

**EDTA混合檸檬酸螯合銅清洗液之回收利用研究**

**Recovery of EDTA and citric acid chelated copper from  
washing solution of soil remediation**

**行政院國家科學委員會101年大專生專題研究成果報告**

**計畫編號：101-2815-C-197-002-E**

**張弘寬**

**國立宜蘭大學環境工程學系學生**

**指導教授：江漢全**

**中華民國一百零二年二月**

## EDTA混合檸檬酸螯合銅清洗液之回收利用研究

### (一)摘要

土壤清洗法(soil washing)是學者認為能徹底清除土壤重金屬的方法之一，亦為迅速且能有效降低重金屬總量的方法。用於清洗法的清洗劑，常見的有乙二胺四乙酸(Ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)、鹽酸(HCl)及檸檬酸(citric acid)三種。本計畫探討土壤化學清洗法清洗液之回收利用研究，以單一清洗劑(0.5 M EDTA)及混合清洗劑(0.5 M EDTA : citric acid =3 : 7)為主體，清洗受銅污染的農田土壤後，將含Cu-EDTA複合物的廢水，經過取代沉澱程序處理後再重複利用。

本研究分別以Fe(0)與FeCl<sub>3</sub>作為取代劑，比較兩者在Fe取代沉澱程序中之回收效率差異，包括此程序之不同pH條件、Fe/Cu莫耳比及反應時間對回收效率之影響，並探討單一清洗劑及混合清洗劑經此程序後，清洗劑再次清洗受銅污染農田土壤之效率。研究成果顯示，以FeCl<sub>3</sub>取代沉澱程序，取代混合廢液(3:7)及EDTA廢液中的銅時，不同的反應環境下，測定值皆差距不大，且銅取代率甚低(<3%)，所以研判FeCl<sub>3</sub>並無法取代廢液中的銅，不能做為銅廢液的取代劑。另在Fe(0)取代沉澱程序中，不論是混合廢液(3:7)或EDTA廢液皆以pH值在5~6，Fe/Cu莫爾比在100/1，反應時間為7小時為佳，若要考慮時間的話，混合廢液(3:7)則以pH值在5~6，Fe/Cu莫爾比在100/1，反應時間為3小時較好，而EDTA廢液則以直接酸化沉澱程序，即有不錯的回收率及純度。另在較佳反應條件之下，所剩的混合廢液(3:7)及EDTA廢液中，銅的濃度有明顯下降，分別約可達77.08 %及88.24%：而EDTA回收率分別可達75.3%及98.5%。

### (二)研究動機與研究問題

土壤一旦受到污染，就必須進行復育整治，目前常用來處理受重金屬污染土壤的方法，包含化學及物理處理法、工程技術法及生物處理法，而台灣地區最常用之方法為工程技術法，如排土客土法，甚至僅使用翻轉稀釋法來降低重金屬濃度，但均非徹底清除重金屬的方法，另外，國內尚有攪拌式酸淋洗之復育技術。化學處理法中的土壤清洗法，是學者認為能徹底清除土壤重金屬的方法之一，亦為迅速且能有效降低重金屬總量的方法，並可於清洗後調查土壤地力及基本性質的變化，針對清洗後的地力下降加強修補工作，使土壤得以再利用(白依平，2009)。基此，白依平(2009)、江漢全等(2010)與陳佑禎(2011)，採集桃園地區受銅金屬污染之農田土壤，針對重金屬銅選用適合之萃取劑，以進行土壤清洗與地力試驗之一系列研究。

白依平(2009)在單一萃取劑之最佳清洗條件實驗中發現，重金屬銅的清洗效率，依序為EDTA > HCl > citric acid。EDTA在0.5 M 時最高可達74.7 %，而0.8 M 時最高可達76.3 %；而在混合萃取劑部分，對重金屬銅的清洗效率為EDTA : citric acid > HCl : citric acid，EDTA : citric acid 在0.5 M 時最高可達71.1 %，而 0.8 M 時最高可達79.5 %。由於兩種濃度之單一與混合萃取劑，對土壤重金屬銅的去除效率相近，雖然萃取效率以0.8 M為主的萃取劑較佳，但0.8 M成本較高，且對

土壤地力造成較大破壞，故建議以0.5 M作為土壤的萃取劑；而另依成本考量及萃取劑的化學破壞性而言，認為以0.5 M EDTA：citric acid(3:7)混合萃取劑作為土壤萃取劑為佳(陳佑禎，2011)。

然而，EDTA成本高，限制其於受金屬污染土壤復育上的使用。利用EDTA作為清洗劑時，會生成大量含有重金屬-EDTA錯合物的廢水，不但被螯合的重金屬具毒性，且EDTA亦有低生物降解性、在環境中不易被分解等缺點，故在排出之前必須先予以處理。因此，若能把重金屬從Cu-EDTA廢水中清除，不但重金屬的問題解決，亦能將回收處理後的EDTA再次放入清洗程序中使用，降低清洗法中使用EDTA的高成本問題 (Kim and Ong, 1999；Chang *et al.*, 2007)。

本計畫將探討土壤化學清洗法清洗液之回收利用研究，以單一萃取劑之EDTA，與以EDTA搭配檸檬酸之混和萃取劑，經清洗銅污染土壤後，將含有Cu-EDTA複合物的廢水，經過特定處理後再重複利用，不但能降低清洗成本，亦能降低清洗廢水之排放量，因此，本研究之成果，將可以提供化學清洗法未來設計或改善之參考。

### (三)文獻回顧與探討

#### 3-1 土壤清洗法

目前國內最常使用之土壤復育技術，為排土客土法，或非正規的翻轉稀釋法，但均非徹底清除重金屬之方法。化學處理法中的土壤清洗法，在國外已有許多成功案例，是少數能徹底清除土壤重金屬的方法之一(Moutsatsou *et al.*, 2005；Dermont *et al.*, 2007)，也是可廣泛處理多種污染物及迅速且能有效降低重金屬總量的方法(陳谷汎及高志明，2002；Mirsal, 2004)，並可有效的使重金屬於短期內自污染場址中移除(蘇紹璋及陳尊賢，2008)。而在銅污染的土壤復育方法裡，土壤清洗法被認定為最佳回收銅的方法(Di Palma *et al.*, 2003；Di Palma *et al.*, 2005)，其機制是利用物理及化學方法，將土壤與污染物分離(Mann, 1999)。

#### 3-2 土壤清洗劑

目前最常使用之酸性萃取劑為稀鹽酸，利用 HCl 與重金屬離子的交換作用，將土壤表面吸附之污染物銅離子交換出來。雖然 HCl 之價格便宜，但由於 HCl 對土壤地力破壞較嚴重，且會使 pH 大幅降低(陳佑禎，2011)，考慮經濟性及有效性，故可另外選用 EDTA 或 citric acid，作為土壤重金屬復育之清洗劑，EDTA 及 citric acid 則同屬螯合劑，可與污染物因螯合作用而產生鍵結，而將吸附在土壤表面的污染物移除而達到分離的效果。

白依平(2009)與江漢全等(2010)，以土壤清洗法作為復育基礎，採用EDTA、citric acid 及HCl 做為單一清洗劑，另以不同比例之EDTA：citric acid 及 HCl：citric acid 做為混合清洗劑，進行最佳清洗條件之試驗，分別選擇不同清洗劑濃度、土壤/萃取劑比(S/L)、萃取時間及不同pH值環境，進行萃取效率之評估；混合試劑則以不同混合比例之方式，做最佳混合比例試驗，初步認為以混合清洗劑 EDTA：citric acid，且其比例以3:7為佳。

陳佑禎(2011)採用0.5 M及0.8 M兩種不同濃度之citric acid、HCl、Na<sub>2</sub>EDTA及EDTA等四種單一清洗劑，以及兩種混合清洗劑(Na<sub>2</sub>EDTA：citric acid=3：7、EDTA：citric acid=3：7)清洗污染土壤，比較各清洗劑之萃取效率及其對土壤化學性質之影響，亦建議以0.5 M 混合萃取劑(EDTA：citric acid=3：7)作為土壤清洗劑為宜。

### 3-3-1 清洗劑 EDTA 之介紹

EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)分子量為 292.25 g/mol，外觀為白色結晶粉末，難溶於乙醇、乙醚等有機溶劑，較易溶於氨溶液、氫氧化銨溶液及其他碳酸鹽溶液。EDTA (H<sub>4</sub>Y)具有兩個胺基(amino groups)和四個羧基(carboxylic groups)，共有六個配位基，為四元酸，和Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等二價金屬離子能形成性質穩定的錯合物。

EDTA可解離出四個H<sup>+</sup>，螯合的穩定常數受pH值的影響很大，在不同的 pH 值，EDTA 與不同的金屬離子有不同的螯合能力，如表3-1所示，在不同 pH 值時，EDTA 與各種金屬離子的螯合能力各有不同(張俊鴻，2006)。而在鹼性溶液中，EDTA可與二價金屬離子(如Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)形成穩定之錯合物。此外，在低 pH 下，它可與三價金屬離子(如Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>)形成穩定之錯合物(蘇惠靖，2003)。胺基具有鹼性，故在溶液中以鹼性離子的形式存在。當溶液的pH 值不同時，各種形式的莫耳分數也不同，其解離式及各化合物的解離常數如式(1)至式(5)，而其在高pH值時的環境中，主要的物種是Y<sup>4-</sup>，在低pH值時，則是以H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>物種為主(張瑞峯，2005)。表3-2 為不同金屬與 EDTA 之錯合穩定常數。

### 3-3-2 清洗劑 citric acid 之介紹

檸檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O)分子量為210.14 g/mol，是一種無色、無臭、外觀為半透明或白色的結晶粉末，水合物在空氣中會起潮化，比重1.542，易溶解於水、酒精與醚，可燃無毒。檸檬酸為一種有機酸，具有生物可分解性，無殘留的問題，而使用其進行萃取反應時，其錯合能力可有效的將重金屬萃取出，且重金屬可輕易的被回收再重複利用，降低萃取的成本(Veecken and Hamelers, 1999)。

檸檬酸為三質子酸，會提供許多孤立的電子對，容易與金屬離子螯合，並形成穩定的錯合物(許聖和，2005)，故可作為鉗合劑以移除重金屬。其解離式與解離常數如式(6)至式(9)所示，當螯合劑與不同金屬結合後，其穩定常數亦有所不同，當溶液中含有兩個以上的金屬離子存在時，穩定常數較高的螯合物會先進行反應。表3-3為不同金屬與檸檬酸之錯合穩定常數。

### 3-3-3 混合清洗劑之介紹

混合溶劑即將兩種以上清洗劑混合使用，利用各種試劑對土中重金屬移除機制或能力不同之特性，期望混合使用能更增加移除效果、降低成本或減少對土壤之傷害。Abumaizar and Smith (1999)研究顯示，使用兩種清洗劑的混合溶液作為一次萃取劑，對部分土壤來說，常是最經濟的。白依平(2009)、江漢全等(2010)與陳佑禎(2011)研究指出，以EDTA混合檸檬酸在3：7時，對重金屬銅有不錯的去除效率。

### 3-4 土壤清洗劑回收再利用

一般而言，欲將金屬與螯合劑從使用過之清洗劑，或以螯合劑清洗後之工業廢水中進行回收分離，並不是簡單的工作。為了解決土壤清洗法與工廠廢水清洗法所剩餘的廢液，已有不少專家學者進行了相關的研究，並且發展了許多處理含有金屬廢水的處理對策，像是加酸沉澱法(Shina Goel *et al.*, 2009)、添加硫酸鐵(Chang, 1995; Di Palma *et al.*, 2002, 2003, 2005)或氯化鐵(Kim and Ong, 1999)或添加硝酸鐵(Lim *et al.*, 2005)或添加鐵粉(Chang *et al.*, 2007)或添加氫氧化鈣(Jiang *et al.*, 2008)或添加氫氧化鈣與硫化鈉(Zeng *et al.*, 2005)之取代沉澱法、陽離子交換樹脂法(Tejowulan, 1998)及高級氧化處理法(Korhonen *et al.*, 2000; Munoz and von Sonntag, 2000; Finzgar and Lesťan, 2006, 2007)等。

Kim and Ong (1999)的研究，目的是把含Pb-EDTA的廢水，先在低pH值的環境下，添加氯化鐵，取代錯合物中的Pb，經過濾分離沉澱物後，再以高pH值的環境下，將氫氧化鐵析出，把沉澱物過濾分離後，殘留的EDTA將可進行回收再利用。



表 3-1 在不同 pH 值時 EDTA 與各種金屬離子的螯合能力

pH值	各種金屬離子之螯合能力強弱
4.0	Cr > Cu > Ni > Pb > Co
6.5	Ni > Cu > Co > Zn > Cd > Ca
8.6	Ni > Co > Cu > Zn > Cd > Ca > Mg > Sr > Ba
11.0	Co > Ni > Cu > Zn > Cd > Ca > Mg > Sr > Ba

表 3-2 不同金屬與 EDTA 之錯合穩定常數(洪敬堯，2005)

金屬離子	穩定常數(log K)	金屬離子	穩定常數(log K)
Mg <sup>2+</sup>	8.69	Cd <sup>2+</sup>	16.46
Ca <sup>2+</sup>	10.70	Pb <sup>2+</sup>	18.04
Fe <sup>2+</sup>	14.33	Cu <sup>2+</sup>	18.80
Fe <sup>3+</sup>	25.1		

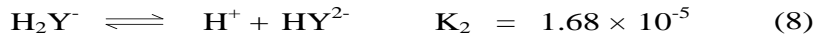


表 3-3 不同金屬與檸檬酸之錯合穩定常數(洪敬堯, 2005)

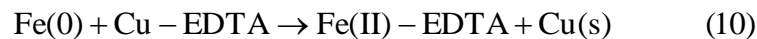
金屬離子	穩定常數(log K)	金屬離子	穩定常數(log K)
Ca <sup>2+</sup>	3.2	Pb <sup>2+</sup>	5.7
Mg <sup>2+</sup>	3.2	Cu <sup>2+</sup>	14.2
Cd <sup>2+</sup>	4.2		

Lim *et al* (2005)的研究中,加入硝酸鐵作為取代劑,在酸性的環境下,與metal-EDTA錯合物進行取代反應,使其形成Fe-EDTA錯合物,再藉由添加NaOH來調整pH值,使得Fe<sup>3+</sup>與OH<sup>-</sup>結合,形成Fe(OH)<sub>3</sub>沉澱析出,經過濾分離後,將殘留液調整pH值後,再重新回收利用於清洗受重金屬污染之土壤。

Chang *et al* (2007)的研究,主要目的是針對清洗印刷電路板工業污泥後的萃取液,藉由膠結的鐵粉,去除萃取液中的螯合銅,並對處理後之回收液再次清洗含銅污泥的效率進行評估。

如圖3-3所示,在pH值低於5的溶液環境中,鐵離子對EDTA的穩定程度是比銅離子來的高,此時,加入鐵粉來打斷Cu-EDTA的複合物,如(10)式所示。再將所得到之產物Fe-EDTA錯合物溶液,以NaOH調整pH值至13,此時,EDTA錯合物的形式會以EDTA<sup>4-</sup>存在,如(11)式所示。

依據(10)及(11)兩式,可從Cu-EDTA之廢水中,將金屬銅與EDTA分離。所得之最終產物EDTA<sup>4-</sup>將可再次使用,不但能降低清洗成本,亦能提升EDTA清洗法之應用性。



Jiang *et al* (2008)研究發現,Cu-EDTA是非常穩定錯合物,很難以一般的鹼液(NaOH)使它進行沉澱。然而,螯合的銅離子可以藉由鈣離子取代及氫氧根沉澱的協同作用,在特定的條件下進行沉澱,基此,可發展一個新的Ca(OH)<sub>2</sub>-based replacement-precipitation process來處理含重金屬的廢水。

此外,蔣震(2000)在EDTA清洗廢液回收的研究中提出,在理論上EDTA在pH值為1.6~2的溶液中,會以H<sub>4</sub>Y之形式存在,即H<sub>4</sub>Y因溶解度積小,而會形成固體沉澱析出。但若是pH過低,大部分之H<sub>4</sub>Y會轉變為H<sub>5</sub>Y<sup>+</sup>及H<sub>6</sub>Y<sub>2</sub><sup>+</sup>之形式,再度溶解溶液中,導致影響回收率。而在江柏嶸(2012)試驗結果中,當pH值介於1至2之間時,反應時間0.5小時。對於EDTA粉末的回收而言,有較好的回收效率。

綜合上述，在重金屬銅污染的土壤復育方法裡，土壤清洗法被認定為最佳回收銅的方法，考慮經濟性及有效性，建議以混合萃取劑EDTA：citric acid，且其比例以3:7為佳，而在許多回收處理的相關研究中，是以單一清洗劑為主，進行回收處理，卻甚少討論回收混合清洗劑的方法。取代沉澱法比起其他處理法而言，是一相對簡單且成本較低的處理方法，參見表3-3，不同金屬離子對EDTA的穩定常數來說， $\text{Fe}^{3+}$ 的穩定常數達 $10^{25.1}$ ，相對高於 $\text{Cu}^{2+}$ 的穩定常數 $10^{18.8}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 的穩定常數 $10^{14.33}$ 與 $\text{Ca}^{2+}$ 的穩定常數 $10^{10.70}$ ，且由圖3-3可得知，在酸性環境下( $\text{pH} < 5$ )  $\text{Fe}^{3+}$ 的穩定常數相對高於 $\text{Cu}^{2+}$ 的穩定常數。因此，加入鐵粉或氯化鐵作為取代劑，來打斷Cu-EDTA的錯合物，再將所得到之產物Fe-EDTA錯合物溶液，以NaOH調整pH值至鹼性，EDTA的形式會以 $\text{EDTA}^{4-}$ 存在，故可推測由Fe為基礎的取代沉澱法相對可行，基此，擬採用作為本研究之實驗方法。

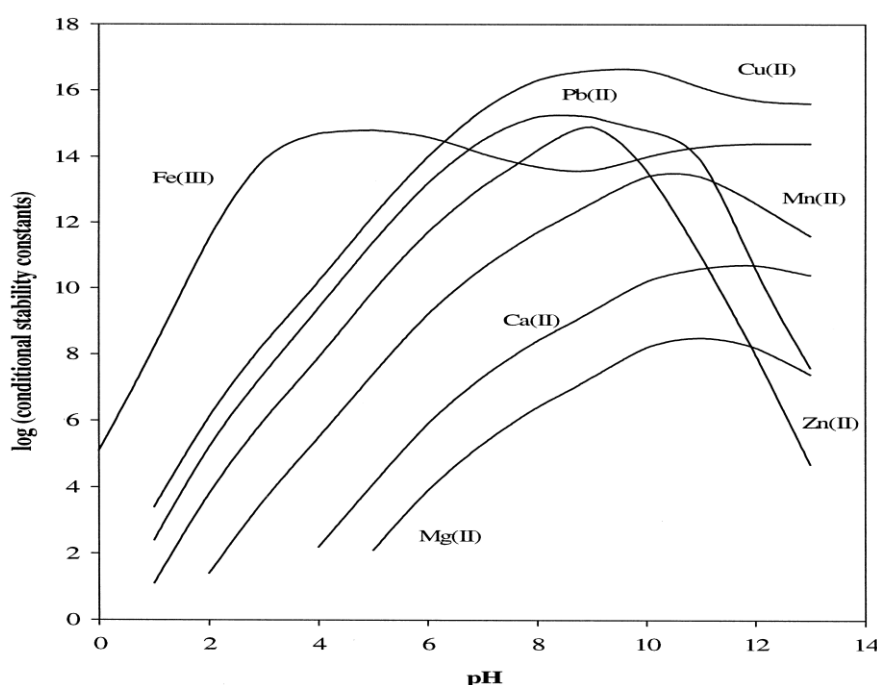


圖3-3 Comparison of conditional stability constants for various metal-EDTA complexes as a function of pH (Kim and Ong, 1998).

#### (四)研究方法及步驟

##### 4-1 土壤樣品

本實驗土壤樣本採集自桃園縣新屋鄉石磊村水流小段農地426地號，為一受高科技廠廢水銅污染之農地，採樣點(24°59.762' N, 121°04.796' E)面積共為2618  $\text{m}^2$ ，由桃園縣環境保護局人員帶領採集受污染之土壤樣本。

##### 4-2 實驗方法

清洗劑分別以單一清洗劑(0.5 M EDTA)及混合清洗劑(0.5 M EDTA：Citric acid=3：7)，經一次清洗後，檢測其清洗液銅之濃度。再參考文獻上鐵之取代沉澱程序，進行以下回收處理程序之試驗。 $\text{Fe}(0)$ 與 $\text{FeCl}_3$ 之最佳取代沉澱程序研究流程，如圖4-1所示。

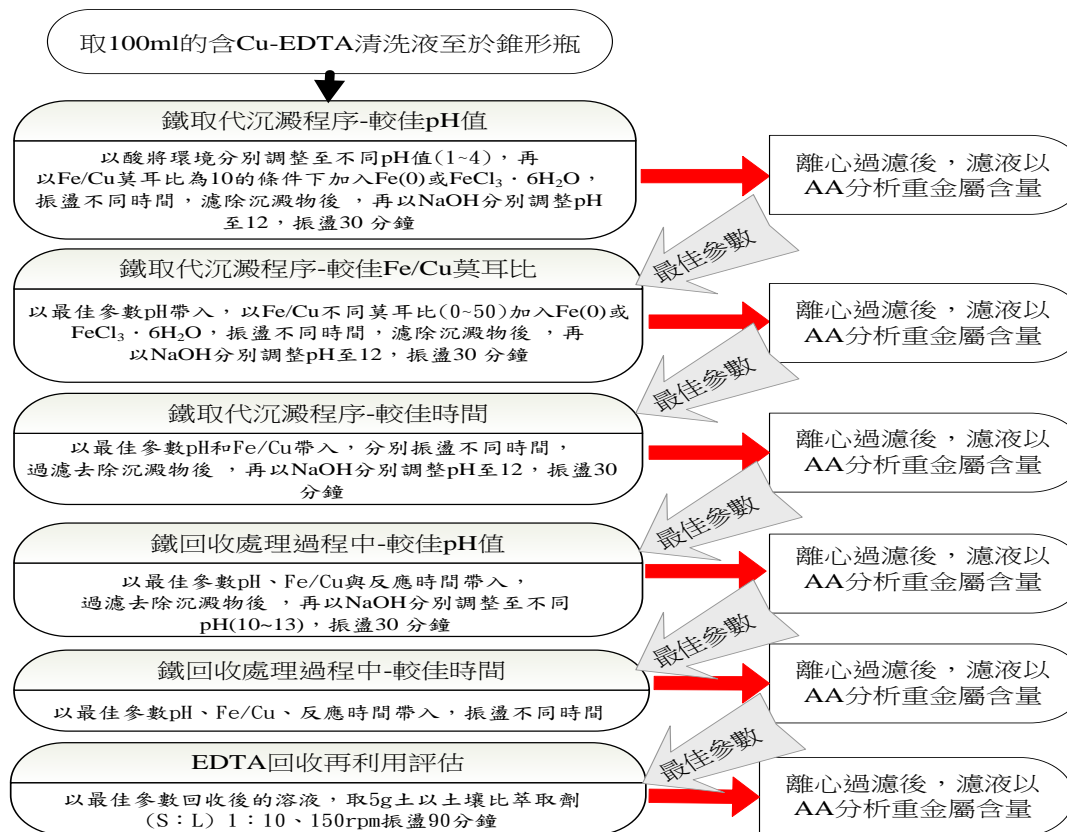


圖4-1 Fe之最佳取代沉澱程序研究流程圖

#### 4-2-1 決定取代沉澱程序實驗參數

##### 4-2-1-1 鐵取代沉澱法-較佳pH值

主要為探討在低pH 值環境下，取代劑Fe(0)和FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O不同的取代效率。Fe(0)和FeCl<sub>3</sub>取代沉澱程序，皆分別先加酸，將取代環境pH值在1~4中取5個不同pH參數，以Fe/Cu莫耳比為100 的條件下加入Fe(0)或FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，因鐵粉較水溶性的FeCl<sub>3</sub>更難溶於水，所以分別用150 rpm分別進行連續180分鐘(Fe(0))和60分鐘(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)往復式振盪，再過濾去除沉澱物，並以NaOH調整pH值至12，用150 rpm進行連續30分鐘振盪，離心過濾後，對回收液做土壤重金屬銅含量分析，比較Fe在這五種不同pH值之取代效率。

##### 4-2-1-2 鐵取代沉澱法-較佳Fe/Cu莫耳比

為了瞭解取代劑對Cu-EDTA的重金屬銅之取代效力，回收所使用之Fe/Cu莫耳比亦是重要參數，且Fe/Cu莫耳比也間接影響土壤清洗劑的再利用性及回收成本。在取代Cu-EDTA中重金屬銅的過程中，取代劑的性質、濃度及劑量等條件會決定取代的效率，不同的取代劑其最佳的莫耳比亦不相同。

Fe(0)和FeCl<sub>3</sub>取代沉澱程序，皆先加酸調整pH至最佳參數，再分別在0~100間取6個不同Fe/Cu莫耳比混合，用150rpm分別進行連續180分鐘(Fe(0))和60分鐘(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)往復式振盪，再過濾去除沉澱物，並以NaOH調整pH值至12，用



150rpm進行連續30分鐘振盪，離心過濾後，對回收液做土壤重金屬銅含量分析，比較Fe在這六種不同莫耳比之取代效率。

#### 4-2-1-3 鐵取代沉澱法-較佳反應時間

反應時間對取代效率是一項重要的因子，時間過長，重金屬離子會再吸附，所以需控制萃取時間的長短，時間亦間接影響回收時程及操作成本。在Cu-EDTA重金屬復育的回收過程中，反應時間亦為一重要的參數，萃取時間越長，成本相對就越高，但取代效率不見得越好，所以本實驗針對Fe(0)及FeCl<sub>3</sub>這兩種取代劑，在以上最佳pH值環境及莫耳比條件下，評估取代劑與重金屬銅達到預期反應後之最佳反應時間。

就Fe(0)與FeCl<sub>3</sub>取代沉澱程序而言，以最佳參數pH和Fe/Cu帶入後，分別將反應時間在60~420分鐘與30~120分鐘中各取5個參數，用150rpm進行連續往復式振盪，再過濾去除沉澱物，並以NaOH調整pH為12，用150rpm進行連續30分鐘振盪，離心過濾後，對回收液做土壤重金屬銅含量分析，比較Fe(0)與FeCl<sub>3</sub>分別在五種不同反應時間之取代效率。

#### 4-2-1-4 鐵回收處理過程中-較佳pH值

Fe(0)和FeCl<sub>3</sub>取代沉澱程序，皆以最佳參數pH、Fe/Cu莫耳比與反應時間帶入，再過濾去除沉澱物，再以NaOH將pH調整，從9~14之間取5個pH參數，用150rpm進行連續30分鐘往復式振盪，離心過濾後，對回收液做土壤重金屬銅含量分析，比較Fe在這三種不同pH值之沉澱效率。

#### 4-2-1-5 鐵回收處理過程中-較佳反應時間

Fe(0)和FeCl<sub>3</sub>取代沉澱程序，皆以最佳參數pH、Fe/Cu與反應時間帶入，用150rpm分別在30~120分鐘中取4個參數進行連續往復式振盪，離心過濾後對回收液做土壤重金屬銅含量分析，比較在Fe在這四種不同反應時間之取代效率。

### 4-3 清洗液回收再利用

本實驗以Fe(0)和FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O為取代劑，目的是為將含Cu-EDTA的清洗劑，利用Fe取代分離出Cu後，再將EDTA回收再利用，土壤清洗後，含Cu-EDTA之清洗液，添加酸使pH < 3，再加入Fe(0)或FeCl<sub>3</sub>，使其中的Fe和Cu-EDTA溶液的銅進行取代反應，變成Fe-EDTA溶液和銅沉澱。將其銅沉澱過濾分離後，將Fe-EDTA溶液以NaOH調整至pH > 13，此時，會形成EDTA<sup>4-</sup>溶液和Fe(OH)<sub>3</sub>沉澱，將其再次過濾後，在使用江柏嶧(2012)試驗結果，調整pH值至於1至2之間，反應時間0.5小時，回收EDTA粉末，並利用於受污染的土壤清洗。

清洗液以鐵之取代沉澱程序進行回收處理後，對其處理後之清洗液進行再利用試驗。將回收的含-EDTA溶液，取5g受Cu污染土，以土壤比萃取劑(S:L) 1:10、150rpm進行連續90分鐘往復式振盪萃取，離心過濾後，對萃取液做土壤重金屬銅含量分析，評估回收與再利用清洗液之清洗效率，實驗流程圖如圖4-1所示。

## (五) 結果與討論

### 5-1 以 Fe(0) 取代清洗廢液中銅效率試驗

本研究利用鐵取代沉澱程序，對清洗廢液在各種不同 pH 值環境條件下，進行五種不同 pH 條件下對清洗液中銅取代百分比試驗之比較，其結果如圖 5-1 所示。在鐵取代沉澱程序中，當以 Fe(0) 取代混合廢液(3:7)，五個反應 pH 條件之銅取代百分率在 28.82 %~52.97 % 之間，其 pH 條件 2~3、3~4、4~5、5~6 及 6~7 之平均值分別為 39.24 %、34.51 %、37.76 %、44.49 % 及 45.56 %；當以 Fe(0) 取代 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之銅取代百分率在 34.27 %~53.67 % 之間，其 pH 條件 2~3 至 6~7 之平均值分別為 34.91 %、37.54 %、42.03 %、51.73 % 及 43.19 %。

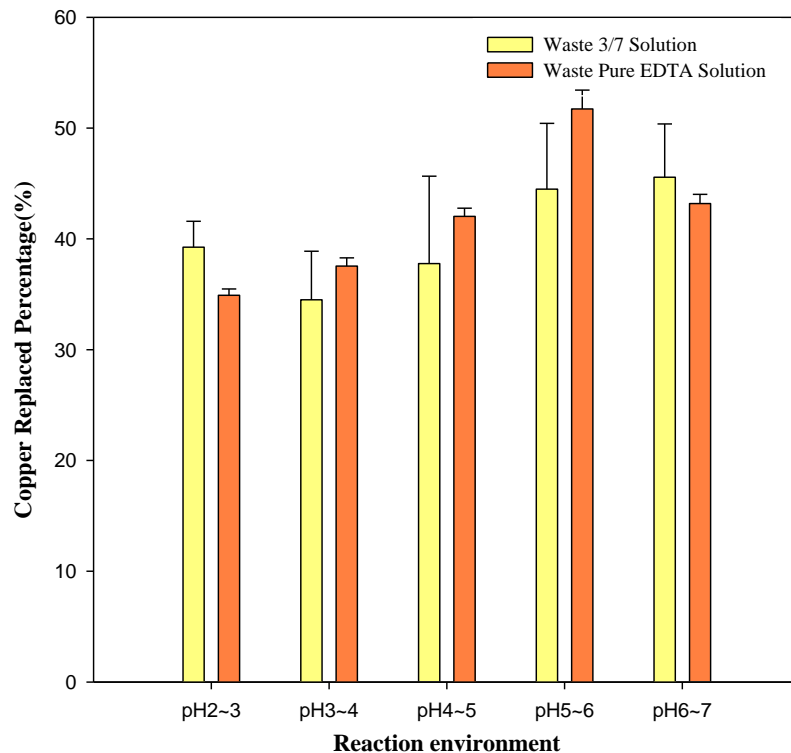


圖 5-1 Fe(0) 取代沉澱法-清洗液在不同 pH 條件下的銅取代百分率

另外，此階段亦對清洗廢液中 EDTA 回收率進行分析，在清洗液經鐵取代沉澱法後，推估回收效率，如式(5-1)所示，結果如圖 5-2 所示。當以 Fe(0) 取代混合廢液(3:7)，五個反應 pH 條件之 EDTA 回收率在 66.24 %~99.57 % 之間，其 pH 條件 2~3、3~4、4~5、5~6 及 6~7 之平均值分別為 71.18 %、75.24 %、78.42 %、96.11 % 及 86.90 %；當以 Fe(0) 取代 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之 EDTA 回收率在 25.24 %~93.64 % 之間，其 pH 條件 2~3 至 6~7 之平均值分別為 26.20 %、28.26 %、36.79 %、92.57 % 及 87.57 %。由上述得知，當以 Fe(0) 取代混合廢液(3:7) 及 EDTA 廢液時，不同的反應環境下，會影響其回收效率，而在 EDTA 廢液表現得較為顯著。在混合廢液(3:7) 的取代沉澱程序中，銅取代百分率以 pH5~6 及 6~7 的環境中較好，但以 EDTA 的回收率方面，則以 pH5~6 環境為優。而 EDTA 廢液的取代沉澱程序中，銅取代百分率及 EDTA 的回收率方面，皆以 pH5~6 為優。

$$EDTA\text{回收率}(\%) = \frac{\text{清洗廢液中EDTA實際回收量}(g)}{\text{清洗廢液中EDTA理論含量}(g)} \times 100$$

(5-1)

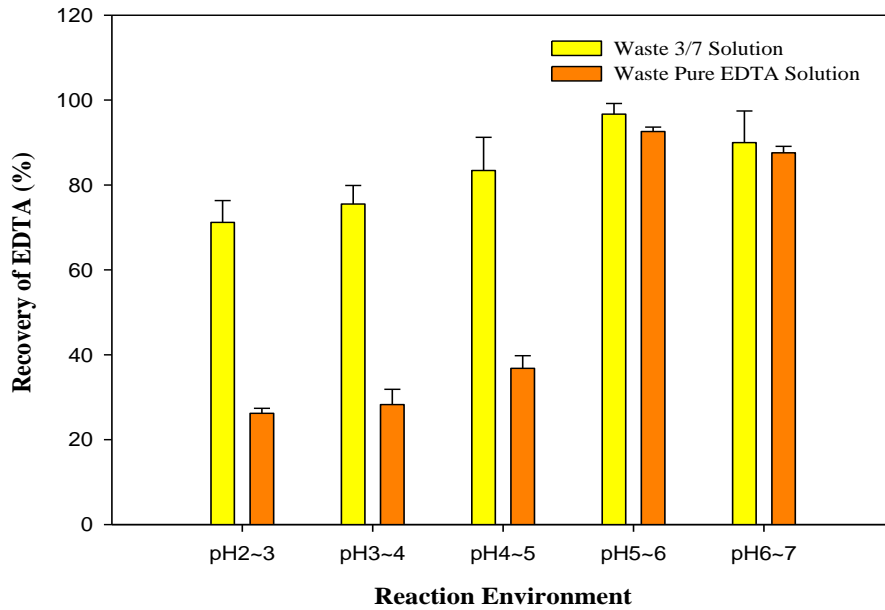


圖 5-2 Fe(0)取代沉澱法-清洗液在不同 pH 條件下對 EDTA 之回收效率

接著在相同的 pH 條件條件下，進行五種不同 Fe /Cu 莫耳比試驗，對清洗液中銅取代百分比之比較，其結果如圖 5-3 所示。在鐵取代沉澱程序中，當以 Fe(0) 取代混合廢液(3:7)，六個反應反應時間之銅取代百分率在 10.46 %~46.01 % 之間，其 Fe /Cu 莫耳比 10/1、20/1、50/1、80/1、100/1 之平均值分別為 13.87 %、19.09 %、22.47%、24.15 %、31.02 %、44.71 %；當以 Fe(0)取代 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之銅取代百分率在 5.44 %~54.95 % 之間，其其 Fe /Cu 莫耳比 10/1 至 100/1 之平均值分別為 6.25 %、26.35 %、27.50%、30.36 %、34.28 %、52.52%。

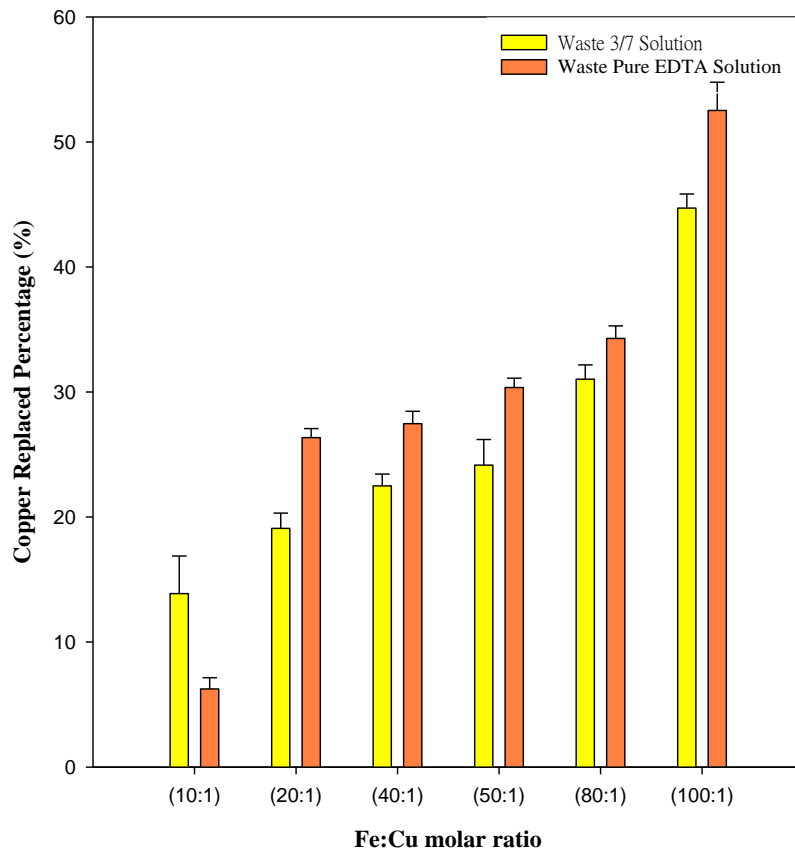


圖 5-3 Fe(0)取代沉澱法-清洗液在不同反應時間銅取代百分率

而對清洗廢液中 EDTA 回收率進行分析中，其結果如圖 5-4 所示。當以 Fe(0) 取代混合廢液(3:7)，五個 Fe /Cu 莫耳比之 EDTA 回收率在 61.69 %~88.59 % 之間，其其 Fe /Cu 莫耳比 10/1、20/1、40/1、50/1、80/1、100/1 之平均值分別為 71.32 %、64.63 %、75.59%、77.30 %、67.18 % 及 85.39 % ；當以 Fe(0)取代 EDTA 廢液時，五個 Fe /Cu 莫耳比之 EDTA 回收率在 63.19 %~93.61 % 之間，其 Fe /Cu 莫耳比 10/1 至 100/1 之平均值分別為 83.75 %、85.87 %、65.37%、65.26 %、91.08 % 及 92.98 % 。由上述得知，當以 Fe(0)取代混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液時，不同的 Fe /Cu 莫耳比，對回收效率的影響不大，其皆在 Fe /Cu 莫耳比 100/1 時，有較好的回收效率。在混合廢液(3:7) 及 EDTA 廢液時的取代沉澱程序中，銅取代百分率皆以 100/1 較好，所以選擇先以 Fe /Cu 莫耳比 100/1 進行試驗。

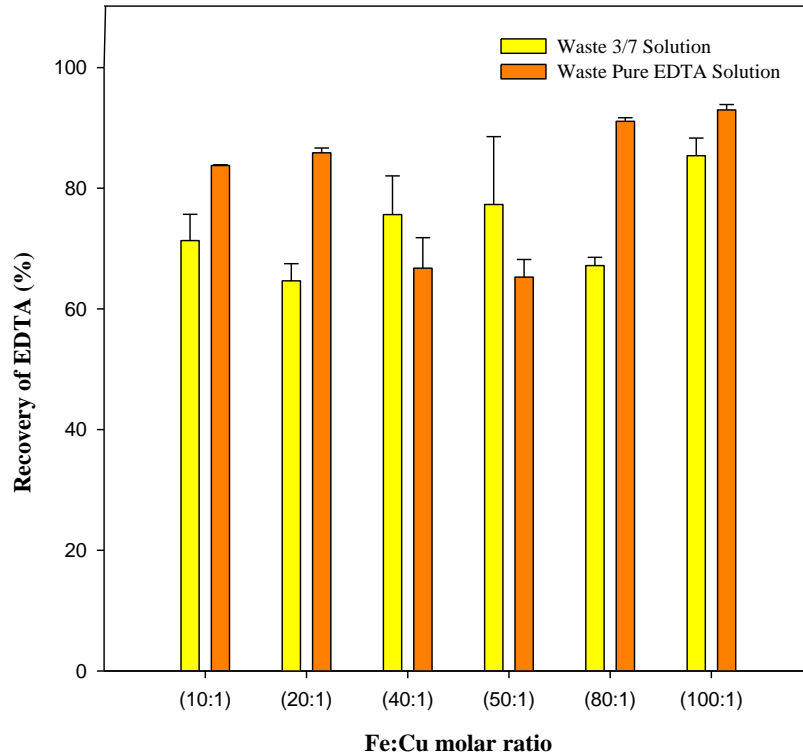


圖 5-4 Fe(0)取代沉澱法-清洗液在不同反應時間對 EDTA 之回收效率

在固定 pH 值環境和 Fe/Cu 莫耳比條件下，進行六種不同反應時間對清洗液中銅取代百分比試驗之比較，其結果如圖 5-5 所示。在鐵取代沉澱程序中，當以 Fe(0)取代混合廢液(3:7)，六個反應時間之銅取代百分率在 34.02 %~81.59 %之間，其反應時間 1、2、3、4、5 及 7 小時之平均值分別為 34.02 %、37.21 %、50.10 %、58.32 %、61.82 %及 70.71%；當以 Fe(0)取代 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之銅取代百分率在 18.04 %~77.48 %之間，其其反應時間 1 至 7 小時之平均值分別為 21.42 %、21.89 %、37.65 %、42.98 %、47.89%及 74.46 %。

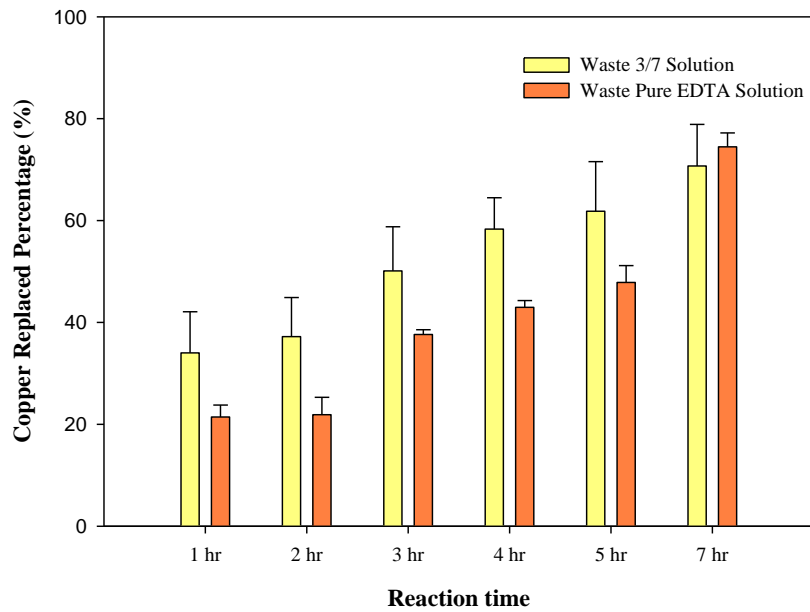


圖 5-5 Fe(0)取代沉澱法-清洗液在不同反應時間銅取代百分率

在對清洗廢液中 EDTA 回收率進行分析中，其結果如圖 5-6 所示。當以 Fe(0) 取代混合廢液(3:7)，六個反應時間之 EDTA 回收率在 72.39 %~98.66 %之間，其反應時間 1、2、3、4、5 及 7 小時之平均值分別為 78.43 %、76.15 %、76.59 %、74.89 %、78.09 %及 72.39 %；當以 Fe(0)取代 EDTA 廢液時，六個反應時間之 EDTA 回收率在 75.47 %~98.22 %之間，其反應時間 1 至 7 小時之平均值分別為 87.79 %、98.22 %、92.06 %、92.57 %、86.34 %及 75.47 %。由上述得知，當以 Fe(0)取代混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液時，1 至 7 小時之不同的反應時間，對回收效率的影響不大。在混合廢液(3:7) 及 EDTA 廢液的取代沉澱程序中，銅取代百分率以 7 小時的反應時間較好，但因考量時間成本，反應時間在 3 小時亦有不錯的銅取代率，所以考量經濟成本因素後，將先以 3 小時的反應時間做接下來的試驗，而 7 小時將作為綜合比較之參數。

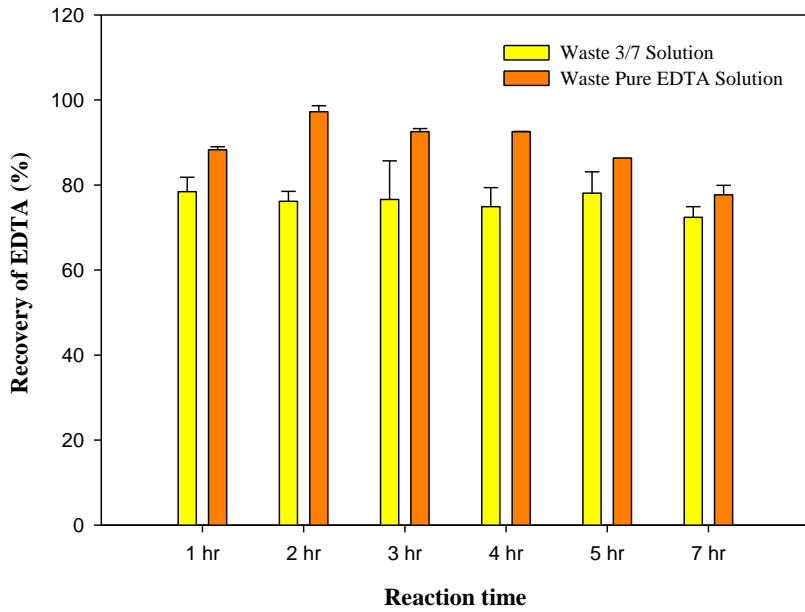


圖 5-6 Fe(0)取代沉澱法-清洗液在不同反應時間對 EDTA 之回收效率

此外，本研究將利用調整 pH 在鹼性環境下，對清洗廢液中的鐵進行回收處理，在各種不同 pH 值環境條件下，進行五種不同 pH 條件下對清洗液中鐵回收試驗之比較，其結果如圖 5-7 所示。在鐵回收處理過程中，當回收混合廢液(3:7)中的鐵時，五個反應 pH 條件之鐵回收百分率在 3.13 %~98.48 %之間，其 pH 條件 9~10、10~11、11~12、12~13 及 13~14 之平均值分別為 5.69 %、6.47 %、6.34 %、93.47 %及 98.14 %；當處理回收 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之鐵回收百分率在 73.13 %~99.43 %之間，其 pH 條件 9~10 至 13~14 之平均值分別為 74.18 %、84.11 %、91.43 %、98.36 %及 98.91 %。

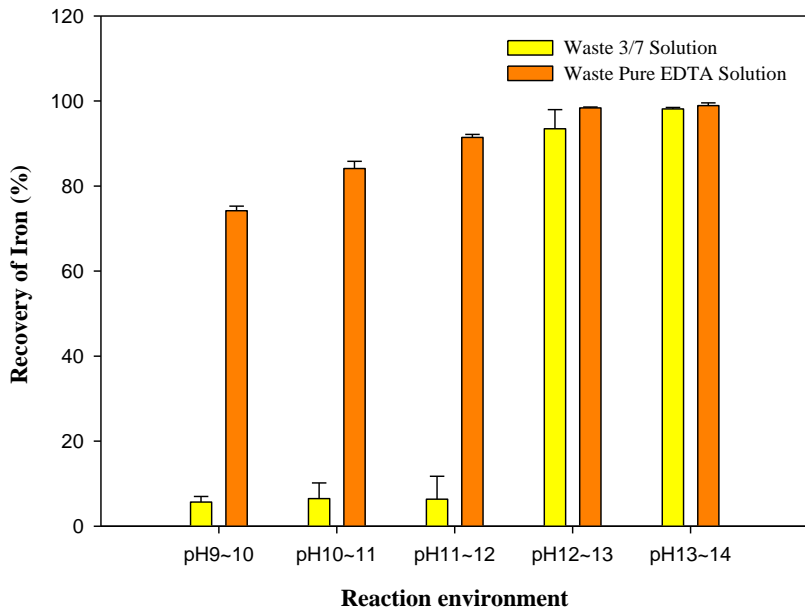


圖 5-7 鐵回收處理過程中-清洗液在不同 pH 條件下的鐵回收百分率

此階段對清洗廢液中 EDTA 回收率進行分析，結果如圖 5-8 所示。當回收混合廢液(3:7)，五個反應 pH 條件之 EDTA 回收率在 51.43 %~88.59 %之間，其 pH 條件 9~10、10~11、11~12、12~13 及 13~14 之平均值分別為 75.45 %、54.19 %、63.38 %、85.39 %及 63.00 %；當回收 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之 EDTA 回收率在 87.19 %~93.61 %之間，其 pH 條件 9~10 至 13~14 之平均值分別為 91.45 %、87.92 %、92.18 %、93.10 %及 89.21 %。由上述得知，當在回收混合廢液(3:7)中的鐵時，不同的反應環境下，會影響其回收效率，而在 EDTA 廢液的影響不大，其原因與是否混合檸檬酸有關，當 pH 值在 12 以下時，從 Fe-EDTA 所稀出的鐵，被檸檬酸所抓住，使之無法沉澱。在混合廢液(3:7)的鐵回收處理過程中，鐵回收百分率及回收率皆以 pH12~13 的環境中為優。而 EDTA 廢液的鐵回收處理過程中，鐵回收百分率以 pH 條件 12~13 時較好，EDTA 的回收率方面差異不大。

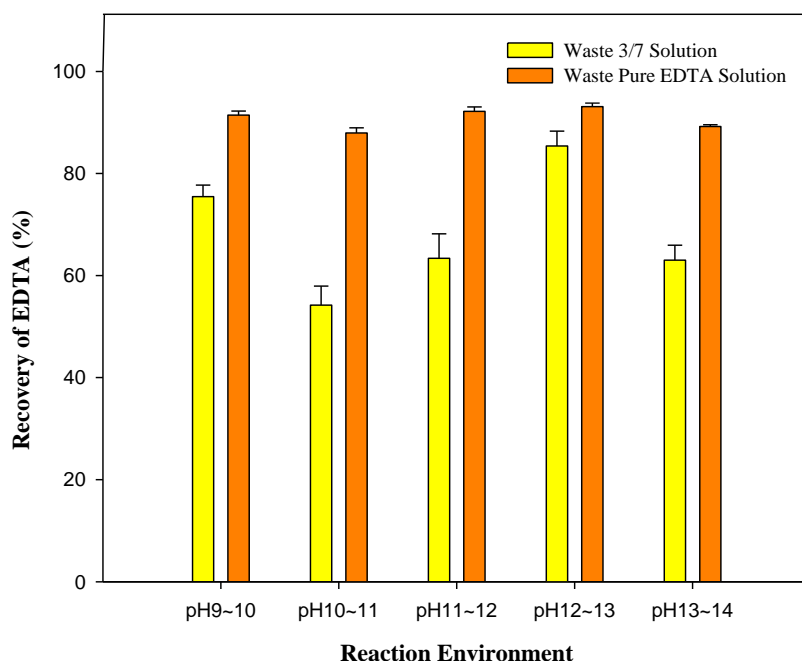


圖 5-8 鐵回收處理過程中-清洗液在不同 pH 條件下對 EDTA 之回收效率

在固定 pH 值條件下，鐵回收的處理過程，進行三種不同反應時間對清洗廢液中鐵回收百分率試驗，其結果如圖 5-9 所示。在鐵回收處理過程中，當混合廢液(3:7)，四個反應時間之鐵回收百分率在 78.78 %~97.43 %之間，其反應時間 0.5、1、2 及 3 小時之平均值分別為 93.47 %、97.08 %、89.00%及 83.64%；當為 EDTA 廢液時，四個反應 pH 條件之鐵回收百分率在 84.23 %~99.19 %之間，其反應時間 0.5 至 3 小時之平均值分別為 98.18 %、98.45%、94.25%及 93.22 %。



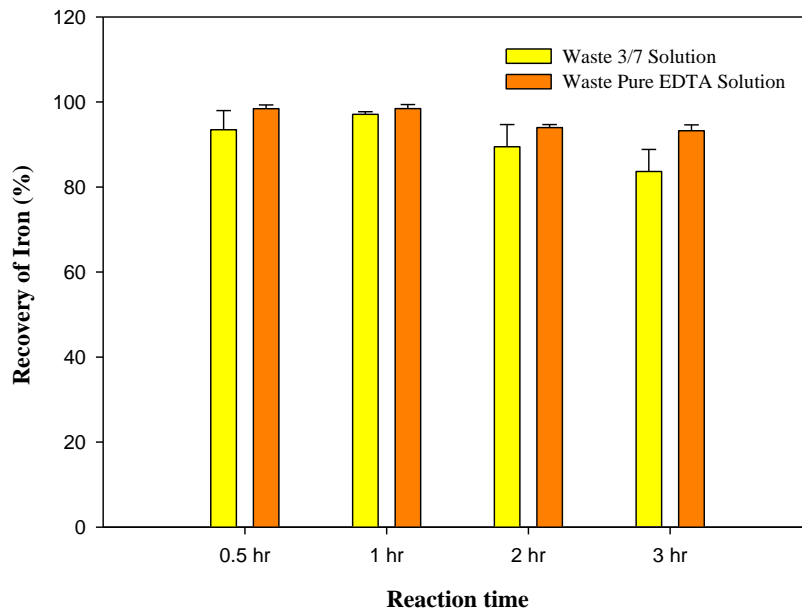


圖 5-9 鐵回收處理過程中-清洗液在不同反應時間鐵回收百分率

在對清洗廢液中 EDTA 回收率進行分析，其結果如圖 5-10 所示。當回收混合廢液(3:7)，四個反應時間之 EDTA 回收率在 80.92 %~97.66 %之間，其反應時間 0.5、1、2 及 3 小時之平均值分別為 94.55 %、87.04 %、91.82%及 92.41 %；當回收 EDTA 廢液時，四個反應時間之 EDTA 回收率在 92.35 %~98.38 %之間，其反應時間 0.5 至 3 小時之平均值分別為 93.09 %、98.38 %、96.7%及 93.13 %。由上述得知，當回收混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液中的鐵時，不同的反應時間，對回收效率的影響不大。在混合廢液(3:7)的鐵回收處理過程中，鐵回收百分率及 EDTA 的回收率來看，以 0.5 小時的反應時間較好。而在 EDTA 廢液的鐵回收處理過程中，則以 1 小時的反應時間為優，但與 0.5 小時差異不大，所以加上經濟考量的話，應選擇 0.5 小時為佳。

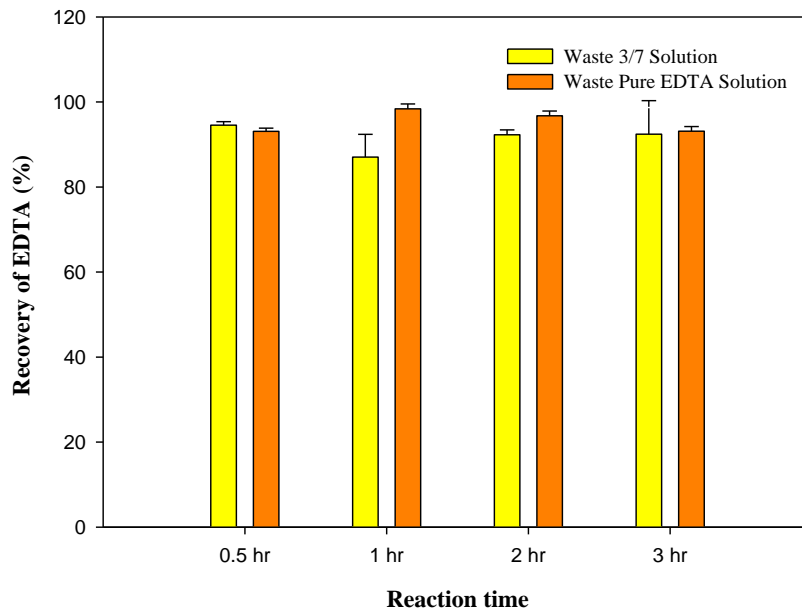


圖 5-10 鐵回收處理過程中-清洗液在不同反應時間對 EDTA 之回收效率

此外，本研究對處理過程中的鐵含量進行分析，以了解其變化關係，其結果為如圖 5-11 所示，其縱軸為樣本中的鐵含量(每個樣本約 100 ml)，橫軸為反應時間，黃綠色的柱子為混合廢液(3:7)各種反應狀態下的鐵含量變化，橘紅色柱子則為 EDTA 廢液各種反應狀態下的鐵含量變化。以混合廢液(3:7)來看，四個反應時間在各種狀況下的平均，從原本的廢液 5.94 mg、加入取代劑後 19.25 mg、及去除取代劑後 1.79 mg。而 EDTA 廢液中，四個反應時間在各種狀況下的平均，從原本的廢液 5.54 mg、加入取代劑後 40.97 mg、及去除取代劑後 0.39 mg。由上述得知，混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液，經過此鐵回收處理過程，皆能把取代所增加的鐵含量去除，甚至含量比原廢液還低。

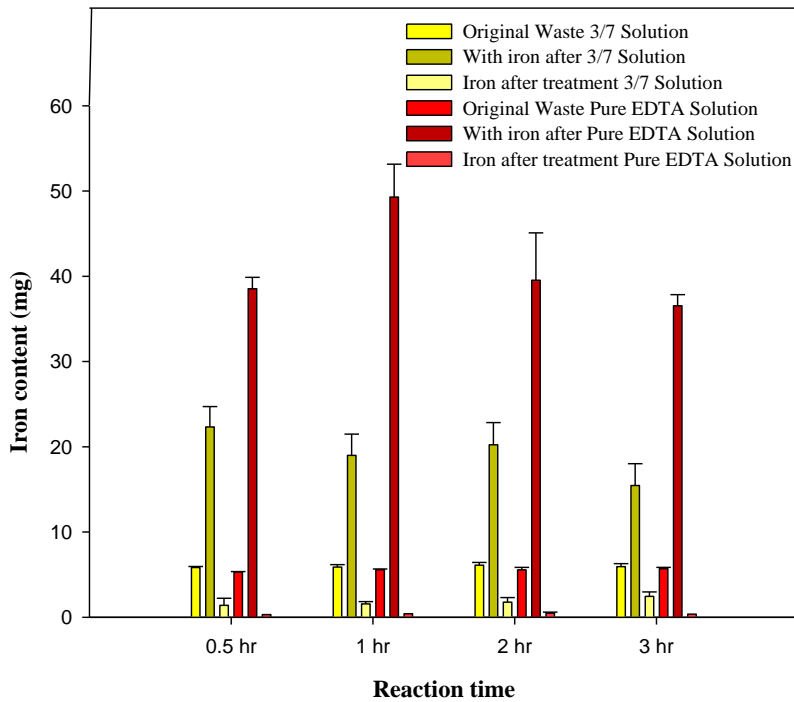


圖 5-11 鐵取代程序中-清洗液在各種過程中鐵含量的變化

### 5-2 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 取代清洗廢液中銅效率試驗

本研究利用鐵取代沉澱程序，對清洗廢液在各種不同 pH 值環境條件下，進行五種不同 pH 條件下對清洗液中銅取代百分比試驗之比較，其結果如圖 5-12 所示。在鐵取代沉澱程序中，當以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  取代混合廢液(3:7)，五個反應 pH 條件之銅取代百分率在 0.02 %~3.27 %之間，其 pH 條件 2~3、3~4、4~5、5~6 及 6~7 之平均值分別為 1.09 %、1.48 %、2.68 %、1.61 %及 1.59 %；當以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  取代 EDTA 廢液時，五個反應 pH 條件之銅取代百分率在 -0.01 %~1.24 %之間，其 pH 條件 2~3 至 6~7 之平均值分別為 0.73 %、0.07 %、0.74 %、0.09 %及 0.19 %。

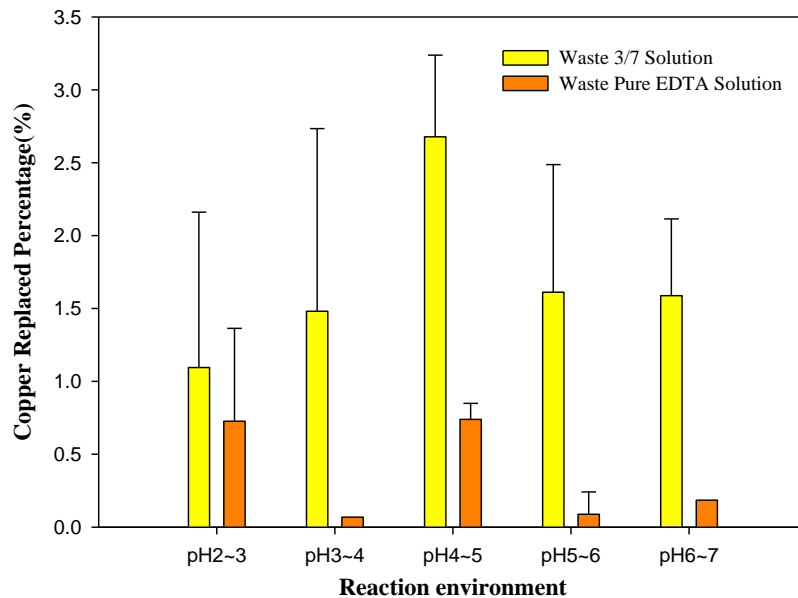


圖 5-12 氯化鐵取代沉澱法-清洗液在不同 pH 條件下的銅取代百分率

由上述得知，當以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  取代混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液時，不同的反應環境下，測定值皆差距不大，且銅取代率甚低(<3%)，所以研判  $\text{FeCl}_3$  無法取代廢液中的銅，並不能做為銅廢液的取代劑。

### 5-3 鐵取代沉澱法回收再利用試驗-綜合比較

將預配好的混合清洗劑，以  $\text{Fe}(0)$  取代銅效率試驗中，挑選出的較佳參數，進行鐵取代沉澱法的綜合比較試驗，在各種條件下，鐵取代沉澱程序進行八種不同條件下對清洗液中銅取代百分比試驗之比較，其結果如圖 5-13 所示，操作參數如表 5-1 所示。在鐵取代沉澱程序中，當以  $\text{Fe}(0)$  取代廢液，各種條件之銅取代百分率在 42.28 %~88.96 % 之間，其試驗編號 1 至 8 之平均值分別為 42.92 %、77.08 %、48.24 %、76.94 %、58.94 %、88.24 %、46.92 % 及 80.06 %，其中銅取代百分率在 70% 以上者，反應時間皆達 7 小時，反應時間 3 小時者，銅取代百分率也在 40% 以上，也已有明顯取代的情形。

最後再添加 37 %  $\text{HCl}$  至溶液中，調整 EC 混合溶液之 pH 值於 pH 值 1~2 之間，其所生成之白色沉澱，經過濾後置於 50 °C 烘箱中隔夜烘乾，獲得回收之 EDTA 粉餅。將回收之 EDTA 粉餅研磨後，分別配置成濃度為 0.5 M 的回收 EDTA 溶液及混合清洗劑(3:7)，再對 5 g 污染土進行清洗，其固液比(S/L)為 1:10，置於往復式震盪機中，在 150 rpm 下清洗 60 分鐘。

清洗完之廢液，經過濾後，以 AA 分析重金屬含量，評估回收再利用之結果，而計算的去除效率將會先扣除回收 EDTA 的殘餘量，其清洗劑回收再利用結果，繪製如圖 5-14 及 5-15，配置成 100 ml 回收 EDTA 的銅殘餘量，繪製於圖 5-16，操作參數如表 5-1 所示。

在回收 EDTA 0.5 M 清洗劑再利用試驗中，對重金屬銅的去除效率在 52.56%~85.5% 之間，除了純 EDTA(Test 11)外，其回收 EDTA 中去除率較好的，還有 Test 2 及 Test 6，去除率分別為 82.02% 及 81.87%，與純 EDTA 85.5% 差距

不大。在混合清洗劑再利用試驗中，對重金屬銅的去除效率皆在 62.18%~73.46% 之間相差不大，其去除率較好的 Test 4 跟 Test 6，去除率分別在 72.75% 及 72.63%，皆與以純 EDTA 配置的混合清洗劑(3:7)相近。比較以回收 EDTA 配成 0.5 M EDTA 溶液及混合清洗劑(3:7)，以配置成 EDTA 溶液更能清楚看出，鐵取代沉澱程序在各參數的差異。

以整體去除率而言，Test 2、4、6、8 及 11 配置成混合清洗液，重金屬銅之去除率皆達 70.34%，達食用作物管制標準 200 mg/kg 以上，除了純 EDTA(11 號)外，其他編號的鐵取代沉澱程序皆達 7 小時，而配置成 0.5 M EDTA 溶液，只有 Test 3、5、7 及 9 未能達食用作物管制標準 200 mg/kg 以上，能是以鐵取代沉澱程序 7 小時的為主。

此外，本實驗另設計了回收 EDTA 的可利用百分率，其計算方式未考慮回收的成本，主要是用來評斷各方法回收 EDTA 的價值，其算式如式 5-2 所示，結果如表 5-1 所示。結果顯示鐵取代沉澱程序中，不論是混合廢液(3:7)或 EDTA 廢液皆以 pH 值在 5~6，Fe/Cu 莫爾比在 100/1，反應時間為 7 小時為佳，若要考慮時間的話，混合廢液(3:7)則以 pH 值在 5~6，Fe/Cu 莫爾比在 100/1，反應時間為 3 小時較好，而 EDTA 廢液則以直接酸化沉澱程序，即有不錯的回收價值。另在反應所剩的廢液中銅的濃度雖有明顯下降，其中編號 6 濃度降低最多，在平均約在 5.94 mg/L，但能無法達到排放水質檢測標準 3.0 mg/L 以下，仍有研究考量的空間。

$$\text{可利用百分比 (\%)} = \frac{\text{扣除銅殘餘量的回收溶液對銅的去除量(mg)}}{\text{純溶液對銅的去除量(mg)}} \times \text{回收率} \quad (5-2)$$

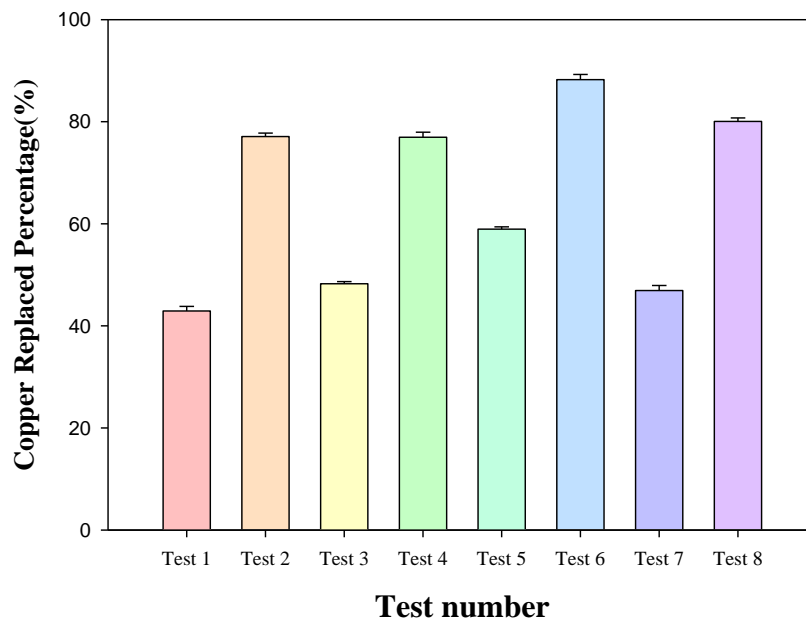


圖 5-13 Fe(0)取代沉澱法-清洗液在不同條件下的銅取代百分率 Test 1~4 是混合廢液在不同 pH 值極不同時間條件的銅取代百分率；Test 4~8 是 EDTA 廢液在不同 pH 值極不同時間條件的銅取代百分率

表 5-1 鐵取代沉澱程序-綜合比較編號對照表

項目 Test	廢液來源	Fe(0)取代沉澱程序 參數			鐵回收處理		EDT A回 收率 (%)	可利 用百 分比 (%)	廢液 銅濃 度 (mg/L)	廢液 鐵濃 度 (mg/L)
		pH	Time (hr)	Fe/Cu	pH	Time (hr)				
1	混合廢液(3:7)	5~6	3	100/1	12~13	0.5	93.7	73.6	25.14	8.96
2	混合廢液(3:7)	5~6	7	100/1	12~13	0.5	75.3	74.8	8.76	155.76
3	混合廢液(3:7)	6~7	3	100/1	12~13	0.5	90.0	70.6	20.05	9.512
4	混合廢液(3:7)	6~7	7	100/1	12~13	0.5	75.7	73.9	10.02	177.56
5	EDTA 廢液	5~6	3	100/1	12~13	0.5	92.5	66.5	13.20	23.22
6	EDTA 廢液	5~6	7	100/1	12~13	0.5	98.5	98.2	5.94	42.18
7	EDTA 廢液	6~7	3	100/1	12~13	0.5	86.2	60.9	17.58	25.98
8	EDTA 廢液	6~7	7	100/1	12~13	0.5	99.0	94.8	8.22	35.74
9	混合廢液(3:7)	直接酸化沉澱程序					87.1	66.4	45.09	6.59
10	EDTA 廢液	直接酸化沉澱程序					95.6	89.8	51.69	7.26
11	純淨粉 末	土壤清洗法未經回收							48.75	7.47

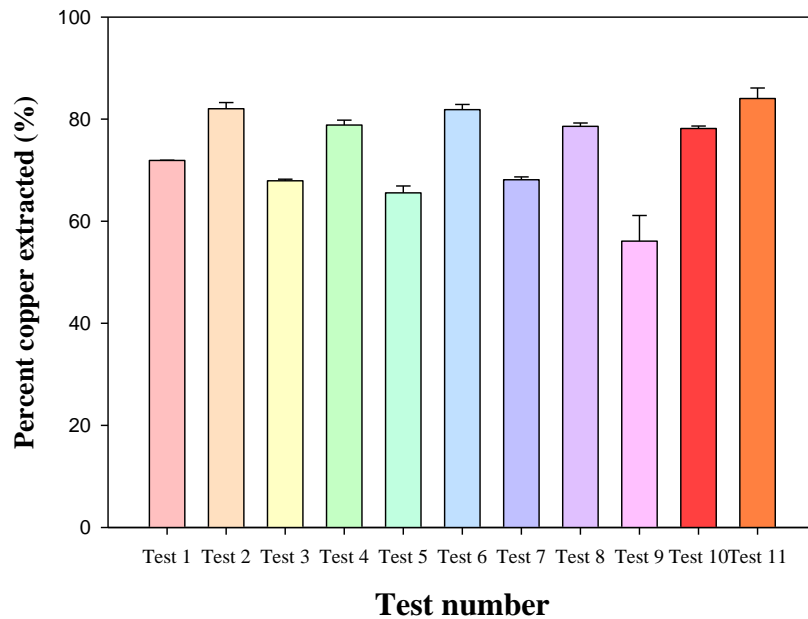


圖 5-14 EDTA 回收再利用-0.5M EDTA 溶液對土壤中銅的去除率[Test 1~4 是混合廢液在不同 pH 值極不同時間條件，回收所配置的 0.5M EDTA 溶液；Test 4~8 是 EDTA 廢液在不同 pH 值極不同時間條件，回收所配置的 0.5M EDTA 溶液；Test 9 及 10 分別為混合廢液及 EDTA 廢液直接酸化沉澱程序，回收所配置的 0.5M EDTA 溶液；Test 11 則為純 EDTA0.5M 混檸檬酸的混合清洗液(3：7)對土壤中銅的去除率]

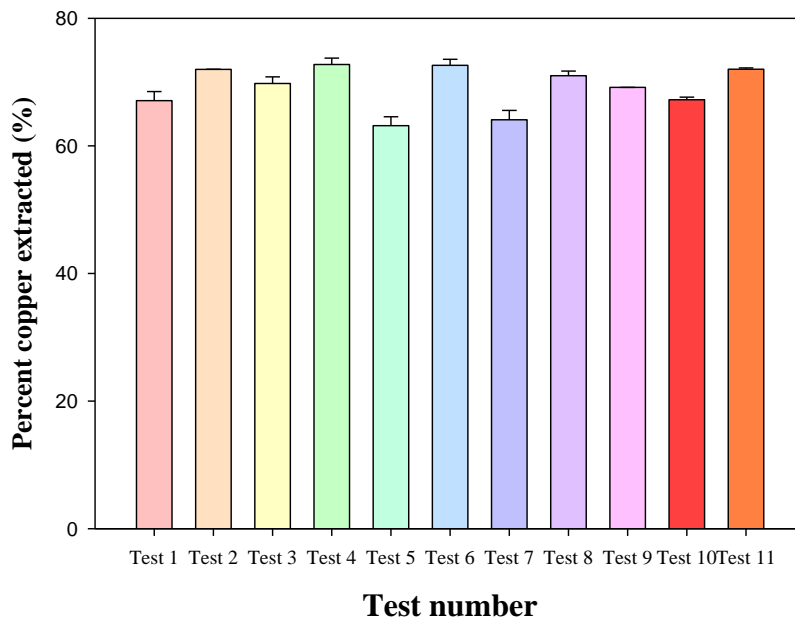


圖 5-15 EDTA 回收再利用-混合清洗液(3：7)對土壤中銅的去除率[Test 1~4 是混合廢液在不同 pH 值極不同時間條件，回收所配置的混合清洗液(3：7)；Test 4~8 是 EDTA 廢液在不同 pH 值極不同時間條件，回收所配置的混合清洗液(3：7)；Test 9 及 10 分別為混合廢液及 EDTA 廢液直接酸化沉澱程序，回收所配置的混合清洗液(3：7)；Test 11 則為純 EDTA0.5M 混檸檬

### 檸檬酸的混合清洗液(3：7)對土壤中銅的去除率]

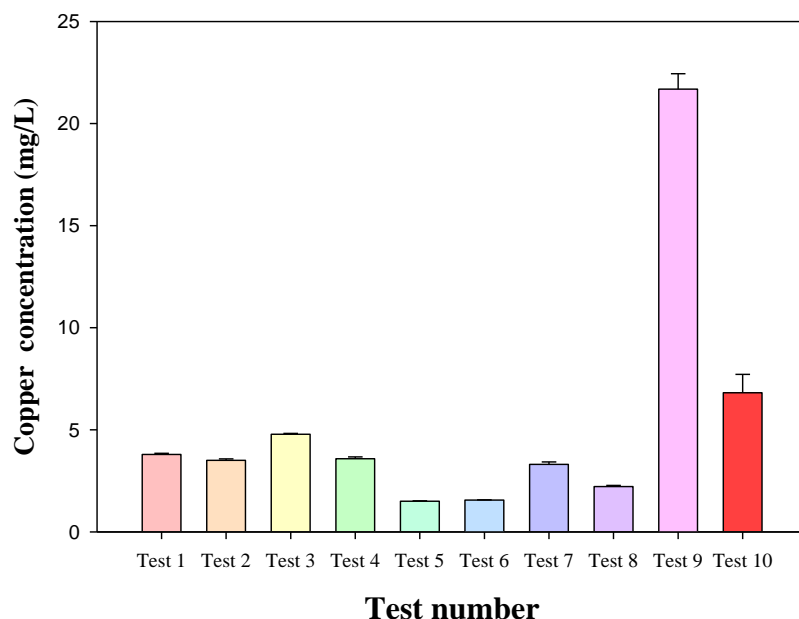


圖5-16 EDTA回收再利用-配置EDTA溶液銅殘餘濃度[Test 1~4是混合廢液在不同pH值極不同時間條件，回收所配置的0.5M EDTA溶液；Test 4~8是EDTA廢液在不同pH值極不同時間條件，回收所配置的0.5M EDTA溶液；Test 9及10分別為混合廢液及EDTA廢液直接酸化沉澱程序，回收所配置的0.5M EDTA溶液]

## (六)結論與建議

1. Fe(0)取代沉澱程序對洗劑進行 EDTA 再利用試驗，依銅取代百分率而言，在各種條件之銅取代百分率在 42.28 %~88.96 %之間，其條件 Test 1 至 8 之平均值分別為 42.92 %、77.08 %、48.24 %、76.94 %、58.94 %、88.24 %、46.92 % 及 80.06 %，其中銅取代百分率在 70% 以上者，反應時間皆達 7 小時，反應時間 3 小時者，銅取代百分率也在 40% 以上，證明了以 Fe(0)取代沉澱程序再利用 EDTA 廢液的可行性。
2. 在以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  取代沉澱程序，取代混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液時，不同的反應環境下，測定值皆差距不大，且銅取代率甚低(<3%)，所以判定  $\text{FeCl}_3$  無法取代廢液中的銅，並不能做為銅廢液的取代劑，與文獻相符。
3. Fe(0)取代沉澱程序中，清洗液中重金屬鐵之含量變化試驗中顯示，可從原本的廢液 5.54 mg、加入取代劑後 40.97 mg、及去除取代劑後 0.39 mg，由上述得知，混合廢液(3:7)及 EDTA 廢液，經過此鐵回收處理過程，皆能把取代所增加的鐵含量去除，甚至含量比原廢液還低，當以較佳參數，反應時間 0.5 小時且 pH 值介於 12 至 13 之間，其鐵的取代率最高可達 96.82 %。
4. 在回收 EDTA 0.5 M 清洗劑再利用試驗中，其回收 EDTA 中去除率較好的 Test 2 及 Test 6 對重金屬銅的去除效率分別為 82.02% 及 81.87%，與純 EDTA 85.5% 差距不大。
5. 在混合清洗劑再利用試驗中，對重金屬銅的去除效率較好的 Test 4 跟 Test 6，



- 去除率分別在 72.75% 及 72.63%，皆與以純 EDTA 配置的混合清洗劑(3：7)相近。比較以回收 EDTA 配成 0.5 M EDTA 溶液及混合清洗劑(3：7)，以配置成 EDTA 溶液更能清楚看出，鐵取代沉澱程序在各參數的差異。
6. 以整體去除率而言，Test 2、4、6、8 及 11 配置成混合清洗液，重金屬銅之去除率皆達 70.34%，達食用作物管制標準 200 mg/kg 以上，除了純 EDTA(Test 11) 外，其他編號的鐵取代沉澱程序皆達 7 小時，而配置成 0.5 M EDTA 溶液，只有編號 3、5、7 及 9 未能達食用作物管制標準 200 mg/kg 以上，能是以鐵取代沉澱程序 7 小時的為主。
  7. Fe(0)取代沉澱程序中，不論是混合廢液(3:7)或EDTA廢液皆以pH值在5~6，Fe/Cu莫爾比在100/1，反應時間為7小時為佳，所剩的混合廢液(3:7)及EDTA廢液中，銅的濃度有明顯下降，分別約可達77.08%及88.24%；而EDTA回收率分別可達75.3%及98.5%。
  8. 若要考慮時間的話，混合廢液(3:7)則以pH值在5~6，Fe/Cu莫爾比在100/1，反應時間為3小時較好，而EDTA廢液則以直接酸化沉澱程序，即有不錯的回收價值。
  9. 另在 Fe(0)取代沉澱程序中，反應所剩的廢液中銅的濃度雖有明顯下降，其中 Test 6 濃度降低最多，下降約達 88.24%，平均約在 5.94 mg/L，但能無法達到排放水質檢測標準 3.0 mg/L 以下，仍有研究考量的空間。

## (六)參考文獻

1. 白依平 (2009)。以重金屬復育受重金屬銅污染之土壤，碩士論文，國立宜蘭大學環境工程研究所。
2. 江漢全、陳佑禎、白依平、楊詠婷、張沛喬、黃經岳(2010)。不同萃取劑清洗土壤重金屬銅之去除效率及地力影響研究，第十二屆資源與環境學術研討會論文集，第47-59頁，花蓮。
3. 江柏嶧 (2012)。EDTA混合檸檬酸清洗液中EDTA之回收利用研究，碩士論文，國立宜蘭大學環境工程研究所。
4. 洪敬堯 (2005)。迴流式電動力法處理受銅、鋅污染的農地土壤之研究，碩士論文，國立中興大學環境工程學系。
5. 許聖和(2005)。由檸檬酸/乙二醇前導物製備(La 0.8, Sr 0.2)CoO<sub>3</sub>薄膜及其特性研究，碩士論文，國立高雄應用科技大學化學工程系碩士班。
6. 張瑞峯(2005)。利用超臨界流體與螯合劑萃取土壤重金屬之研究，碩士論文，朝陽科技大學環境工程與管理系。
7. 張俊鴻(2006)。以EDTA、藻酸鈉對砷及鉻污染土壤萃取效率之研究，碩士在職專班論文，國立中央大學環境工程研究所。
8. 陳谷汎、高志明(2002)。土壤及地下水物理/化學復育技術，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第五期，第1-7頁。
9. 陳佑禎(2011)。清洗受重金屬銅污染之土壤對其化學性質之影響，碩士論文，國立宜蘭大學環境工程研究所。
10. 蘇紹瑋、陳尊賢(2008)。土壤清洗法整治重金屬污染土壤國內外最新研究與整治案例之回顧，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第二十七期，第4-12頁。

11. 蘇惠靖 (2003)。以萃取法復育受重金屬污染土壤之可行性評估，碩士論文，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士班。
12. Abumaizar, R. J., Smith, E. H. (1999). Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials B* 70, 71-86.
13. Chang, L.Y (1995). A waste minimization study of a chelated copper complex in wastewater — treatability and process analysis. *Waste Management* 15, 209.
14. Chang, F. C., Lo, S. L., Ko C. H. (2007). Recovery of copper and chelating agents from sludge extracting solutions. *Separation and Purification Technology* 53, 49-56.
15. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M. (2007). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152, 1-31.
16. Di Palma, L., Medici, F. (2002). Recovery of copper from contaminated soil by flushing. *Waste Management* 22, 883-886
- 17.. Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C., Biancifiori, F. (2003). Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials B* 103, 153-168.
18. Di Palma, L., Ferrantelli, P., Medici, F. (2005). Heavy metals extraction from contaminated soil : Recovery of the flushing solution. *Journal of Environmental Management* 77, 205-211.
19. Finzgar, N., Lesťan, D. (2006). Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/ UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere* 63, 1736-1743.
20. Finzgar, N., Lesťan, D. (2007). Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere* 66, 824-832.
21. Jiang, S., Fu, F., Qu, J., Xiong, Y. (2008). A simple method for removing chelated copper from wastewaters: Ca(OH)<sub>2</sub>-based replacement-precipitation. *Chemosphere* 73, 785-790.
22. Kim, C., Ong S.K. (1999). Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 66, 273-286.
23. Korhonen, M.S., Metsarinne, S.E., Tuhkanen, T.A. (2000). Removal of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) from pulp mill effluents by ozonation. *Ozone Science and Engineering* 22, 279-286.
24. Lim, T.T., Chui, P.C., Goh, K.H. (2005). Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere* 58, 1031-1040
25. Mann, M.J. (1999). Full-scale and pilot scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 66, 119-136.
26. Mirsal, I., A (2004). *Soil Pollution : Origin, Monitoring & Remediation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York. pp.61.
27. Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V. (2005). Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining metallurgical activities. *Chemosphere* 63, 1632-1640.
28. Munoz, F., von Sonntag, C.J., 2000. The reaction of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in

- aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2029-2033.
29. Shina Goel, K.K. Pant, K.D.P. Nigam (2009). Extraction of nickel from spent catalyst using fresh and recovered EDTA. *Journal of Hazardous Materials* 171, 253-261.
  30. Tejowulan ,R.S., W.H. Hendershot (1998). Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques. *Environmental Pollution* 103, 135-142.
  31. Veeken, A. H. M. and H. V. M. Hamelers (1999). Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. *Water Science and Technology* 40, 129–136..
  32. Zeng, Q.R., S. Sauve', H.E. Allen, W.H. Hendershot (2005). Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environmental Pollution* 133, 225-231.