

處理過後的污泥體積小，且重金屬含量高，此時，我們可以利用固化法作其最終的處理。水泥固化法現今已經很成功地被應用在處理含重金屬很高的污泥，不論國內外皆有極多之實例可供參考。茲就其中國內代表性者簡述如下：

究」，(1998)。

2.黃崇真、劉志成，「以分散式空氣浮除法處理半導體製造業含氟廢水之研究」，(1998)。

(三) 其他相關書籍

1.王以誠 譯，「科學圖書大庫—大學儀器分析學」第七章 原子吸收光譜學，徐氏基金會出版。

2.洪文東、李文德、黃嘉崑、謝榮藏，「師院普通化學」，五南圖書出版公司。

3.王以憲、章裕民，「廢棄物處理」，文京圖書有限公司，大揚出版社。

評語

本研究對泡沫浮除系統有非常詳盡之探討，能夠發現天然腐植酸對浮除效果的影響，十分難得。在研究過程中亦以科學的方法分析界面活性劑濃度，混凝劑及其濃度、pH值、其他天然腐酸及其濃度、氣體流量、離子強度等變數對銅離子去除效率的影響，步驟嚴謹。本研究成果對含其他重金屬廢液處理系統的研發，奠定了一個非常良好的基礎。

