

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所



博士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

doctoral dissertation

以超聲波程序提升電混凝效能之研究

Ultrasonically Improved the Effectiveness of Electrocoagulation

Process

何承准

Cheng-Chun He

指導教授：駱尚廉 博士

Advisor: Shang-Lien Lo, Ph.D

中華民國 107 年 06 月

June 2018

口試委員會審定書



國立臺灣大學博士學位論文 口試委員會審定書

以超聲波程序提升電混凝效能之研究

Ultrasonically Improved the Effectiveness of
Electrocoagulation Process

本論文係何承准君(學號 D01541002)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之博士學位論文，於民國 107 年 6 月 01 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

論文審查委員：

駱尚廉

駱尚廉 博士
國立台灣大學環境工程學研究所特聘教授

官文惠

官文惠 博士
明志科技大學環境與安全衛生工程系副教授

郭昭吟

郭昭吟 博士
國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系教授

胡景堯

胡景堯 博士
台北醫學大學公共衛生系副教授

侯嘉洪

侯嘉洪 博士
國立台灣大學環境工程學研究所副教授

指導教授：

駱尚廉

所 長：

林正芳

誌謝



時光荏苒，這一條漫漫長路終於要告一段落，但不論是學習或是學術研究都是一條永無止盡的路，在此我要對陪伴我走過漫長旅程的良師益友一一致謝。

首先先感謝我的恩師 駱尚廉教授，讓我了解到做研究的精神及態度。接著要感謝台北醫學大學公共衛生醫學系的胡景堯老師在這過程中不厭其煩的教導，在投稿不順利時不停地鼓勵我，也在這篇研究中提供了許多有用的建言。也要謝謝郭昭吟老師，順遂的時候推我一把，低潮的時候伸出手拉我一把，最後是謝謝審查的口試委員官文惠老師及侯嘉洪老師以及擔任審查小組的林正芳老師及王根樹老師，感謝老師在百忙之中指導學生論文，使研究更加完善。

另外要特別的感謝我的學長姐潘述元博士及范振軒博士，在我研究過程中教導我國外投稿事宜及論文的修改，也謝謝實驗室的學弟李岳峰及學妹劉于榕，還有其他學弟妹，使我在研究過程中增添了許多美好的回憶。最後我要謝謝我的家人：內人林庭儀小姐、父親何龍宗先生、賴美鈴女士以及兄弟姊妹，在研究時無後顧之憂。

何承准 謹致

2018/6/14

摘要



電混凝在廢水的使用上已有很長時間，可應用於去除染料、重金屬等物質，特別是針對有機物及懸浮固體，可用於潔淨、無色、無臭味之水質，其優點可避免化學品的使用、設備簡單、操作容易且污泥量少；然而，使用一段時間後，極版表面會發生鈍化現象生成惰性層，惰性層會增加阻抗以及減少混凝物質的產生。據此，本研究主要以合成水樣評估超聲波結合電混凝程序對於極版之惰性層控制去除以及探討陰離子對於惰性層所造成之影響。

本研究以染料 Reactive Blue 19(RB19)、磷酸鹽及硝酸鹽為研究對象，分別探討超聲波所造成之影響，RB19 之研究結果發現，為添加超聲波程序時，極版上之惰性層亦會產生些微之上升，添加超聲波程序後可使表面阻抗下降，並可使溶液中粒子粒徑變小，因此可以增加更多的面積，有利於染料之去除，釋出的鋁離子本身則帶正電，有利於與帶負電之染料吸附結合後沉澱去除，而超聲波在使用過程中會造成水中形成膠羽被打破，此現象則可透過雙槽反應器以及間歇式超聲波程序避免，以間歇式超聲波程序複合電混凝程序可提升去除效率約 10%，並可避免在超聲波使用過程中造成大量的能源消耗。動力學結果發現，其結果較符合擬一階之方程式。

以陰離子磷酸根為目標污染物，結果發現，濃度越高之磷酸根，極版表面所產生之惰性層則越高，使得釋鋁量下降並降低去除效率，對於陰離子所造成之惰性層則可有效的透過超聲波程序以及添加氯離子去除表面之惰性層。氯離子可溶解惰性層， Al_2O_3 與氯反應形成 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 、 AlCl_3 。超聲波則可產生空洞現象，使微泡累積至固液體表面之間，爆裂後產生瞬間高溫高壓去除惰性層，在超聲波添加的瓦數以 150 W 以下具有最佳效果，而兩者同時添加並無協同效應，使用任一方法均可將表面之惰性層去除，使釋出之鋁離子不受到惰性層之影響，效率提升可超過 50%。在多次重複實驗中就中發現，添加超聲波之電混凝程序後可有效增

加磷酸鹽之去除率並且延長極版的壽命。最後，在多陰離子實驗中發現，超聲波可
有效提升含有磷酸根及碳酸根溶液之去除效率。

關鍵字：超聲波、電混凝、陰離子、阻抗、染料、磷酸根



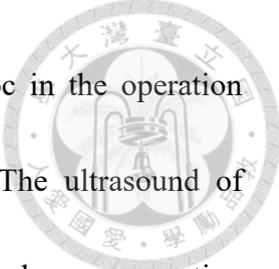
ABSTRACT



Electrocoagulation (EC) has a long history of use in as a wastewater treatment process. It has been applied to remove dye, and heavy metal, especially in organic and suspended matter. Deploying EC process to produce clear, colorless and odorless water exhibits many advantages, such as avoidance of chemicals use, simplicity in configuration, ease of operation, and low sludge generation. However, electrode passivation occurs on the surface of electrode after a period of operation. The passive film increases the resistance and diminishes the release of the coagulation material. The removal efficiency is decreased.

The aim of this study was to evaluate the effects of integrating the methods on eliminating the passive film on the electrode surface to enhance energy efficiency and the contamination removal efficiency from synthesized water during ultrasound-electrocoagulation (sono-EC).

The result shows the passive film is increased slightly by using the dye of Reactive Blue 19 as contamination. Integration of ultrasound and EC process are decreased the impedance on the electrode surface. Moreover, Ultrasonic treatment can reduce the size of particle, thereby increasing their surface areas and promoting their sorption capacity. The releasing of aluminum ion is positive charge; it is favor to adsorb the dye with



negative charge. However, the ultrasonic process is broken the floc in the operation periods, it is avoided by double reactor or intermittent process. The ultrasound of intermittent process is not only prevented the floc broken, but also consumption unnecessary energy. The EC process can be best described using variable-order kinetics. The result shows the passive film is proportion to the concentration by using phosphate as contamination. It is also effected the amount of releasing aluminum particle, moreover it is decreased the removal efficiency. From the result, addition of chloride or integration of ultrasound are both efficiency to reduce the passive film. The chloride can be dissolve the passive film, the Al_2O_3 is active with chloride, the compound is formed $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ and AlCl_3 . The ultrasound induces cativation. Bubbles grow in successive cycles forming bubbles of cavitation which, at sufficient high power, reach an unstable size and collapse violently. It is called “hotspots” with high temperature and pressure. The optimal ultrasonic power to treat contamination is under 150 W. However, the chloride and ultrasound additions do not exhibit synergistic effects. Because the passive film is limited, it is reduced by one of way. Cycling runs testing shows ultrasound can be used with EC to enhance the phosphate removal efficiency and extend the life of an electrode. The muti-anion experiment shows, ultrasound is useful to enhance the removal efficiency with phosphate and carbonate anion in the solution.

Key word: ultrasound, electrocoagulation, anion, impedance, dye, phosphate

目錄



口試委員會審定書	I
誌謝	II
摘要	II
ABSTRACT	IV
目錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	X
第一章 研究緣起	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 污染物介紹	3
2.1.1 染料 Reactive Blue 19 介紹	3
2.1.2 磷酸鹽介紹	7
2.1.3 硝酸鹽介紹	8
2.2 電化學混凝浮除法	8
2.2.1 原理與機制	10
2.2.2 主要影響參數	13
2.2.3 對不同污染物處理之績效	15
2.2.4 惰性層生成之成因	17
2.3 超聲波技術	22
2.3.1 原理與機制	22
2.3.2 對不同污染物之績效	22
2.4 新穎電混凝複合程序	26
2.5 交流阻抗分析	32
2.5.1 分析原理	32
2.5.2 電極量測	34
第三章 研究方法	35
3.1 研究架構與流程	35
3.1.1 超聲波成效確認	36
3.1.2 研析 RB19 去除率之實驗	37
3.1.3 研析水中陰離子對去除率之影響	39
3.2 材料與分析	39
3.2.1 實驗設備與藥品	39
3.2.2 分析方法	44

3.3 分析品質保證與品質管理(QA/QC).....	46
3.3.1 pH 量測分析之品保品管	46
3.3.2 分析之品保品管	46
第四章 超聲波技術評估	50
4.1 sono-EC 成效評估	50
4.1.1 阻抗分析	50
4.2 不同反應槽對於去除效率之影響	56
4.2.1 單槽反應器	56
4.2.1 雙槽反應器	57
4.3 鑑別 sono-EC 之重要關鍵操作因素	59
4.3.1 電流密度	59
4.3.2 超聲波瓦數	60
4.3.3 溶液中之 pH 之影響	61
4.4 電極表面鑑定	62
4.4.1 電子顯微鏡分析(SEM)	62
4.4.2 能量色散 X-射線光譜分析 (EDX)	64
4.5 建立程序動力學模式	65
4.6 小結	67
第五章 研析複合程序之影響	68
5.1 陰離子初始濃度	69
5.2 超聲波瓦數	71
5.2.1 操作瓦數	71
5.2.2 操作頻率	73
5.3 氯離子添加	75
5.3 複合操作程序	77
5.3.1 超聲波及氯離子添加	77
5.3.2 複合程序比較	78
5.3.3 重覆實驗	81
5.4 電極表面鑑定	82
5.5 陰離子對於陰極之影響	84
5.6 小結	88
第六章 結論與建議	89
6.1 結論	89
6.2 建議	91
第七章 參考文獻	92

圖目錄



圖 2-1 RB19 分子結構圖	4
圖 2-2 電化學混凝浮除法機制關係圖	9
圖 2-3 電化學混凝浮除反應機制	12
圖 2-4 典型的陽極純化曲線圖	18
圖 2-5 溶解作用及鈍化作用在不同 pH 及六價鉻濃度之發生情形.....	20
圖 2-6 鈍化作用/溶解作用在直流電及交流電作用下之示意圖	21
圖 2-7 比較電混凝及超聲波電混凝之 COD 去除率以及污泥產生量	27
圖 2-8 比較不同系統對於 R6G 之處理效率。	28
圖 2-9 Nyquist plot 圖	33
圖 2-10 電化學阻抗分析之等效電路圖	33
圖 2-11 三極式阻抗量測圖.....	34
圖 3-1 研究架構圖	36
圖 3-2 Sono-EC 系統配置圖 (單槽式).....	40
圖 3-3 Sono-EC 系統配置圖 (雙槽式).....	41
圖 3-4 RB19 之檢量線	47
圖 3-5 phosphate 之檢量線	47
圖 3-6 硝酸根之檢量線	48
圖 3-7 鋁離子之檢量線	48
圖 4-2 EC 反應前後之 Nyquist plot 圖	51
圖 4-3 ECCU 反應前後之 Nyquist plot 圖	52
圖 4-4 ECIU 反應前後之 Nyquist plot 圖	53
圖 4-5 不同程序及瓦數之粒徑分析	55
圖 4-6 RB19 在單槽反應器對於 RB19 去除效率	57
圖 4-7 RB19 在雙槽反應器對於之去除效率	58
圖 4-8 不同電流密度下對於 RB19 去除效率影響	60
圖 4-9 不同超聲波瓦數下對於 RB19 去除效率影響	61
圖 4-10 不同初始 pH 值下對於 RB19 去除效率影響	62
圖 4-11 在不同操作程序下之極版變化 SEM 圖	63
圖 5-1 不同起始濃度之磷酸鹽經電混凝反應去除結果圖	69
圖 5-2 以超聲波電混凝法之不同起始濃度磷酸根去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖.....	70
圖 5-3 以超聲波電混凝法之不同超聲波瓦數去除磷酸根反應去除結果圖	72
圖 5-4 以超聲波電混凝法之不同超聲波瓦數去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖	72
圖 5-5 不同瓦數於極版去除惰性層之示意圖	73

圖 5-6 以超聲波電混凝法之不同操作超聲波頻率去除磷酸根反應去除結果圖	74
圖 5-7 以超聲波電混凝法之不同操作頻率去除磷酸根反應去除結果圖	74
圖 5-8 以超聲波電混凝法之不同氣濃度去除磷酸根反應去除結果圖	76
圖 5-9 以超聲波電混凝法之不同氣濃度去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖	76
圖 5-10 以超聲波電混凝法之不同氣濃度去除磷酸根反應去除結果圖	77
圖 5-11 以超聲波電混凝法之不同氣濃度去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖	78
圖 5-12 電混凝程序與超聲波電混凝複合程序比較結果圖	79
圖 5-13 電混凝程序與超聲波電混凝複合程序去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖	80
圖 5-14 電混凝及超聲波電混凝法之反應重複試驗比較圖	81
圖 5-15 在不同操作程序下之極版變化 SEM 圖	83
圖 5-16 以電混凝程序於不同陰離子之硝酸鹽去除效率結果圖	85
圖 5-17 以超聲波電混凝程序於不同陰離子之硝酸鹽去除效率結果圖	86
圖 5-18 以超聲波電混凝及電混凝程序於不同陰離子之釋鋁量結果圖	87

表目錄



表 2-1 RB19 基本性質表	4
表 2-2 電混凝處理染料彙整表	6
表 2-3 電化學混凝法處理不同污染物文獻彙整表	16
表 2-4 超聲波系統對於新興污染物處理情形	25
表 2-5 電混凝與其他不同程序結合對照表	30
表 3-1 不同反應程序及反應器操作表	38
表 3-2 實驗藥品種類	44
表 4-1 溶液阻抗及極化阻抗	53
表 4-3 EDX 分析表	64
表 4-2 動力學模擬表格	66

第一章 研究緣起



1.1 研究背景

電混凝浮除法在使用上具有設備簡單、操作方便及污泥量少等優點，應用的範圍廣泛，對於有機物及懸浮物質更能有效的去除，但電混凝浮除法在使用過程中會發生鈍化作用，使得極版上會生成惰性層，惰性層的生成會造成阻抗值提升，造成些許的電量克服阻抗層，而造成電量的浪費，如能有效的抑制惰性層的產生，不僅能有效的提升用電效率，也能提升處理效率。

超聲波經常被應用於清潔使用，主要是超聲波在液體中產生的空洞效應可產生氣泡，在氣泡破裂時會產生瞬間的高溫高壓，進而對污染物直接進行熱破壞，在這過程中也會產生氫氧自由基，對溶液中的污染物進行破壞，此外超聲波也經常被使用於表面清潔，能有效的對表面物質進行去除。據此，本研究將利用超聲波之特性，去除極版上之惰性層。

本研究將探討電化學反應及水中陰離子對於極版之惰性層生成之研究，並嘗試將電混凝浮除法結合超聲波程序，利用超聲波程序使水中之顆粒之粒徑變小以及去除極版上之惰性層。



1.2 研究目的

本研究以超聲波程序複合電混凝程序，以不同類型之污染物包括：染料 Reactive Blue 19(RB19)、磷酸鹽及硝酸鹽，比較超聲波添加之程序影響，去除電混凝程序中極版之惰性層，並以不同之污染物進行成效探討，並探討陰離子 PO_4^{3-} 對於電混凝程序中鋁極版所生成之惰性層影響，以提升電流效率。本研究主要目的包括：

- (1) 透過反應器設備及程序結合，將超聲波及電混凝程序結合(第四章)。
- (2) 將電化學混凝浮除法結合超聲波程序去除極版上之惰性層，並透過釋鋁量、阻抗變化及目標污染物去除效率進行探討，以確認超聲波去除惰性層之成效(第四章)。
- (3) 探討不同方程式之耗能計算及動力學模式之應用(第四章)。
- (4) 探討陰離子 PO_4^{3-} 、對於電混凝程序中鋁極版所生成之惰性層之影響，探討陰離子濃度、超聲波強度及氯離子添加之影響，並以 SEM 觀測極版表面上之變化(第五章)。

第二章 文獻回顧



對本研究相關之重要研究文獻及理論之評述與整理，將本章分為四小節，第一節為污染物特性介紹、第二節為電混凝程序應用及阻礙、第三節超聲波程序、第四節為電混凝複合系統以及第五節交流阻抗分析介紹，分別針對各小節進行討論。

2.1 污染物介紹

本研究以不同污染物(包括：染料 RB19、磷酸鹽及硝酸鹽)為目標污染物，探討電混凝及超聲波之程序對於不同污染物之去除成效及原因。

2.1.1 染料 Reactive Blue 19 介紹

染料應用的範圍相當廣泛，像是如紡織、橡膠、塑膠、皮革、印刷及油漆等行業，具有高 COD、高色度及 pH 值的變化，反應性染料(Reactive dyes)易溶於水且具有高色度，並能在染料及纖維之間形成共價鍵，因此為紡織業最常使用之染料，使用在羊毛、棉、尼龍、絲綢等物質上，而製程中所排放的廢水殘留量約 1-20%，每年的用量約為 70 萬噸，染料中的化學物質可能具有致癌性及誘發突變畸形等問題，若未妥善處理，將會對生物及環境造成傷害(Anbia and Salehi 2012, Mottaleb and Littlejohn 2001, Özcan et al. 2007)。

本研究所研究之目標污染物為反應性染料為 C.I Reactive Blue 19 (RB19)，BOD₅/COD 為 0.14，具生物難分解性，在 pH=6、25 °C 情況下的半衰期為 46 年(dos Santos et al. 2007)，表 2-1 為 RB19 基本特性表，圖 2-1 為，RB19 分子結構圖。

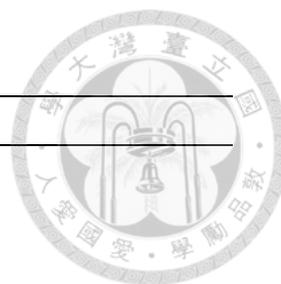


表 2-1 RB19 基本性質表

Reactive Blue 19	
分子式	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃
分子量(g/mol)	626.56
CI No.	61200
純度	49%
λ _{max}	592 nm
BOD ₅ /COD	0.14

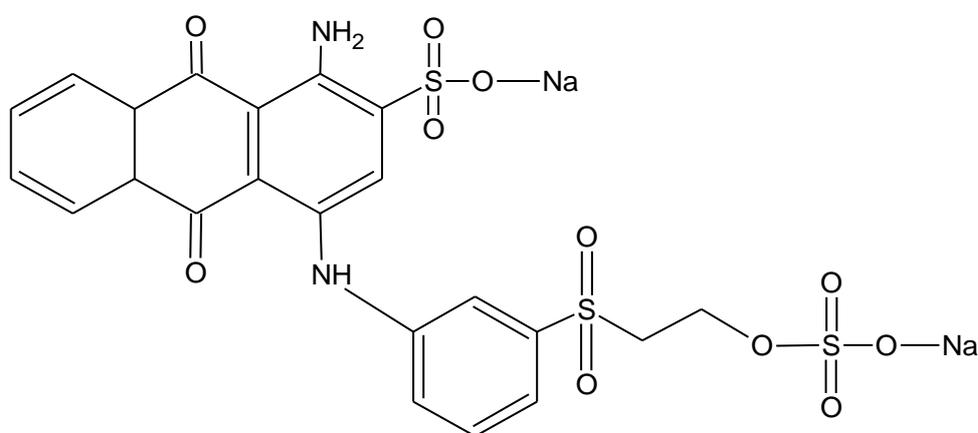


圖 2-1 RB19 分子結構圖

處理染料的方法有許多種，包含氧化程序(Malik and Saha 2003)、光降解(Koyuncu 2002)、薄膜過濾(Qu et al. 2013)及吸附(Moussavi and Mahmoudi 2009, Thinakaran et al. 2008, Wu and Tseng 2008)，電混凝(Taheri et al. 2013)。

生物處理包含：厭氧、好氧程序、低濾池、活性污泥等，其中包含：真菌、細菌、藻類及酵母菌均能對染料進行降解，然而生物處理有著一些限制，需要大量的面積、生物敏感性過高，處理時間較長，而且大多的染料都具有毒性，容易造成微生物的死亡。

高級氧化(Advanced oxidation processes)包含：濕式氧化法、催化濕式氧化法及氧化劑法，其中，包含：過氧化氫、臭氧及 UV 光，對於處理污染物具有相當好的效用，但是操作成本及設備成本偏高，由於在操作過程中可能都還需要 UV 光的協助才能達到較好的氧化效果(Hao et al. 2000)。



吸附是一種有效的方法，可用於吸附較低的濃度，對於溶解性的有機物具有極好的吸附效果，但吸附劑再生的過程較為昂貴。而薄膜可應用於所有的染料使用，空間需求也較少，可完全的將水回收並重複使用，但設備及耗材成本高，時間越長也會產生結垢的問題，產水率也會下降。

電混凝是一種有效的技術，當電混凝在使用的過程中，在膠羽形成的過程就在吸附污染物，由於電混凝所產生的絮凝物是屬於較大而且穩定的，且易於操作、設備簡單，在使用過程中僅需要低電流，透過太陽能(García-García et al. 2015)或是風力發電即可驅動使用，表 2-2 為電混凝處理染料的文獻整理，在下一節將詳細的介紹電混凝程序。



表 2-2 電混凝處理染料彙整表

染料	電流密度 (mA/cm ²)	陽極/陰極	處理 效率(%)	參考文獻
Reactive orange 84	130 A/m ²	stainless steel/ stainless steel, Fe/Fe	66 76	(Yuksel et al. 2013)
Acid red 131, Reactive yellow 86, Indanthrene blue RS, Basic GR 4	0.0625 A/cm ²	Al/Al	97	(Khandegara and Sarooha 2013)
Reactive black B, Orange 3R, Yellow GR	0.0625 A/cm ²	Al/Al	98	(Khandegar and Sarooha 2014)
Azo, Anthraquinone, Xanthene	0.3 A	Fe/Steel wool, Fe/Fe, Fe/SS	98	(Wei et al. 2012)
Acid black 52, Acid yellow 220	40 A/m ²	Al/Al	92 95	(Pajootan et al. 2012)
Levafix brilliant blue E-B	100 A/cm ²	Al/Al, Fe/Fe	99 83	(Akbal and Kuleyin 2011)
Acid, Reactive	4.0 mA/cm ²	Fe/carbon	95	(Körbahti et al. 2011)

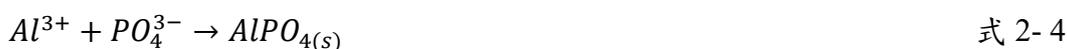
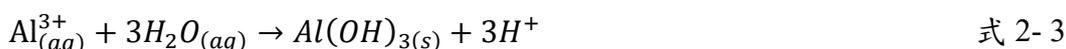


2.1.2 磷酸鹽介紹

磷酸鹽主要用於製藥、肥料及食品或化學藥劑，分子式為 PO_4^{3-} ，在水溶液中的磷酸鹽通常以四種形式存在，在強鹼的環境下，磷酸鹽多以 PO_4^{3-} 之形態存在，而在弱鹼的情況下，磷酸鹽多以 HPO_4^{2-} 之形態存在，在弱酸的情況下，大多以 $H_2PO_4^-$ ，在強酸的情況下，大多以 H_3PO_4 的形態存在。

磷酸鹽對於自然水體中的有機生長物屬於相當重要的營養鹽，然而廢水中的磷酸鹽可能會產生下列問題，過量的磷酸鹽會導致優養化問題，導致水中藻類急劇生長，進而耗盡水中氧氣，造成水質問題。來自都市污水及農業的磷酸鹽為水體優養化之主因(Zhao et al. 2009)。因此美國環保署(USEPA)針對磷酸鹽訂定排放標準為1 mg/L(EPA 1987)。

磷酸鹽之去除可利用物理(Li et al. 2009a)、化學(Li et al. 2009b)及生物(Quan et al. 2010, Ruihua et al. 2011)方法，但由於環境的限制，在方法的使用上較難以有較佳的去除效率。而在使用電混凝程序過程中會產生三價鋁，進而與磷酸根產生結合後去除，其反應方程式如式 2-1 到式 2-4 所示



在陽極會產生氧化反應，釋出水溶性的 Al^{3+} ，在陰極會產生還原反應，使水產生水解，產生氫氣及 OH^{-} ，三價鋁將產生 $Al(OH)_3$ 及 $AlPO_{4(s)}$ 沉澱物，有利於磷酸鹽之去除。



2.1.3 硝酸鹽介紹

硝酸鹽(nitrate)已經被列為重大的環境影響物之一，對於人類之影響主要會引起藍嬰症(blue-baby syndrome)及胃癌(gastric cancer)(Hashim et al. 2017)，對環境的影響則會造成優養化(Emamjomeh and Sivakumar 2009)，在工業廢水中則會使固體物凝聚不易(Li et al. 2009c)，硝酸鹽其主要來源為農業堆肥之添加及生活污水廢水中(Majlesi et al. 2016)，相關還原污染物還有亞硝酸鹽(nitrite)及氨氮(ammonia)，因此，世界衛生組織(WHO)將硝酸鹽類的飲用水標準分別訂定如下，硝酸鹽為 50 mg/L、亞硝酸鹽 0.5 mg/L、氨 0.5 mg/L (WHO, 2008)，常用於去除硝酸鹽的方法包含離子交換、生物脫硝、化學處理、逆滲透(reverse osmosis)、電透析(electrodialysis)、吸附、薄膜處理及電混凝(Chou et al. 2009, Kabdaşlı et al. 2009, Yüksel et al. 2009)，其中電混凝已經被證明可有效的去除硝酸根，去除機制如方程式 2-5 到式 2-6 所示：(Emamjomeh and Sivakumar 2005, Hashim et al. 2017, Palahouane et al. 2015)



2.2 電化學混凝浮除法

電化學混凝浮除法為一種多機制的處理方法，將電化學應用於浮除及混凝，並且涉及了氧化及還原反應，也包含了表面及界面化學，其過程包含電化學混凝(Electrocoagulation, EC)及電浮除 (Electroflotation, EF)，如能控制好操作參數，將會是經濟及簡單的設備(Mollah et al. 2004)，圖 2-2 可說明其過程與電化學之關係。電化學混凝浮除法程序可包含三個步驟進行(1) 犧牲電極(如鋁或鐵電極)氧化形成混凝劑物質。(2) 污染物、懸浮微粒及斷裂乳化物之去穩定化。(3)去穩定化物質凝聚形成膠羽。

EC: Electrocoagulation
EF: Electroflotation
ECF: Electrocoagulation/flotation

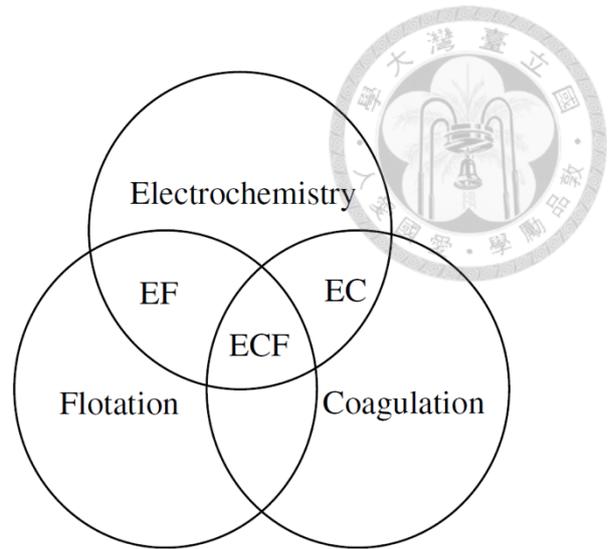


圖 2-2 電化學混凝浮除法機制關係圖

(Emamjomeh and Sivakumar 2009)

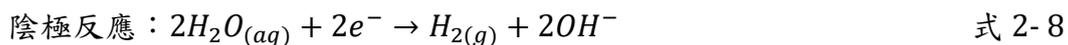


2.2.1 原理與機制

電化學混凝浮除法在進行電化學反應時主要機制有六個，分別為電解作用、混凝作用、浮除作用、電泳作用、極化作用及電濃縮作用，圖 2-3 是電化學混凝浮除反應機制圖，其中以電解作用、混凝作用及浮除作用為主要去除污染物之機制，以下以鋁版作為犧牲性陽極為例其主要的六種機制分述如下

1. 電解作用

在陽極會產生氧化反應，釋出水溶性的 Al^{3+} ，在陰極會產生還原反應，使水產生水解，產生氫氣及 OH^- ，氫氣會上浮產生浮除作用，而水中的 OH^- 則會提高水中的酸鹼值，式 2-7 及 2-8 為相關反應式。



2. 混凝作用

以鋁版為陽極時，其反應是如式 2-9 所示：



在陽極受到氧化時會產生水溶性的 Al^{3+} ，其物種可能包含了單體物種 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al_2(OH)_2^{4+}$ 、 $Al(OH)_4^-$ 或是聚合物種 $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ 、 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 、 $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ 、 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 、 $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ 具有極大的表面積產生吸附現象，迅速的吸附溶解性有機物及捕捉膠體粒子，最後轉變成 $Al(OH)_{3(s)}$ ，並且產生 sweep floc，以沉澱的方式去除污染物，其膠羽可透過氣泡(氧氣及氫氣)的浮除去除(Ghosh et al., 2008)。

3. 浮除作用

在電解反應過程中，由於水解作用陰極會產生氫氣，水中之雜質將附在氣泡上，上浮後將污染物與水分離，達到去除效果，並可針對不同的污染物藉由

電流密度的調整來控制氣泡的大小，越細微的氣泡越容易吸附上細小的膠體
污染物 (Huang and Liu 1999)。



4. 電泳作用

在兩極施加電壓時，由於正負電粒子會產生排列，因此產生了電泳作用 (Electrophoresis)，使得水中的帶電粒子往單一方向移動，此作用會產生微小粒子的碰撞性，再攪拌時可忽略此作用。

5. 極化作用

極化作用可將原先相斥或不帶電、不互相吸引之粒子，全部轉成互相吸引之粒子，讓水中之液體分子、固體微粒、浮游氣泡等雜質產生極化現象，若再加以適當攪拌，便會使互相吸引之粒子迅速結合成團，藉此快速與水分離。

6. 電濃縮作用

當極版通電後會吸引溶液中帶異性電荷的離子，形成電雙層使異性電荷有濃縮的現象，使化學反應在較高的濃度下進行，提升反應效率。

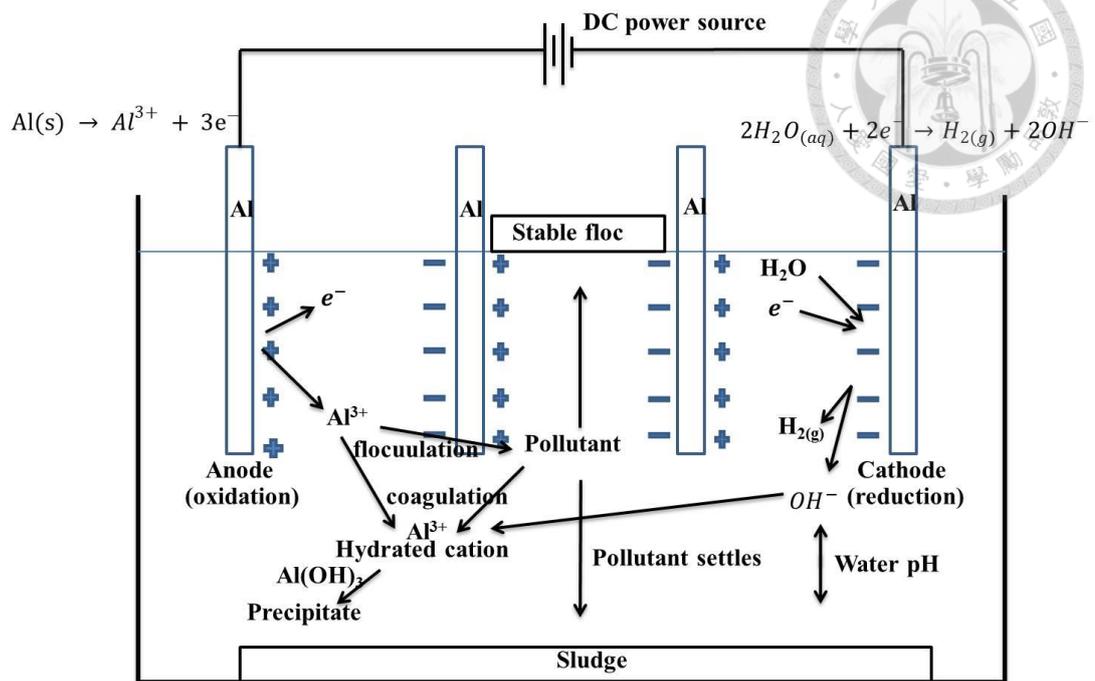


圖 2-3 電化學混凝浮除反應機制

電化學混凝浮除法為一簡單且有效率的處理方法，電化學混凝浮除法與傳統混凝法有些許相同，電化學混凝浮除法與傳統混凝比較有下列優點(Khandegar and Saroha 2013):

1. 不需要添加化學品，並有可以有較好的去除效率
2. 能處理的污染物種類較多
3. 污泥量較少，減少後續污泥處理費用
4. 污泥之金屬型態為金屬氧化物，並可通過溶出試驗
5. 污泥容易過濾，並可作為土壤添加劑
6. 操作方便，可立即性的啟動及關閉

而電化學混凝浮除法在使用上必須注意到下列幾點，反應過程中必須具有較高的導電度，而在電化學混凝浮除法的過程中犧牲性電極會不斷的氧化溶解至污水中，造成電極的鈍化，電極的鈍化效應也可能造成電化學混凝浮除法的效率降低，因此必須常更換電極版，而電力的考量也是必須考慮的因素之一。



2.2.2 主要影響參數

1. 極版配置

極版配置可分為單極電池、單極串聯式、單極並聯式及偶極並聯式，在四個反應中偶極並聯式因為有效反應的極版面積最多，因此效率最高也相對做節省空間，需注意的是當極版距離過近或導電度濃度過高時則會發生短流現象，使電流直接通過，不反應在極版上。另一個重要的因子為極版間距，由式 2-10 中可發現當極版距離越大，電阻則大則需要花更多的能源克服電阻，如果極版距離過近也會造成膠羽產生性不佳或是造成短路現象。

$$R = \frac{l}{k \times A} \quad \text{式 2-10}$$

式中 R 為電阻，L 為極版距離，k 為導電度，A 為極版浸漬面積

2. pH 影響

在反應過程中的 pH 會影響到水中之鋁物種，進而影響到去除效率，以鋁版在電化學混凝浮除法中的反應為例，在 pH=2-3 時， Al(OH)^{2+} 及 Al^{3+} 為主要的物種，在 pH4-9 時，主要的物種型態為 Al_{13} 聚合物 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ，對於水中之陰離子帶有極強的電性吸引力，當 pH 大於 10 的情況下，其主要物種型態為 Al(OH)_4^- ， $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 則會減少，在中性的環境下溶解性的物種轉換成非溶解性的 Al(OH)_3 時，絮凝物會吸附離子、水溶性的有機物或使膠體粒子 (Sirés and Brillas 2012)，而在電混凝的反應中，陰極會將 H_2O 水解成 H^+ 及 OH^- ， H^+ 最後會轉化成 H_2 ， OH^- 會改變 pH，而水中的鋁物種會與 OH^- 反應，因此最終的 pH 會介於 8-10 之間。

而染料 RB19 在酸性環境情況下，表面帶負電，因此在 pH 較酸的情況下，具有較佳的去除情形，最佳的去除情況為電流密度為 18 mA/cm^2

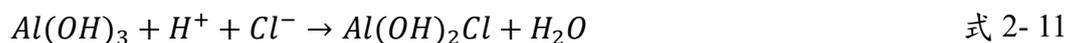
3. 導電度



導電度的大小會影響溶液電阻，導電度越小時，則電阻越大，就必須花費更多的能量克服其電阻，作用在極版上的電量則越少，Attour et al. 學者(2014)探討以不同導電度對於磷的去除，導電度越大去除效果則越好，而形成導電度的物種也會影響去除效率以及污泥產生量(Attour et al. 2014)。

4. 導電度物種

水中導電值為影響電混凝效率之其中因素之一，而形成導電度所產生之影響將更大，通常會加入氯化鈉(NaCl)以增加導電度，由氯離子(Cl⁻)破壞所產生的氧化層，形成其他化合物，如 Al(OH)₂Cl、Al(OH)Cl₂、AlCl₃，化學方程式如式 2-11 所示：



可降低操作電壓，使反應中的能量消耗減少，亦可使產生之混凝劑劑量增加，提高處理效率(Chou et al. 2009)。在使用其他陰離子時，則會與 Al³⁺ 離子產生產生結合附著於表面，造成阻抗增加。Maha Lakshmi and Sivashanmgam 學者(2013)以不同導電度物種 NaCl, KCl 及 Na₂SO₄ 去除 COD，其結果發現去除效率為 NaCl>KCl>Na₂SO₄，其污泥產生量多寡分別為 KCl>NaCl >Na₂SO₄(Maha Lakshmi and Sivashanmugam 2013)。

5. 電流密度

電流密度為單位極版面積所通過的電流大小，根據法拉第第一定律(Faraday's laws of electrolysis)，電解時，在電極處發生反應所生成物質之量 m 與所通入的電量 Q 成正比，在反應中直接影響了混凝劑的產生、氣泡的產生速率及大小和絮凝物的生長，進而影響絮凝度的去除，但電流密度過大時會造成膠羽過多，使得混凝效果變差。



2.2.3 對不同污染物處理之績效

電化學混凝浮除法的應用相當廣泛，表 2-3 列出了電化學混凝浮除法處理不同污染物文獻彙整表，對於重金屬、懸浮固體、氟離子、溴離子、硬度、油脂、藥物... 等均有良好的去除效果。

Ouaissa et al. (2014) 鋁版單極電池電混凝程序對於藥物 Tetracycline(TC)進行去除，結果發現 15 分鐘可將藥物去除 95%以上，在 pH=4-10 均有良好的處理效率，其原因為藥物 TC 的 $pK_{a1,2,3}$ 分別為 7.68、3.30、9.69 在 pH=3 以下時呈現離子態，而鋁物種在酸的環境下呈現 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ ，因此不利於藥物的去除 (Ouaissa et al. 2014)。

Attour et al. (2014) 以鋁版單極電池電混凝程序對於高濃度的磷進行去除，結果發現導電度越高對於去除效果越好，初始 pH=3 時有最佳的去除效果，作者在進行實驗的過程中量測 pH，發現在最終 pH 越接近中性去除效果越好，在溫度方面則是越高去除效率越好(Attour et al. 2014)。

Song et al. 學者(2014) 以鐵版及鋁版利用電混凝去除水中 As 及 Sb，曝氣對於兩物種的影響極大，As 再曝氣候轉變為 As(V)後較易去除，而 Sb 在厭氣的環境中較易去除，以 SEM、XRD 以及 FTIR 進行比較後發現，晶相包含： $[FeO(OH)]$ 、 $[AlO(OH)]$ 及 (Fe_3O_4) ，並無預期中的 Sb-Fe(III)/Al 及 As-Fe(III)鍵結(Song et al. 2014)。



表 2-3 電化學混凝法處理不同污染物文獻彙整表

污染物	電流密度 (mA/cm ²)	pH	導電度 mS/cm	處理 效率 (%)	
Cu, Cr, Ni	10	3	2-6	100	(Akbal and Camcı 2011)
Phosphate	18	3	3.2	100	(Attour et al. 2014)
Ar、Sb	56 (A/m ²)	5-7	--	99	(Song et al. 2014)
Tetracycline	0.8 A	6	1.25 g/L KCl	95	(Ouassa et al. 2014)
Hardness				85	
COD	6	7	--	67	(Zhao et al. 2015)
Turbidity				94	
Boron	0.2(A /m ²),	7	--	93	(Vasudevan et al. 2013)

經過上列的文獻回顧可發現，在電混凝系統中須維持一定的導電度，水中不同的導電度物質也會影響污泥產量以及去除效果，而 pH 不管是對於鋁物種的型態或是水中目標污染物的型態都有很大的影響，電流密度直接的影響氣泡以及鋁的產生量，電混凝系統的應用相當的廣泛，對於大多數的污染物都具有良好的去除效果，但對於新興污染物處理成效較差，因此本研究將複合其它系統來加強電混凝實際應用，並且針對電流密度、pH、電解質物種以及濃度進行探討。



2.2.4 惰性層生成之成因

在電混凝程序中，極版上之惰性層(passive oxide film)為主要影響效率之問題(Vik et al. 1984)，鋁版是活性很高的金屬，在一般環境下則會生成一層保護的氧化層(Al_2O_3)，穩定的存在於 pH 4-10 的水溶液環境中(Badawy et al. 1999)，在沒有惰性層的情況下，電流效率可達到 100%，在鈍化作用(passivation)產生的時候，部分的電流會用於產生氧氣，並且產生惰性層(Mollah et al. 2001)，惰性層減少金屬物的溶出以及電子的轉移，造成大量的能量消耗，並且去除效率下降(Heidmann and Calmano 2008)，此惰性層會造成電混凝在使用中能量的浪費，此現象可以透過 Tafel 圖來說明，圖 2-4 為典型的陽極純化曲線圖，當電反應電流密度達到一臨界電流密度(Critical current density)後，電流密度會隨電位的升高而下降，一直下降到鈍化電流密度(Passive current density)，此時惰性層開始生成，電壓會不斷上升，一直到發生孔蝕現象後，電流才又隨著電壓成正比上升，惰性層在量測上並不容易，因為在使用電化學或是化學方法量測時，可能會改變惰性層結構及特性，惰性層對於腐蝕速率具有相當的影響，多數量測都是以電位極化測試，此方法是以單電極在不同的電位下觀測氧化還原之情形。

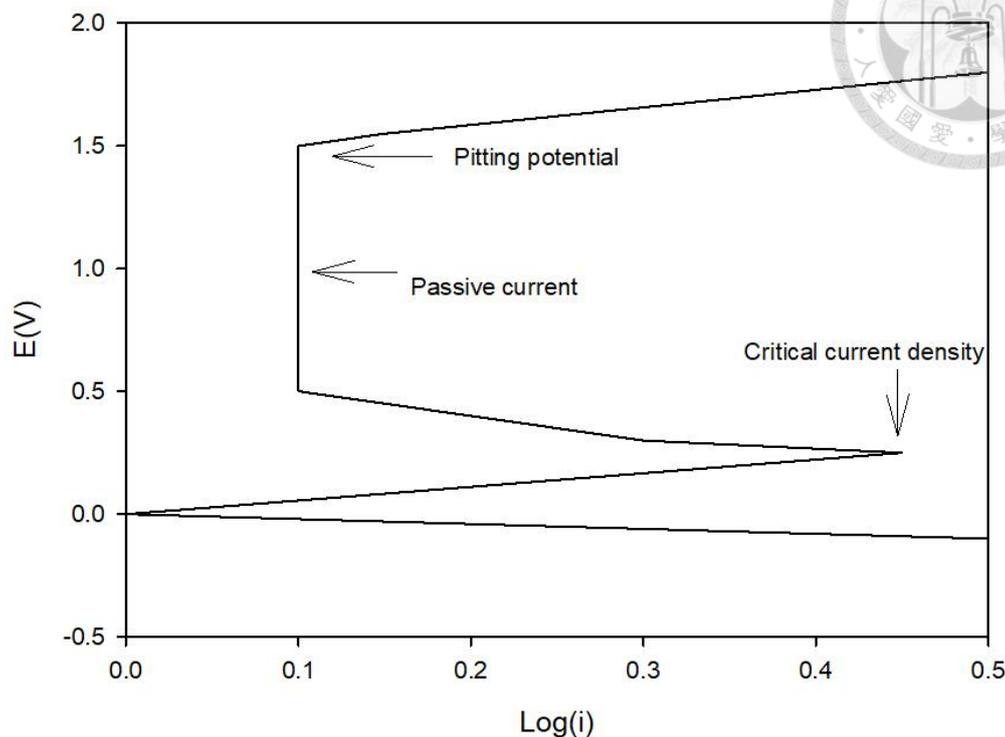
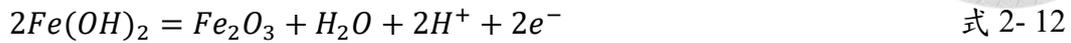


圖 2-4 典型的陽極純化曲線圖

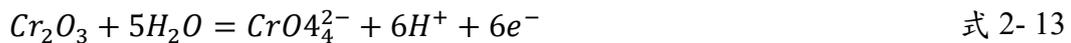
造成惰性層生長的因素還包含了溶液中的陰離子，其中包含了磷酸根及硫酸根(Kolics et al. 1998) 以及碳酸根，目前去除惰性層的方法有兩種：

第一種方法是添加多餘的氯打破惰性層，鹵化物可將惰性層溶解，目前已經證實 60 ppm 的氯可以將惰性層打破，廢水中含有氯的情況下可使陽極的電壓下降，含氯量的提升也會造成極版上的坑洞更細小也更深(腐蝕現象)(Mouedhen et al. 2008)。第二種方法是以交流電的方式作用於極版上，透過陰極及陽極互相交換的方式，減緩陽極的鈍化現象及陰極的退化作用，此方法可以提升處理效率以及降低成本的花費(Eyvaz et al. 2009)。Vasudevan 等學者以鋁合金、軟鋼版陽極(mild steel anodes)及鋁版為電凝之極版去除磷酸鹽之實驗，結果發現處理效率分別為 99%、87%、85%，其原因為鋁版上生成惰性層而造成電壓升高、不均相的溶解(Vasudevan et al. 2009)，Yang 等學者針對 pH、交流電(Alternating pulsed current)及五價砷濃度探討對於惰性層之影響，作者發現電流效率隨著 Cr 濃度以及 pH 的提升而下降，圖 2-5 為溶解作用及鈍化作用在不同 pH 及五價砷濃度下之發生情形，在 Region I

及 Region II 時，都屬於溶解作用大於鈍化作用的情形，而在 Region III 為鈍化作用開始發生，當惰性層在鐵版表面形成時，使陽極表面由二價鐵轉換成三價鐵，反應式如式 2-12 所示：



三價鉻產生後，當電位提升到一定程度時，則會產生鉻酸鹽，方程式如式 2-13 所示：



在六價鉻較多的情況下，會產生較厚的惰性層，由於以上的氧化反應發生，最後因而降低了電流效率，圖 2-6 為使用直接電及交流電之示意圖，在使用交流電的情況下，六價鉻轉化成三價鉻，三價鐵轉化成二價鐵，在反應時間夠長時則會轉化成零價鐵，而沒有惰性層的情形發生，在時間過短的情況下反而因為鐵跟鉻的氧化物而產生更厚的氧化層(Yang et al. 2015)。

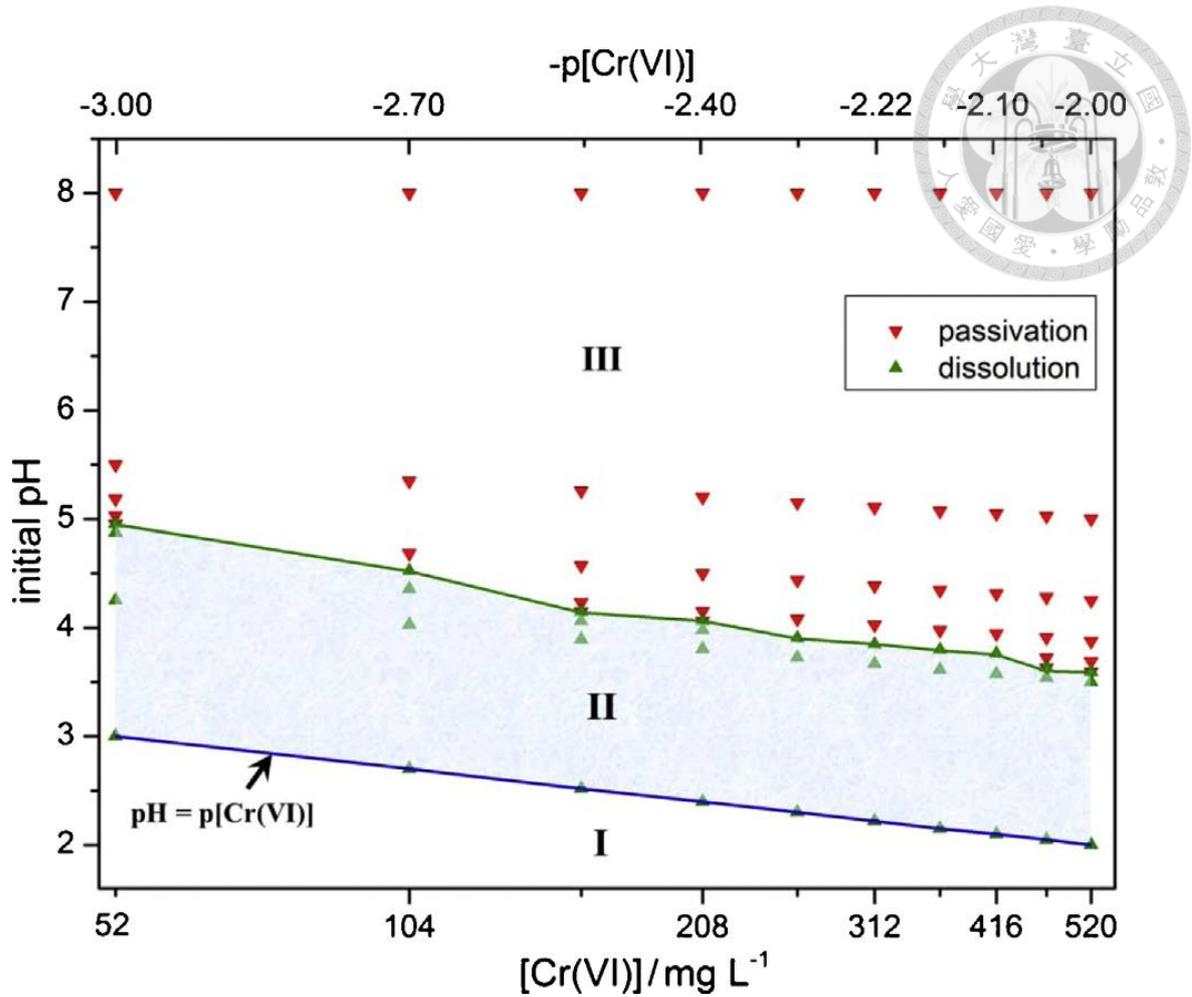
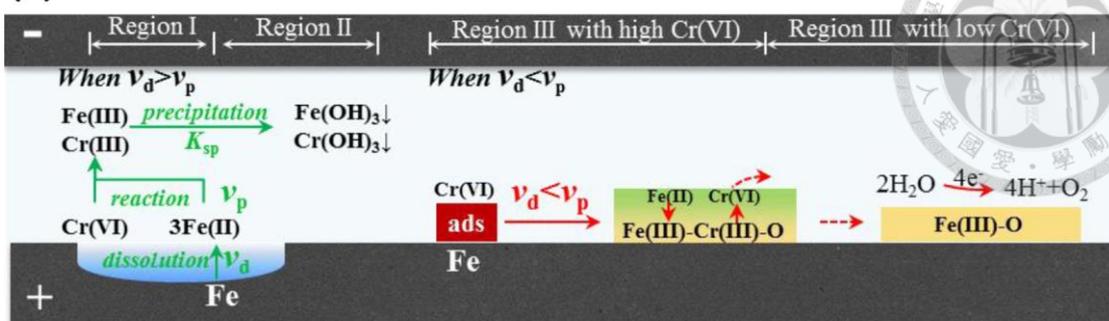


圖 2-5 溶解作用及鈍化作用在不同 pH 及六價鉻濃度之發生情形
(Yang et al. 2015)



(a) Direct current



(b) Alternating pulsed current

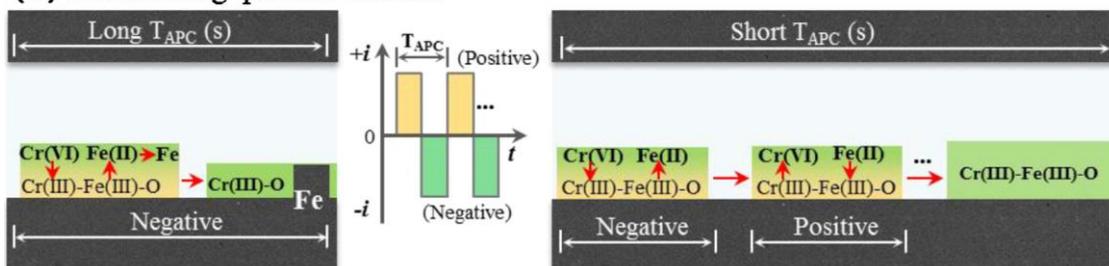


圖 2-6 鈍化作用/溶解作用在直流電及交流電作用下之示意圖

(Yang et al. 2015)

經由上列之文獻探討，本研究將以超聲波程序去除極版上之惰性層，並與氣去除極版上惰性層比較，下一節將介紹超聲波技術。



2.3 超聲波技術

2.3.1 原理與機制

超聲波(Ultrasound, US)是指音頻在 20 kHz 以上的聲波，超聲波聲化學氧化技術(sonochemical oxidation technology)是利用超聲波在溶液中產生空洞現象(Cavitation)，在水溶液中會形成局部微泡(Microbubbles)，在微泡受到超聲波的壓力收縮時，會不斷的累積並傳輸至物質表面而破裂，其溫度及壓力可達到 2000 K 及 200 atm，在瞬間的高溫高壓下可在氣相及氣液相交界處使水分子在空泡內進行熱裂解，產生氫氧自由基及超氧自由基，因此可做為高級氧化程序對污染物產生降解效果，可直接或是間接的處理對污染物產生降解，其反應式如式式 2- 14 至式 2-20(Torres et al. 2007):



當形成的自由基沒有反應在物質上，形成的自由基將會轉變成過氧化氫

H_2O_2 ，其反應式如下所示：



2.3.2 對不同污染物之績效

透過文獻探討可得知對於超聲波系統的重要影響因素，超聲波系統於應用時所發生之現象，表 2-4 為超聲波系統對於新興污染物處理情形文獻彙整，Mendez-Arriaga et al. 學者(2008)以 300 kHz、80 W 之超聲波對於 ibuprofen(IBP)進行處理，其結果發現 IBP 屬於強疏水性物質，在 pH 值小於 pKa 時 IBP 為主要物種，此時



IBP 的周圍會有很多的氣泡及氣洞(cavitation)，此時所產生的氫氧自由基則會與 IBP 產生反應，生成的 H_2O_2 較少，而在 pH 值高於 pKa 時，IBP 上的羧基呈現離子化，此時的 IBP 為可溶且親水，因此氣洞反應後無法作用在 IBP 上，形成的氫氧自由基則轉化成 H_2O_2 ，作者也發現，在 60 分鐘後可完全消除 IBP，但水中溶解性有機物(DOC)，經過 120 分鐘後僅減少了 8%，因水中 IBP 轉化成其他副產物 (Mendez-Arriaga et al. 2008)。

Torres et al. 學者 (2008) 以 300 kHz、80 W 之超聲波對於 bisphenol A(BPA) 進行處理，在 90 分鐘內即可完全去除，但即使經過 540 分鐘的處理時間後，TOC 的去除率僅有 20%，也就是說 BPA 轉化成其他副產物，但在經處理過後增加了可被生物處理的脂肪酸，物質本身之親疏水性則會影響空洞現象發生的位置，若發生在物質表面上，則易與目標污染物產生降解，若發生於水溶液中，則會合成 H_2O_2 (Torres et al. 2007)。

Villaroel et al. 學者 (2014) 以不同超聲波功率 (20-60 W)、初始 pH (3-12) 對於不同濃度下的藥物對乙醯氨基酚 acetaminophen (ACP) 進行去除，其結果發現在較酸環境下 (pH=3-5.6) 有較佳的去除率，在 pH=3-11 時，對於 H_2O_2 的生成影響不大 pH=12 時則不利於 H_2O_2 生成，污染物的疏水性對於聲化學反應是一個相當重要的影響因素，疏水性強對於 ACP 的較解效率較強，ACP 是一個極性物質且具有高溶解度，因此氣泡無法進入，主要的去除方法是透過水中氫氧自由基進行降解，而超聲波的瓦數與 H_2O_2 的生成呈正相關的影響，另外進行了水中有機物對於氫氧自由基競爭，其結果發現 hexan-1-ol > propan-2-ol > oxalic acid，而 Glucose 幾乎沒有影響，並發現水體中的 HCO_3^- 會跟氫氧自由基進行反應 (Villaroel et al. 2014)。

Ghauch et al. 學者 (2011) 使用超聲波系統 40 kHz 頻率對於 Carbamazepine (CBZ) 進行降解，探討不同價數鐵離子、 H_2O_2 劑量及不同初始 pH 值並探討降解之副產物，結果發現 Fe^0 離子對於去除 CBZ 效果遠大於其他價數鐵離子， H_2O_2 劑量添加超過 100 μ L 後則無太大影響，在 pH=3 效果最佳是由於 Fenton 反應在酸性環境換

果較佳，最佳去除率可達到 95%，水中如有其他離子也會抑制氫氧自由基的產生，在此研究中以硫酸根離子及鈣離子最為嚴重(Ghauch et al. 2011)。

Yu et al. 學者(2014) 以超聲波系統添加 Tourmaline 及 H_2O_2 去除水中 BPA，Tourmaline 在此系統中能有效地去除 BPA，並發現二價鐵離子為影響去除效率的主要原因，二價鐵濃度越高以及 pH 值較低的情況下(pH=2)對於 BPA 的去除效果越好，Tourmaline 在此系統中扮演的角色為催化劑，Fe(II)/Fe(III)在 Tourmaline 的表面上進行轉換，為非均相催化劑(Yu et al. 2014)。

Nie et al. 學者(2014)在超聲波系統中以空氣、氧氣、氮氣、氫氣做去曝氣來源，並添加 H_2O_2 以及 isopropyl alcohol (IPA) and terephthalic acid (TPA)), 去除 Diclofence (DCF)增加礦化效果，IPA 及 TPA 會跟 DCF 競爭 OH radical，作者針對 Cactivation bubble, supercritical interface, bulk solution 三個主要去除機制進行探討，在具有氧氣的情況下，supercritical interface 為主要去除機制，在氮氣及氫氣的情況下則為 cactivation bubble, bulk solution(Nie et al. 2014)。

表 2-4 超聲波系統對於新興污染物處理情形

污染物	瓦數(W)	頻率(kHz)	添加劑	參考文獻
Ibuprofen(IBP)	80	300	--	(Mendez-Arriaga et al. 2008)
Carbamazepine(CBZ)	--	40	Fe ⁰ /H ₂ O ₂	(Ghauch et al. 2011)
Diclofenac(DCF)	160	585	H ₂ O ₂	(Nie et al. 2014)
Acetaminophen(ACP)	60	600	H ₂ O ₂	(Villaroel et al. 2014)

由上列文獻影響超聲波化學反應的重要因素包括了超聲波強度、氧化劑選擇，水中氣體濃度，超聲波的使用上空洞現象具有顯著的影響，影響空洞現象因素有氣泡數量、氣泡大小、空洞閾值及溫度，目標藥物本身親疏水性也會影響空洞現象的發生，疏水性物質可使氣體附著，空洞效應發生時可直接作用於目標污染物上，可發現，許多目標污染物確實去除了，但 TOC 的去除率不佳，推測是分解成其他副產物，本研究對超聲波強度進行探討，並且增加水中氣體濃度以加強空洞現象。



2.4 新穎電混凝複合程序

電混凝系統應用相當廣泛，去除機制包含了混凝沉澱及，許多學者將電混凝以不同的程序結合，對於污染物的去除將有更廣泛的利用，在過去的研究中，進行了幾種不同的結合。表 2-5 為電混凝與其他不同程序結合對照表。

Lakshmi et al. (2013) 以鐵極版為主的電混凝系統結合超聲波系統對於 COD 進行去除，超聲波可幫助降低電及表面擴散層的厚度，有利於混凝物的釋出，其結果發現以電混凝系統之去除效率高於電混凝及超聲波結合系統之效率，作者認為在超聲波系統中絮凝物無法形成，因此造成效率較差，污泥量也產生較多。作者沒有考慮到當鐵極版釋出二價鐵的時候可能會產生下列兩種反應，其反應式如式 2- 21 及式 2- 22 所示：



由於氫氧自由基的反應性較大，應該以式 2-22 為主要反應，因此大多數的氫氧自由基都被消耗掉了，反而不利於污染物的去除，也會產生更多的污泥，因此如能將鐵極版置換成鋁極版，則能在系統內同時進行氧化以及混凝功能 (Maha Lakshmi and Sivashanmugam 2013)。

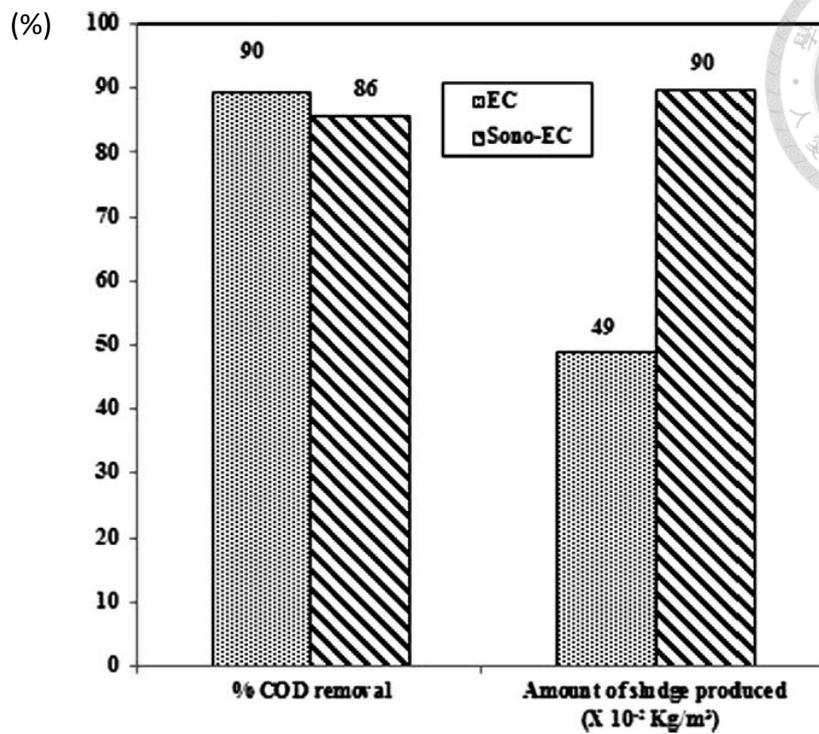


圖 2- 7 比較電混凝及超聲波電混凝之 COD 去除率以及污泥產生量
(Maha Lakshmi and Sivashanmugam 2013)

Raschitor et al. 學者 (2014) 以電混凝程序與超聲波程序分別前後處理 Rhodamine 6G(R6G)染料，結果發現在單一程序電混凝或是超聲波處理時，處理效率分別為 60%及 10%，在經過兩個系統處理後可達到 95%，其原因為超聲波程序可增加擾流及形成自由基並且去除極版表面的氧化層，其反應去除率圖如圖 2- 8 所示(Raschitor et al. 2014)。

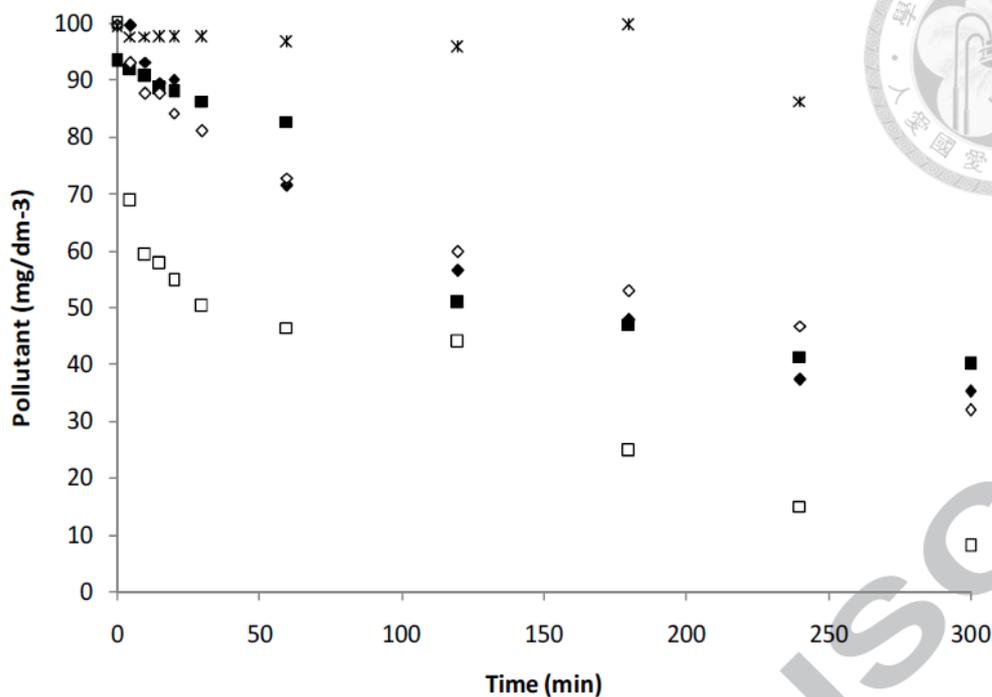


圖 2- 8 比較不同系統對於 R6G 之處理效率。
(Raschitor et al., 2014)

(X 超聲波系統、■鹼環境之電混凝、◆酸環境之電混凝、
□鹼環境之超聲波電混凝、◇酸環境之超聲波電混凝)

Abramov et al. 學者 (2014) 以 galvanocoagulant 產生 Fe_2O_3 對於工業廢水進行混凝處理，在混凝劑加入廢水前先經過超聲波處理，結果發現混凝劑的平均粒徑變小，對於混凝物的表面進行清理，具有更好的處理效果，對於處理效率可提升 10-15%，而處理時間減少 20-25%(Abramov et al. 2014)。

Thaim et al. 學者(2014)採用兩階段的電混凝及電高級氧化(Electrochemical advanced oxidation processes, EAOP)對於染料 AY23 進行處理，電混凝系統在 15 分鐘內可將染料完全去除，TOC 可去除 55%，並以 BDD 作為陽極，鋼版作為陰極進行 EAOP 氧化處理，在經過 300 分鐘後的處理後，TOC 的處理效率為 90%以上 (Thiam et al. 2014)。

Aziz et al. 學者以電混凝法結合高級氧化程序，比較臭氧、電混凝、臭氧-電混凝、過氧化氫-光-電混凝、光-電混凝、過氧化氫-電混凝程序去除釀酒工業廢水，

其操作參數為臭氧、pH 值、電流密度及過氧化氫去除色度及 COD 濃度，以臭氧-電混凝程序處理四個小時處理後，達到 100% 去除率，去除每噸之費用所花費之能源為 5.7 kWh(Aziz et al. 2016)。



表 2-5 電混凝與其他不同程序結合對照表

廢水來源	程序	污染物/去除率(%)	參考文獻
消防用水	EC + Reverse osmosis	Fluorinated surfactant /71	(Baudequin et al. 2011)
染料廢水	EC+Adsorption	Dye /99.5	(Secula et al. 2012)
酒廠	EC + Ozonation	COD/83 Color/100	(Asaithambi et al. 2012)
製革工業廢水	EC + Photo-fenton	COD/99 Turbidity/93 Total suspended solids /70 Total fixed solids /37 Total amount of volatile Solids /95 Cr/99	(Módenes et al. 2012)
造紙廠	EC(Al/Al) + Adsorption (activated carbon) EC(Fe/Fe) + Adsorption (activated carbon)	COD/98 COD/93	(Bellebia et al. 2012)
廢水	EC EC(Fe)+ultrasound	COD/90 COD /85	(Maha Lakshmi and Sivashanmugam 2013)



表 2-5 電混凝與其他不同程序結合對照表(續)

廢水來源	程序	污染物/去除率(%)	參考文獻
廢水	EC	Dye/10	(Raschitor et al. 2014)
	US	Dye/60	
	EC+US	Dye/90	
廢水	Galvanocoagulant+US	Oil and metal ions /10-15%↑	(Abramov et al. 2014)
廢水	EC+EAOP	Dye100 TOC/90	(Thiam et al. 2014)
廢水	Ozone-EC	COD /100 Color/100	(Aziz et al. 2016)

電混凝系統可在短時間內有效的去除一定量的污染物，在經過其它系統的處理能更進一步的提升處理效率，因此本研究欲使用電混凝複合超聲波系統，透過以上的文獻回顧，可以歸納出下列幾個優點：

1. 混凝物的平均粒徑更小，具有更多的比表面積，以達到更好的效率。
2. 降低電極表面的擴散層的厚度從而提高了電流效率。
3. 電混凝系統本身氣泡可應用於超聲波中，並可同時兼具氧化、混凝沉澱。
4. 超聲波系統可增加系統中的擾流，加強混凝效果。



2.5 交流阻抗分析

交流阻抗分析被廣泛的應用在材料腐蝕、薄膜方面之研究，其理論基礎依據交流電理論，一個電路在某一個頻率下，對一交流電或電壓訊號產生擾動影響，通常是以正弦波的方式表示訊號，將訊號輸入至量測系統中，透過相位角及振幅的變化來量測阻抗。

其量測結果通常是透過電子元件，電阻、電感及電容透過並聯或串聯的方式所構成的等效電路(equivalent circuit)模擬電化學的真實行為，利用模擬的等效電路，所得到的交流阻抗值(林，2012)。

2.5.1 分析原理

在擬二階系統中，其電流所對應之正弦電位，其訊號由下列方程式如式 2-23 所示

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad \text{式 2-23}$$

其中， $E(t)$ 為不同時間 t 的電位， E_0 為不同阻抗的訊號， ω 為徑向頻率，在線性的系統中，在不同的相位角下具有不同的振幅 I_0

$$I(t) = \cos(\omega t - \phi) \quad \text{式 2-24}$$

下式為歐姆定律及阻抗之關係式

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos \omega t}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{式 2-25}$$

阻抗可用複數方程式表示，電位敘述如下

$$E(t) = E_0 \exp j\omega t \quad \text{式 2-26}$$

J 代表虛數單位，下式代表電流反應

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad \text{式 2-27}$$

該複數則代表阻抗

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad \text{式 2-28}$$

圖 2-9 為 Nyquist plot 圖，Nyquist plot 圖主要由虛部阻抗及實部阻抗所構成的(Fontana 1990)，透過方程式 2-，圖 2-9 中的每個點代表不同的頻率阻抗情形。

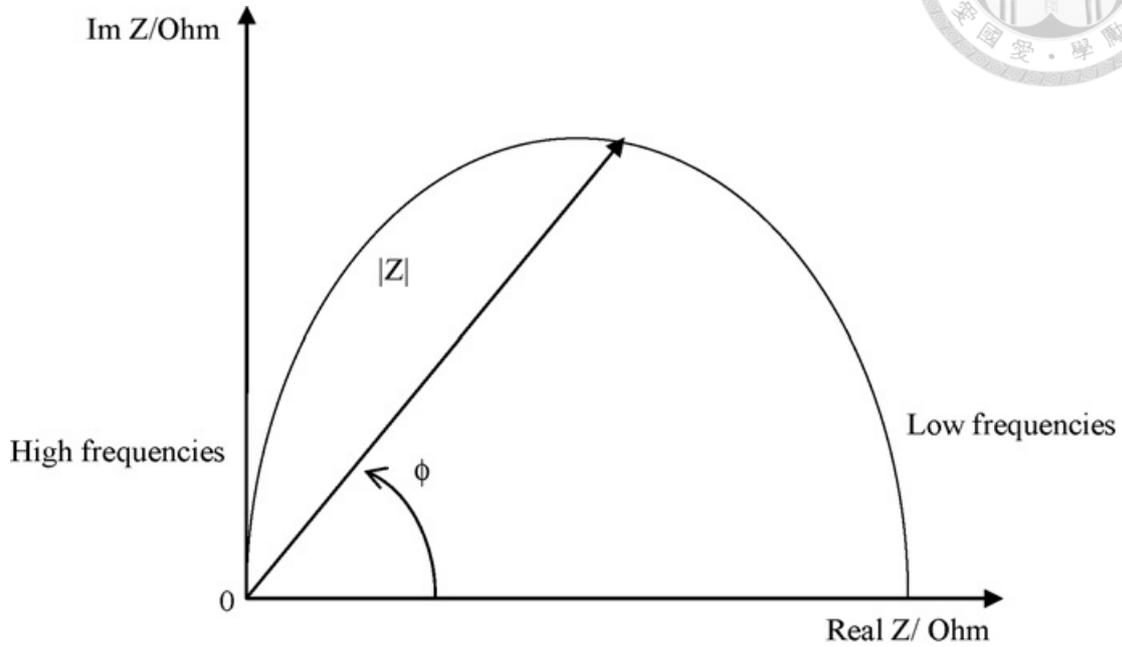


圖 2-9 Nyquist plot 圖

(Campos et al. 2007)

圖 2-10 為本研究所使用之等效電路圖，以等效電路圖推算出溶液電阻(R_s)及極版阻抗(R_p)。

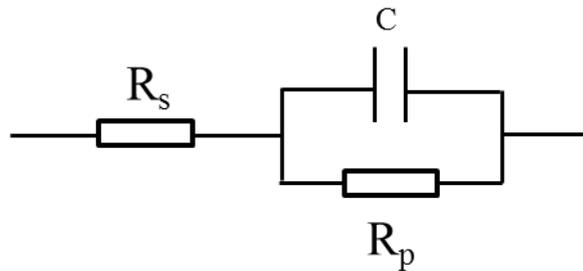


圖 2-10 電化學阻抗分析之等效電路圖



2.5.2 電極量測

(1) 二極式量測

二極式電極的量測通常是用來量測溶液電阻，二極式量測主要是以工作電極 (working electrode, WE)及輔助電極(counter electrode, CE)做為量測的兩個電極，以交流電使兩電極產生電場，在電極及電解液中形成一迴路，根據歐姆定律，可以量得溶液阻抗，在此系統中僅能量得兩電極間的電位，而無法得知該物質在何種電位下會發生反應。

(2) 三極式量測

本研究所採用的是三極式量測，在二極式的系統中添加了參考電極(reference electrode, RE)，參考電極在系統中做為一個基準電極，可以得知工作電極之電位以及電化學物質之反應電位，其參考電極以 Ag/AgCl 為參考電極，做為提供電位的基準，圖 2-11 為三極式量測模擬圖。

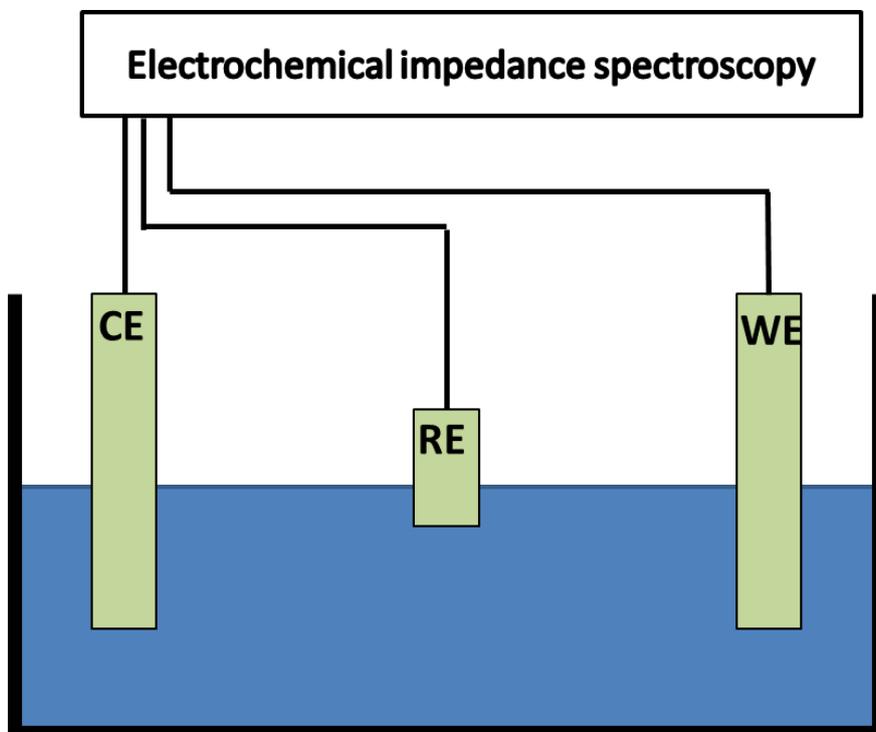


圖 2-11 三極式阻抗量測圖
工作電極(WE)、參考電極(RE)、輔助電極(CE)

第三章 研究方法



3.1 研究架構與流程

整體研究架構如圖 3-1 研究架構圖所示。本研究將進行三大部分之實驗。第一部分為將超聲波及電混凝程序進行結合評估，以不同之超聲波操作型式以及反應器形式，以染料 RB19 為污染物，主要目的為確認超聲波可使水中之顆粒粒徑更小，可得到更多之表面之以去除水中之污染物；第二部分為超聲波成效確認，以易於生成惰性層之磷酸鹽為目標污染物，探討超聲波對於惰性層之成效，並以添加氯離子之方式去除惰性層，比較兩種方法去除惰性層之成效。

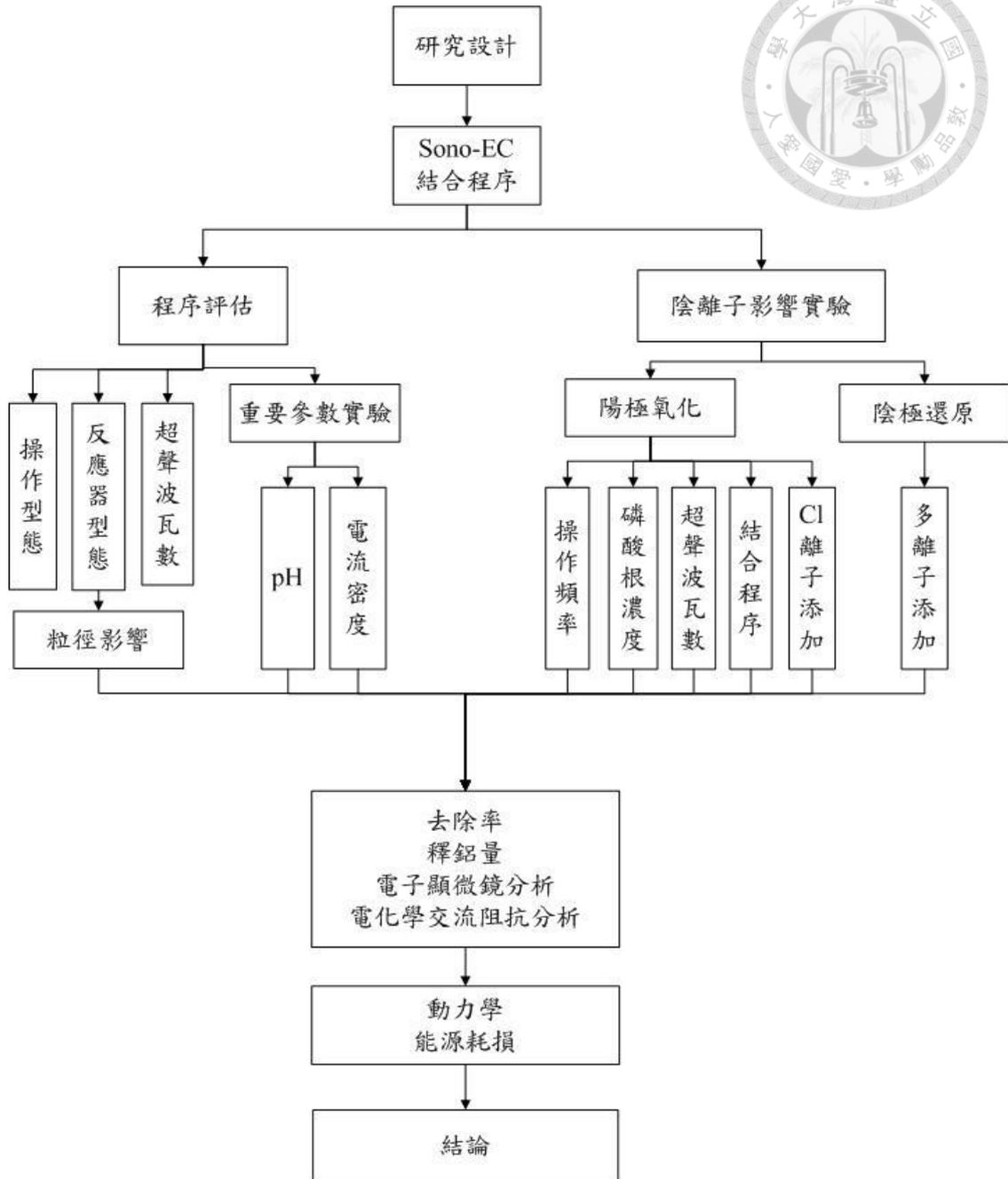


圖 3-1 研究架構圖

3.1.1 超聲波成效確認

本研究首先要確認超聲波是否可將水中之粒子粒徑縮小，因此在添加超聲波程序後，透過粒徑分析儀進行相關分析，觀察粒徑之變化，此外，透過不同的反應器型態，避免膠羽形成後被超聲波程序破壞，造成出流水品質不佳，本研究電化學交流阻抗分析儀(EIS)確認惰性層所造成的阻抗是否可以透過超聲波程序去

除，進而提升能源使用效率，進而得到更多釋鋁量。因此本研究將使用不同類型之操作程序及反應器。



3.1.2 研析 RB19 去除率之實驗

本研究將配置合成污水，以染料 RB19 為目標污染物，污染物濃度為 100 mg/L，此部分將分成四個部分，第一個部分以不同的反應程序及反應器進行實驗，如

此外，超聲波也可以有效的將混凝物質顆粒破碎至更小，可以得到更多的比表面積，得以去除更多的污染物(Abramov et al. 2014)，本實驗也是透過 EC、ECCU 及 ECIU 三種程序，收集程序中所產生之混凝物質，再透過粒徑分析儀，分析再三種情況下所產生之混凝物顆粒大小之比較。

表 3- 1 所示，反應器主要有兩種形式，第一種為單槽式反應器，第二種為雙槽式反應器，雙槽式的反應器主要可以避免超聲波程序在反應的過程中將膠羽打破，反應程序有三種不同的程序，Electrocoagulation (EC) 為電混凝程序，Electrocoagulation with intermittent ultrasound (ECIU) 為間歇式超聲波電混凝程序，以及 Electrocoagulation with continuous ultrasound (ECCU) 為連續式超聲波之電混凝程序，間歇式為在電混凝使用的時間中，每 5.10.15 分鐘中有一分鐘會使用超聲波程序，經測試後以 10 分鐘為較佳之使用時間，其優點為避免膠羽在超聲波的使用過程中被超聲波被打破，並且在能源的使用上較為節省，此部分的研究將 EC、ECCU 及 ECIU 三種程序，分別在反應前後量測阻抗變化情形，其反應條件以 0.1 M NaHCO₃ 作為反應溶液，以不同強度之電流測試反應前後量測阻抗變化情形。

如上段所敘述之 EC、ECIU、ECCU 反應程序，因此總共會有六種反應程序，比較單雙槽反應器以及三種程序之成效，並量測使用不同程序之粒徑大小。第二部分為初始 pH 實驗，pH 對於鋁物種的產生及污染物的型態，須有較大之影響，因此透過不同 pH 值的觀察下，了解在何種情況下對於污染物具有較佳的去除效率。第三部分為電流密度實驗，因電流密度會直接影響到釋鋁量的產生，釋鋁量越多，



去除效率也越高，本研究也將計算在多少的電流密度下，能有最高的能量使用效率。第四個部分將不同的瓦數的超聲波列入考慮，在不同的超聲波瓦數的情況下，將造成惰性層被破壞的情況不一樣，同時也會造成釋鋁量的不同。

此外，超聲波也可以有效的將混凝物質顆粒破碎至更小，可以得到更多的比表面積，得以去除更多的污染物(Abramov et al. 2014)，本實驗也是透過 EC、ECCU 及 ECIU 三種程序，收集程序中所產生之混凝物質，再透過粒徑分析儀，分析再三種情況下所產生之混凝物顆粒大小之比較。

表 3-1 不同反應程序及反應器符號對照表

程序/反應器	單槽式	雙槽式
Without ultrasound	S-EC	D-EC
連續式 (Continuous ultrasound)	S-ECCU	D-ECCU
間歇式 (Intermittent ultrasound)	S-ECIU	D-ECIU



3.1.3 研析水中陰離子對去除率之影響

為研究惰性層對於陽極之影響，本研究選用對於惰性層影響極大之磷酸根(PO_4^{3-})離子，觀察以不同濃度之 PO_4^{3-} 離子對於極版阻抗之影響，透過添加超聲波程序以及 Cl^- 離子將惰性層去除。

本部分之研究在實驗過程中，以固定電壓之方式進行操作，將電壓調整至設備所能提供之最大電壓 60 V，其說明可由式 3- 1 歐姆定律說明，本實驗在操作過程中，在不添加任何去阻抗之設備或藥品時，阻抗會隨著時間操作而增加或減少，如將電壓固定時，阻抗越大，相對能作用的電流就越小，產生的釋鋁量就越少，反之，阻抗越小，能提供的電流就越大，釋鋁量就越多。換而言之，在實驗過程中，固定電壓的方式可直接反映出阻抗大小，不僅可透過交流阻抗分析儀了解阻抗變化情形，亦可透過釋鋁量及去除率，了解阻抗之變化情形。

$$V=IR$$

式 3- 1

水中陰離子亦會對陰極之還原能力造成影響，因此本研究選用硝酸鹽 NO_3^- 作為相關污染物，觀察陰離子對於陰極之還原能力影響。

3.2 材料與分析

3.2.1 實驗設備與藥品

本研究進行電化學混凝法選擇鋁極版作為犧牲性極版，其優點為取得容易及價格便宜，且反應的過程中會形成高吸附能力的水和鋁氧化物，可獲得良好的去除效果，在極版的配置上以效率較高的偶極並聯式，並添加探針式超聲波，本研究使用之sono-EC程序之配置圖如圖3-2及圖3-3，本研究主要採用雙極平行連接式雙槽電化學反應槽，不論是單槽式或雙槽式之反應器，極版與探針式超聲波均



為固定距離，除了反應器本體外，以直流電(DC)作為電源供應器，反應器採雙壁設計，以循環水槽進行控溫，體積為2000 mL。

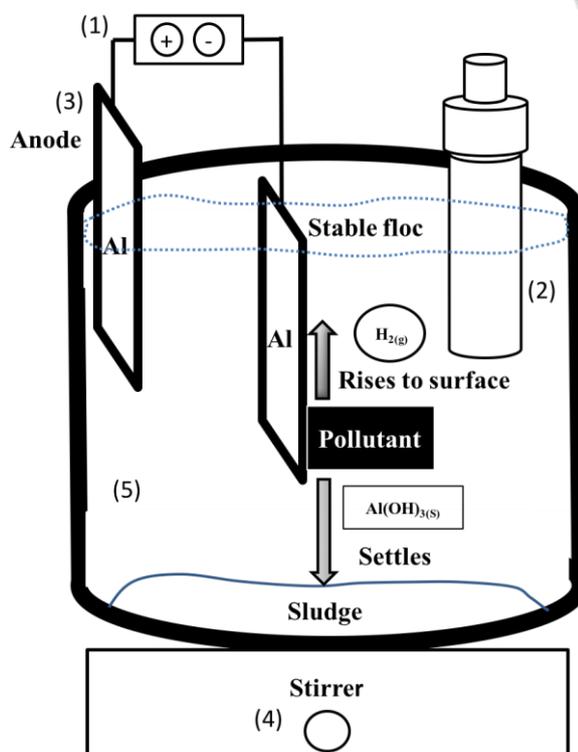


圖 3- 2 sono-EC 系統配置圖 (單槽式)

- (1) 直流電供應器 (2) 超聲波探針 (3) 鋁版 (4) 電磁攪拌器 (5) 電解液 (6) 蠕動式馬達

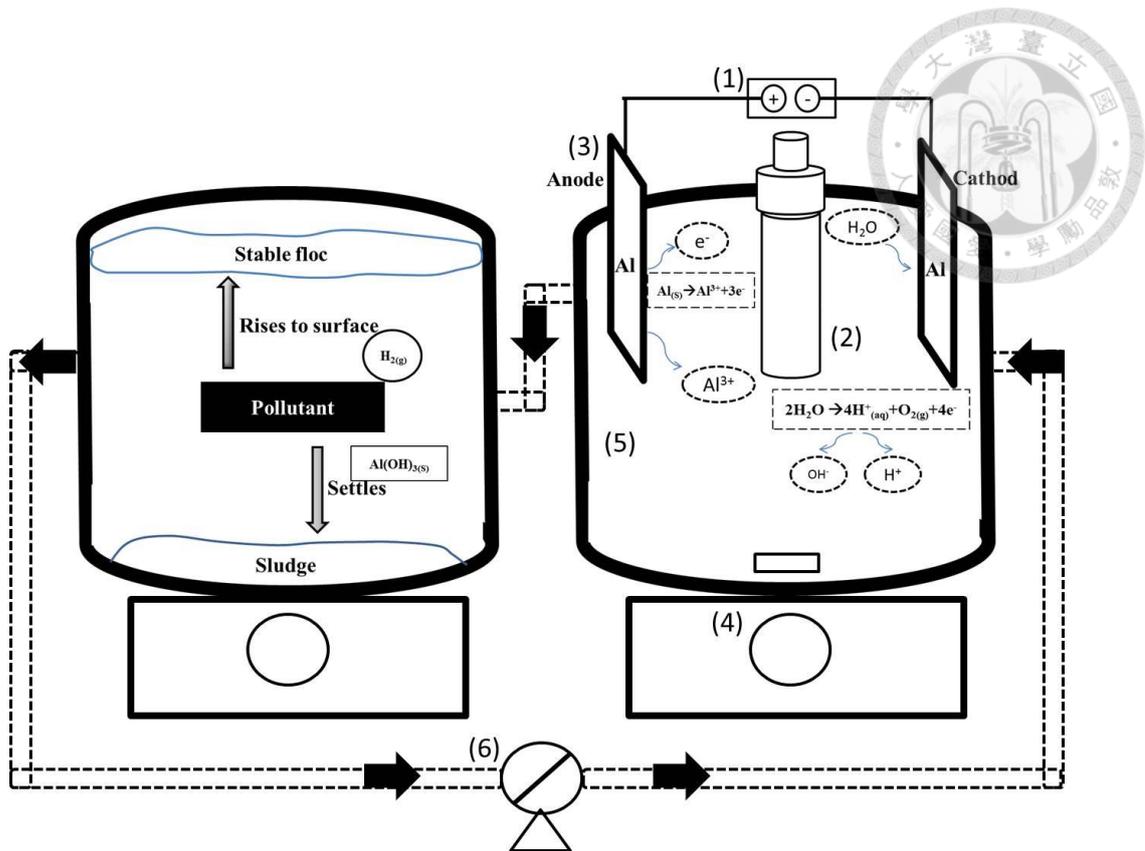


圖 3-3 sono-EC 系統配置圖 (雙槽式)

(1) 直流電供應器 (2) 超聲波探針 (3) 鋁版 (4) 電磁攪拌器 (5) 電解液 (6) 蠕動式馬達

(1) 批次反應槽：

反應槽如圖3-3所示，採用雙層玻璃設計，以恆溫循環水流動以達到維持溫度之功效，其內徑為11 cm，外徑為12.5 cm，槽壁之夾層為1.5 cm，內槽高度為24.5 cm，外槽高度為25.5 cm。

(2) 超聲波探針：

型號為(BRANSON 2000LPt, 150 W, 40 kHz, USA)

(3) 電極極版

本實驗採用的電極極版材料為鋁極版，尺寸為25 cm × 2.5 cm × 0.1 cm，共有四片，以極版1 cm固定於夾版上面

(4) 直流電源供應器(laboratory DC power supply)：

直流電源供應器為主要所需電源供給，最大輸出電流為 1A，型號 GPR-30H10D，由 Good will instrument co.ltd.製造。



(5) 電磁攪拌器：

在電聚過程中，經由適度的攪拌使得陽極極版釋出的鋁離子可與水中微粒充分混合。型號 CHPS170DN，由 AS ONE 製造；攪拌磁石長度為 5 cm。

(6) 循環式恆溫水浴槽

控制批次電混凝反應系統之溫度，可控制範圍為-20~100°C，型號 BL-710D，由 TIT 製造。在進行電混凝實驗時，系統的溫度控制為 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 。

其他相關實驗設備

本研究所用其他設備簡述如下

(1) 烘箱

型號JA-72，由見誠科技 製造。

(2) pH 值測定儀

型號sensION⁺ pH31，由 Hach 製造。

(3) 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡

型號JEOL JSM-6500F, FESEM, JAPAN

(4) 電子天平

型號ATX224，由 SHIMADZU 製造。

(5) 火焰式原子吸收光譜儀

型號AA analyst 800，由 Perkin Elmer 製造。

(6) Milli-Q 製水器

型號Elix，由 Merck 製造。

(7) 導電度計

型號sensION⁺ EC7，由 Hach 製造。



(8) 離子層析儀

型號 Dx-100，由 Dionex 製造

(9) 電化學阻抗分析儀

型號CHI6273D，由 CHI 製造。

(10) 粒徑分析儀

型號CILAS,1090，由 CILAS 製造。

(11) 分光光度計

型號Genesys 10S UV-Vis，由 Thermo 製造。

(12) 蠕動馬達

型號model 751800，由 MASTERFLEX 製造。

(13) 藥品

本研究主要使用之藥品如表3-2所示。



表 3-2 實驗藥品種類

藥品種類	製造商	純度
KH_2PO_4	NACALAI TESQUE	85.0%
NaOH	MACRON	>98%
NaCl	YAKUPI	>99.5%
Reactive Blue 19	SIGMA	>99%
Na_2SO_4	J.T.Baker	>99%
Na_2HCO_3	J.T.Baker	>99%
KNO_3	J.T.Baker	>99%
Na_2SiO_3	nacalai tesque	>99%
NaNO_3	MERCK	>99%
NaNO_2	nacalai tesque	>99%

3.2.2 分析方法

本研究主要的分析項目有RB19濃度、磷酸根濃度、鋁離子濃度、硝酸鹽濃度及極版阻抗，其分析方法如下：

1. RB19濃度分析

以分光光度計進行RB19特定波長592 nm量測濃度，在最後的處理後也會進行全波長的掃描，以確認染料確實被去除。

2. 磷酸根濃度分析

本研究所採用之磷酸根分析以環檢所公告水中陰離子檢測方法－離子層析法(NIEA W415.53B)進行分析。

3. 硝酸鹽濃度分析

本研究所採用之硝酸鹽分析以環檢所公告水中陰離子檢測方法－離子層析法(NIEA W415.53B)進行分析。



4. 鋁離子濃度分析

本研究所需分析的鋁離子濃度包含溶解鋁離子濃度及總鋁離子濃度兩種。前者的分析方法主要參考環保署公告之水質檢驗方法 (NIEA W303.51A)，將過濾後的水樣直接以原子吸收光譜儀分析。後者的分析方法則是參考美國環保署的標準方法 (Standard method, Section3030E)，將鋁膠羽與水溶液均勻混合後採樣，再於樣本中加入濃硝酸將鋁膠羽全部溶解，以原子吸收光譜儀分析。

5. 電化學阻抗分析

本研究主要分析量測反應前後之極版阻抗，以電化學分析儀(型號 CHI6273D)分析，以0.1 M Na₂SO₄為電解液，量測之反應器中包含工作電極(量測極版)、參考電極以及輔助電極，每次實驗固定工作電極、參考電極及輔助電極之距離，其電化學分析儀參數述如下所述，Init設定為-0.7、high frequency設定為10⁴、low frequency為10⁻²、Amplitude為0.01 V，量測結果以Zview軟體分析阻抗結果。

本研究所有的數據都有進行二次的重複分析，兩次分析差距大於 5%以上時會進行三重複分析，以確保實驗數據之可靠性。



3.3 分析品質保證與品質管理(QA/QC)

3.3.1 pH 量測分析之品保品管

實驗前，每次使用前先以 pH=4、pH=7 及 pH=10 之校正溶液使用三點校正，為確保 pH 量測之結果， R^2 需維持於 0.95~1.00 之間，每隔一定時間則必需更換校正之緩衝液，每天使用前進行 pH 值校正，及保證 pH 測量準確性。

3.3.2 分析之品保品管

本實驗依照環檢所公告之標準品保及品管方法，對實驗數據進行檢驗，包含檢量線製備、檢量線查核、空白樣品分析及查核樣品分析，以確保實驗數據的精密度及準確度，本實驗中所使用之染料 RB19 其保存方式是裝於棕色玻璃瓶於冷藏溫度 4 °C 下保存並均以紫外光/可見光分光光度計進行量測變化。

1. 檢量線配製

染料檢量線製備是依照環保署環檢所之環境檢驗檢量線製備及查核指引 (NIEA-PA103) 製作，以五種以上不同濃度之染料 RB19 製作，且最低點之濃度應與 3 倍方法偵測極限相當，故本實驗製作檢量線之濃度選用 0、20、40、60、80、100 mg/L，並且檢量線之線性相關係數 R^2 值應於 0.995 以上，圖 3-4 為 RB19 之檢量線、圖 3-5 為 phosphate 之檢量線、圖 3-6 為硝酸根之檢量線，圖 3-7 為鋁離子分析之檢量線，其迴歸結果均在 0.995 以上。

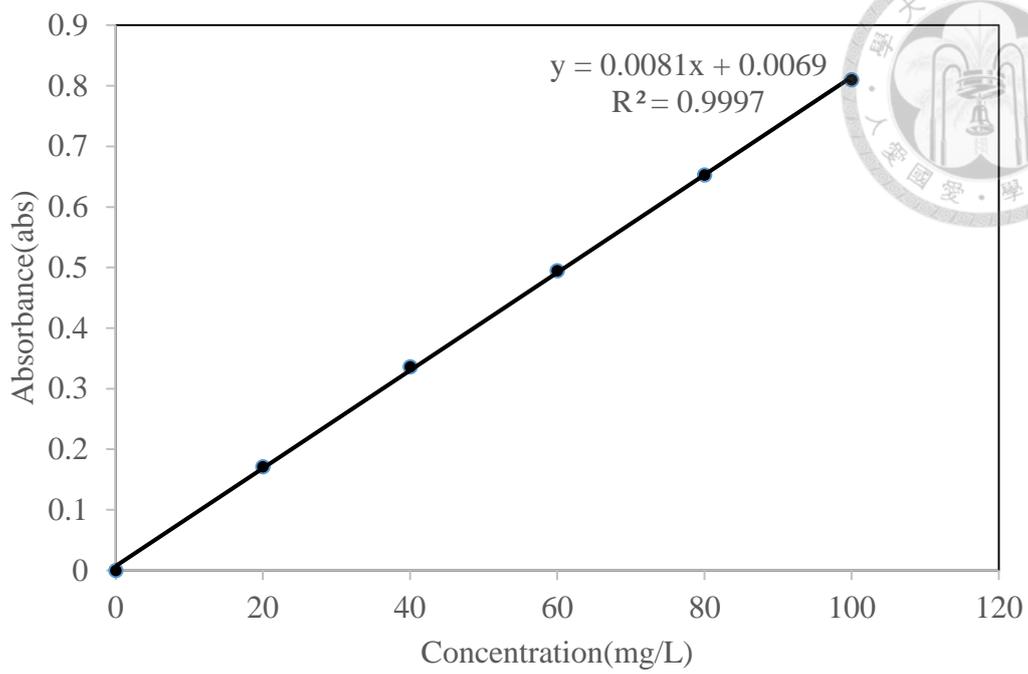


圖 3- 4 RB19 之檢量線

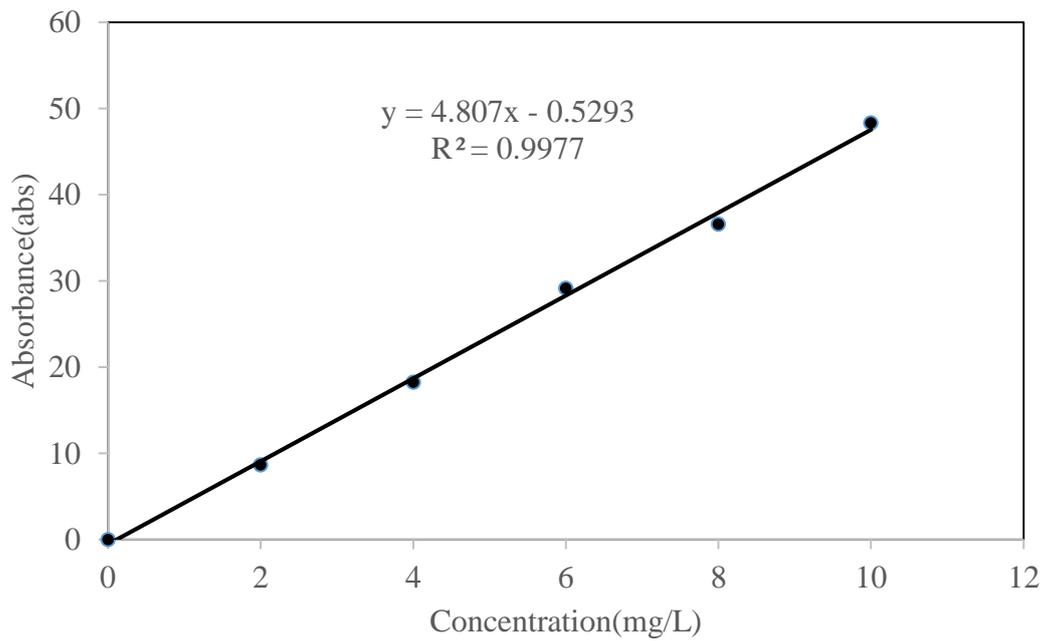


圖 3- 5 phosphate 之檢量線

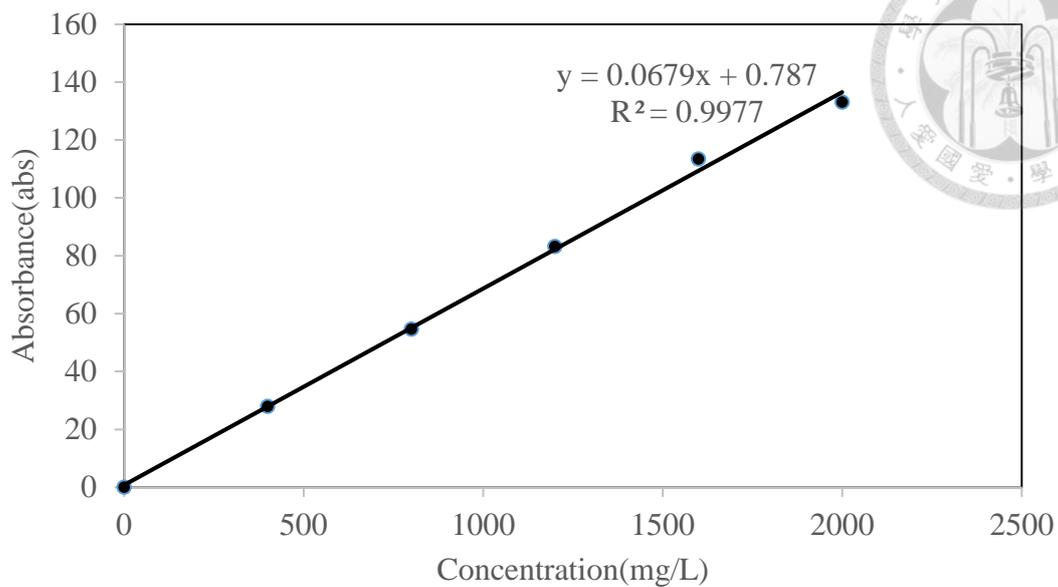


圖 3-6 硝酸根之檢量線

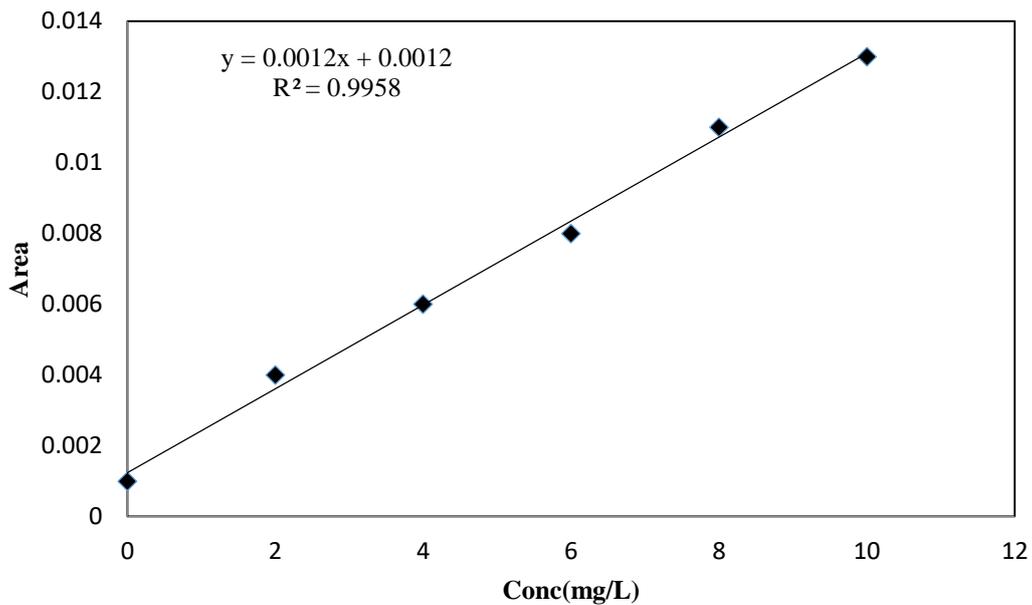


圖 3-7 鋁離子之檢量線

2. 檢量線查核

檢量線查核依照環保署環檢所之環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)，計算相對誤差值，公式如(3-2)，可得到相對誤差值為 4.6%，因此分析結果在可接受範圍以內，誤差值小於環保署環檢所規定之液相層析法±15%以內。

$$\frac{\text{計算所得配置濃度} - \text{配置濃度}}{\text{配置濃度}} \times 100\%$$

$$\frac{52.3 - 50.00}{50.00} \times 100\% = 4.6\%$$



第四章 超聲波技術評估



4.1 sono-EC 成效評估

本章節研究之目的係研析超聲波程序對於電混凝效率提升之成效，理論上，超聲波程序可有效使顆粒更加細小 (Abramov et al., 2014) ，使得污染物更易產生碰撞形成混凝物沉澱，本研究並透過交流阻抗分析儀，證明超聲波能夠去除極版上所生成之惰性層，以及添加超聲波程序(sono-EC)及未添加超聲波程序之電混凝(EC)量測極版上之阻抗變化。

4.1.1 阻抗分析

Electrocoagulation (EC) 為電混凝程序，Electrocoagulation with intermittent ultrasound (ECIU) 為間歇式超聲波電混凝程序，間歇式為在電混凝使用的時間中，每十分鐘中有一分鐘會使用超聲波程序，其優點為避免膠羽在超聲波的使用過程中被超聲波被打破，並且在能源的使用上較為節省，以及 Electrocoagulation with continuous ultrasound (ECCU) 為連續式超聲波之電混凝程序，由於每一片極版本身的阻抗情形不一樣，因為在起始值難以找到阻抗相同的極版，但可透過極版在使用過後之阻抗觀察變化情形，圖 4-1 到圖 4-3 為 EC、ECIU 及 ECCU 三種程序在經過反應後 5 個小時後之阻抗變化情形，圖 4-1 為 EC 反應前後之 Nyquist plot 圖，在經過五個小時的反應後可發現 Nyquist plot 圖的半圓變大了，也代表阻抗變大的情形，圖 4-2 及圖 4-3 在使用 ECCU 及 ECIU 程序的前後改變情形可以發現半圓很明顯的變小了，代表總抗變小的情形，另外透過在 R_{p1} 變化的情形，也有相同的情況。

由此變化可以證明超聲波確實可以去除掉極版上之惰性層以降低阻抗，避免多餘的電量用於克服阻抗變化，得以提升用電效率，用於產生更多的膠羽，其原因為超聲波在反應的過程中會產生空洞現象(Cavitation)，其現象為在水溶液中會形成局部微泡(Microbubbles)，在微泡受到超聲波的壓力收縮時，會不斷的累積並傳輸

至物質表面而破裂，其溫度及壓力可達到 2000 K 及 200 atm，在瞬間的高溫高壓下發生在極版表面時，得以將表面之惰性層去除。

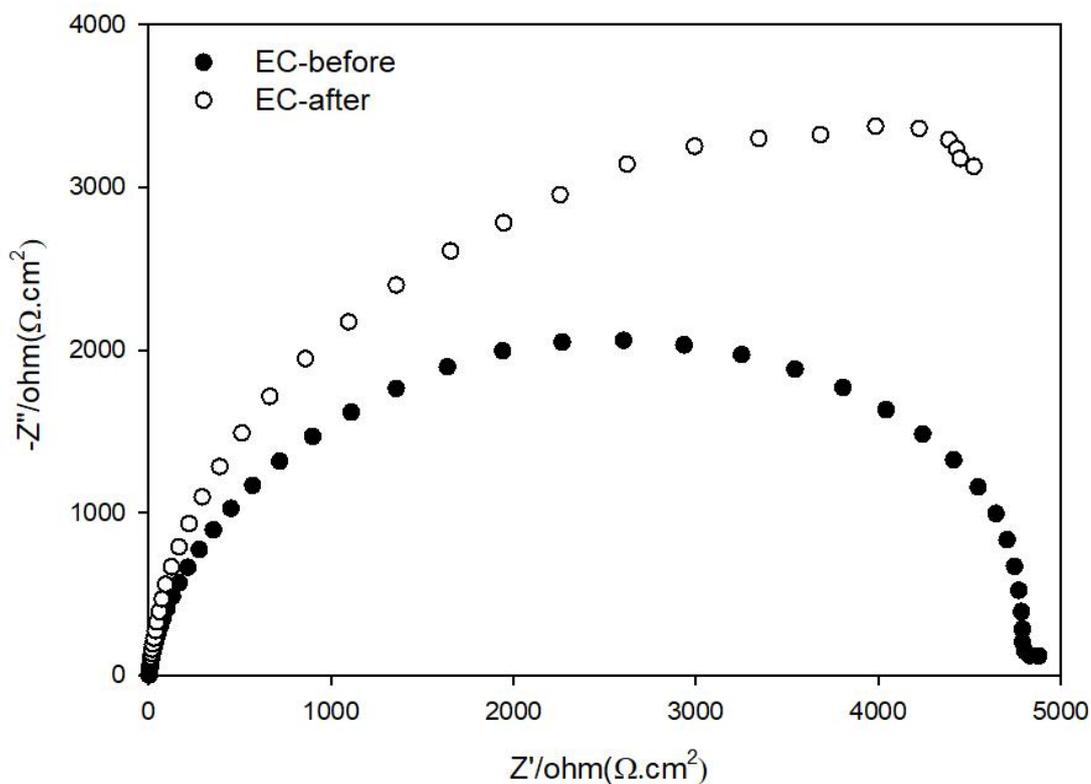


圖 4- 1 EC 反應前後之 Nyquist plot 圖
($I=10\text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=7$, $T=20^\circ\text{C}$)

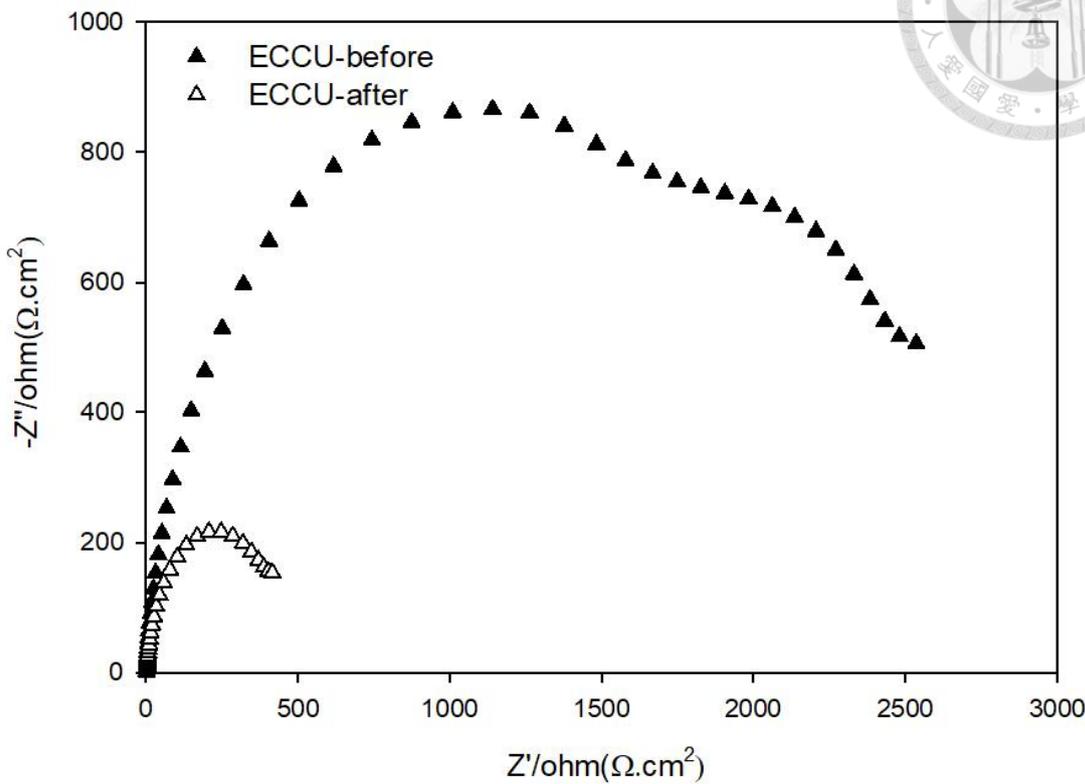


圖 4- 2 ECCU 反應前後之 Nyquist plot 圖
($I= 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=7$, $U= 150 \text{ W}$, $T=20^\circ\text{C}$)

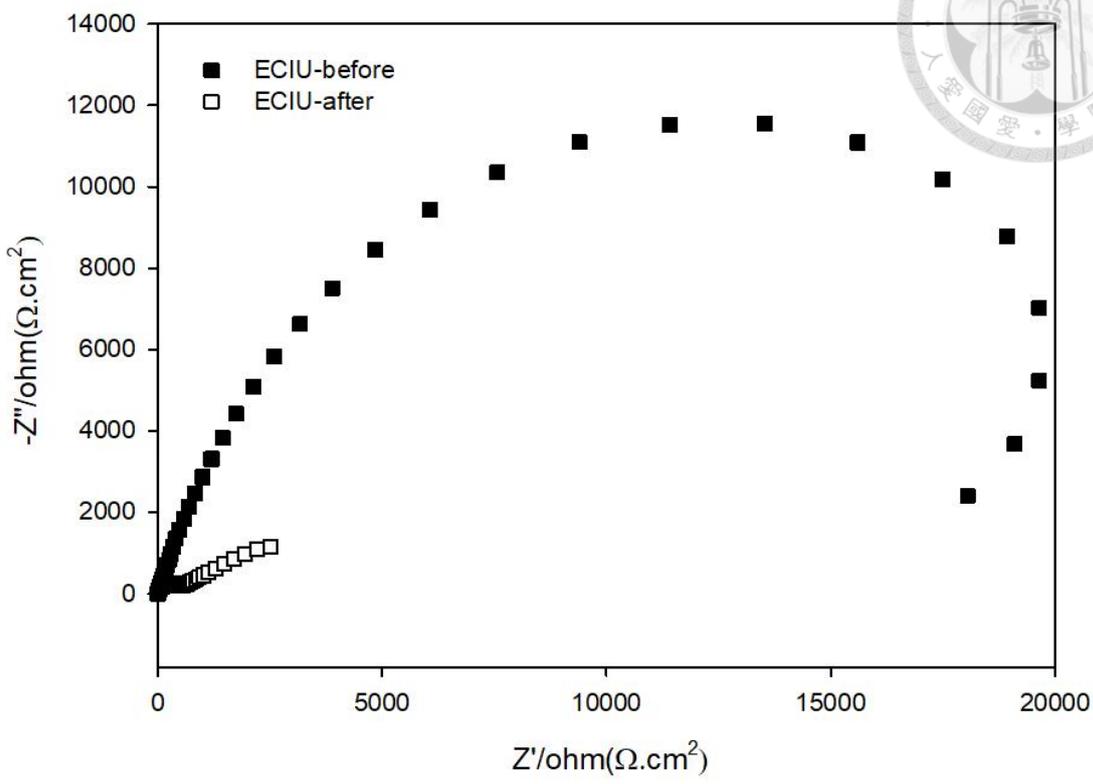


圖 4- 3 ECIU 反應前後之 Nyquist plot 圖

(I= 10 mA/cm², pH=7, U= 150 W, T=20°C)

表 4- 1 溶液阻抗(Rs)及極化阻抗(Rp)

	Rs (ohm s ^{''})	Rp (ohm s ^{''})
EC 反應前	2.17	2.89 x 10 ³
EC 反應後	1.18	1.05 x 10 ⁴
ECCU 反應前	1.46	1.87 x 10 ³
ECCU 反應後	2.23	5.85 x 10 ²
ECIU 反應前	1.80	2.77 x 10 ³
ECIU 反應後	1.18	4.73 x 10 ²



4.1.2 粒徑分析

本研究欲證明混凝物質經過超聲波的作用後，可達到更小的粒徑以吸附更多的污染物，在不添加任何污染物的情況下，將 EC、ECIU 及 ECCU 反應一小時所產生顆粒乾燥後，取定量之粉末，以粒徑分析儀(particle distribution analysis)進行分析，分析結果如圖 4-4 所示，EC 的平均粒徑為 12.76 μm ，ECIU 的平均粒徑為 12.51 μm ，ECCU 的平均粒徑為 6.2 μm ，在 ECCU 中可以發現會產生小於 2 μm 之混凝物質，過小的混凝物質可能會造成凝聚的效果較差，透過以上的實驗結果可以證明超聲波確實可以有效的將混凝物質之粒徑更小。

本研究進一步測試了在 ECIU 的情況下，以不同瓦數的超聲波進行處理，在 50 W、100 W 及 150 W 的處理下，其粒徑分別為 13.91 μm 、13.06 μm 及 12.51 μm ，但在低於 100 W 時，其粒徑比尚未以超聲波處理的混凝物質更大，原因可能為在不足夠的瓦數下，反而使得顆粒凝聚，就像以磁石攪拌的方式造成粒子碰撞凝聚，因此而造成粒徑較大的情形，透過以上的實驗結果可證明在較強的瓦數作用下，可使粒徑達到更小。

本節透過電化學組抗及粒徑分析證明以下兩點，1.超聲波可有效的去除極版上之阻抗。 2.超聲波可將混凝物質達到更小的粒徑。證明了超聲波之效用，下一節將結合系統應用於實際污染物處理。

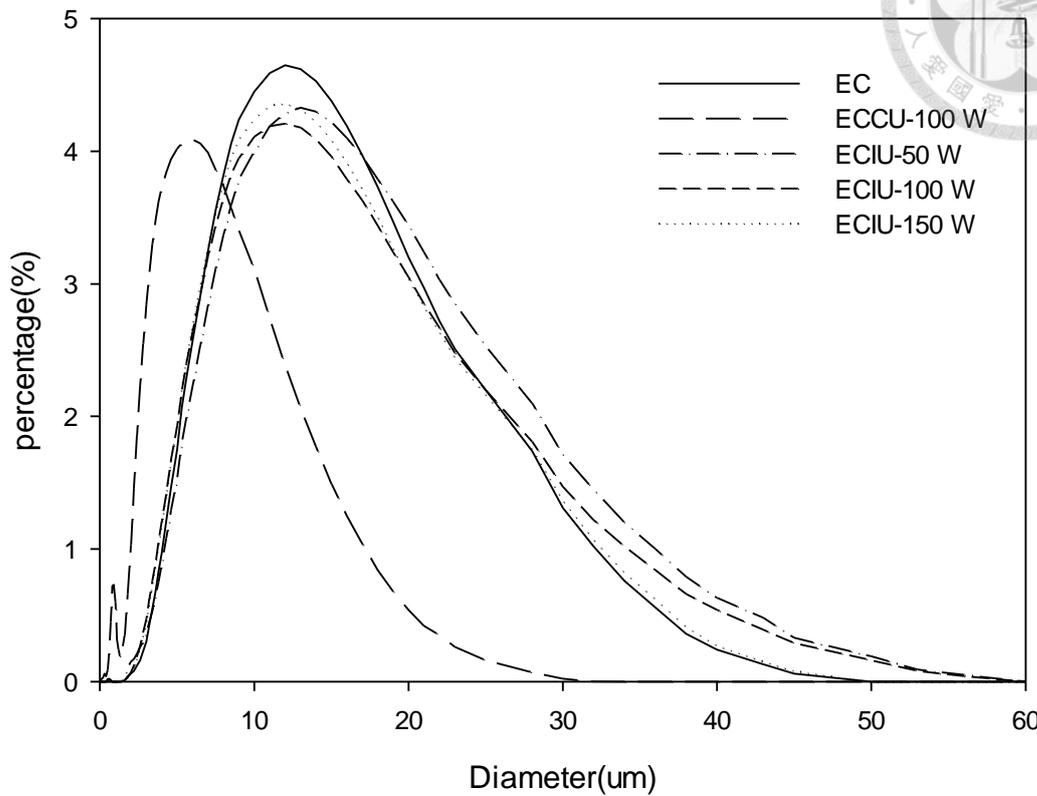
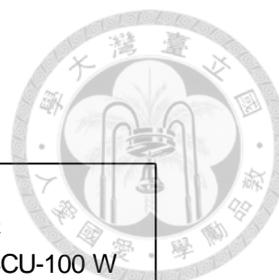


圖 4-4 不同程序及瓦數之粒徑分析



4.2 不同反應槽對於去除效率之影響

在上一節中已經證明了超聲波之成效，本節欲了解在不同程序下實際應用於污染物去除的情形，以及透過不同的反應器以避免超聲波在使用的過程中將膠羽打破的情形，因此本節以 EC、ECIC 及 ECCU 不同程序與單槽式反應器及雙槽式反應器將目標污染物 RB19 觀察去除之成效。

4.2.1 單槽反應器

添加超聲波程序後，在使用不同的反應程序下，對於極版、凝滯物質及污染物都具有不同的影響，透過污染物的去除情形以了解超聲波程序的實際應用，圖 4-5 為不同程序及反應器去除 RB19 效率，其操作情形在污染物濃度為 100 mg/L、電流密度為 10 mA/cm²、pH=7、U= 150 W 的情況下，先就單槽式反應器進行討論，在 S-EC、S-ECIU 及 S-ECCU 程序經過 60 分鐘的處理後，去除效率分別為 43%、49%及 55%，S-ECCU 及 S-ECIU 有較佳的處理效果，由於在添加超聲波之後，極版之惰性層被去除後阻抗降低，不需要再花費多餘的能源用於克服阻抗，此外，在超聲波的處理下，凝滯物質可達到更小的粒徑，提供了更多的比表面積，可以吸附更多的污染物，因此添加超聲波之程序比傳統的電凝滯具有更佳的成效，S-ECCU 比 S-ECIU 具有更佳的成效，其原因可能會在超聲波的作用下，產生空洞現象 (Cavitation)，在水溶液中會形成局部微泡 (Microbubbles)，在微泡受到超聲波的壓力收縮時，會不斷的累積並傳輸至物質表面而破裂，其溫度及壓力可達到 2000 K 及 200 atm，在瞬間的高溫高壓下可在氣相及氣液相交界處使水分子在空泡內進行熱裂解，產生氫氧自由基及超氧自由基，因此可做為高級氧化程序對污染物產生降解效果，可直接或是間接的處理對污染物產生降解，因此在連續式的超聲波處理下，具有較佳的處理效果。

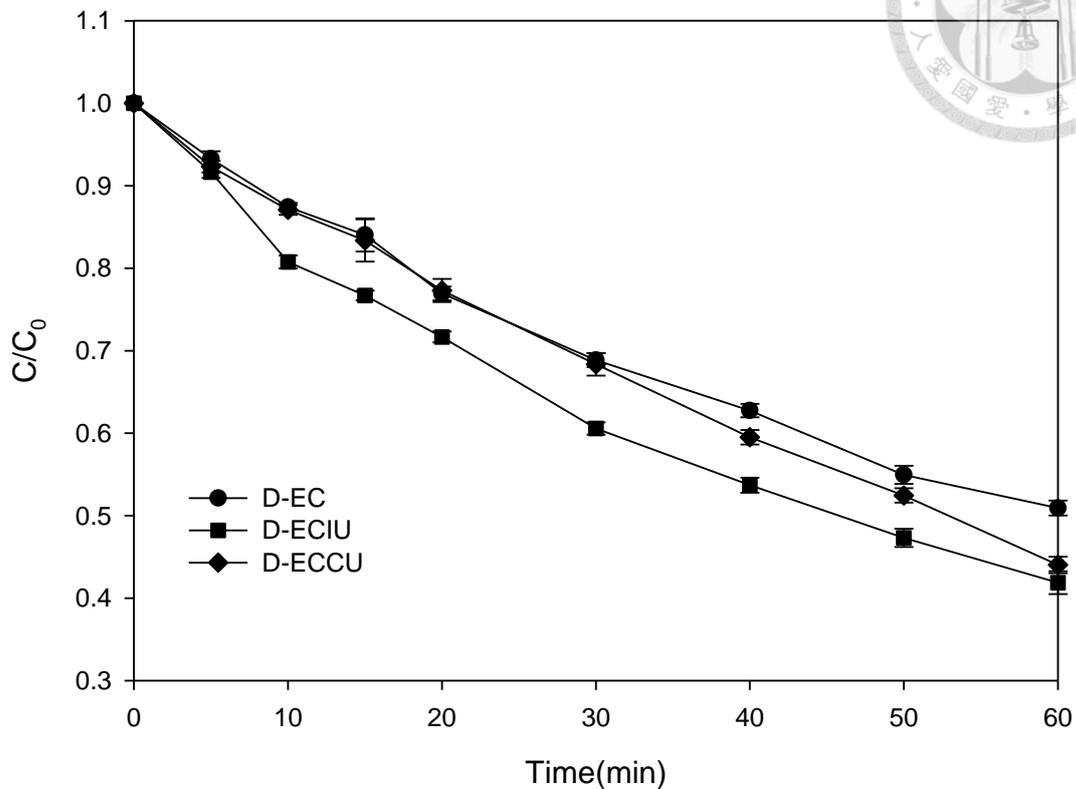


圖 4-5 RB19 在單槽反應器對於 RB19 去除效率
($C_0=100$ mg/L, $I=10$ mA/cm², pH=7, $U=150$ W, $T=20^\circ\text{C}$)

4.2.1 雙槽反應器

在文獻中指出(Maha Lakshmi and Sivashanmugam 2013)，超聲波可能會將膠羽打破，因此進而比較單槽式及雙槽式反應器之差別，不管在單槽或是雙槽的反應器的情況下，皆可以觀察到膠羽被打破之情形，圖 4-6 為 RB19 在雙槽反應器對於之去除效率圖，在雙槽式超聲波電凝之程序下，D-EC、D-ECIU 及 D-ECCU 程序之去除效率分別為 49%、59%及 55%，D-ECIU 具有較佳的去除效率，雙槽反應器可以改善膠羽被打破的情形。而 D-ECIU 與 D-ECCU 比較中，D-ECIU 具有較佳的去除效果，在上一段提及了 S-ECCU 產生了氫氧自由基將污染物進行降解，但在雙槽系統中，由於採取的是循環式流動的方式，因此反應器中的溶液難以獲得足夠



的能量產生空洞現象，進而產生氫氧自由基去除污染物的情形，因此在雙槽式的反應系統中，間歇式具有較佳的去除效果。

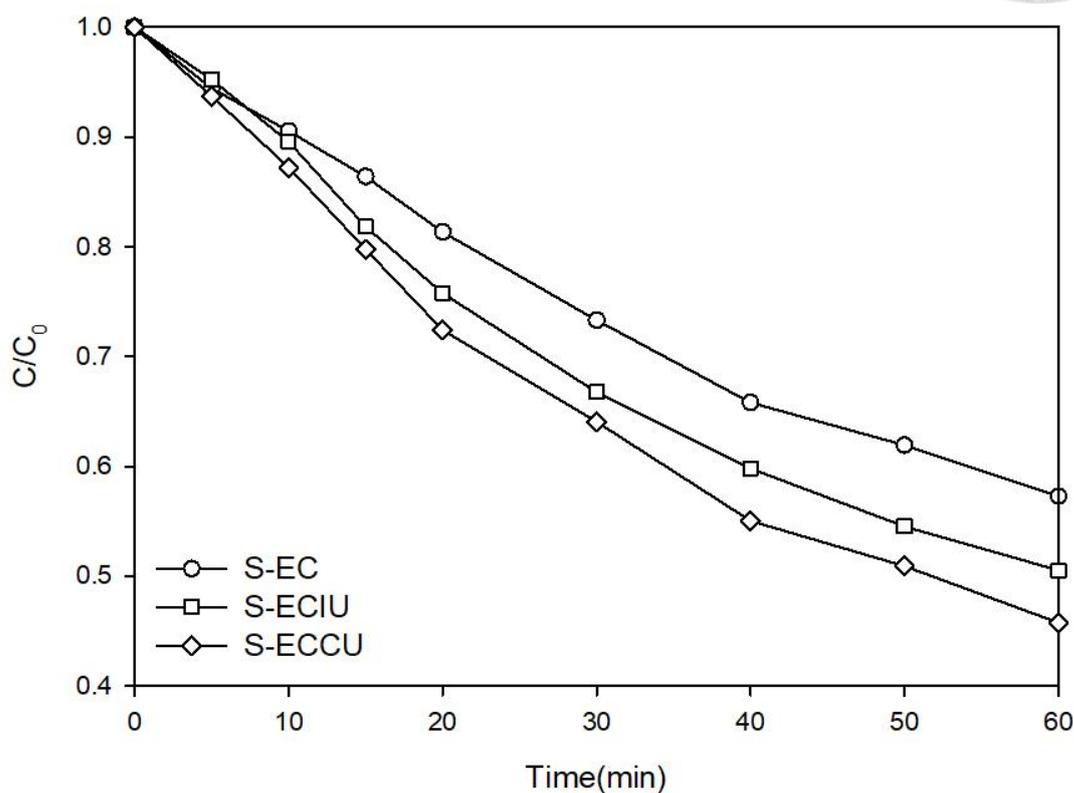


圖 4-6 RB19 在雙槽反應器對於之去除效率

($C_0=100$ mg/L, $I=10$ mA/cm², pH=7, $U=150$ W, $T=20^\circ\text{C}$)

在本節中可以得知雙槽反應器具有較佳的去除效果，另一方面再考慮能源的使用情形，ECIU 具有較低的能量花費，因此在下一節的實驗中，將以雙槽式反應槽搭配間歇式超聲波探討整個系統中重要因子。



4.3 鑑別 sono-EC 之重要關鍵操作因素

電混凝之重要操作因素進行探討，針對電流密度、超聲波瓦數及 pH 及進行操作影響，電流密度對於釋鋁量有直接的影響關係，電流密度越大，所釋出的鋁量也就越多，相對所產生的污泥量也就越多，在不同的超聲波瓦數使用下，對於阻抗造成了直接的影響，也進而影響了釋鋁量，pH 效應對於鋁物種有不同的形態影響，也對污染物的型態具有影響。

4.3.1 電流密度

圖 4-7 為在不同的電流密度下對於 RB19 之釋鋁量，在電化學混凝系統中，當電流密度增加時，會影響釋鋁量的產生，在初始濃度為 100 mg/L、pH 為 7、超聲波瓦數為 150 W、溫度為 20°C，提供之電流密度分別為 2 mA/cm²、6 mA/cm²、10 mA/cm²、14 mA/cm²、18 mA/cm²，在本實驗中，由於實驗器材之限制，僅能提供之最大電流密度為 18 mA/cm²。其去除效率分別為 20%, 26%, 58%, 61% 及 71%，電流密度越大，去過效果越佳，許多學者也發現了相同的結果(Attour et al. 2014, Hamdan and El-Naas 2014)。

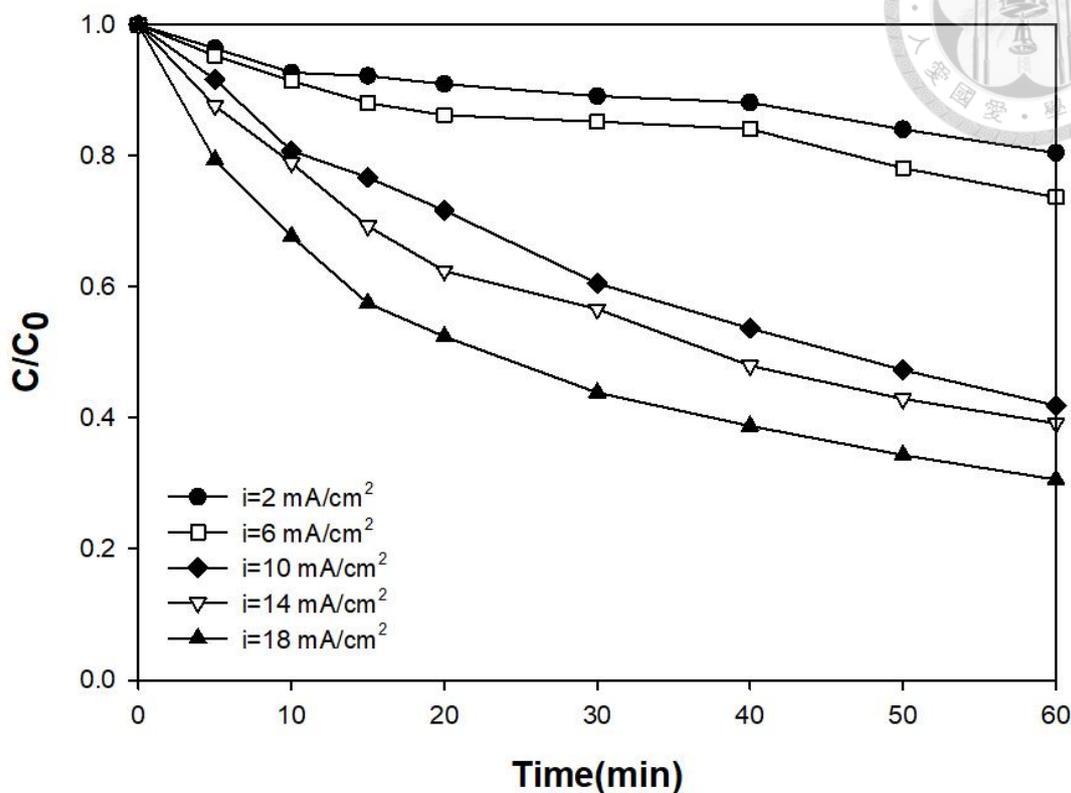


圖 4-7 不同電流密度下對於 RB19 去除效率影響
($C_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $U=150 \text{ W}$, $T=20^\circ\text{C}$, double reactor)

4.3.2 超聲波瓦數

在 4-1 節中已經證明超聲波可以有效的去除阻抗，阻抗會造成電力的消耗，因此在此在阻抗降低後應可具有較多的釋鋁量，並且提高去除效率，圖 4-8 透過間歇式超聲波複合系統以不同的超聲波瓦數量測釋鋁量及去除效率，實驗條件在初始濃度為 100 mg/L 、電流密度為 18 mA/cm^2 、 $\text{pH}=7$ 及溫度為 20°C 的情況下，以不同超聲波瓦數從 0 W 到 150 W ，圖 4-8 可發現隨著超聲波瓦數的提高，惰性層的減緩也降低了阻抗，釋鋁量及去除效率也隨著提高，由此可證明超聲波不僅能有效地去除阻抗，也能提升釋鋁量，進而提高去除效率。

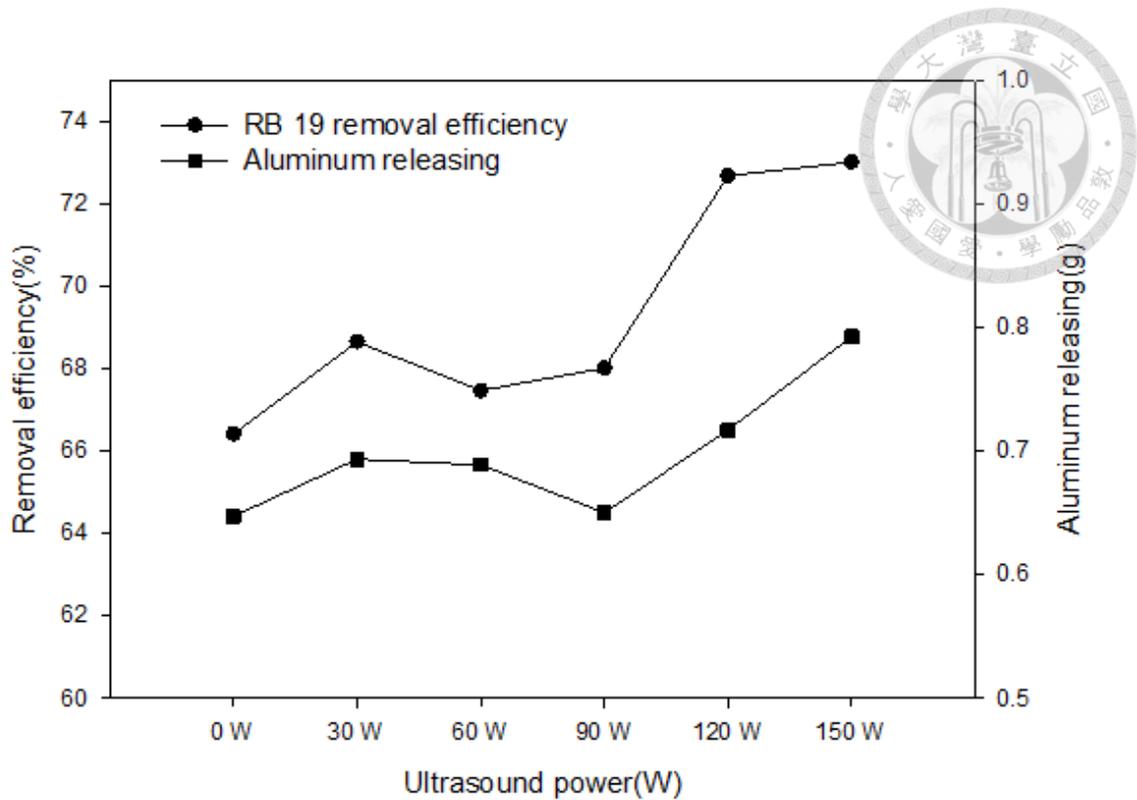


圖 4-8 不同超聲波瓦數下對於 RB19 去除效率影響

($C_0=100$ mg/L, $I= 18$ mA/cm², pH=7, T=20°C, double reactor)

4.3.3 溶液中之 pH 之影響

圖 4-9 為不同 pH 情況下對於超聲波複合電混凝系統之影響情形，pH 變化範圍從 pH=3-9，在 pH=3、5、7、9 的去效率分別為 77%、97%、69%、54%。在 pH=2-3 時， $Al(OH)^{2+}$ 及 Al^{3+} 為主要的物種，在 pH4-9 時，主要的物種型態為 Al13 聚合物 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ，對於水中之陰離子帶有極強的電性吸引力，當 pH 大於 10 的情況下，其主要物種型態為 $Al(OH)_4^-$ ， $Al(OH)_{3(s)}$ 則會減少，而染料 RB19 在酸性環境情況下，表面帶負電，因此在 pH 較酸的情況下，具有較佳的去除情形，最佳的去除情況為電流密度為 18 mA/cm²、pH=5、溫度為 20°C 的情況下，去除效率為 97%。

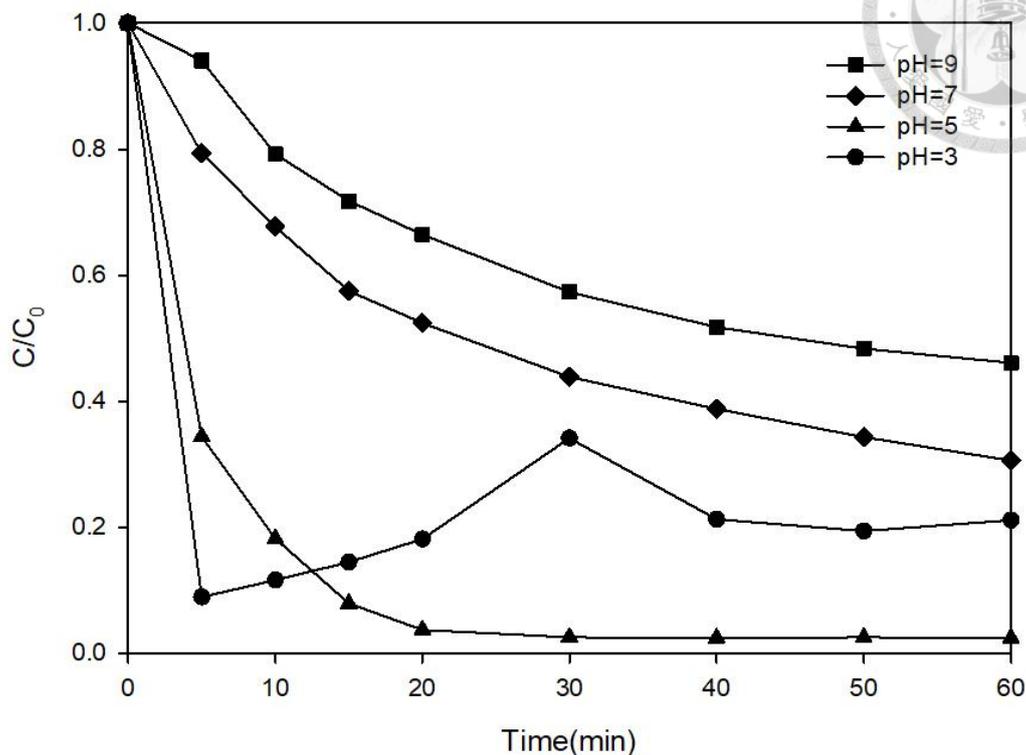


圖 4-9 不同初始 pH 值下對於 RB19 去除效率影響
($C_0=100 \text{ mg/L}$, $I= 18 \text{ mA/cm}^2$, $U= 150 \text{ W}$, $T=20^\circ\text{C}$)

在本節中針對了影響超聲波複合電混凝系統中的重要因素進行了探討，得到了最適的操作參數，在下一節中將比較傳統電混凝方法及超聲波複合電混凝系統之能量使用情形進行比較。

4.4 電極表面鑑定

4.4.1 電子顯微鏡分析(SEM)

圖 4-10 中 a 為未使用過之極版，b 是以電混凝複合連續式超聲波操作之極版 (ECCU)，c 為電混凝複合間歇式超聲波操作之極版 (ECIU)，圖 d 為電混凝操作之極版，在圖 a 及圖 b 中表面較為光滑，並無腐蝕現象發生，在圖 c 中發現部分區域產生了腐蝕現象，在圖 d 中會發現大部分區域均發生孔蝕現象。

發生孔蝕的主要原因為，當電流密度達到臨界電流密度時，極版表面則產生鈍化膜(passive film)，主要成分為三氧化二鋁(Al_2O_3)，同時也會造成電阻的提升並造成阻抗極化過電壓，在不斷的維持在鈍化電壓的情況下，達到氧氣電位則產生孔蝕。

在超聲波作用於電凝的過程中，超聲波可抑制/減少惰性層的產生，再添加超聲波之後，過程中不會產生電阻，而直接與極版進行反應，因而避免極版上之電阻消耗，可達到更有效的用電效率。

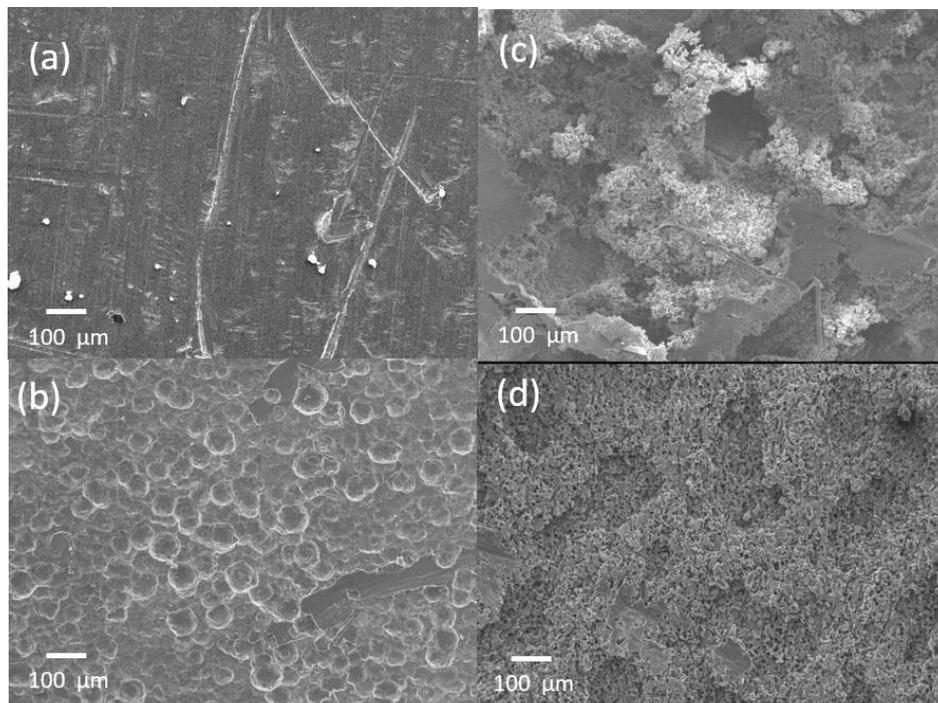


圖 4- 10 在不同操作程序下之極版變化 SEM 圖
(a) unused, (b) ECCU, (c) ECIU, and (d) EC.



4.4.2 能量色散 X-射線光譜分析 (EDX)

表 4-2 為 EDX (能量色散 X-射線光譜) 分析結果，以未反應極版、EC 反應極版及 sono-EC 反應極版進行 EDX 分析，由分析結果是未反應極版主要成分為 82% 之鋁，表面帶有碳元素，其原因推測為空氣中之二氧化碳與鋁版產生反應，形成碳酸鹽類沉積至鋁版表面，經 EC 程序反應後，表面鋁比例提升至 92%，而氧氣比例亦提升至 7%，推測為部分表面形成氧化鋁(Al_2O_3)，而使用 sono-EC 程序之極版，表面分析並無量測出氧量，此時表面再度增加碳量，主要的原因推測為原有之表面惰性層，表面之鋁跟空氣中鋁版再度產生反應，也就是使用完 sono-EC 方法之極版，與原有之表面類似，因此可說明 sono-EC 程序可有效去除惰性層。

表 4-2 EDX 分析表

	未反應極版	EC 反應極版	sono-EC 反應極版
Al (%)	82.42	92.33	71.45
C (%)	17.58	--	28.55
O (%)	--	7.67	--
total(%)	100	100%	100



4.5 建立程序動力學模式

反應動力模式對於處理程序在工程實務上有很大的幫助。大多學者都會使用擬一階動力方程式(pseudo first order kinetic)，在這反應式其假設為吸附劑的劑量為固定的，然後在電凝凝的程序中，凝凝劑的劑量會隨者時間而變化，過去曾有學者提出變階動力模式(Variable-order-kinetics)(Hu et al. 2007)(胡，2005)，本研究針對擬一階及變階動力模式進行探討，擬一階的方程式如下所列：

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{式 4-1}$$

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad \text{式 4-2}$$

變階動力模式如下所列：

$$\frac{-d[RB19]}{dt} = \varepsilon_{Al} \varepsilon_c \frac{nI}{ZFV} \frac{\Gamma_{max} k [RB19]}{1 + k [RB19]} \quad \text{式 4-3}$$

表 4-3 為擬一階動力學模式以及變階動力模式針對 pH 值及電流密度模擬之結果，在變階動力學及擬一階反應均有良好的迴歸結果，而擬一階動力學對於 sono-EC 程序有較佳的敘述方式。

表 4-3 動力學模擬表格

參數	數值	Various order kinetic		Pseudo-first-order	
		$K_1(M^{-1})$	R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
Current density(mA/cm^2)	2	0.0077	0.824	0.0245	0.938
	6	0.0086	0.987	0.0286	0.939
	10	0.0093	0.907	0.0470	0.986
	14	0.0130	0.954	0.0308	0.998
	18	0.0222	0.930	0.0424	0.999
pH	5	0.0250	0.982	0.2091	0.998
	7	0.0010	0.873	0.0403	0.986
	9	0.0089	0.961	0.0406	0.991



4.6 小結

1. 透過交流阻抗分析可以證實，超聲波可有效的去除惰性層的生成，此外超聲波也可以使電混凝所產生的混凝物粒徑更佳的細小，但超聲波程序也對於反應中所形成的膠羽造成破壞。
2. 間歇式超聲波程序以及雙槽反應器均可避免超聲波程序在使用的過程中，造成膠羽的破壞，與傳統電混凝法比較後，對於 RB19 可提升 14% 的去除效率。
3. 在 pH=5、電流密度 18 mA/cm²、超聲波程序 150 W 的間歇式程序及 60 分鐘的處理下，對於 RB19 的去除效率可達到 97% 的去除效果。
4. 在能源消耗的比較下，以去除每 mg 的 RB19 為例，sono-EC 與 EC 所使用的能源消耗量幾乎相等。
5. 擬一階為 sono-EC 較佳的敘述方式。

在確認超聲波程序可有效的去除極化所造成的阻抗後，本研究將持續探討不同的陰離子對於惰性層所造成的影響，在廢水中有著不同的陰離子存在，將陰離子對於惰性層的生成以及去除方法釐清後，對於電混凝在實場的應用將有更多的幫助。

第五章 研析複合程序之影響



本章將比較電凝複合超聲波及添加氯離子對於惰性層及去除效率之影響，並以磷酸鹽探討；同時，討論透過超聲波如何減少惰性層對於電凝使用上之影響。本章所有實驗中皆以 NaHCO_3 為電解質。因此在本階段實驗皆採固定電壓，以比較阻抗增加後，對輸入電流所造成的變化影響。

實驗步驟如下所列：

1. 先證明所造成 PO_4^{3-} 所造成的惰性層，以不同磷酸鹽濃度進行電凝反應，並量測反應後之極版表面阻抗、去除效率及阻抗。
2. 固定磷酸鹽濃度，添加不同濃度之氯離子進行電凝反應，並量測反應後之極版表面阻抗、去除效率及阻抗。
3. 固定磷酸鹽濃度，添加不同強度之超聲波進行電凝反應，並量測反應後之極版表面阻抗、去除效率及阻抗。
4. 固定磷酸鹽濃度，同時添加氯離子不同強度之超聲波進行電凝反應，並量測反應後之極版表面阻抗、去除效率及阻抗。
5. 固定磷酸鹽濃度，同時添加固定量之氯離子及超聲波進行電凝反應，重複三次實驗，並於每次反應後量測去除效率。
6. 以 SEM 觀測極版上之表面變化。



5.1 陰離子初始濃度

本實驗之研究目的為確認在不同濃度下之磷酸根離子所造成之惰性層，不同起始濃度之磷酸鹽經電混凝反應去除結果圖如圖 5-1 所示，分別以 25 mg/L、50mg/L、100 mg/L 為起始濃度，採固定之電壓 60 V，pH 調整至 pH=7，恆溫水設定為 20°C。在實驗中所紀錄之溶液之起始導電度分別為 956 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、969 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 及 1022 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，電源供應器所顯示之電流值分別為 0.054A、0.035A 和 0.016A，由圖 5-1 中可以發現，去除效率皆不到 5%，起始濃度 100 mg/L 則無任何去除效果，雖可發現磷酸鹽濃度越高則去除效率越差，但結果不明顯。

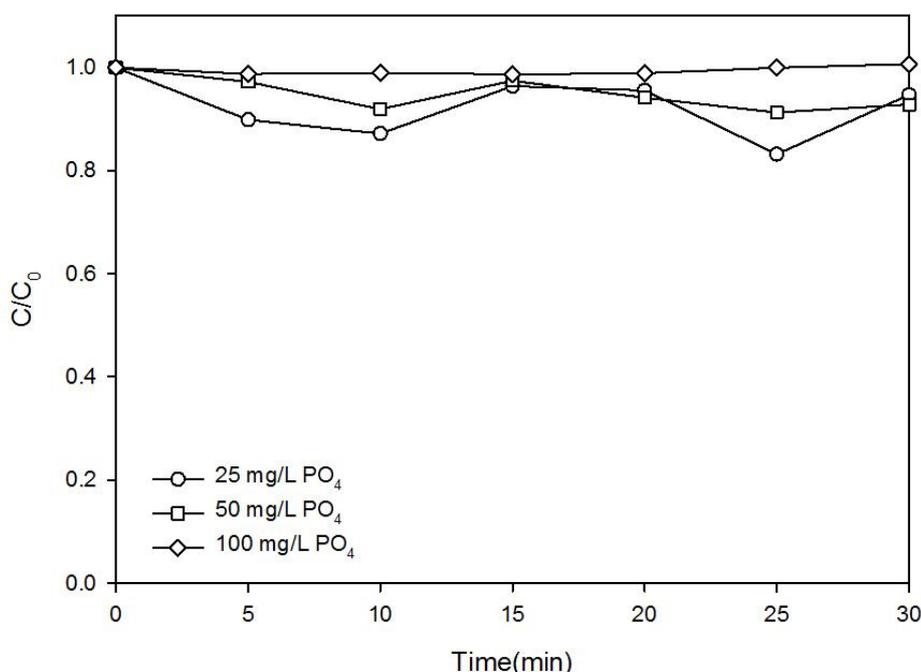


圖 5-1 不同起始濃度之磷酸鹽經電混凝反應去除結果圖

(V=60 V, pH=7, T=20°C).

而圖 5-2 超聲波電混凝法之不同起始濃度磷酸根去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖則可以發現，阻抗隨著磷酸根濃度提高，釋鋁量則隨著磷酸根濃度及阻抗上升而下降，從阻抗實驗發現，隨著磷酸鹽濃度增加，惰性層則變得更厚，進而增加了阻抗，由於本實驗所採用的是固定電壓，當極版的阻抗提高，則會影響到



輸入之電流，由下公式 5-1，則可得知電壓 V 為固定時，阻抗越大，輸入之電流則越小，進而影響釋鋁量。由本實驗可以得知，陰離子之濃度確實會造成惰性層之增生，對於阻抗及釋鋁量產生影響，進而影響去除效率。

$$V=IR$$

式 5-1

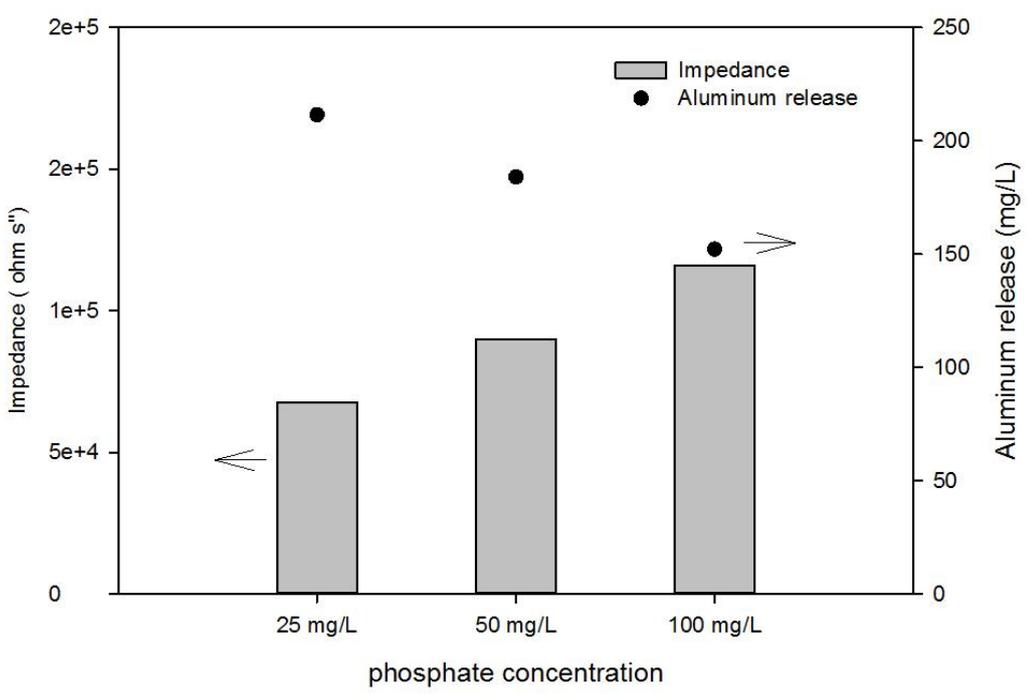


圖 5-2 超聲波電混凝法之不同起始濃度磷酸根去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖
($V=60$ V, $pH=7$, $T=20^{\circ}C$).



5.2 超聲波瓦數

5.2.1 操作瓦數

本實驗之研究目的為確認在不同超聲波操作瓦數對於惰性層去除之影響。不同超聲波瓦數對於磷酸鹽之電混凝反應去除結果圖如圖 5-3 所示，起始濃度之磷酸根為 100 mg/L，採固定之電壓 60 V，pH 調整至 pH=7，恆溫水設定為 20°C，分別以不同瓦數之超聲波 0 W、50 W、100 W、150 W、300 W、450 W 為操作因子，其超聲波使用頻率為反應開始後九分鐘，使用一分鐘之超聲波，一直到三十分鐘實驗結束。

由圖 5-3 超聲波電混凝法之不同超聲波瓦數去除磷酸根反應去除結果圖及圖 5-4 以超聲波電混凝法之不同超聲波瓦數去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖得知，在不使用超聲波之電混凝法去除 100 mg/L 起始濃度之磷酸根並無任何去除效率，以不同瓦數 50 W、100 W、150 W、300 W、450W 之去除效率分別為 64%、81%、77%、66%、53%，阻抗分別為 432 歐姆、276 歐姆、398 歐姆、772 歐姆、2098 歐姆，其釋鋁量則隨著阻抗越高，釋鋁量越低。超聲波在溶液中使用時會產生空洞現象(Cativation)，使溶液中不停產生微小氣泡，其微小氣泡不斷的累積至物質表面後破裂，其溫度及壓力可達到 2000 K 及 200 atm，在瞬間的高溫高壓下可在氣相及氣液相交界處使水分子在空泡內進行熱裂解，進而將極版上之惰性層去除，在使用能量小於 100 W 時，因空洞現象所產生之微小氣泡將集中在特點上，使電子進入至極版反應時受到較少的阻礙，進而提高釋鋁量，而在使用高瓦數時，由於產生微泡較多，同時被去除的面積較大，超聲波所產生之能量無法持續維持惰性層的去除，因此造成阻抗上升，釋鋁量進而開始減少，進而影響去除效率，其示意圖如圖 5-5 所示。

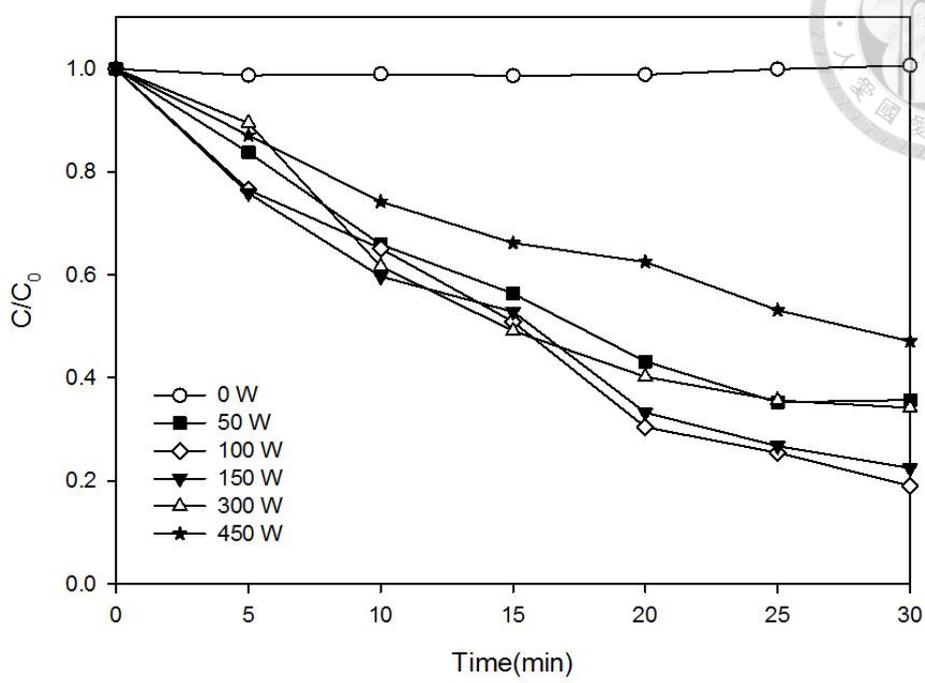
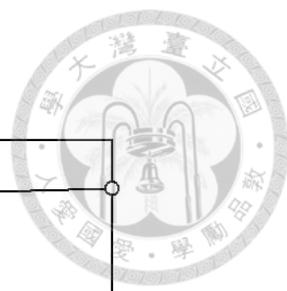


圖 5-3 以超聲波電凝法之不同超聲波瓦數去除磷酸根反應去除結果圖

($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ\text{C}$).

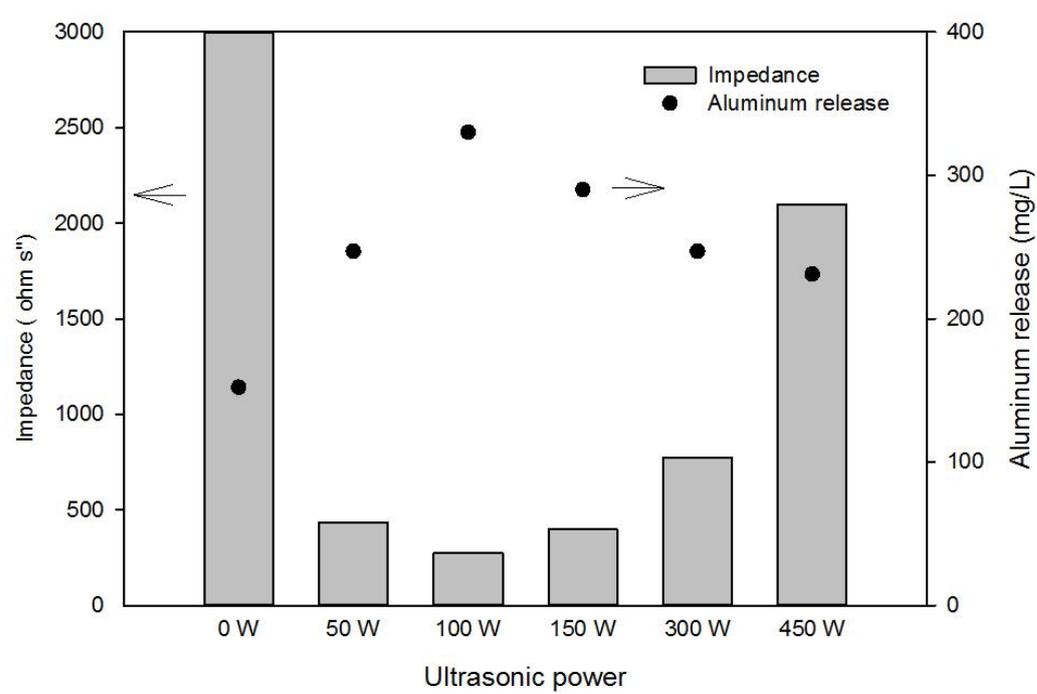


圖 5-4 以超聲波電凝法之不同超聲波瓦數去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖

($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ\text{C}$).

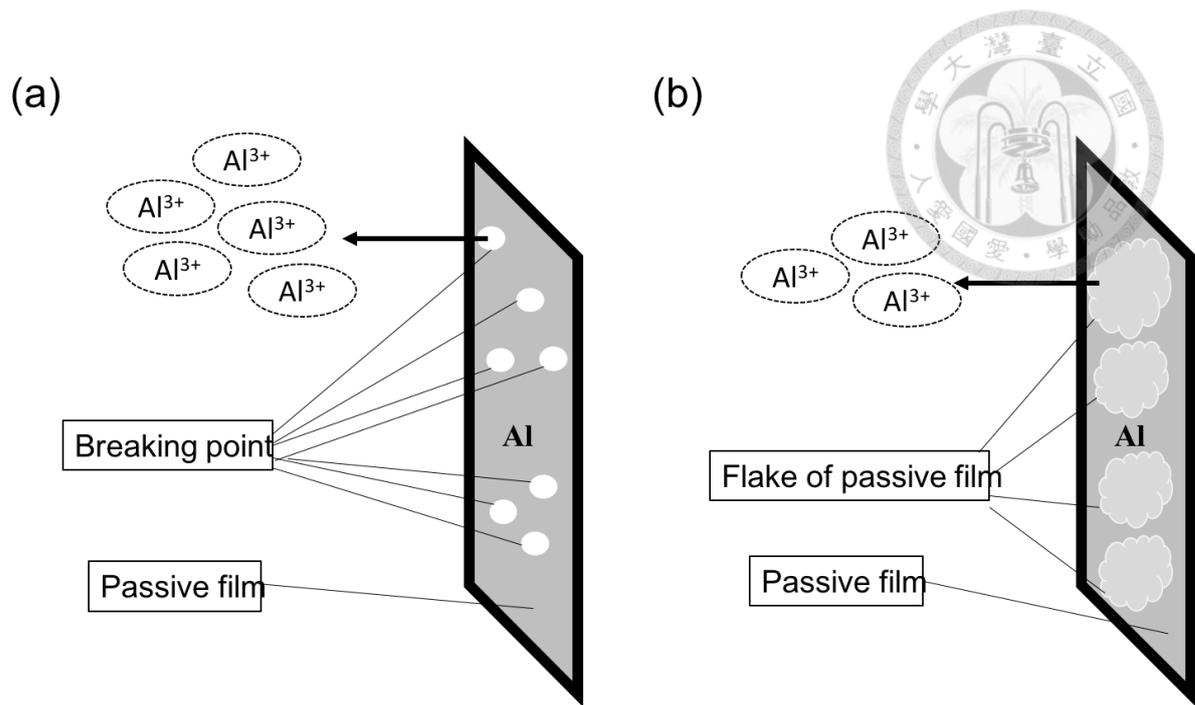


圖 5-5 不同瓦數於極版去除惰性層之示意圖

(a)150 W 以下 (b) 150 W 以上

5.2.2 操作頻率

本實驗之研究目的為確認在不同超聲波操作頻率下對於惰性層去除之影響，因操作頻率影響能源消耗量及去除效率。以超聲波電混凝法之不同操作超聲波頻率去除磷酸根反應去除結果圖如圖 5-6 所示，以 100 mg/L 之磷酸根為起始濃度，採固定之電壓 60 V，pH 調整至 pH=7，氣濃度為 5 mg/L，恆溫水設定為 20°C，分別不同操作時間為操作因子，其超聲波使用頻率為反應開始後每 4 分鐘、9 分鐘、14 分鐘操作後，使用 1 分鐘之超聲波至操作時間結束，由圖 5-6 可得知，在不同操作頻率下 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘之去除效率分別為 81%、81% 及 78%，推測原因為，以 15 分鐘之超聲波能量太弱，無法持續的去除極版之惰性層，由圖 5-7 亦可得知阻抗及釋鋁量在操作頻率 10 分鐘時阻抗最小，而在超聲波使用頻率過於頻繁的情況下則造成如同 5.2.1 節說明知情況發生，在考慮操作效率將使用能量的情況下，將採用 10 分鐘之操作頻率之使用。

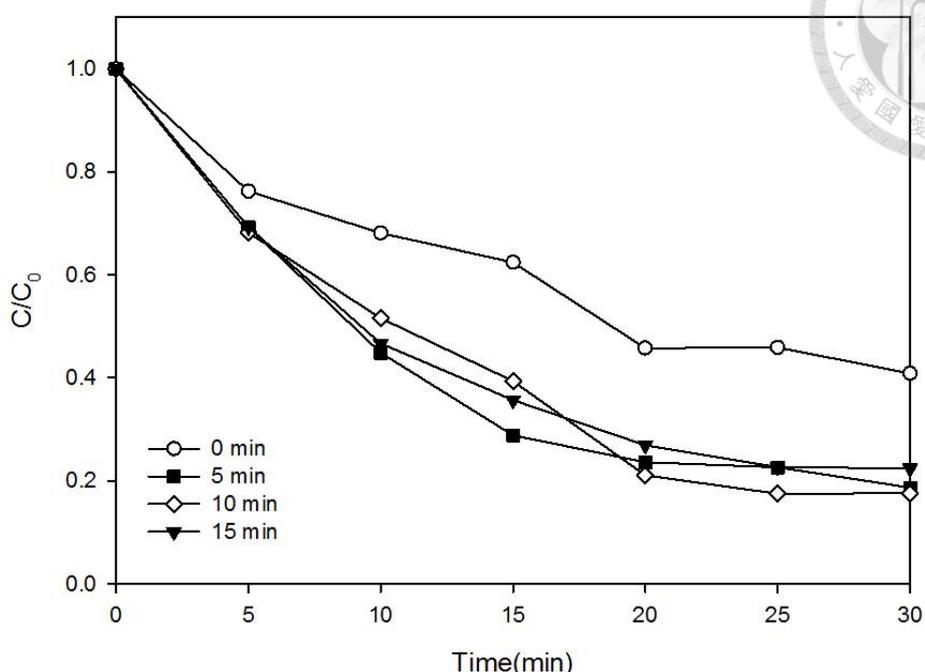


圖 5-6 以超聲波電混凝法之不同操作超聲波頻率去除磷酸根反應去除結果圖
 ($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$, $Cl^-=5$ mg/L).

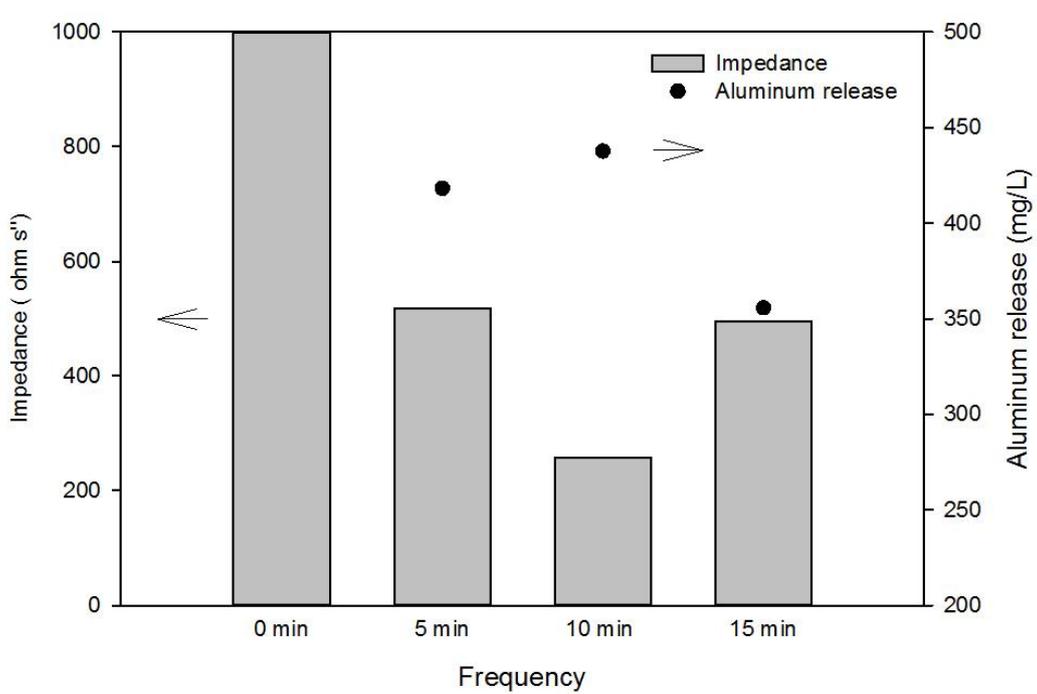


圖 5-7 以超聲波電混凝法之不同操作頻率去除磷酸根反應去除結果圖
 ($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$, $Cl^-=5$ mg/L).



5.3 氯離子添加

本實驗之研究目的為確認添加不同氯離子濃度對於惰性層去除之影響。以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根反應去除結果圖如圖 5-8 所示，起始濃度之磷酸根為 100 mg/L，採固定之電壓 60 V，pH 調整至 pH=7，恆溫水設定為 20°C，分別以不同濃度之氯離子為操作因子，其濃度分別為 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L，在不使用超聲波的情況下，完成三十分鐘之實驗。由圖 5-8 以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根反應去除結果圖可以得知在不同濃度 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 之氯離子，最終去除效率分別為 1%、19%、83%、90%和 85%。Mouedhen et al.等學者(Mouedhen, 2008)亦進行過相同的研究，其結果發現鹵化物可將惰性層溶解，其研究結果為 60 ppm 的氯可以將惰性層打破，廢水中含有氯的情況下可使陽極的電壓下降，含氯量的提升也會造成極版上的坑洞更細小也更深(腐蝕現象)，其結果與本實驗結果類似。惰性層之結構為氫氧化鋁，再添加氯離子之後，氫氧化鋁會與氯離子反應形成其他化合物，像是 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 及 AlCl_3 (Woo-Jin Lee 2000)，圖 5-9 為以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖，隨著氯的添加量增加而造成阻抗的下降，進而提高釋鋁量，提升去除效率，再添加過多的氯離子時，氯離子則會與水中的鋁離子產生結合，使得水中可以產生混凝的離子減少。

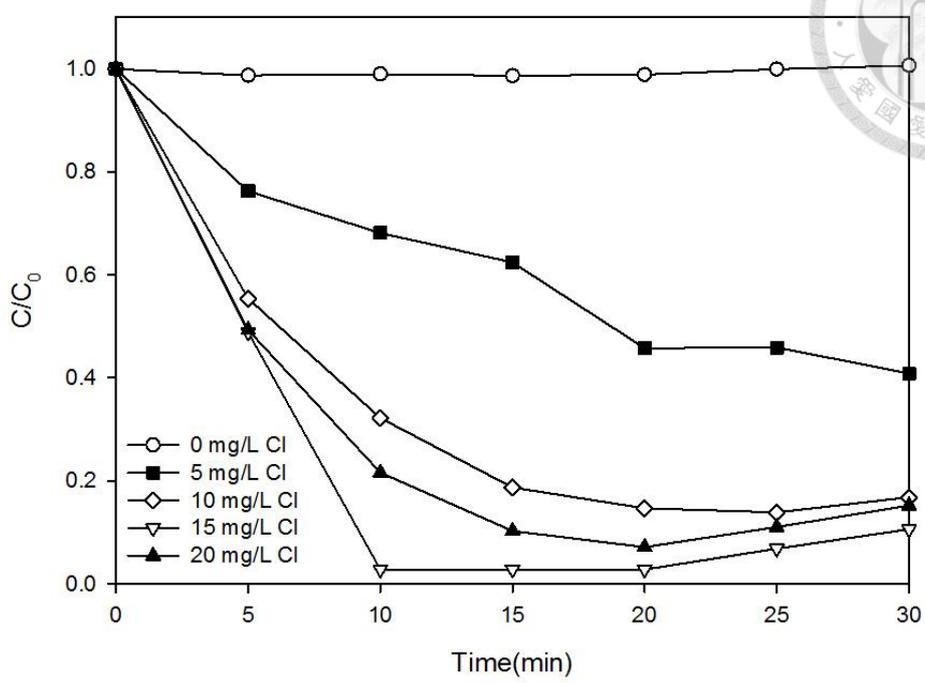
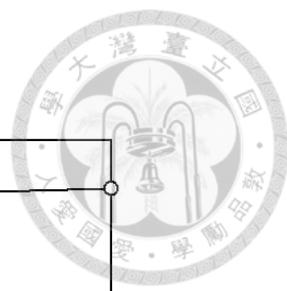


圖 5-8 以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根反應去除結果圖
($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$)

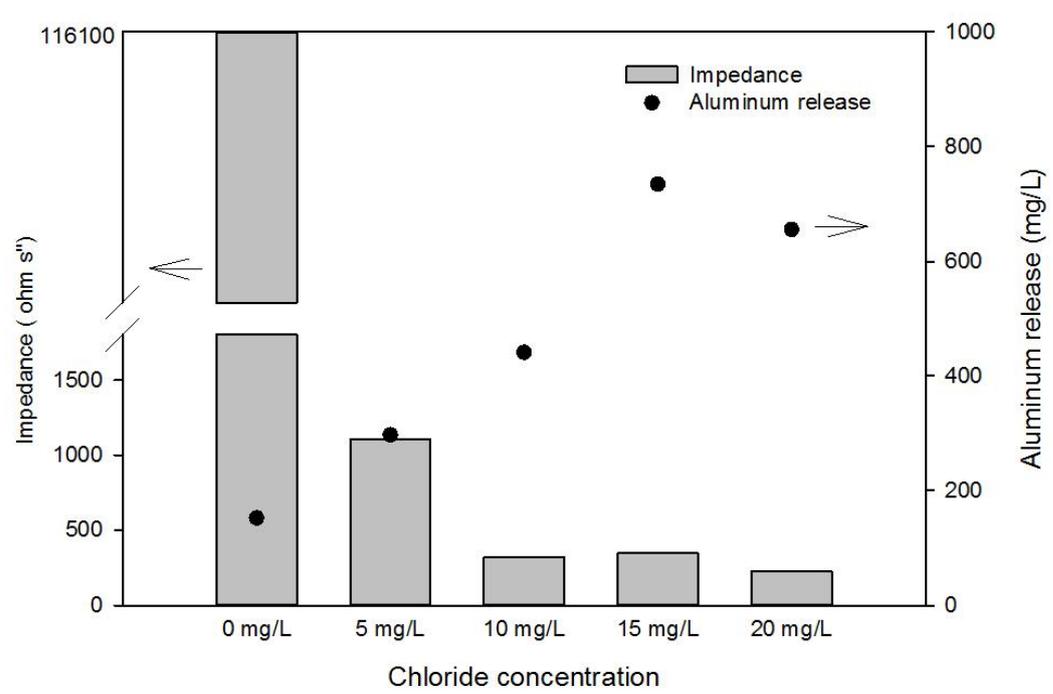


圖 5-9 以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖
($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$).



5.3 複合操作程序

5.3.1 超聲波及氯離子添加

本實驗之研究目的為確認同時添加氯離子濃度及超聲波是否產生協同效應，更有利於惰性層之去除。以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根反應去除結果圖如圖5- 10所示，起始濃度之磷酸根為100 mg/L，採固定之電壓60 V，pH調整至pH=7，恆溫水設定為20°C，氯離子的添加均為5 mg/L，分別以不同瓦數之超聲波為操作因子，其操作瓦數分別為0 W、50 W、100 W、150 W、300 W、450W，由圖5- 10可得知最終去除效率分別為39%、73%、82%、81%、70%、63%，其結果與僅使用超聲波之電混凝法結果相近，圖5- 11為以超聲波電混除法之不同氯濃度去除磷酸根反應去除結果圖亦有相同趨勢之結果。

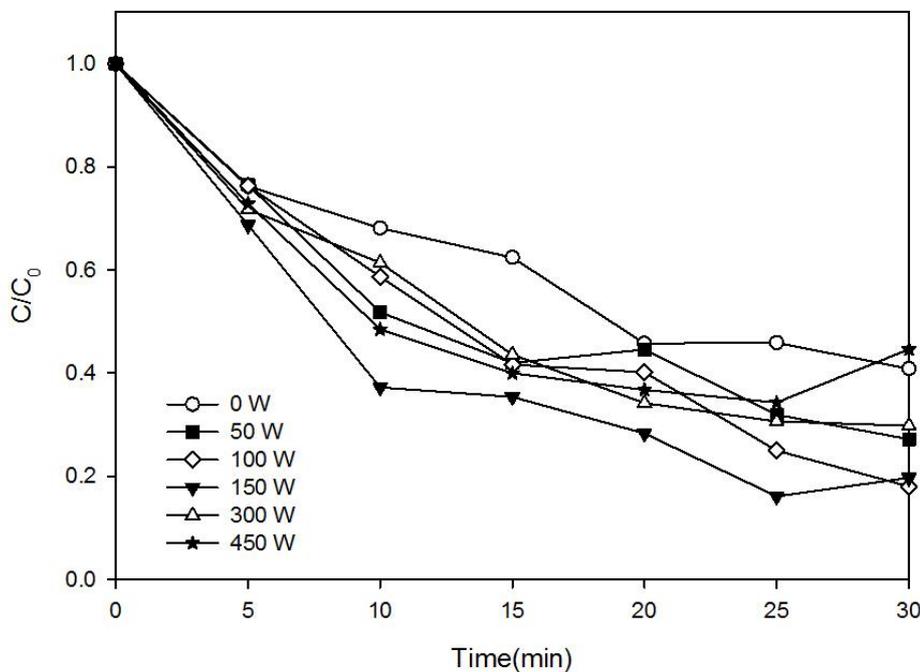


圖5- 10以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根反應去除結果圖

($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ\text{C}$, $Cl=5$ mg/L)

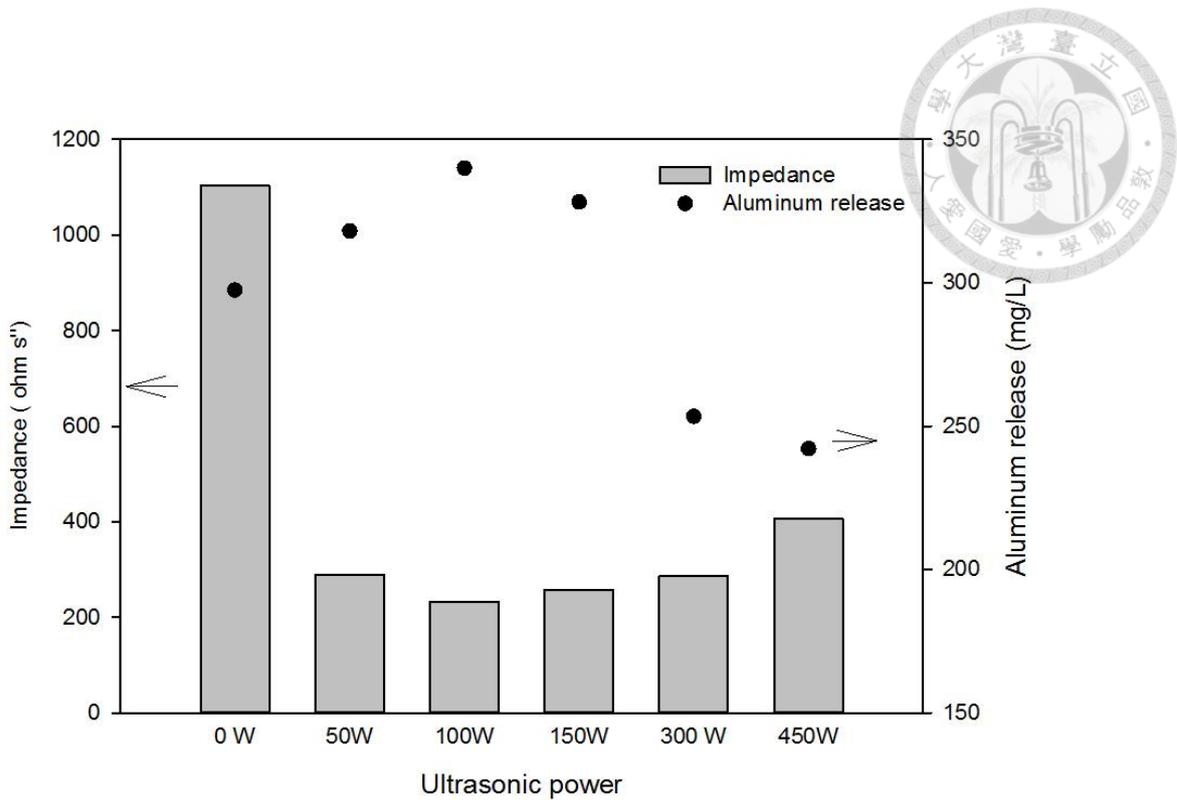


圖 5- 11 以超聲波電混凝法之不同氯濃度去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖

($C_0=100\text{ mg/L}$, $V=60\text{ V}$, $\text{pH}=7$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{Cl}^-=5\text{ mg/L}$).

5.3.2 複合程序比較

電混凝程序與超聲波電混凝複合程序比較結果圖如圖5- 12所示，起始濃度之磷酸根均為 100 mg/L ，採固定之電壓 60 V ， pH 調整至 $\text{pH}=7$ ，恆溫水設定為 20°C ，以不同程序比較，其程序分別為傳統電混凝法、添加氯離子之電混凝法、超聲波電混凝法及添加氯離子之超聲波電混凝法，去除效率分別為 0% 、 59% 、 81% 及 82% ，其結果顯示，傳統電混凝法對於磷酸根之去除並無任何的成效，而在添加氯離子後，可去除掉部分的惰性層，在超聲波程序中，不論程序中是否添加氯離子，其去除效率均為相近，說明兩種程序添加並無協同效應，由圖5- 13中發現，添加超聲波及氯離子之電混凝程序均可將阻抗降低且提高釋鋁量，但在超聲波電混凝程序中不需額外添加化學物，僅需添加超聲波程序即可有效地去除惰性層，

並且在不添加氯離子情況下，可提升放流水水質，不影響飲用之口感並且可避免消毒副產物之產生。

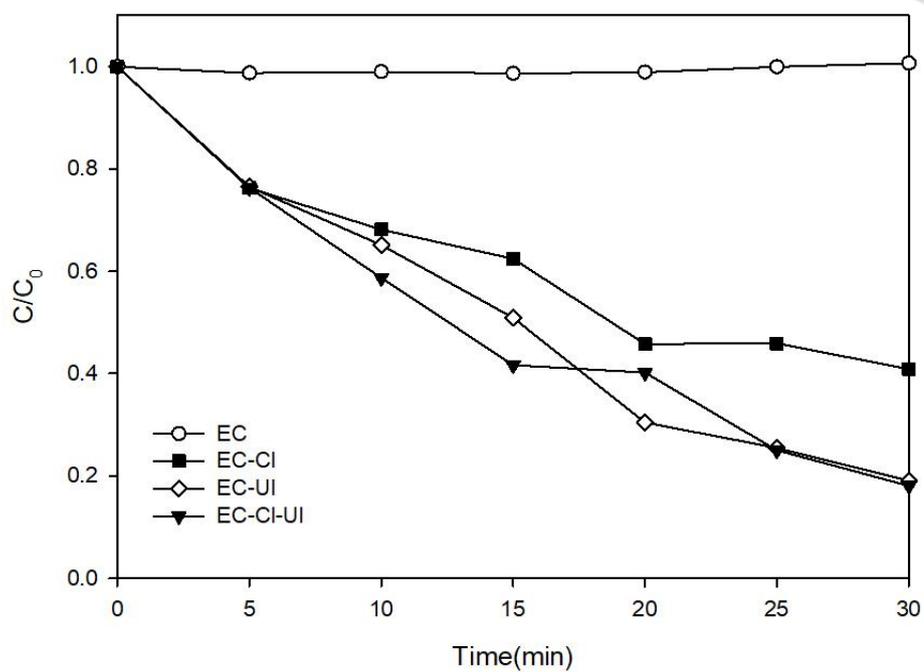


圖 5-12 電混凝程序與超聲波電混凝複合程序比較結果圖

($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ\text{C}$)

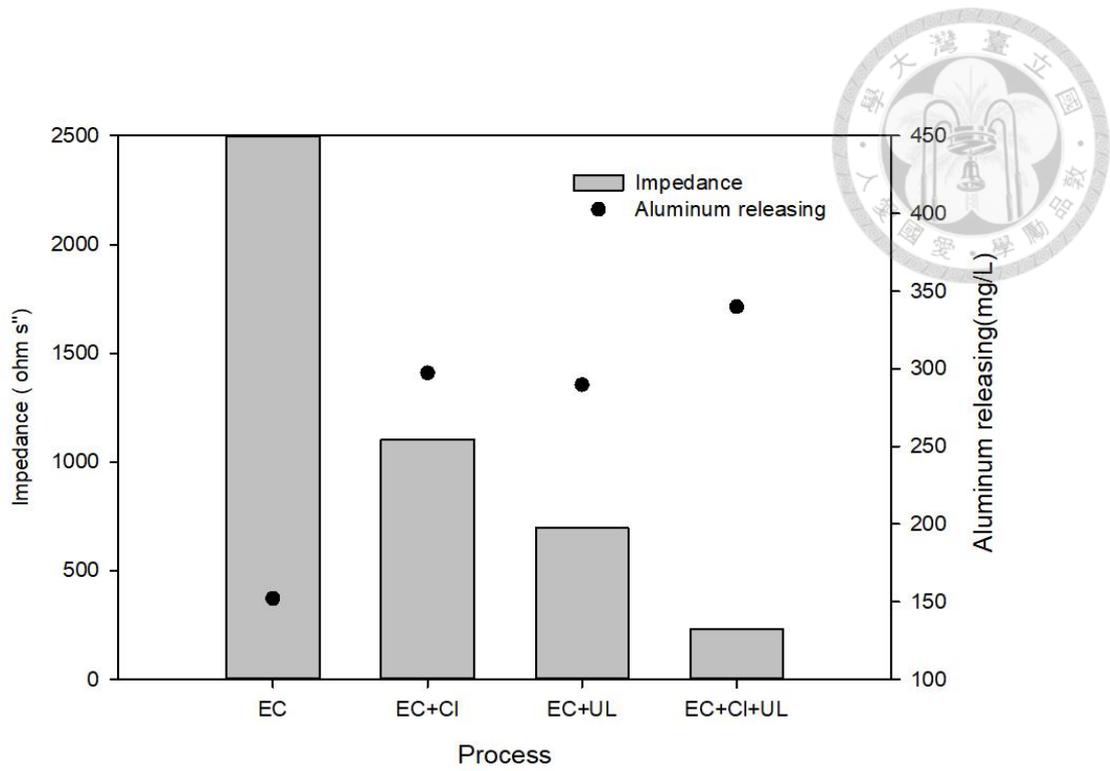


圖 5-13 電混凝程序與超聲波電混凝複合程序去除磷酸根之釋鋁量及阻抗結果圖

($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$)



5.3.3 重覆實驗

電凝及超聲波電凝法之反應重複試驗比較圖如圖 5-14 所示，主要用於測試極版在多次使用之後的效能及去除效率。起始濃度之磷酸根均為 100 mg/L，採固定之電壓 60 V，pH 調整至 pH=7，恆溫水設定為 20°C，以相同極版進行多次實驗，分別以添加氯離子之電凝法及添加氯離子之超聲波電凝法比較，以添加氯離子電凝法進行三次實驗之去除效率分別為 60%、50%及 33%，以添加氯離子之超聲波電凝法進行三次之實驗之去除效率分別為 59%、78%及 80%，其結果說明，添加氯離子之電凝程序分別降低了 9%和 19%，添加氯離子之超聲波電凝法分別提升了 2%及 6%，其結果顯示，以超聲波去除惰性層可有效的持續性去除，有效延長極版之壽命及提升電凝之成效。

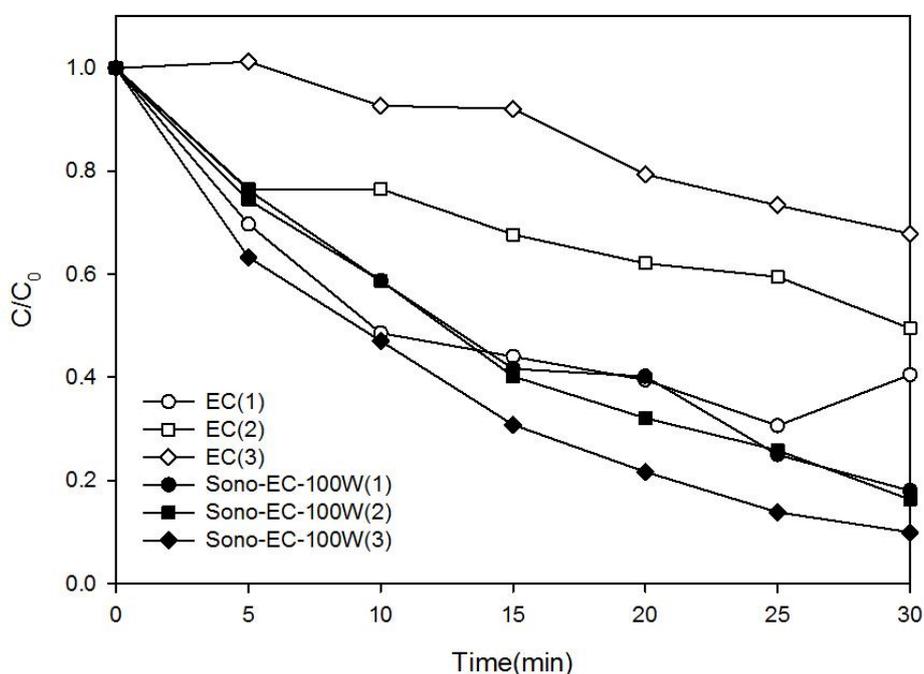


圖 5-14 電凝及超聲波電凝法之反應重複試驗比較圖
($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{Cl}^-=5$ mg/L).



5.4 電極表面鑑定

圖 5-15(a)-(f) 為不同操作程序下極版變化之圖形，反應條件分別為圖(a)為以不添加其他程序之 EC 反應程序，圖(b)為添加 5 mg/L 之 EC 反應程序，圖(c)為添加 10 mg/L 之 EC 反應程序，圖(d)-(f)為添加超聲波及氯之 EC 反應程序，超聲波之瓦數分別為 150 W-450 W 之反應程序。其結果發現圖(a)所呈現之表面較為光滑，推測為表面以長滿惰性層，圖(b)及(c)則可觀察出表面具有較多之破裂情形，推測為氯離子溶解了部分之惰性層，因此造成表面破損之情形，圖(d)-(f)為不同瓦數之 Cl⁻sono-EC 反應程序，圖(d)與圖(b)及圖(c)極為相似，表面都有有不同凹陷程度之表面，而圖(e)及圖(f)與圖(a)極為相似，推測原因如同 5.2.1 節所敘述之內容，過高的瓦數提供了過強的能量而造成較大區域之惰性層被打破，因此惰性層在反應過程中再次整片產生，而瓦數較小時之程序則可以持續去除惰性層，使鋁離子釋出，提高反應去除率。

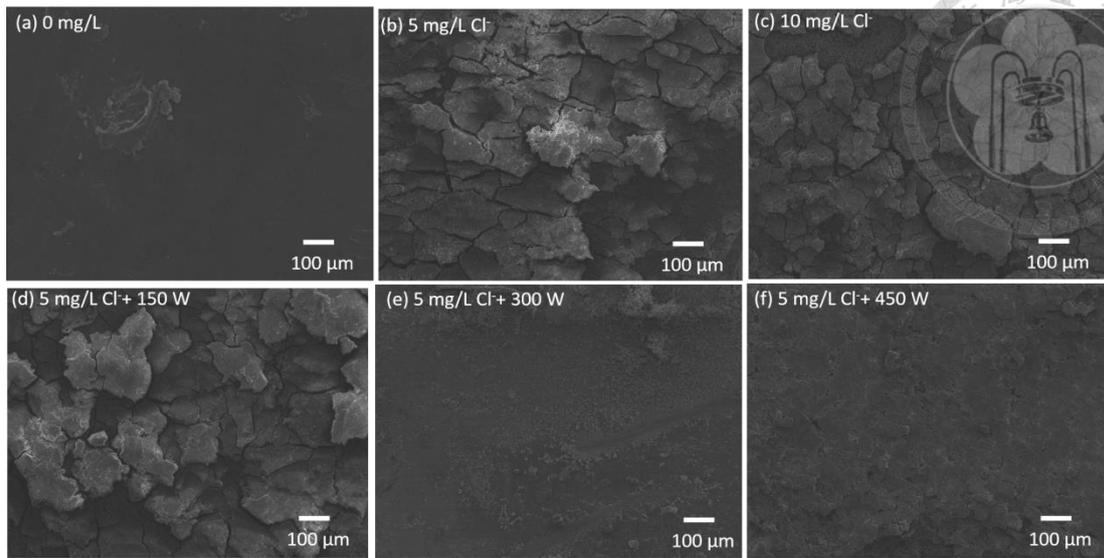


圖 5-15 在不同操作程序下之極版變化 SEM 圖

- (a) EC , (b) Cl-EC(5 mg/L), (c) Cl-EC (10 mg/L Cl⁻), (d) Cl-sono-EC (5 mg/L Cl⁻+ 150 W), (e) Cl-sono-EC (5 mg/L Cl⁻+ 300 W) (f) Cl-sono-EC (5 mg/L Cl⁻+ 450 W)
(pH=7, V=60 V, Time=30 min, aluminum electrodes).



5.5 陰離子對於陰極之影響

本節將探討電混凝程序及超聲波複合程序對於陰極之影響，根據 5.1 到 5.4 的研究結果發現， PO_4^{3-} 存在會造成去除效率的下降，主要的原因為磷酸鹽在陽極所形成之惰性層，在超聲波添加後可有效的去除極版惰性層。在陰極極版上，主要為還原反應，因此本節將添加不同之陰離子，並以硝酸鹽為目標物染物，探討超聲波程序是否有助於還原之能力。

本部分的實驗選擇 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 為陰離子作為研究對象，由於硝酸根之去除機制係以還原之方式進行，本研究使用硝酸根為目標污染物，觀察不同陰離子對於硝酸鹽之去除效率。

圖 5-16 為電混凝程序添加不同陰離子對於硝酸鹽之去除效率結果圖，結果發現添加磷酸根及碳酸根之去除效果較差，去除率不到 20%，添加硫酸根及矽酸根之去除率約 60%。其主要原因推測為，磷酸根會與 Al 結合，立即在極版表面生成 $AlPO_4(s)$ 沉積至極版表面，使鋁離子之釋出受到阻礙，因此無法釋出大量的鋁離子，同時亦會影響到電子的釋出，使得陰極極版還原能力變弱。而碳酸根會消耗水中之氫根(H^+)，減少釋出之電子，使得水中之硝酸鹽無法被還原成氮氣後去除，而硫酸根的添加則會造成腐蝕電位的增加，因此在水中有硫酸根時，則難以達到腐蝕電位，進而阻礙鋁離子及電子之釋出。

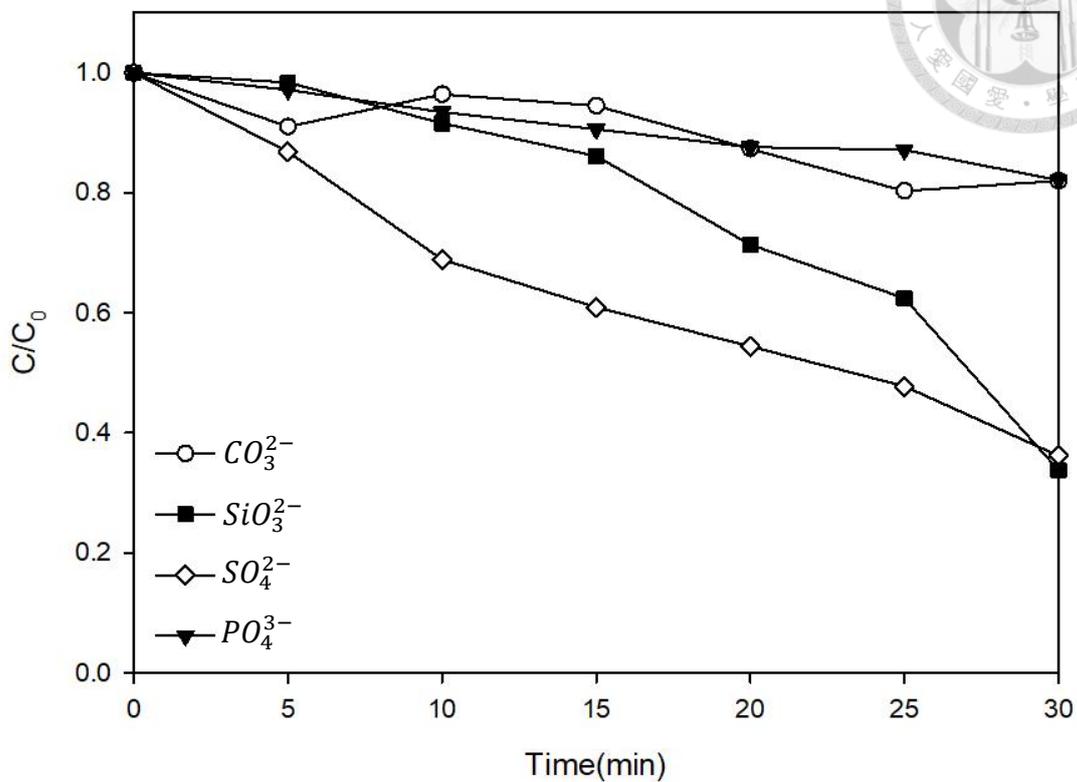


圖 5-16 以電混凝程序於不同陰離子之硝酸鹽去除效率結果圖

($C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$)

圖 5-17 為超聲波電混凝程序於不同陰離子之硝酸鹽去除效率結果圖，起始濃度之硝酸鹽均為 100 mg/L，採固定之電壓 60 V，pH 調整至 pH=7，恆溫水設定為 20°C，其結果發現，不同陰離子之去除效率分別為 $SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > SiO_3^{2-}$ ，與電混凝程序比較，硫酸根之去除效率由 60% 增加至 85%，在添加超聲波後則可降低阻抗，降低腐蝕電位，以提升去除效率。而磷酸根及碳酸根之去除效率則由 10% 增加至 80%，於 5.1 至 5.4 節已證明可有效去除惰性層影響。碳酸根之去除率提升主要原因，在添加超聲波程序時，可增加水中之氫離子，使電子得以一同釋出，使硝酸鹽得以還原去除。

圖 5-18 為超聲波電混凝及電混凝程序於不同陰離子之釋鋁量結果圖，釋鋁量與去除率呈現相同的趨勢，結果呈現為 $SiO_3^{2-} > SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > PO_4^{3-}$ 。

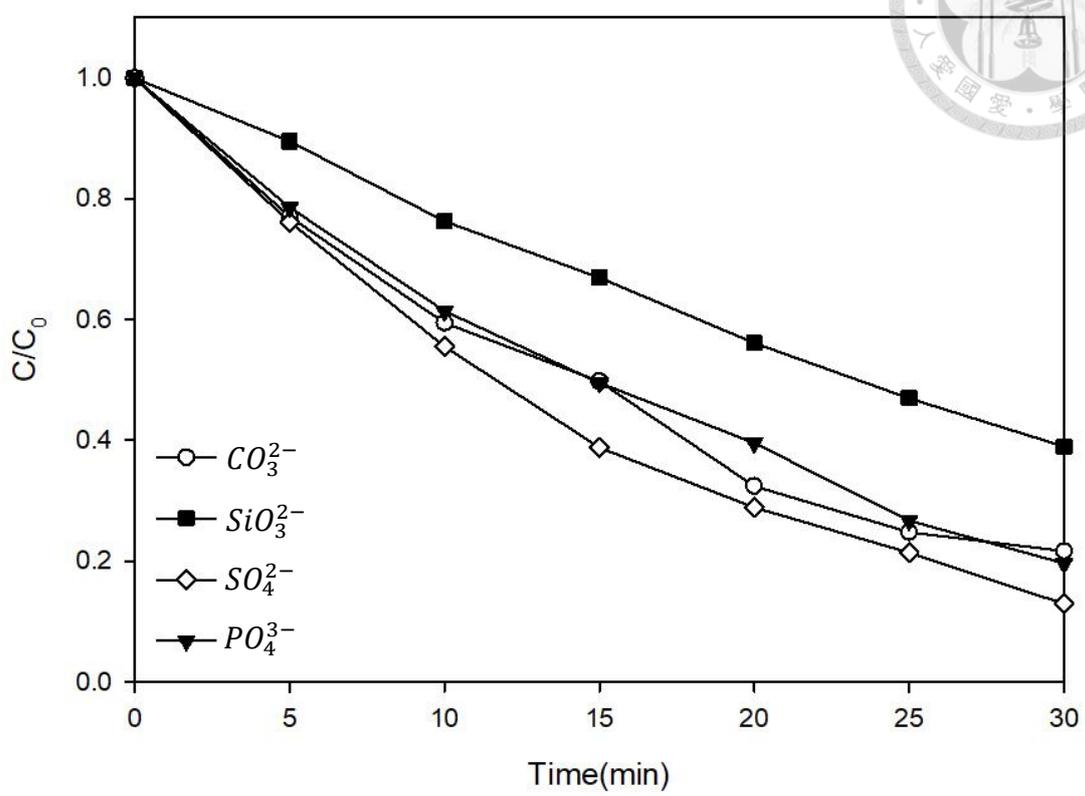


圖5-17 以超聲波電混凝程序於不同陰離子之硝酸鹽去除效率結果圖

$C_0=100$ mg/L, $V=60$ V, $pH=7$, $T=20^\circ C$)

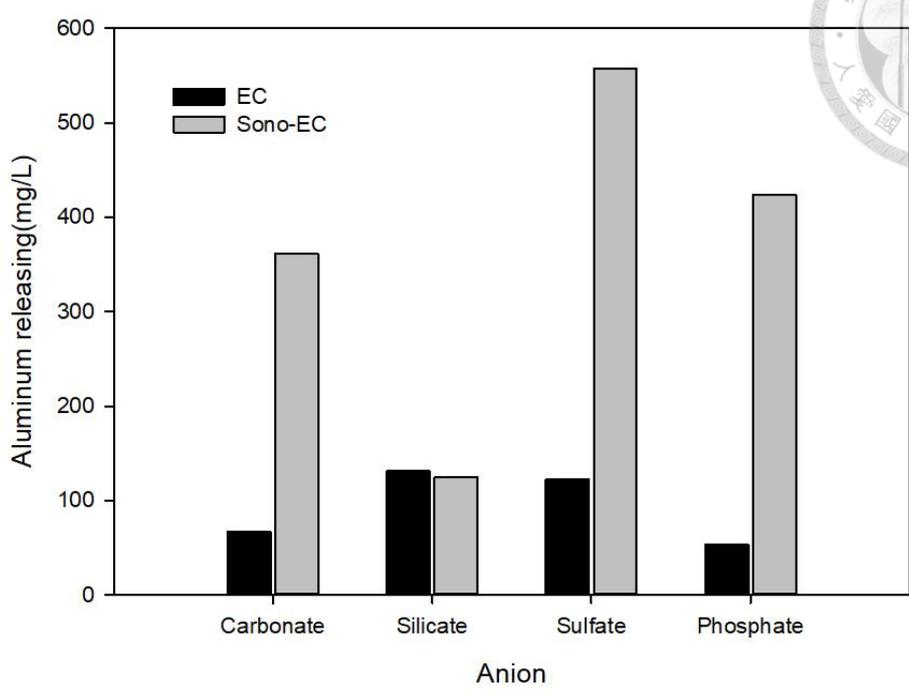


圖5-18 以超聲波電混凝及電混凝程序於不同陰離子之釋鋁量結果圖

$C_0=100 \text{ mg/L}$, $V=60 \text{ V}$, $\text{pH}=7$, $T=20^\circ\text{C}$).



5.6 小結

1. 濃度越高之磷酸根對於電混凝程序將增加極版表面之阻抗，使得減少釋鋁量，進而降低處理效率。
2. Cl-EC程序及sono-EC程序均能有效的去除極版表面之惰性層，Cl-EC程序所添加之氯離子以15 mg/L為最適劑量，sono-EC程序為100 W之超聲波添加為最適瓦數。
3. 比較Cl-EC程序、sono-EC程序及Cl-sono-EC程序後發現，Cl-sono-EC程序並無協同效應。
4. 在重複實驗中發現Cl-EC程序再經過三次重複使用後，去除效率由60%降低至33%，而添加超聲波程序後，去除率則由59%提升至80%。
5. 在多陰離子實驗中發現，超聲波可有效提升含有磷酸根及碳酸根溶液之去除效率，對於硫酸根則具有些微提升之效用，矽酸根則無影響。

第六章 結論與建議



6.1 結論

本研究重點結論包括：

1. 將超聲波及電混凝程序複合使用後，可有效去除極版上之惰性層，可由交流阻抗分析可證明，使用電混凝程序之極版表面阻抗明顯上升，而經超聲波之電混凝程序的極版表面阻抗明顯下降。
2. 以不同程序之超聲波程序複合電混凝程序結果發現，連續式超聲波會將膠羽打破，造成出流水品質不佳，而以間歇式之電混凝程序仍可有效去除極版表面之惰性層，並可增加釋鋁量，提升處理效率。
3. 以雙槽反應器進行超聲波複合程序，雖可避免膠羽被打破的情形發生，但操作程序上較為繁雜，而單槽反應器進行連續式超聲波複合程序時，膠羽易被破壞，造成出流水水質不佳，但可以間歇式程序避免膠羽被打破之情形發生，可避免膠羽被打破，亦可去除極版表面之惰性層。
4. 超聲波複合程序與傳統電混凝法比較發現，對於 RB19 可提升超過 10% 以上的去除效率，而最佳去除效率可達到 90% 以上。
5. 超聲波複合程序與傳統電混凝法之耗能比較發現，以單位污染物去除量比較，在添加超聲波程序後，去除單位污染物之耗能不會提高，且能提升去除效率。
6. 以擬一階動力學模式及變階動力學模式針對 pH 值及電流密度模擬之結果，在變階動力學及擬一階反應均有良好的迴歸結果，而擬一階動力學對於超聲波電混凝程序有較佳的敘述方式。
7. 比較 sono-EC 程序及 Cl-EC 程序，兩種方法均可有效的降低阻抗，增加釋鋁量，有效提升去除效率，而在進行多次重複性試驗後發現，sono-EC 程序在進行三次實驗後效率將逐次提升，而 Cl-EC 程序則為逐次下降。

- 
8. 由 SEM 圖形中發現，在超聲波中使用過高的瓦數提供了過強的能量而造成較大區域之惰性層被打破，因此，惰性層在反應過程中再次整片產生，而瓦數較小時之程序則可以持續去除惰性層，使鋁離子釋出，提高反應去除率。
 9. 對於磷酸根、碳酸根、硫酸根陰離子之影響，超聲波可有效提升處理效率，對於矽酸根則無影響。



6.2 建議

1. 本研究僅針對磷酸根對於表面惰性層之影響加以探討，還有其他陰離子以及陽離子尚未列出討論，未來可就此方面做進一步的研究。
2. 選擇性脈衝方法(Alternating pulsed current)亦可作為去除惰性層之方法，未來亦可同時比較其方法。
3. 添加氯離子及超聲波程序均可有效的去除惰性層，可依照實廠之狀況以及經費考慮使用不同的程序：

(1) 超聲波程序

其優點為可達到較佳之出流水水質，避免額外之延伸污染物，並可避免額外的化學品添加，可延長極版之壽命以及提高去除效果，缺點為須另外增加超聲波設備，並且將增加些微之電費成本。

(2) 添加氯離子

其優點為無須再額外添購設備，廢水中可能含有該成分及可用於去除惰性層，缺點為可能造成後續延伸之污染物。

第七章 參考文獻



Abramov, V. O., Abramova, A.V., Keremetin, P. P., Mullakaev, M.S., Vexler, G. B. and

Mason, T. J. (2014) Ultrasonically improved galvanochemical technology for the remediation of industrial wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry* 21(2), 812-818.

Anbia, M. and Salehi, S. (2012) Removal of acid dyes from aqueous media by

adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes and Pigments* 94(1), 1-9.

Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F. and Leclerc, J.P. (2014)

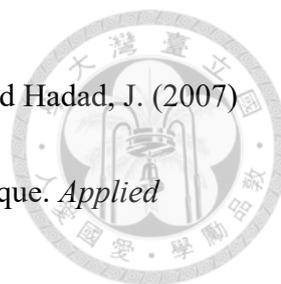
Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology* 123, 124-129.

Aziz, A. R. A., Asaithambi, P. and Daud, W. M. A. B. W. (2016) Combination of

electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection* 99, 227-235.

Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M. and El-Azab, A.S. (1999) Electrochemical behaviour

and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions. *Corrosion Science* 41(4), 709-727.



Campos, I., Palomar-Pardavé, M., Amador, A., VillaVelázquez, C. and Hadad, J. (2007)

Corrosion behavior of boride layers evaluated by the EIS technique. *Applied*

Surface Science 253(23), 9061-9066.

Chou, W. L., Wang, C. T. and Huang, K. Y. (2009) Effect of operating parameters on

indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific

energy consumption. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3), 467-474.

Santos, A. B. d., Cervantes, F.J. and van Lier, J.B. (2007) Review paper on current

technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic

biotechnology. *Bioresource Technology* 98(12), 2369-2385.

Emamjomeh, M. M. and Sivakumar, M. (2009) Fluoride removal by a continuous flow

electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management* 90(2), 1204-

1212.

EPA (1987) Phosphorus Removal: Design Manual. Environmental Protection Agency.

Eyvaz, M., Kirlaroglu, M., Aktas, T. S. and Yuksel, E. (2009) The effects of alternating

current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chemical*

Engineering Journal 153(1-3), 16-22.

Fontana, J. (1990) Corrosion Engineering. Mc Graw-Hill.

García-García, A., Martínez-Miranda, V., Martínez-Cienfuegos, I. G., Almazán-

Sánchez, P. T., Castañeda-Juárez, M. and Linares-Hernández, I. (2015) Industrial



wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel* 149, 46-54.

Ghauch, A., Baydoun, H. and Dermesropian, P. (2011) Degradation of aqueous carbamazepine in ultrasonic/ $\text{Fe}_0/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Chemical Engineering Journal* 172(1), 18-27.

Hamdan, S.S. and El-Naas, M. H. (2014) An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification. *Journal of Water Process Engineering* 4, 25-30.

Hao, O.J., Kima, H. and Chianga, P.-C. (2000) Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30(4).

Hashim, K.S., Shaw, A., Al Khaddar, R., Pedrola, M. O. and Phipps, D. (2017) Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water - Experimental, statistical, and economic approach. *Journal of Environmental Management* 196, 224-233.

Heidmann, I. and Calmano, W. (2008) Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology* 61(1), 15-21.

Hu, C.Y., Lo, S.L. and Kuan, W. H. (2007) Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 145(1-2), 180-185.



Huang, C.J. and Liu, J.C. (1999) Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Water Research* 33(16), 3403-3412.

Kabdaşlı, I., Vardar, B., Arslan-Alaton, I. and Tünay, O. (2009) Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dyebath effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal* 148(1), 89-96.

Khandegar, V. and Saroha, A. K. (2013) Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent--a review. *Journal of Environmental Management* 128, 949-963.

Kolics, A., Polkinghorne, J. C. and Wieckowski, A. (1998) Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum. *Electrochimica Acta* 43(18), 2605-2618.

Koyuncu, I. (2002) Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination* 143(3), 243-253.

Li, C., Ma, J., Shen, J. and Wang, P. (2009a) Removal of phosphate from secondary effluent with Fe²⁺ enhanced by H₂O₂ at nature pH/neutral pH. *Journal of Hazardous Materials* 166(2-3), 891-896.

Li, H., Ru, J., Yin, W., Liu, X., Wang, J. and Zhang, W. (2009b) Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite. *Journal of Hazardous Materials* 168(1), 326-330.



Li, M., Feng, C., Zhang, Z. and Sugiura, N. (2009c) Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes.

Electrochimica Acta 54(20), 4600-4606.

Maha Lakshmi, P. and Sivashanmugam, P. (2013) Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal.

Separation and Purification Technology 116, 378-384.

Majlesi, M., Mohseny, S.M., Sardar, M., Golmohammadi, S. and Sheikhmohammadi, A.

(2016) Improvement of aqueous nitrate removal by using continuous

electrocoagulation/electroflotation unit with vertical monopolar electrodes.

Sustainable Environment Research 26(6), 287-290.

Malik, P.K. and Saha, S.K. (2003) Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide

using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology* 31(3), 241-

250.

Mendez-Arriaga, F., Torres-Palma, R. A., Petrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. and

Pulgarin, C. (2008) Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen.

Water Research 42(16), 4243-4248.

Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke,

D.L. (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.

Journal of Hazardous Materials 114(1-3), 199-210.

Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L. (2001) Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials* 84(1), 29-41.

Mottaleb, M.A. and Littlejohn, D. (2001) Application of an HPLC-FTIR Modified Thermospray Interface for Analysis of Dye Samples. *Analytical Sciences* 17(3), 429-434.

Mouedhen, G., Feki, M., Wery Mde, P. and Ayedi, H.F. (2008) Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials* 150(1), 124-135.

Moussavi, G. and Mahmoudi, M. (2009) Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3), 806-812.

Nie, E., Yang, M., Wang, D., Yang, X., Luo, X. and Zheng, Z. (2014) Degradation of diclofenac by ultrasonic irradiation: kinetic studies and degradation pathways. *Chemosphere* 113, 165-170.

Ouaissa, Y.A., Chabani, M., Amrane, A. and Bensmaili, A. (2014) Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1), 177-184.



Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y. and Özcan, A.S. (2007) Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19.

Journal of Hazardous Materials 140(1–2), 173-179.

Palahouane, B., Drouiche, N., Aoudj, S. and Bensadok, K. (2015) Cost-effective electrocoagulation process for the remediation of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, 127-131.

Qu, J.G., Li, N.N., Liu, B.J. and He, J.X. (2013) Preparation of BiVO₄/bentonite catalysts and their photocatalytic properties under simulated solar irradiation.

Materials Science in Semiconductor Processing 16(1), 99-105.

Quan, X., Ye, C., Xiong, Y., Xiang, J. and Wang, F. (2010) Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. *Journal of*

Hazardous Materials 178(1-3), 326-332.

Raschitor, A., Fernandez, C. M., Cretescu, I., Rodrigo, M. A. and Cañizares, P. (2014)

Sono-electrocoagulation of wastewater polluted with Rhodamine 6G. *Separation and Purification Technology* 135, 110-116.



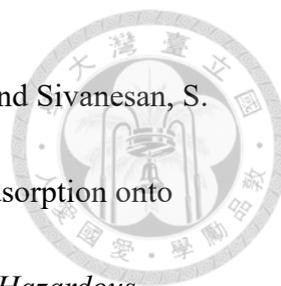
Ruihua, L., Lin, Z., Tao, T. and Bo, L. (2011) Phosphorus removal performance of acid mine drainage from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 190(1-3), 669-676.

Sirés, I. and Brillas, E. (2012) Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International* 40, 212-229.

Song, P., Yang, Z., Xu, H., Huang, J., Yang, X. and Wang, L. (2014) Investigation of Influencing Factors and Mechanism of Antimony and Arsenic Removal by Electrocoagulation Using Fe–Al Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(33), 12911-12919.

Taheri, M., Alavi Moghaddam, M. R. and Arami, M. (2013) Techno-economical optimization of Reactive Blue 19 removal by combined electrocoagulation/coagulation process through MOPSO using RSM and ANFIS models. *Journal of Environmental Management* 128, 798-806.

Thiam, A., Zhou, M., Brillas, E. and Sirés, I. (2014) Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 150-151, 116-125.



Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P. and Sivanesan, S.

(2008) Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials* 151(2–3), 316-322.

Torres, R.A., Abdelmalek, F., Combet, E., Petrier, C. and Pulgarin, C. (2007) A

comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. *Journal of Hazardous Materials* 146(3), 546-551.

Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J. and Sozhan, G. (2009) Remediation of

phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 1480-1486.

Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A.S. and Gjessing, E. T. (1984) Electrocoagulation of potable water. *Water Research* 18(11), 1355-1360.

Villaroel, E., Silva-Agredo, J., Petrier, C., Taborda, G. and Torres-Palma, R.A. (2014)

Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrasonics Sonochemistry* 21(5), 1763-1769.

Lee, W. J, Pyun, S. L. (2000) Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution. *Electrochimica Acta* 45, 1901–1910.



Wu, F. C. and Tseng, R. L. (2008) High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 152(3), 1256-1267.

Yüksel, E., Şengil, İ.A. and Özacar, M. (2009) The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method. *Chemical Engineering Journal* 152(2-3), 347-353.

Yang, Z. H., Xu, H.Y., Zeng, G. M., Luo, Y. L., Yang, X., Huang, J., Wang, L. K. and Song, P. P. (2015) The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: Influences of initial pH, Cr(VI) concentration, and alternating pulsed current. *Electrochimica Acta* 153, 149-158.

Yu, L., Wang, C., Ren, X. and Sun, H. (2014) Catalytic oxidative degradation of bisphenol A using an ultrasonic-assisted tourmaline-based system: Influence factors and mechanism study. *Chemical Engineering Journal* 252, 346-354.

Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z. and Shi, L. (2009) Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3), 1193-1199.

林權澤，「以交流阻抗探討鋰離子電池之老化行為」，碩士論文，國立勤益科技大學(2010)

胡景堯，「電膠羽浮除法去除廢水中氟離子之研究」，博士論文，國立台灣大學(2005)