

廢水中銅之去除理論與實務

阮國棟*

工業上使用銅及其化合物的情形極為普遍，引起銅的污染案件也很多。銅雖然並非累積性毒物，但對海域生態的毒性很大，管制上不可掉以輕心。一般用來處理廢水中溶解性銅的方法，常常無法有效去除已經與有機複合劑複合化的銅，本文旨在詳細討論各種物理方法（蒸發、逆滲透法）、化學方法（混凝沉降、還原、複合物氧化、離子交換法等）、電化學方法（沉積法）應用在廢水中溶解性銅及複合化銅之處理技術上的原理以及一些問題，藉供各界參考。

一、銅之性質及污染途徑

銅為美國環境保護署列為優先管制毒性物質之一 (#22)。地殼岩石及礦場中到處存在著銅，自然界中以硫化銅及氧化銅為主，偶亦以金屬銅形式存在。天然銅礦隨著風化作用溶出的銅使表面水的背景濃度約在 $20\mu\text{g/l}$ 以下。主要工業污染源有：冶煉及精煉工業、銅線工廠、燃煤工業、鋼鐵工廠、電鍍工業。銅除了直接進入水域外，亦可經由空氣污染大氣落塵而間接進入水體，在工業區及礦區，此類經由落塵引起水污染的來源相當重要。人體可經由水、食物及空氣或直接與皮膚接觸而暴露在銅的影響之下。

其他銅之污染源尚有：紙漿、造紙及紙板工廠、木材防腐、肥料廠、煉油廠、非鐵金屬工廠及鑄造廠、摩托車及飛機電鍍加工廠、銅製餐具、自來水管線等⁽¹³⁾。

銅為一種軟而重的金屬，熔點 1083°C ，沸點 2595°C ，元素狀況下的密度為 8.9 克／毫升 (20°C)。銅有二價銅 (cupric) 及一價亞銅 (cuprous) 亞銅在自然水域中 ($\text{pH}=6\sim 8$ ，有溶氧存在) 不穩定，易被氧化為銅。氯化銅 (CuCl_2)、硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸銅 (CuSO_4) 易溶於水，但碳酸銅 (CuCO_3)、氫氧化銅 (Cu(OH)_2)、氧化銅 (CuO)、硫化銅 (CuS) 則易自溶液中沉淀，或在有多餘銅離子存在時形成膠體懸浮微粒。銅亦能被土壤、沉積物及有機粒狀物等吸附，且與許多無機或有機化合物形成錯鹽。由於銅易於與原先即存在天然水中的許多其他種類化合物行錯合反應，所以各種不同銅化合物的量及存在溶液中錯合物的量則與 pH、溫度、鹼度、以及碳酸氫鹽、硫化物、有機配位基等的濃度有關。例如銅與常用在塑膠電鍍中的有機複合劑 EDTA (ethylene-diamine tetraacetic acid)

* 工研院化工所正工程師兼污染防治研究室主任

或 Quadrol (N, N, N', N'-tetrakis (Z-hydroxypropyl)-ethylenediamine) 等形成複鹽⁽²⁸⁾，其形成機構如圖 1、圖 2 所示：

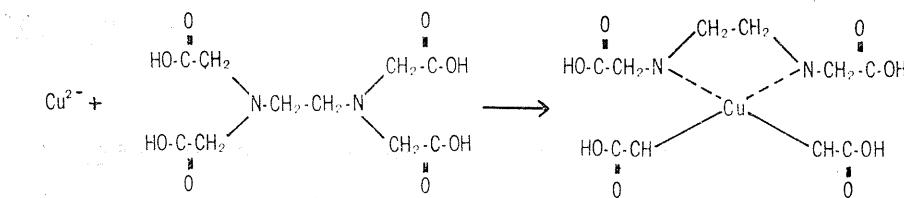


Figure 1. EDTA-Cu complexing-reaction mechanism

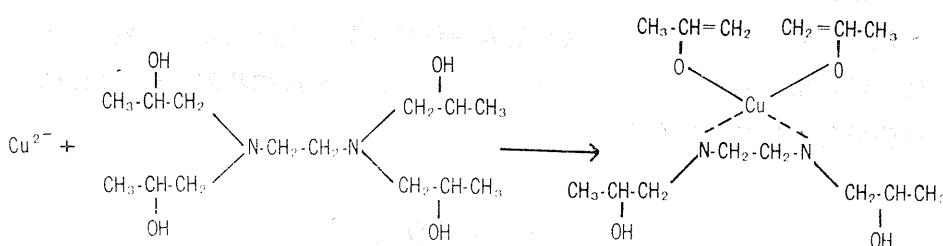


Figure 2. Quadrol-Cu complexing-reaction mechanism.

銅為人體必需之微量元素、紅血球之增殖需要微量銅，所以醫師在治療貧血病患時與鐵混合使用，不易蓄積體內，很少引起慢性中毒。銅之無機鹽類之毒性大同小異，硫酸銅有嘔吐誘導作用，吸入約多少單位 1 ~ 無窮大毫克量的銅即引起急性的嘔吐症狀。成人每天約需 1 ~ 2 毫克，大量且長期之攝食，易造成肝中毒、胃黏膜炎、血沉著症。許多水生物對銅的敏感較人為甚，水中含 0.1 ppm 之硫酸銅，即可使鱈魚死亡，過量的銅對藻類、海產植物有很大毒性，銅塙經常用於控制蓄水池的藻類生長及催化錳與氰的氧化以及控制水管中的黏泥物 (slime)。海中含銅量超過 20 ppb 可能對海洋生物體有毒害。各種作物吸收過量的銅時，其根部發育會受到阻礙，葉部大多呈現類似缺乏鐵分而形成的黃化現象、水稻、燕麥、甘蔗、洋蔥等作物均在葉部呈現黃化現象。

工業上常用的銅鹽有硫酸銅（電鍍、人造絲）、氯化銅（電纜、冶煉）、氰化銅（電鍍）、焦磷酸銅（電鍍）、氧化亞銅（顏料、塗料）、氯化銅（玻璃、陶瓷）等。各類工廠排放水的含銅濃度列於表 1。根據臺灣省水污染防治所之調查報告⁽⁹⁾，臺灣地區銅貨品主要以硫酸銅、氧化亞銅兩種型態（佔 86%）進口，以塗料顏料製造廠每家平均年使用量最高，約 30,000 公斤，玻璃陶瓷及電鍍工廠則在 4,000 ~ 5,000 公斤左右。經調查全省 105 家電鍍廠之排放水，有 65% 之工廠含銅量超過臺灣省現行放流水標準 3.0 mg/l。臺灣省自來水標準最大容許量為 1.0 mg/l。

美國 EPA 針對金屬加工處理業之排放標準，於 1983 年 7 月完成立法，規定新廠及既有工廠前處理的標準為：任何一天最大值必須小於 3.38 mg/l，月平均不能超出 2.07 mg/l 銅的含量。對於既有的電鍍或印刷電路工作房的前處理標準為：任何一天最大值不得大於 4.5 mg/l，連續 4 天平均值不能超出 2.7 mg/l。許多公用處理廠 (POTW's) 或承受水體有

時限值比 EPA 的規定要嚴得多，有時必須達到 $0.1\text{mg}/\ell$ 以下。

表 1 工業廢水銅污染源及其濃度

污 染 源	含銅濃度 (mg/ℓ)	參考資料
電鍍清洗	20 ~ 120	(1)
電鍍清洗	0 ~ 7.9	(2)
黃銅浸漬	2 ~ 6	(2)
黃銅工廠清洗	4.4 ~ 8.5	(3)
銅工廠清洗	17 ~ 74	(3)
金屬加工	204 ~ 370	(4)
黃銅工廠清洗		
管 工 廠	13.1 ~ 74	(5)
桿、線廠	27.4 ~ 888	(5)
滾壓工廠	12.2 ~ 34	(5)
鍍銀工廠		
含銀廢液	3 ~ 900(平均 12)	(6)
酸性廢液	30 ~ 590(平均 135)	(6)
鹼性廢液	3.2 ~ 19(平均 6.1)	(6)
黃銅工業		
浸漬槽廢液	4.0 ~ 23	(6)
亮光浸槽	7.0 ~ 44	(6)
電鍍清洗	5.2 ~ 41	(7)
銅管工場廢液	平均 70	(8)
銅線工場廢液	平均 800	(8)
電鍍工廠(臺灣)	<0.1 ~ 660(平均 21.7)	(9)
顏料、塗料製造廠(臺灣)	<0.1	(9)
玻璃、陶瓷工廠(臺灣)	<0.1	(9)
黃銅及銅線工廠	75 ~ 124	(10)
銅礦萃取	0.28 ~ 0.33	(11)
酸礦排水	51.6 ~ 128.0	(12)

二、處理技處

廢水中溶解性銅的處理，與廢水中含其他重金屬的處理一樣，可以利用沉降法分離，或用離子交換法、蒸發法、電解法等回收。由於銅價較貴，回收銅較回收鐵、鋅等更為可行。氫氧化銅沉降法，產生大量污泥，最後處置困難，適用於含銅濃度為 $1.0 \sim 1,000\text{mg}/\ell$ 的廢水；蒸發及電解法適用於高濃度廢水，例如大過 $10,000\text{mg}/\ell$ 時⁽¹³⁾較為可行，但須消耗大量能源，回收的銅也要進一步純化；離子交換法在低濃度時，例如小於 $200\text{mg}/\ell$ 為可行的處理方法。沉積法(cementation)目前使用的尚不多，但有某些優點，例如可以得到較純

的銅、操作簡單、能源消耗少等。銅形成複鹽後，其處理方法較為複雜，茲分別闡述於後：

(一) 沉積法 (cementation) ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

以水中銅離子經電化學還原作用成為元素金屬狀態，並以鐵做為犧牲金屬，同時被氧化為鐵離子來說明沉積法的原理，其化學式如下：



在標準狀況下，(1)式的電位 (E^0) 為 +0.777 伏特，只要在水溶液中有銅離子及鐵的物體存在時，即產生足夠的電位促使銅沉積出來，而不需要外加電流，如圖 3 所示。鐵做為陽極，沉積出來的銅（陰極）可以利用攪拌等方法使與鐵表面脫落，形成純度高的銅污泥經沉降收集之。

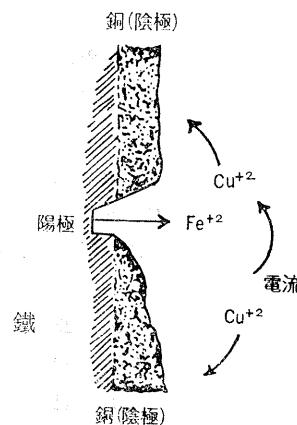


圖 3 銅離子在鐵表面的腐蝕沉積

沉積法因受熱力學本身的限制以及最適化條件的需要，通常自廢水中僅去除（或回收）80%左右的銅，欲達到一般的排放水標準，要再以沉降法處理，在沉降過程產生的鐵離子已證實對銅的沉降有共沉（coprecipitation）作用。(1)式中鐵與銅之摩爾比為 1，重量比為 0.88，即回收每 100 克的銅需消耗 88 克的金屬鐵。但實際上，反應並不如(1)式之單純，有許多側反應產生，使得需要超量的鐵（曾經達到理論化學計量值的 285%），此超量鐵的消耗會併發出使用沉降法時產生大量沉降污泥等問題。

其他電化學方法除銅，尚有很多專利技術⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾，處理後之放流水，含銅量約在 10~50 mg/l。另一種電化學取代法能自含複合化銅廢水有選擇性去除銅⁽³²⁾，最近正在申請專利中（1984），其原理及流程分別如圖 4、圖 5 所示。圖 5 為塑膠電鍍含清洗水流入貯槽，加酸調 pH 至選擇性電化學取代之最佳值，在貯槽中給予充分停留時間，以便混合均勻，然後經含有 canisters 的過濾介質，銅就會被如圖 4 所示的原理自溶液中去除。第一個濾池去除大部分銅，第二個濾池做最後清理（polish）之用，每個濾池均有 90% 的效率。圖 5 之流程用來處理進流水銅濃度大約在 100 mg/l 的廢水，其中多為複合銅，如 Cu-EDTA，Cu-Quadrol，Cu-Tartrate，Cu-pyrophosphate 等等，經 8~40 小時不等的處理時間，第一個濾池排出水銅含量可達 0.5~1.5 mg/l，第二個濾池排出水銅含量可達 0.05 mg/l，pH

為 4。

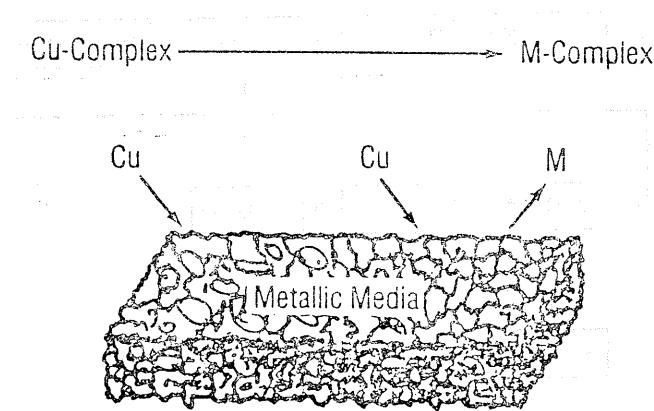


圖 4 選擇性電化學取代法之原理

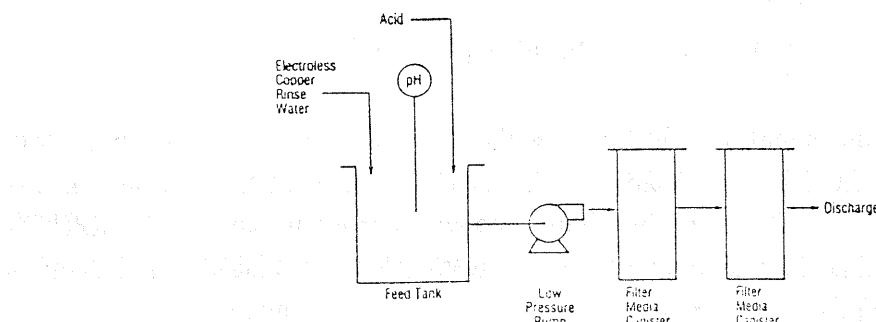


圖 5 銅去除處理流程圖

(二)化學沉降法 (precipitation)

銅及其他重金屬的標準處理方法是化學沉降法，以鹼性氫氧化物的不溶性形態或硫化物等沉澱去除。含硫酸鹽量高時，以石灰沉降易生大量硫酸鈣，若欲自汙泥中回收銅，則宜改用較貴的鉀鹽或鈉鹽。氫氧化銅在 $\text{pH}=9.0$ 及 $\text{pH}=10.3$ 左右有最低之溶解度，實驗室在 $\text{pH}=10.0$ 時，可以得到殘餘銅為 0.01mg/l 的水質，此值雖與理論值相符，但實際情況離此理論值甚遠，主要由於膠體沉降物分離不佳，反應速率慢， pH 變動以及溶液中其他離子的影響等。為提高氫氧化銅的沉降性，有利用二段中和的方法，首先以 NaOH 調整 pH 為 $7.0 \sim 7.5$ ，再以碳酸鈉提高到 pH 為 $9 \sim 10$ ，沉澱分離之氫氧化銅加熱為氧化銅，脫水回收，其流程如圖 6 所示。

用石灰處理銅的案例很多：電鍍槽廢水用 33mg/l 降至小於 1mg/l ⁽¹⁾；含銅 $204 \sim 385\text{ mg/l}$ 的廢水，降至平均銅濃度 0.5mg/l ，同時還將 $55 \sim 120\text{mg/l}$ 的鋅降至小於 1mg/l ⁽⁴⁾；黃銅工廠清洗水及浸漬液含銅濃度由 $10 \sim 20\text{mg/l}$ 降至 $1 \sim 2\text{mg/l}$ ⁽⁸⁾。

用鐵鹽或與明礬等鋁鹽共同使用來沉降銅離子， pH 值可以在中性左右得到最佳效果，鐵及鋁等金屬的氫氧化物能使其他重金屬（銅）沉澱，此種共沉現象亦有助於去除效果⁽¹⁶⁾。

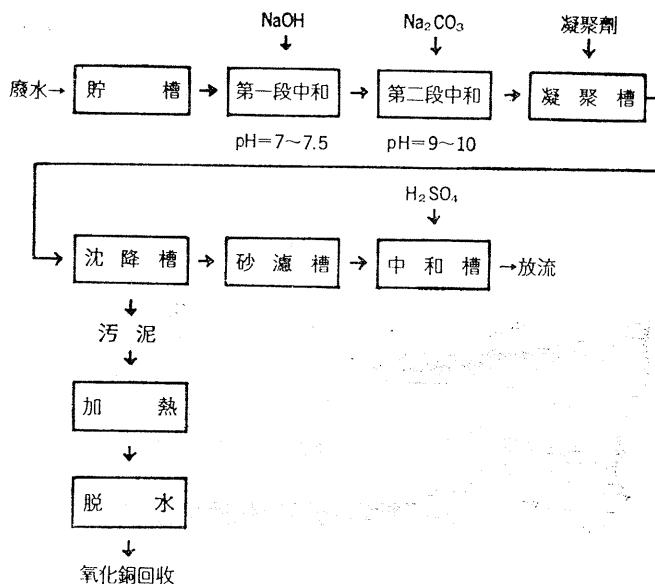


圖 6 化學沉降法去除廢水中銅離子

有複合劑 (complexing agent) 存在時，上述沉降法會受影響，例如氰化物及氨的存在（詳問題研究）。所以銅的處理與前處理程序有很大關係。電鍍工廠避免氰化銅困擾的方法之一，為使用焦磷酸銅鍍法 (pyrophosphate copper plating process)⁽¹⁷⁾，電鍍槽廢液 pH=8.3~8.8，用石灰提高到 pH=12.0，會有焦磷酸鈣沉澱，則同時將氫氧化銅沉降，利用石灰法處理焦磷酸銅鍍件清洗水，能將 33.4mg/l 的銅降至 1mg/l⁽¹⁾。

用聯氨 (hydrazine, NH₂•NH₂) 或其他還原劑加上 NaOH 處理銅廢水，還原銅為亞銅形式，可以得到較密緻及容易沉降的氧化銅污泥，回收或出售^(10,18)。

含有 Cu-EDTA 或 Cu-Quadrol 的廢水，可以用氫氧化鈣、氧化鈣、氯化鈣或硫酸鈣在 pH=11.6~12.5 之間操作⁽³³⁾，但是要由初濃度 50mg/l 降至低於 1mg/l 時，須化學計量值 15 倍超量的鈣才有效。此法（鈣取代法）對 Cu-EDTA 較有效，對 Cu-Quadrol 無效，銅在最後溶液中以氫氧化銅去除，如圖 7 所示。另一種有效取代（鐵取代法）為調 pH=2.7~5.0，再加入硫酸亞鐵或氯化鐵，調低 pH 目的在減弱銅與複合劑之間的複合力，以便鐵來取代，大約每 50mg 銅須加入 1gram 的硫酸亞鐵或氯化鐵，為化學計量 7 倍的超量，如圖 8 所示。最後將 pH 用石灰提高至 9.0，氫氧化銅經沉降過濾自溶液中去除之。

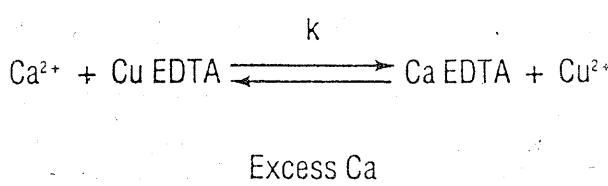


圖 7 EDTA-Cu-Ca 的平衡式

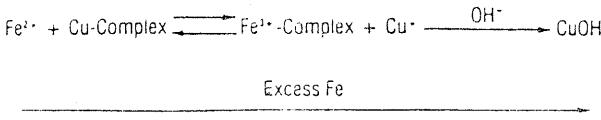


圖 8 用 Fe 取代法除銅之平衡式

複合物可以用強還原劑，例如 Sodium hydrosulfite, Sodium borohydride 等處理，初濃度 50mg/l 銅含量經處理後得到 $0.46\sim14.0\text{mg/l}$ 不等的放流水⁽¹⁰⁾，此法產生污泥，須進一步處置。

有機複合物也可以用強氧化劑破壞，例如臭氧、次氯酸鈉等，若複合劑先經氧化，剩下含溶解性銅的廢水就可以和其他含重金屬的廢水合併，用傳統的方法處理。氧化破壞法適用於含有機複合劑濃度高的廢水。利用臭氧／紫外光併用的方法目前已商業化。

(三) 回收法

回收法通常須要製程改善，廢液廢水分離，廢水流量減少等一貫性作業程序相配合，一個最顯明的例子為鍍銅作業線改用對向清洗法，使清洗水流自 480 加侖／小時降至 16 加侖／小時，同時使最後一個槽的含銅濃度自原先的 40mg/l 降至 0.9mg/l ⁽⁷⁾。同時，除非是密閉系統的回收法，否則廢液仍然需要某種程度的最後處理。

(1) 蒸發回收：電鍍液利用真空蒸發回收等方法，主要為能源（蒸汽）的消耗費用，另一問題為鍍槽中不純物或添加化學品的分解產物的累積，將導致鍍件品質的劣化。

(2)離子交換法：針對稀薄濃度廢水，有很高的去除率。處理費用較沉降法高，故在回收金屬不可行的情況下，較不實用⁽¹⁹⁾。含有氨的鍍銅清洗水，由於沉降法受氨銅螯狀結合的影響，利用選擇性樹脂，例如 Amberlite IR 120，可以將含氨 70mg/l ，含銅 45mg/l 的廢水降至含氨 1mg/l 及含銅量無法測出的程度⁽²⁰⁾。離子交換樹脂回收銅，希望利用少量的再生劑，以得到濃度較高的含銅溶液而不影響樹脂再生的程度。利用 Asahi 的對流式連續再生系統的專利法⁽²¹⁾，可以得到 $3\sim 4\text{N}$ 銅濃度的再生溶液，此系統較傳統再生法貴、複雜且操作較缺乏彈性。

另一專利法⁽³⁴⁾適用於各種複合銅的回收再用，例如 Cu-Alkanolamine，在高 pH 值時，複合物形成不帶電荷，但在低 pH 值時，卻帶正電荷，如圖 9 所示，處理流程如圖 10 所示。帶正電荷的銅複合物經陽離子交換樹脂的濃縮後，用鹼再生（高 pH 時不帶電荷）。或讓 Cu-Quadrol 流經硫酸充滿之樹脂床，然後再用水洗出，適用於 Cu-Quadrol 濃度較高的溶液。由於 Cu-EDTA 型態的複合物不受 pH 值影響其電荷，故此法不能使用。

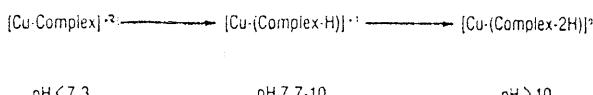


圖 9 pH 值對銅複合物電荷的影響

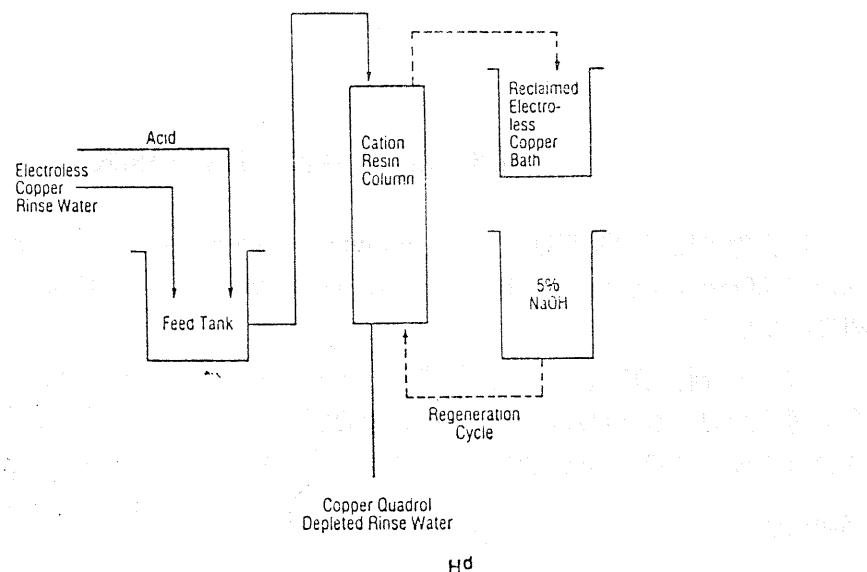


圖10 Cu-Quadrol 回收的流程

(3)電解回收法：一般而言，小於 $2,000\text{mg/l}$ 銅濃度的廢液不適於傳統電解法，而氯化銅鍍槽廢液利用直接電解法可以同時分解氰化物^(22,23)，電解法也可用來處理上述再生離子交換樹脂所得含銅濃度較高的再生溶液。針對稀薄溶液問題，改良的電解法可以用來處理含銅濃度很低的廢水，且已經有小規模設備（處理 $5\sim 10\text{gpm}$ ）商業化應市，聲稱費用僅傳統電解法的 5 %，而處理速率為傳統法之100倍，能將含 20mg/l CN 及 40mg/l Cu 的廢水處理到含 0.5mg/l CN 及 1.0mg/l Cu 的程度⁽²⁴⁾。

(4)逆滲透法 (R.O.)：利用逆滲透法處理焦磷酸銅或氯化銅鍍槽清洗水的模廠試驗，顯示有99%以上的阻拒率，初設費及能源費用均不高⁽²⁵⁾。

三、結論

良好的廠內管理及製程改善，均能顯著減少廢水所需處理的程度，或提高使用回收法的可行性。利用石灰沉降法，只要控制適當的 pH，配合好的沉澱槽設計以及砂濾槽的再淨化，放流水銅的濃度可以降到 0.5mg/l 以下。在空間有限及回收銅的前提下，離子交換法不失為一經濟可行的方法。化學混凝法產生有害污泥，面臨最後處置上的問題。電鍍廠回收銅應有另外用途，通常都不同收到鍍槽再用。較新開發的技術中，選擇性電化學取代法有較高的效益，為較佳的銅處理方法。

四、問題研究

- 某工廠廢水含高濃度溶解性銅。假設廢水同時含總氨態氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{NH}^3 - \text{N}$) 100mg/l ，已知各平衡常數，試求

(a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 最低溶解度之 pH 值。

(b) 在此 pH 值時，總溶解性銅的濃度為若干？

[解額]

(1) 寫出影響 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 系統的溶解度的平衡關係式：

$$(K_s)_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 10^{-18.8} = [\text{Cu}^{+2}][\text{OH}^-]^2 \quad (1)$$

$$10^{-20.6} = [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}][\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

$$10^{-3.6} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (3)$$

$$10^{-2.7} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{+2}]}{[\text{OH}^-]^2} \quad (4)$$

$$10^{4.31} = \frac{[\text{CuNH}_3^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]} \quad (5)$$

$$10^{7.98} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (6)$$

$$10^{-9.26} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (7)$$

(2) 寫出 NH_4^+ 系統的離子化部分關係式：

$$\alpha_0 = \frac{1}{\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + 1} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_T} \quad (8)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}} \quad (9)$$

對氨而言， $K_1 = 10^{-9.26}$ ， C_T 表示平衡時總氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3 - \text{N}$) 的濃度。

(3) 寫出表示總溶解性銅濃度的質量平衡關係式：

$$[\text{Cu}]_T = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{+2}] + [\text{CuNH}_3^{+2}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}]$$

將適當的平衡常數代入上式，得到：

$$[\text{Cu}]_T = (10^{9.26})[\text{H}^+]^2[1 + (10^{4.31})(\alpha_1 C_T) + (10^{7.98})(\alpha_1 C_T)^2] + (10^{7.4})[\text{H}^+]^2 \\ + \frac{10^{-17.6}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-30.7}}{[\text{H}^+]^2}$$

(4) 已知總氮（各種含氮離子）濃度為 $100\text{mg}/\ell$ ，轉換為摩爾濃度為：

$$C_T = \frac{(100)(10)^{-3}}{14} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ 摩爾}/升。$$

(5) 為 $C_T = 7.1 \times 10^{-3}$ 摩爾/升時，繪出 $\log[\text{Cu}]_T$ 對 pH 的圖形，如圖11所示，由圖上

知 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 最佳溶解度的 pH 值為 10.2。

(6)由圖上知，當 pH=10.2 時，總溶解性銅的濃度為 $10^{-7.6}$ 摩爾度／升，亦即 0.0016 mg/ℓ。

(7)上述計算的基本假設為在反應單元中所提供的反應時間足夠，使系統達到平衡狀態。事實上，許多處理單元所提供的反應時間太短，而形成沉降的化學反應速率較慢，所以理論平衡濃度尚未達到，此點在理論計算與實際應用上宜特別注意。另外，上述計算亦假設忽略離子強度的影響且系統在 25°C 狀態下，現場狀況若與此不符，亦須做必要之修正。

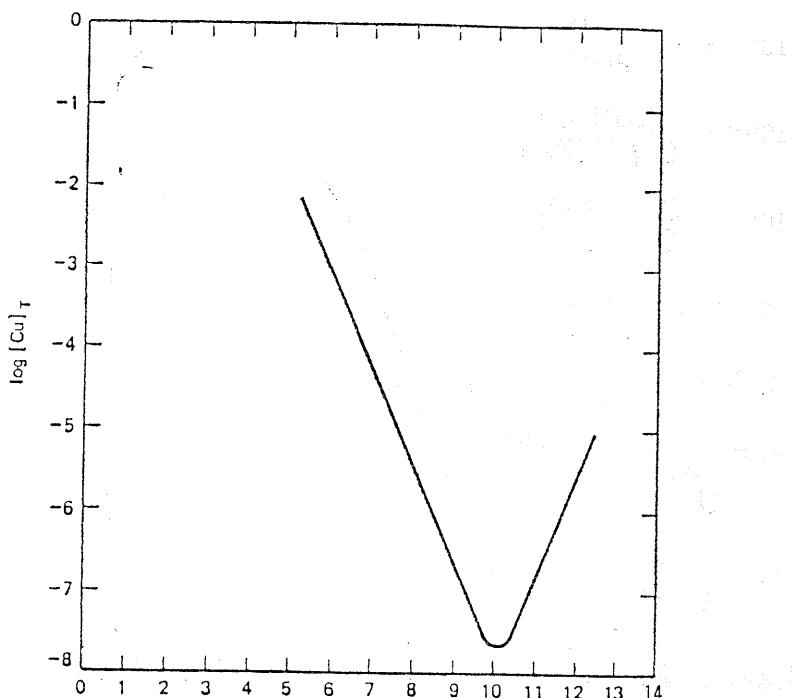
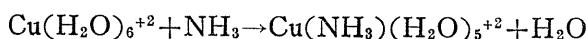


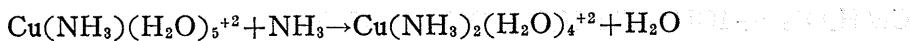
圖11 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系統在 $C_T=7.1\times 10^{-8}\text{M}$ 時的溶解度圖形

2. 銅氨複合物相當穩定，但其螯狀結合鍵可以利用飛灰泥水 (fly ash sluice water) 的稀釋予以打破。飛灰泥水含鹼性物質，使銅離子以各種水解產物存在。本題即在說明 $\text{Cu-NH}_3\text{-OH}$ 系統的平衡問題。火力發電廠產生許多飛灰，另一方面，鍋爐管線須用化學品定期清洗，通常使用強氧化劑如溴酸鉀的鹼性溶液使金屬銅垢變為氧化銅，再加入氫氧化銨與氧化銅作用使成為溶解性的銅氨複合物流出管線外。某電廠測得鍋爐化學清洗水中平均濃度為：銅 440mg/ℓ，氨 2,830mg/ℓ， NH_3/Cu 之摩爾數比為 26.5。已知：

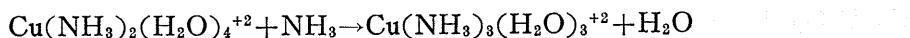
Cu-NH_3 系統中



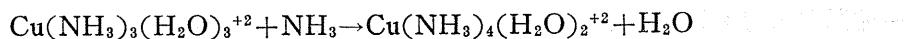
$$K = 2.04 \times 10^4$$



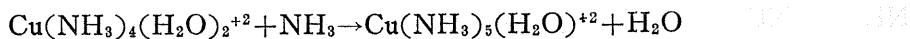
$$K = 9.55 \times 10^7$$



$$K = 1.05 \times 10^{11}$$



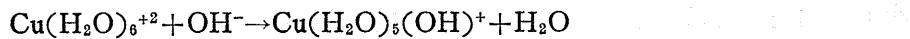
$$K = 2.09 \times 10^{13}$$



$$K = 7.24 \times 10^{12}$$

$\text{Cu}-\text{NH}_3$ 複合的程度隨稀釋率而降低，上述化學清洗水用飛灰泥水做高倍率的稀釋，最後可將 NH_3 對 Cu^{+2} 的影響忽略，而系統將改為 $\text{Cu}-\text{OH}$ 系統，此時須考慮 Cu^{+2} 的許多水解產物。

$\text{Cu}-\text{OH}$ 系統中



$$K = 1 \times 10^7$$



$$K = 1 \times 10^{17}$$

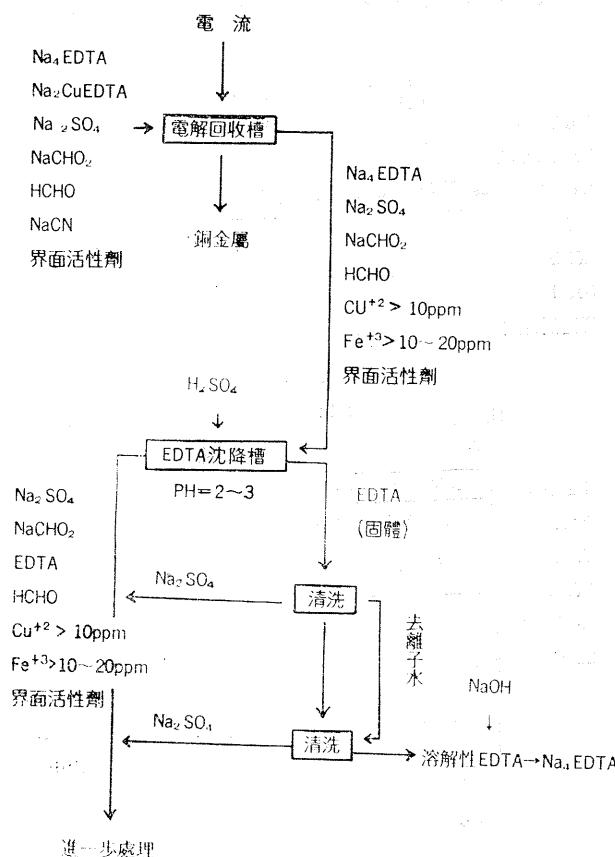
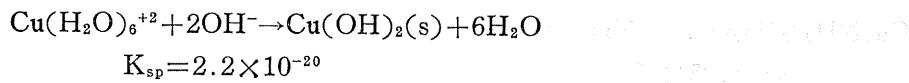
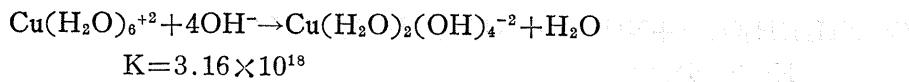
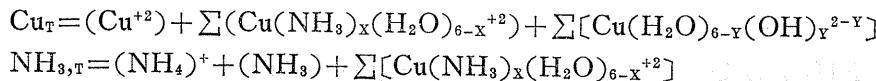


圖12 電解法處理鍍銅廢液



在某一稀釋倍數時，Cu-NH₃-OH 系統中的濃度條件可以寫為：



利用電子計算機程式，給予起始條件（例如管線化學清洗水的總銅濃度範圍為 0.001~0.01M，總氨濃度為 0.05~0.4M），可以算出每一 pH 值下，經稀釋後溶液中殘留的溶解性銅的濃度。程式中未知數為： Cu^{+2} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{+2}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{+2}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{+2}$, NH_4^+ , NH_3 , CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^+\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH}_4)^{-2}$, OH^- 等13個，電子計算機須同時解13個方程式，才有答案，已知上述有11個方程式，試指出其他二個方程式。

3. 某鍍銅廠之廢液使用電解法回收銅（如圖12），或使用化學法回收銅（如圖13）之情況不一樣。回收 EDTA 後，處理水仍然含有殘餘之銅、EDTA 及大量之溶解性有機及無機鹽，無法合乎放流要求，故須進一步之處理（再處理）。電解法中鐵的來源為陽極不鏽鋼的腐蝕而與溶液中高濃度的 EDTA（約為 $40,000\text{mg}/\ell$ ）形成穩定的 Fe-EDTA

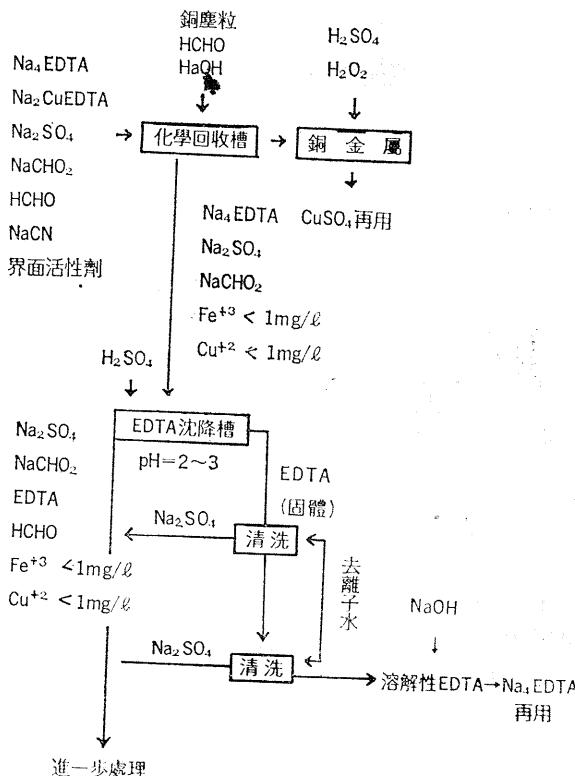


圖13 化學法處理鍍銅液

複合物，殘餘銅通常在 $10\sim20\text{mg/l}$ 之間（偶因操作錯誤而高達 50mg/l ），亦為Cu-EDTA的複合物。上述之再處理法，目前認為紫外線／臭氧(UV/O₃)法為最實用之方法。電解後用UV/O₃法會產生很細小的Fe(OH)₃(紅棕)及CuO(黑色)的粒子，而EDTA及其他有機物則被破壞。由於Fe(OH)₃及CuO的微細粒子可能會使O₃在尚未氧化其他有機物之前即被催化分解為O²，故紫外線及臭氧併用之再處理法，應用於電解法之後比應用於化學法之後有更多困難。

電解法殘留Fe⁺³及Cu⁺²較高而影響到紫外線／臭氧氧化EDTA為另一主要考慮的因素。因為再處理須處理EDTA的殘餘濃度到相當低的程度(例如小於 5mg/l)，EDTA以酸的形式存在時，要比Fe-EDTA形式存在時容易被氧化。試問工廠廢水中EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)為什麼要處理到相當低的殘餘濃度才能排入下水道或公共污水處理廠中？

參 考 資 料

1. Parsons, W.A. and Rudolfs, W., "Lime Treatment of Copper Pyrophosphate Plating Wastes," *Sew. Ind. Wastes Eng.*, 22, 313-315 (1951).
2. Simpson, R.W. and Thompson, K., "Chlorine Treatment of Cyanide Wastes," *Sew. Ind. Wastes. Eng.* 21 302-304 (1950).
3. McGarvey, F.X., "The Application of Ion Exchange Resins to Metallurgical Waste Problem," *Proc. 7th Purdue Industrial Waste Conf.*, p. 289-304 (1952).
4. Nyquist, O. W. and Carroll, H. R., "Design and Treatment of Metal Processing Wastewaters," *Sew. Ind. Wastes*, 31, 941-948 (1959).
5. McGarvey, F. X., et al., "Brass and Copper Industry: Cation Exchangers for Metals Concentration from Pickle Rinse Wastes," *Ind. Eng. Chem.*, 44, 534-541 (1952).
6. Nemerow, N. L., *Theories and Practices of Industrial Waste Treatment*, Reading, Mass., Addison Wesley (1963).
7. Barnes, G. E., "Disposal and Recovery of Electro-plating Wastes," *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 40, 1459-1470 (1968).
8. Tallmadge, J. A., "Nonferrous Metals," in *Chemical Technology*, Vol. 2, *Industrial Waste Water Control* C. Fred Gurnham, ed., New York, Academic Press (1965).
9. 臺灣省水污染防治所，毒性污染物使用量及殘餘量調查報告，(1980)。
10. Volco Brass and Copper Co. "Brass Wire Mill Process Changes and Waste Abatement, Recovery and Reuse," U. S. EPA Report 12010 DPE 11/71 (1971).
11. Hallowell, J. B. et al., "Water Pollution Control in the Primary Non-

- Ferrous Metals Industry, Vol. I. Copper, Zinc, and Lead Industries," U. S. EPA, Report EPA-R2-73-247a (1973).
12. Larson, H.P. et al., "Chemical Treatment of Metal-Bearing Mine Draiange," *J. WPCF*, 45(8) 1682-1695 (1973).
 13. Dean, J. G. et al., "Removing Heavy Metals from Waste Water," *Environ. Sci. Technol.* 6, 518-522 (1972).
 14. Case, O. P. "Copper Recovery from Brass Mill Discharge by Cementation with Scrap Iron," EPA/670/2-75-029, No. PB-241822/6WP (1975).
 15. J. W. Patterson & W. A. Jancuk, "Cementation Treatment of Copper in Wastewater." *Proc. of the 32nd Industrial Waste Conf.* Purdue Univ (1977).
 16. New Concepts in Water Purification, New York, Van Nostrand Reinhold, Co. (1974).
 17. Crowle, V., "Effluent Problems as They Effect the Zinc Die-Casting and plating on Plastics Industries," *Metal Finishing J.* 17, 51-54 (1971).
 18. Martin, J. J. Jr., "Chemical Treatment of Plating Waste for Removal of Heavy Metals," U. S. EPA. Report EPA-R2-73-044 (1973).
 19. Pinner, R. and V. Crowle. "Cost Factors for Effluent Treatment and Recovery of Materials in the Metal Finishing Department," *Electroplating Metal Finishing*, 3, 13-31 (1971).
 20. "Winning Heavy Metals from Waste Streams," *Chem. Eng.* 78, 62-64 (1971).
 21. Solt, G.S. "Waste Treatment by Ion Exchange," *Effluent Water Treatment J.* 13(12), 768-773 (1973).
 22. Easton, J. K. "Electrolytic Decomposition of Concentrated Cyanide Plating Wastes," *J. WPCF.* 39, 1621-1625 (1967).
 23. Jackson, D. V. "Metal Recovery from Effluents and Sludges," *Metal Finishing J.* 18, 235-242 (1972).
 24. "Electrolysis Speeds Up Waste Treatment," *Environ. Sci. Technol.* 4, 201 (1970).
 25. Donnelly, R. G., et al., "Reverse Osmosis Treatment of Electroplating Wastes," *Plating* 61(5), 432-442 (1974).
 26. T.Y. Chu, et al., "Removal of Complex Copper-Ammonia Ions from Aqueous Wastes with Fly Ash," *Proc. of the 32nd Industrial Waste Conf.* Purdue Univ (1977).
 27. G. J. Macur, et al., "Oxidation of Organic Compounds in Concentrated Industrial Wastewater with Ozone and Ultraviolet Light," *Proc. of the 35th Industrial Waste Conf.* Purdue Univ (1980).

28. R. M. Spearot and J. V. Peck, "Recovery Process for Complexed Copper-Bearing Rinse Waters," *Environmental Progress*, Vol. 3. No. 2. 124-128, (1984).
29. Stewart, F. A. and J. H. Weet, "Electrolytic Cell." U. S. Patent 4,139,429 (1979).
30. Das Gupta, S., J. K. Jacobs, and S. Mohanta," Apparatus for Waste Treatment Equipment." U. S. Patent 4,308,122 (1981).
31. Toller, W. H., "Electrowinning of Electroplating Wastes," Paper presented at the IPC 25th Annual Meeting, Boston Park Plaza Hotel, Mass. April (1982).
32. Arcilesi, D. A., J. V. Peck and R. M. Spearot, "Apparatus and Method for Copper Recovery," 1984. (正在申請專利中)
33. Wing, R. and D. McFeeters, "Insoluble Starch Xanthane (ISX) Dissolved Heavy Metal Removal Case History Reports." Paper presented at the first AES Federal/State/Municipal/Industrial Waste Management and Control Conference for the Surface Finishing Industry, Orlando (1983).
34. Zeblisky, R. J., "Treatment of Liquids Containing Complexed Heavy Metals and Complexing Agents," U. S. Patent 4,076,618 (1978).