

氧化鐵覆膜石英砂吸附水中硒之研究

Adsorption of Se by Iron-Coated Filter Medium

駱尚廉* 陳宗永**

摘要

本研究藉由一覆膜程序，將實驗室內合成之水合氧化鐵包覆於石英砂表面，實驗參數包括合成氧化鐵之pH值及覆膜時之溫度，以比較不同條件合成之覆膜產物(IOCS)吸附硒之差異性。研究結果顯示：在低pH值範圍合成之IOCS，覆膜鐵量多且厚，抗酸鹼性之能力佳，吸附Se(IV)及Se(VI)之效率高；IOCS吸附Se之過程則顯示，與Se(IV)可能為特定吸附，與Se(VI)為非特定吸附，前者之吸附過程比較不受其他陰離子存在之干擾。另選擇105°C，pH 1.0合成之IOCS進行吸附動力及脫附動力試驗，結果顯示，背景陰離子並不影響達成平衡之時間，Se(IV)吸附在10分鐘內便已達近似平衡，而Se(VI)之吸附平衡則需 1.5小時；而較高濃度之脫附液只能加速Se(VI)脫附之速率，不能提高脫附量。此外，根據飽和吸附試驗顯示，IOCS對Se(IV)之吸附容量可達 0.014~0.016 mmole-Se/g-sand；對Se(VI)之吸附容量則為0.013~0.015 mmole/g-sand。

一、前言

硒在土壤中可能存在之物種有六價之硒酸鹽 (Selenate, SeO_4^{2-})、四價之亞硒酸鹽 (Selenite, SeO_3^{2-})、元素硒及二價之硒化物，在一般水體中，則以六價和四價之氧化態為主。元素態之硒對人體沒什麼毒性，但二氧化硒、三氧化硒及硒化氫則對人體有害。亞硒酸鹽較難溶於水，而且極易被土壤中之鐵、鋁氧化物吸附而殘存於土壤中，使得硒酸鹽成為水中主要之物種。由於自然水體中，硒之濃度很少超出 3 $\mu\text{g/L}$ ，因此，當水體中出現硒酸鹽或亞硒酸鹽時，表示已受工業廢水之污染。

*國立台灣大學環境工程學研究所教授

**國立台灣大學環境工程學研究所碩士

土壤中之金屬氧化物甚為豐富，其中尤以氧化鐵含量最多。由於氧化鐵之化學特性及其巨大之比表面積，使其成為有效之吸附劑，對於無機陰離子、有機陰離子、有機分子及陽離子等都有特定之吸附作用。近年來國內外許多研究證實，水體與土壤中重金屬之宿命，與其中之氧化鐵、鋁有密切關係。本研究利用加熱覆膜原理，將氧化鐵包覆於石英砂表面，藉以改變其表面性質，使具有吸附無機陰離子之功能，並且應用於水處理技術。

二、氧化鐵特性與表面覆膜技術

土壤中含有許多不同型態之氧化鐵，這些氧化鐵最初多以二價矽酸鹽類存在於土壤中。在岩石風化過程中，藉由質化作用 (Protolysis) 與氧化作用 (Oxidation)， Fe^{2+} 從矽酸鹽中釋放出來，若有氧氣存在之情況下，釋放出的 Fe^{2+} 便被氧化成 Fe^{3+} (Schwertmann and Taylor, 1989)。另外，也有研究指出， Fe^{2+} 之氧化是在矽酸鹽結構表面進行 (Berner & Schott, 1982)。由於電荷之不平衡，減弱結構之穩定性，同時促進分解，當接觸水分子時，便立刻進行水解 (Hydrolyze)。當環境條件改變時，如 pH 值、氧氣、溼度、溫度…等，加上土壤中微生物之作用， Fe^{3+} 會還原成 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 再氧化成 Fe^{3+} ，在這種不斷循環之過程中，便可能導致不同型態之氧化鐵生成。至於在特殊實驗狀況下，進行氧化鐵之合成，多年來已有若干研究。Avotins (1975) 以 Fe 濃度、溫度、壓力、 OH/Fe 、熟化時間 (Aging time) 等操作因子，來研究對氧化鐵合成之影響；駱等 (1992) 探討硝酸鐵、氯化鐵及過氯酸鐵溶液合成氧化鐵之特性比較。通常，在高溫下形成之氧化鐵型態為赤鐵礦 (Hematite)，而赤鐵礦之活性較其他礦物安定。

鐵氧化物最重要特性之一，便是其表面結構與表面電荷大小。當氧化鐵與水分子接觸時，位於表面位置之 Fe 離子相互競爭 OH 基，形成 $-Fe-O-Fe-$ 鍵。接著這些 $Fe-O-Fe-$ 鍵與水分子進行氫氧基化 (Hydroxylation)。然後這些表面官能基再與周圍水分子藉由氫鍵，形成單層之水分子膜，進行水合作用 (Hydration)。

氧化鐵在經過氫氧基化或水合作用後，表面電荷之大小或電性，便由 H^+ 或 OH^- 之吸附及脫附決定。而在表面淨電荷為零時之 pH 值，稱之為零電點 (Point of zero charge, PZC 或 pH_0)。根據 Schwertmann & Fechter (1982) 研究指出，天然形成之氧化鐵，其 PZC 與合成氧化鐵之 PZC 不同。除 pH 值外，溶液中電解質濃度與離子之帶電價數也影響氧化鐵表面之電荷平衡，這些條件通常以離子強度表示。

氧化鐵表面電荷效應會吸附一群具有相同電量、相反電荷之陰、陽離子或具極性之分子來達

成平衡。這類完全藉靜電力鍵結，發生在電雙層外圍之反應，稱之為「非特性吸附」(Nonspecific adsorption)。陰離子如 Cl^- 、 NO_3^- 及 ClO_4^- ，陽離子以鹼金屬為主，通常行這類吸附。在非特定吸附情況下，固定離子強度，一個離子取代另一個離子時，並不改變膠體顆粒表面之電荷。由於這類吸附與靜電吸引有關，因此離子大小所構成之立體障礙必須加以考慮。

至於其他離子可在氧化鐵表面進行更強之吸附，這是因為此類被吸附質能夠穿透氧化鐵膠體表面，進入內部與官能基進行交換，直接與 O 及 OH 共價鍵結。這類吸附稱之為「特定吸附」或「化學吸附」或「官能基交換」(Specific adsorption, Chemisorption, or Ligand exchange)。

特定吸附可發生在中性表面上，甚至與被吸附質具有相同電荷之表面，而藉由這種特性，更可改變吸附劑之表面電荷；非特定吸附便無法如此。例如，藉由多價陰離子 HPO_4^{2-} 之特定吸附，可增加吸附劑之表面負電荷，提高其陽離子交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) (Schwertmann & Taylor, 1989)。

氧化鐵對於陰、陽離子具有特殊之吸附能力。對陽離子而言，其吸附量隨著 pH 值之增加而增加；對陰離子之吸附行為則恰好相反，隨著 pH 值之增加，吸附效率則降低。而影響這些離子與氧化鐵之間之吸附行為，主要是受到這些陰、陽離子之酸、鹼特性與氧化鐵表面性質所左右。

除上述不同水合程度而影響吸附效果外，其他不同之環境條件亦改變氧化鐵對金屬陽離子之吸附情形。Barrow et al. (1981) 研究指出，水中存在陰離子 Cl^- 時，會與金屬 M^{n+} 產生 $MCl^{(n-1)+}$ ，此離子比 M^{n+} 對氧化鐵更具親和力，且證明陰離子所造成之影響，主要與離子特性、電價數及濃度有關。

此外，時間與溫度亦為兩個影響吸附之重要因素。Gerth & Brummer (1983) 指出針鐵礦 (Goethite) 對 Zn, Ni, Cd 之吸附量與時間之平方根成正比；在相同時間下，於吸附過程中加溫或攪拌，可增強孔隙間之擴散速率，而得到較高之吸附量。Lo & Leckie (1993) 則以質量傳送觀點解釋 Zn 與 Cd 吸附在非結晶氧化鐵之動力數據，並以兩段式速率模式解釋及求出內、外質傳係數。

相對於陽離子之吸附機制，氧化鐵表面與陰離子之間之作用機制並不很明確。以 PO_4^{3-} 為例，與氧化鐵表面之結合有單核 (Mononuclear) 及雙核 (Binuclear) 錯合兩種。Parfitt et al. (1975) 研究便指出雙核錯合之可能性，但是 Barrow et al. (1981) 卻又以實驗數據來證明 Bowden 於 1980 年提出之四層模式 (Four-layer model)。

另外，也有研究指出不同陰離子對於氧化鐵會有不同之吸附形式。以矽酸鹽 (Silicate) 與氫

鹽 (Fluoride) 爲例，隨著 pH 值之增加，吸附量也隨之增加，當 pH 值等於 pK 值時，則有最大之吸附量；然而對於磷酸鹽 (phosphate) 及亞酸鹽 (selenite) 而言，吸附量卻隨 pH 值增加而遞減 (Hingston, 1972)。

Chao et al. (1964) 利用氧化鐵包覆在 Willamette 及 Chehalis 兩種土壤上，進行 SO_4^{2-} 之吸附；此外，亦採用 Aiken 及 Quillayute 兩種含 Fe 量豐富之土壤進行 SO_4^{2-} 吸附之比較。結果顯示，前兩者經覆膜處理後之土壤，對 SO_4^{2-} 之吸附量明顯增加，並與後兩者相當。而且覆膜後之土壤隨著溶液 pH 值下降，吸附量增加；這是由於在 $pH > pH_0$ 情形下，氧化鐵表面帶正電荷，有利於陰離子 SO_4^{2-} 之吸附。

Edwards & Benjamin (1989) 利用沈澱、加溫兩種方法，將氧化鐵覆膜在石英砂 (20~30 mesh) 上、並對 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} 及 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 之銨錯合物等進行吸附。結果顯示，覆膜過之石英砂與水合氧化鐵 (Ferrihydrite) 對金屬離子均具有良好之吸附能力，所去除之重金屬經由酸液再生及反洗更可有效率的回收；覆膜石英砂經由連續管柱試驗，也證實可以成功地處理 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 之銨錯合物，以及 40 倍床體積之廢水。

Prasad 及 Chaudhuri (1989) 將氧化鐵、氧化鋁、石灰、二氧化錳分別包覆於煙煤、褐煤、錳礦及鐵礦上，對 E. Coli 及濁度進行處理。結果顯示，氧化鋁覆膜之產物，均可去除更多之濁度，對 E. Coli 之去除率更可高至 100%。

Wilber (1986) 將離子交換樹脂及活性碳覆膜在特殊纖維上，分別對三種有機氯化物及 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 與 Cr^{3+} 等重金屬進行吸附。結果顯示，當處理水達 30 倍床體積時，活性碳覆膜之濾料對三種有機物的處理去除效率，仍可達 100%；而離子交換樹脂覆膜之濾料，則有 75% 的去除率。

駱等 (1992) 將氧化鐵覆膜在石英砂上 (16~25 mesh)，對金屬陽離子 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} 及陰離子 CrO_4^{2-} 進行吸附。結果顯示，吸附反應比化學沈降反應能有效去除重金屬，操作 pH 範圍更廣；而連續管柱實驗顯示，覆膜石英砂可處理 100 倍左右床體積之含 CrO_4^{2-} 廢水。

三、實驗設備、材料與方法

1. 實驗設備

(1) 具攪拌、定時及定溫之烘箱：烘箱上方裝設有一具驅動馬達，可以鏈條帶動四支鐵氟

龍製之攪拌棒，並有定時裝置以控制加熱時間，加溫範圍(20~200°C)。Deng Yng 公司製造，經章嘉公司改裝。

(2) pH meter : Suntex, model SP-7。

(3) 磁石攪拌機 : Fargo, MS-90。

(4) 真空過濾機 : Gast, model No. 0211-V45F-G8CX。

(5) 原子吸收光譜儀 : Atomic Adsorption Spectrophotomor (AA), Perkin-Elmer 5000 型。

(6) 離子層析儀 : Ion Chromatograph (IC), Dionex, 2000i/SP。

(7) 水平振盪機 : 振盪範圍 (0~400 rpm), Orbital Shaker, Firstek 之 Model-S102。

2. 覆膜方法及表面性質測定

首先量取 100 ml 0.5M 硝酸鐵 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 溶液，以 3N $NaOH$ 與 0.01N HNO_3 調整 pH 值，並以磁石攪拌機攪拌 5~10 min，使氧化鐵膠羽懸浮。將經過酸洗 (pH=1.0 HCl 浸泡 24 hrs)、洗淨 (D.I. water) 及烘乾等前處理步驟之石英砂 (16~25 mesh) 200 公克，置入 1 L 燒杯 (Pyrex) 內，將氧化鐵膠羽倒入燒杯後，置入烘箱內加熱攪拌 24 hrs。覆膜完畢，以 D.I. water 淋洗覆膜石英砂，去除表面沈積的氧化鐵膠體及鹽類直至沖洗水完全澄清，再置於烘箱內烘乾，此合成之吸附劑稱為 Iron Oxide Coated Sand (簡稱 IOCS)。

表面鐵量之測定方法為：稱取 5g 的 IOCS 於 100 ml 小燒杯中，加入 50ml 6N HCl，浸泡 24 hrs 後，IOCS 表面氧化鐵已完全溶出，利用真空抽氣過濾機以 0.2 μm 濾膜過濾，將濾液以 AA 分析 Fe 之溶出量。

抗酸、鹼性之測定係各稱取 5g 之 IOCS，分別置於 pH=2 HCl 及 pH=13 $NaOH$ 中 3 hrs 後，以 0.2 μm 濾膜進行真空抽氣過濾，將濾液進行 AA 分析。

3. 硒之吸附試驗

本研究探討之硒，以單一 Se(IV)、單一 Se(VI)、及 Se(IV) + Se(VI) 等三種情況為對象，首先由硒酸鹽與亞硒酸鹽溶解於 Mili-Q water 中，使溶液中含有 Se(IV)、Se(VI) 各 10 mg/L，。量取三種情況之溶液各 50ml，分裝於 125 ml 之三角錐瓶 (Pyrex)，再置入不同的 IOCS 各 5g，以封口膜封閉瓶口，並置於水平振盪器上，以 100 rpm 轉速振盪 3 hrs。振盪後取出，以 0.2 μm 濾膜進

行真空過濾，濾液以離子層析儀(IC)分析Se之殘留量。改變不同之背景離子，重覆上述步驟。另外，進行一組未經覆膜濾砂之空白吸附實驗，以作為覆膜前後濾砂對Se去除能力之比較。

4. 硒之吸附動力試驗

配製 10 mg/L Se 溶液，以 0.01 N HNO_3 及 3N $NaOH$ 調整 pH 值；分別量取 50 ml 溶液於八個三角錐瓶(Pyrex)中，於瓶中置入 5g 相同之 IOCS 後，以封口膜封閉瓶口，置於水平振盪器振盪(100 rpm)，於不同時間後取出一瓶，以 0.2 μm 濾膜進行真空抽氣過濾，濾液以 IC 分析 Se 的殘留量。改變不同的背景離子，重覆上述步驟。

5. 硒之脫附動力試驗

配製上述不同背景離子強度之 Se 溶液，以 0.01 N HNO_3 及 3N $NaOH$ 調整 pH 值。量取溶液 50 ml、5 g 相同 IOCS 置於三角錐瓶(Pyrex)、封閉瓶口置入水平振盪器振盪 3 hrs (100 rpm) 後，取出倒掉溶液，加入鹼性溶液($NaOH$) 50 ml，封閉瓶口，置於水平振盪器振盪(100 rpm)，於不同時間後取出一瓶，以 0.2 μm 濾膜進行真空抽氣過濾，濾液以 IC 分析 Se 殘留量。

6. 飽和吸附試驗

配製不同濃度之 Se 溶液，濃度範圍由 100 mg/L 至 1000 mg/L，量取 50 ml 加入三角錐瓶，並各加入 5g 相同之 IOCS 後，置於水平振盪器振盪 3 hrs(100 rpm)；吸附完畢後，將水樣以 0.2 μm 濾膜進行真空抽氣過濾，以 IC 分析濾液中殘留之 Se。

7. 鐵與硒之分析方法

鐵之濃度分析由原子吸收光譜儀(AA)測定。硒之濃度分析由離子層析儀(IC)測定。

四、結果與討論

1. 覆膜方法之評估

本研究所合成氧化鐵膠羽之 pH 值介於 0.5~11.0，覆膜溫度分成 105°C 及 200°C 兩種，以提供鍵結所需之能量。

(1) 表面覆膜鐵量之測定

利用 6N HCl 與足夠之作用時間 24 hrs，將 IOCS 表面之氧化鐵完全溶出，結果如圖 1 所示。就合成時之覆膜溫度而言，對於表面覆膜鐵量之多寡並無明顯差異；反觀覆膜時膠羽之 pH 值則有較大之影響，pH 值小於 2.0 時，IOCS 表面覆膜之鐵量較高，其中又以 pH 值等於 1 時之覆膜鐵量為最高；而 pH 值在 8.0~11.0 之間之覆膜鐵量則相對較低。這是由於 pH 值小於 2 時，覆膜前之鐵溶液大多以 Fe^{3+} 型式存在，僅有微量之細膠羽懸浮，所以覆膜鐵量較多；而 pH 值 8~11 之間，配製之鐵溶液，多以大膠羽型式存在，溶液呈泥漿狀，因此不易覆膜於石英砂，覆膜鐵量較少。

(2) 抗酸、鹼性試驗

將 IOCS 置於 pH=2 之 HCl 及 pH=13 之 $NaOH$ 3 小時，進行抗酸、鹼性試驗，結果如圖 2、3 所示。在高 pH 值 (8~11) 合成之 IOCS，由於表面氧化鐵大部份以固形沈澱物存在，因此氧化鐵較易溶出，抗酸、鹼性較差；反觀低 pH 值 (0.5~2) 合成之 IOCS 其抗酸鹼性較佳。另外，就覆膜溫度而言，由於 200°C 所能提供之能量較多，有利於氧化鐵與石英砂之間之附著，因此表面氧化鐵強度較大，抗酸鹼性較佳，駱等 (1994) 亦有類似之結果教導，並指出 500°C 覆膜之表面強度約為 60°C 製成覆膜之 8~10 倍。

2. 硒之吸附試驗

以 105°C 與 200°C 兩組在不同覆膜 pH 值條件下合成之 IOCS，及未覆膜之石英砂，室溫下，溶液 pH=6.5 時，改變背景離子強度，分別對 Se(IV) 及 Se(VI) 進行批式吸附試驗。實驗結果顯示，未覆膜之石英砂對 Se(IV) 與 Se(VI) 均毫無吸附能力，這表示 IOCS 之吸附現象是發生在氧化鐵表面上。

(1) 合成 pH 值對 IOCS 吸附硒之影響

實驗結果如圖 4, 5 及圖 6, 7 所示，在低 pH 值覆膜之 IOCS 對 Se(IV) 及 Se(VI) 均有較佳之吸附效果，這主要與覆膜時氧化鐵形成之平衡 pH 值有關。在低 pH 值覆膜合成之 IOCS 其氧化鐵表面具有較多之 H^+ 基，呈現帶正電之狀態，因此容易吸引陰離子之 Se(IV) 及 Se(VI) 附著。但是吸附陰離子能力之強弱並不代表對陰離子具有較高或較低之吸附容量，而且低 pH 值範圍合成之 IOCS 其覆膜鐵量較高。因此，必須將 IOCS 表面覆膜鐵量與硒吸附量作一比較，以了解 IOCS 表面氧化鐵吸附密度之差異。

圖 8、9 及圖 10、11 分別為對 Se(IV) 及 Se(VI) 吸附密度之比較結果，除圖 8 外，其餘均顯示在低 pH 值覆膜合成之 IOCS 具有較大之吸附密度。若再將圖 4(a) 與圖 5(a)、6(a)、7(a) 比較，便可了解圖 8 與其他圖之差異原因。在低 pH 值範圍合成之 IOCS 進行硒之吸附時，於 105°C 合成之 IOCS 對於 Se(IV) 不論在何種背景離子存在情況下，均有高達 100% 之吸附效果（見圖 4(a)），表示該 IOCS 對 Se(IV) 具有更大之吸附容量。此刻，若將 4-5 節 Se(IV) 飽和吸附結果與之比較，可發現其飽和吸附量是圖 4(b) 中，低 pH 範圍合成 IOCS 之吸附量的 20 倍左右。因此，圖 8 中，低 pH 範圍合成之 IOCS 其吸附密度較高 pH 值合成者之吸附密度小，乃是可吸附之 Se(IV) 太少，而造成吸附密度較小之原因。因此，整體而言，低 pH 值合成者之 IOCS 對 Se(IV) 及 Se(VI) 仍有較大之吸附容量。

(2) 覆膜溫度對 IOCS 吸附硒之影響

由圖 4、5，圖 6、7 可以發現，在 105°C 合成之 IOCS 對 Se(IV)、Se(VI) 均有較佳之吸附效果（圖 4(a) 及圖 6(a)），其中又以對 Se(IV) 之吸附較佳，平均可達 90%。若就吸附密度而言，105°C 合成之 IOCS 也具有較大之吸附密度，對 Se(IV) 可達 0.0008 mmole-Se(IV)/mg-Fe（圖 8），Se(VI) 可達 0.00025 mmole-Se(VI)/mg-Fe（圖 10）；但是 200°C 合成之 IOCS 對硒之吸附密度平均只有 0.00025 mmole-Se(IV)/mg-Fe（圖 9），及 0.00018 mmole-Se(VI)/mg-Fe（圖 11）。造成這種吸附密度與吸附效果之差異，推測應該由合成 IOCS 之不同表面氧化鐵型態所致。根據略等 (1991) 之研究，高 pH 值及高溫之條件下，有利於結晶性針鐵礦 (Goethite) 及赤鐵礦 (Hematite) 合成；反之則以水合鐵礦 (Ferrihydrite) 為主。而許多研究更指出，水合鐵礦是土壤中吸附陰、陽離子之主要氧化鐵物種；吸附能力較結晶性之氧化鐵為佳；因此造成在低溫下合成的 IOCS 對 Se(IV) 及 Se(VI) 有較佳之吸附能力。

(3) 不同陰離子對 IOCS 吸附硒之影響

氧化鐵覆膜石英砂後，提高了顆粒比表面積及孔隙率，而增加覆膜濾砂對水中陰、陽離子之吸附能力。由於水中含有各種離子，因此本實驗改變不同之背景陰離子，研究 IOCS 對硒吸附能力之變化。

首先討論 Se(IV) 與 Se(VI) 共存而無其他離子存在之情況。從圖 4、5 及圖 6、7 所示，各種不同 IOCS 對 Se(IV) 之吸附並不因 Se(VI) 存在而有所差異；反觀 Se(VI) 卻因 Se(IV) 之存在而降低了吸附能力。這表示，即使是 IOCS 表面之氧化鐵型態可能不同，但是氧化鐵對於 Se(IV) 之吸附能力比 Se(VI) 為強。若從吸附密度之角度來看，單一 Se(IV) 存在時之吸附密度，與 Se(IV)、

Se(VI) 共存時 Se(IV) 之吸附密度相近。假如 Se(IV)、Se(VI) 兩者共存時，IOCS 表面氧化鐵之吸附位置由二者依不同比例分配，那麼 Se(IV) 之吸附密度應該有所改變。然而，事實並非如此，推測 Se(IV) 與氧化鐵可能為特定吸附，其吸附方式不因 Se(VI) 之存在而有所改變。反之，Se(VI) 與氧化鐵間之吸附行為容易受到影響。至於兩者與氧化鐵表面之吸附機制則有待進一步研究。

接著探討硫酸根離子 (SO_4^{2-}) 對硒之吸附影響。由圖 6(a)、7(a) 所示，各種不同 IOCS 於 0.0001M SO_4^{2-} 存在情形下吸附 Se(VI)，分別受到 10%~50% 不等之抑制效果；而在 0.001M SO_4^{2-} 情況下，大部分均有 90% 以上之抑制。這是因為，Se(VI) 在水中以 SeO_4^{2-} 之型式存在，其許多化性與 SO_4^{2-} 相近，因此水中 SO_4^{2-} 常影響 SeO_4^{2-} 之反應行為。而且， SO_4^{2-} 與氧化鐵間之吸附行為屬於非特定吸附，因此容易影響 IOCS 與 Se(VI) 之吸附行為。反觀，Se(IV) 比較不受 SO_4^{2-} 之影響，即使在 0.001 M (96 mg/L) SO_4^{2-} 情況下，吸附密度之改變量最多只有 20% 左右，比起 Se(VI) 受到影響之改變量，30~100%，小很多。此亦說明 Se(IV) 較易被氧化鐵吸附，其吸附行為比較不受外界影響（就本實驗的濃度範圍內）。

另外，由圖 6(a)、7(a) 可知， NO_3^- 在 0.01 N 濃度下，對於 IOCS 吸附 Se(VI) 之影響，比 0.001 M SO_4^{2-} 對 IOCS 吸附 Se(VI) 之影響來得小。就濃度而言，高濃度 NO_3^- 產生之影響小於較低濃度之 SO_4^{2-} 所產生之影響，表示 NO_3^- 在氧化鐵吸附 Se(VI) 時所產生之競爭吸附小於 SO_4^{2-} 所產生之影響。若從吸附密度改變量比較，0.01 N NO_3^- 所產生的改變量均小於 0.001 M SO_4^{2-} 之改變量，亦說明 SO_4^{2-} 比 NO_3^- 更容易在氧化鐵表面與 Se(VI) 競爭吸附位置。

將各種不同 IOCS 進行上述之試驗後，選擇具有最佳吸附效果之 IOCS 進行 Se 之吸附動力、脫附動力及飽和吸附試驗，以進一步了解對 Se 之吸附反應特性，所選擇 IOCS 較佳之合成條件為 coating pH=1.0、coating Temp. = 105°C。

3. 硒之吸附動力試驗

吸附動力試驗其目的在於了解吸附反應達成平衡所需之時間，圖 12、圖 13 為 IOCS (coating pH=1.0, coating Temp. =105°C) 於不同背景離子強度，分別對 Se(IV)、Se(VI) 進行吸附動力實驗之結果。

由圖 12 顯示，在 30 分鐘時，所有 Se(VI) 吸附反應已完成平衡時之 90% 以上；在 1 小時 30 分鐘時，則幾乎同時達到平衡。這表示，即使是不同之背景陰離子，對 Se(VI) 之競爭僅於吸附位置而已，並不會延緩氧化鐵對 Se(VI) 之吸附行為。另外，由圖 13，氧化鐵對 Se(IV) 之吸

附，在 10 分鐘，甚至更快的時間內便已達到平衡。將圖 12、13 作一比較，更可明瞭氧化鐵對於 Se(VI) 有較強之吸附趨向。而為了解究竟氧化鐵對 Se(IV) 之吸附平衡時間有多快，另以 100 mg/L Se(IV) 及 $i=0$ 之溶液進行吸附動力試驗，結果顯示，在提高 10 倍濃度後，氧化鐵仍可將 Se(IV) 完全吸附，並於 1 小時後達成平衡。

4. 硒之脫附動力試驗

脫附之目的在於了解氧化鐵進行陰離子吸附反應後，IOCS 再生使用之可行性。而其動力試驗，則主要是瞭解脫附反應達成平衡所需之時間。脫附原理，在於增加 OH^- 濃度，使 IOCS 表面氧化鐵進行氫氧化 (Hydroxylation)，釋放吸附之陰離子，回復氧化鐵表面特性，達到再生之目的。本實驗使用 0.01N NaOH 及 0.1 N NaOH 兩種濃度之鹼劑進行脫附，圖 14、15 分別為其之脫附結果。

首先就 Se(VI) 之脫附反應進行討論，結果顯示，0.1N NaOH 其脫附速率較快，達成平衡時間較短，但對脫附總量並無明顯增加，推測可能為 IOCS 表面氧化鐵之吸附位置與 Se(VI) 產生永久吸附之現象，且氧化鐵為多孔性之吸附劑，吸附質深入內部很難再出來，故仍有部份無法被脫附。

5. 硒之飽和吸附試驗

飽和吸附試驗之數據，表示水溶液於不同 pH 操作狀況下 IOCS 吸附硒之能力。本實驗溶液之 pH 值為 4.0 及 6.5，無其他背景離子存在，結果如圖 16、17 所示。實驗結果顯示，pH 值愈低，飽和吸附量愈大，此乃在低 pH 值時，氧化鐵表面帶正電荷愈多，能吸附更多陰離子。而 IOCS 對 Se(IV)、Se(VI) 之最大吸附量分別為 0.014 ~ 0.016 mmole-Se(IV)/g-sand 及 0.013 ~ 0.015 mmole-Se(VI)/g-sand。若將吸附試驗結果以 Langmuir 等溫吸附方程式表示：

$$M = abC_f / (1 + aC_f)$$

式中， M 為飽和吸附量 (mmole-Se/g-sand)， C_f 為水溶液中平衡之 Se 濃度， a 與 b 為兩常數。

表 1 IOCS 對 Se 之 Langmuir 等溫吸附方程式之 a 與 b 常數

	溶液 pH 值	a	b	r^2
Se(IV)	4	0.6652	0.01666	0.04087
	6.5	1.7001	0.01461	0.00072
Se(VI)	4	1.7378	0.01384	0.31473
	6.5	0.2352	0.01399	0.62333

五、結論

1. 本研究所使用之覆膜技術，可得到每公克石英砂上覆膜 3~11 毫克之鐵。合成膠羽之 pH 值對覆膜鐵量有較大之影響，而 IOCS 在 pH 值較小時 (0.5~2.0)，表面覆膜之鐵量較多。
2. 低 pH 範圍下合成之 IOCS 其抗酸鹼性較佳，200°C 合成之 IOCS 亦比 105°C 合成之 IOCS 具有較佳之抗酸鹼性。
3. 以 105°C 低 pH 值範圍下合成之 IOCS，對 Se(IV) 及 Se(VI) 均有較好之吸附效果，吸附密度也比較大。
4. IOCS 吸附 Se(VI) 之過程，會因其他陰離子之存在而受到影響，在 0.001M SO_4^{2-} 情況下，Se(VI) 吸附之影響達 90% 以上。而 Se(IV) 之吸附於 IOCS，比較不受其他陰離子存在之干擾，吸附密度之改變量也較小。兩者之差異，顯示 Se(VI) 為非特定吸附，而 Se(IV) 為特定吸附。
5. 以 105°C，pH=1.0 合成之 IOCS 進行之吸附動力試驗結果顯示，不論在何種陰離子背景下，Se(IV) 吸附在 10 分鐘內便已達成平衡，而 Se(VI) 之吸附平衡時間則需 1.5 小時，表示氧化鐵對於 Se(IV) 有更强之吸附趨勢。另以相同 IOCS 進行不同鹼液之脫附試驗顯示，0.1N NaOH 之脫附液，只能加速 Se(VI) 脫附之速率，而不能提高脫附量。
6. 根據飽和吸附試驗，IOCS 對 Se(IV) 之吸附容量可達 0.014 ~ 0.016 mmole-Se/g-sand；對 Se(VI) 之吸附容量則約為 0.013 ~ 0.015 mmole-Se/g-sand。
7. 經由 IC 分析顯示，IOCS 於吸附實驗進行時，會增加處理水中 NO_3^- 之濃度，而且低 pH 值合成之 IOCS 所增加之量較高，亦隨溶液初始硒濃度之增加而遞增。

參考文獻

1. 駱尚廉、林正芳、夏聰惠、張坤森、賴進興，“金屬氧化物／水界面與重金屬反應之行爲及其應用”，廢水處理新技術研習會，中央大學 (1992)。
2. 駱尚廉、鄭宏德、林正芳、李達源，“氧化鐵覆膜濾料對重金屬吸附之研究”，中國土木工程學刊，第六卷，第一期 (1994)。
3. 駱尚廉、許淑惠、林正芳、李達源，“硝酸鐵、氯化鐵及過氯酸鐵溶液合成氧化鐵之特性比較”，中國環境工程學刊，第二卷，第三期 (1992)。

4. 孫嘉福， “鐵氧化物覆膜石英砂吸附 Cr(VI) 之研究” ，台灣大學，環境工程學研究所 (1993)。
5. Avotins, P.V., “Adsorption and Coprecipitation Studies of Mercury on Hydrous Metal Oxide” (1975).
6. Bailey, R.P., T. Bennett, and M.M. Benjamin, “Adsorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide-coated sand”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, No. 11, pp. 686-692 (1992).
7. Barrow, N.J., L. Madrid, and A.M. Posner, “A Partial Model for the Rate of Adsorption and Desorption of Phosphate by Goethite”, *J. Soil Sci.*, Vol. 32, pp. 399-407 (1981).
8. Berner, R.A., and J. Schott, “Mechanism of Pyroxene and Amphibole Weathering”, *Am. J. Sci.*, Vol. 282, pp. 1214-1233 (1982).
9. Chao, T.T., M.E. Harward and S.C. Fang, “Iron or Aluminum Coatings in Relation to Sulfate Adsorption Characteristics of Soils”, *Soil Science Society, Proceedings*, pp. 632-635 (1964).
10. Edwards, M. and M.M. Benjamin, “Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing waste”, *WPCF*, Vol. 61, pp. 1523-1533 (1989).
11. Gerth, J. and G. Brummer, “Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink and Cadmium Durch Goethite ($\alpha - \text{FeOOH}$)”, *Fresenius, Z. Anal. Chem.*, Vol. 316, pp. 616-620 (1983).
12. Hingston, F.J., A.M. Posner, and J.P. Quirk, “Anion Adsorption by Goethite and Gibbsite”, *J. Soil Sci.*, Vol. 23, pp. 177-192 (1972).
13. K.S.L. Lo and J.O. Leckie, “Kinetic Studies of Adsorption-desorption of Cd and Zn onto Al_2O_3 / solution Interfaces”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 27, No. 7, pp. 39-45(1993).
14. Parfitt, R.L. and R.J. Atkinson, and R. St. C. Smart, “The mechanism of phosphate fixation by iron oxide”, *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, Vol. 39, pp. 837-841 (1975).
15. Prasad, V.S., M. Chaudhuri, “Development of filtration / adsorption media for removal of bacteria and turbidity from water”, *Water Sci. and Tech.*, Vol. 21, pp. 67-71 (1989).
16. Wilber, Georgia and Robert Kunin, “Ion Exchange and Adsorbent Precoat Filter for Treating Toxic Waste”, *Reactive Polymers*, Vol. 4, pp. 71-75 (1986).
17. Schwertmann, U. and H. Fechter, “The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate”, *Clay Miner.*, Vol. 17, pp. 471-476 (1982).
18. Schwertmann, U. and Taylor, R.M., “Iron Oxide”, *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., Soil Soc. of America, Madison, Wisconsin, pp. 379-428 (1989).

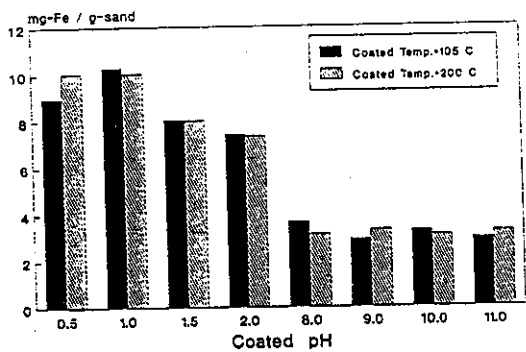


圖 1 不同IOCS其表面覆膜厚度之比較

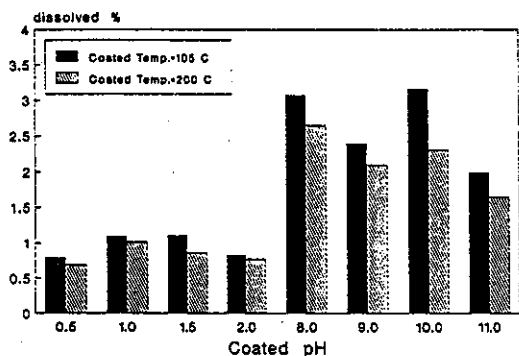


圖 2 不同IOCS之抗酸性試驗(pH=2 HCl, 3 hrs)

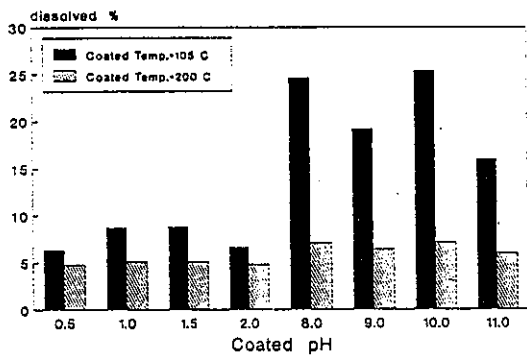


圖 3 不同IOCS之抗鹼性試驗(pH=13 NaOH, 3 hrs)

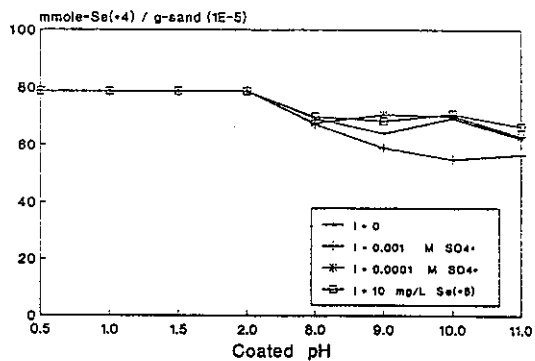


圖 4 105°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(IV)吸附能力之比較
Se(IV):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

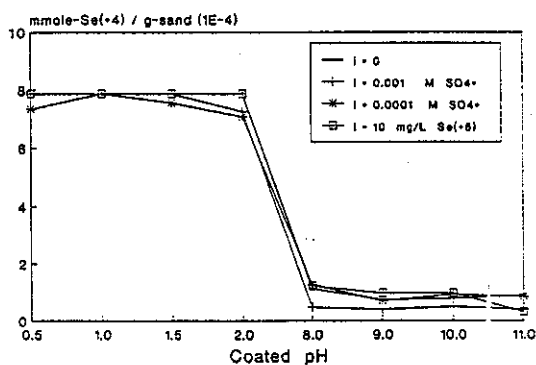


圖 5 200°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(IV)吸附能力之比較
Se(IV):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

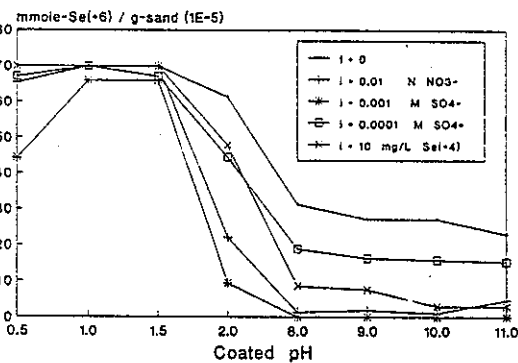


圖 6 105°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(VI)吸附能力之比較
Se(VI):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

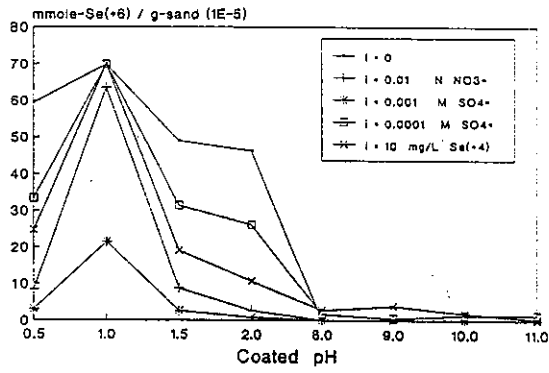


圖 7 200°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(VI)吸附能力之比較
Se(VI):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

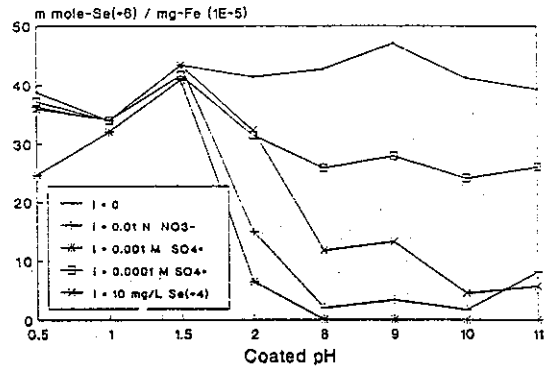


圖 10 105°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(VI)吸附密度之比較
Se(VI):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

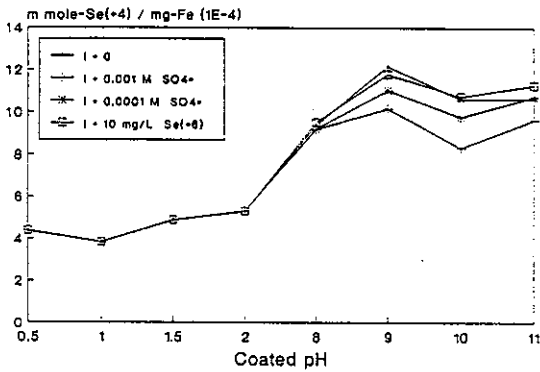


圖 8 105°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(IV)吸附密度之比較
Se(IV):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

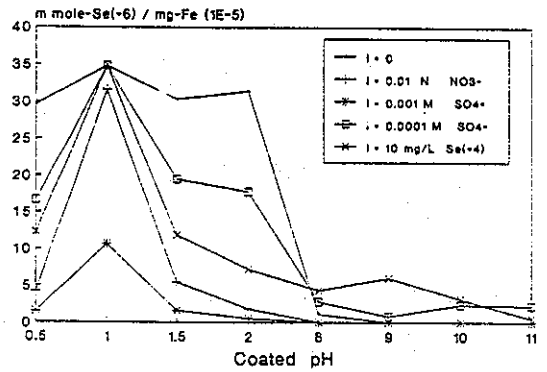


圖 11 200°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(VI)吸附密度之比較
Se(VI):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

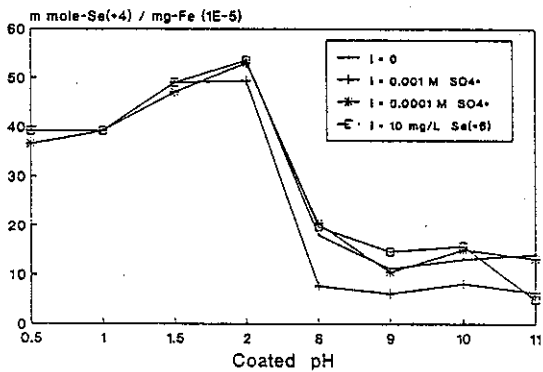


圖 9 200°C合成之IOCS於不同背景離子時對Se(IV)吸附密度之比較
Se(IV):10 mg/L 50 ml, pH=6.5

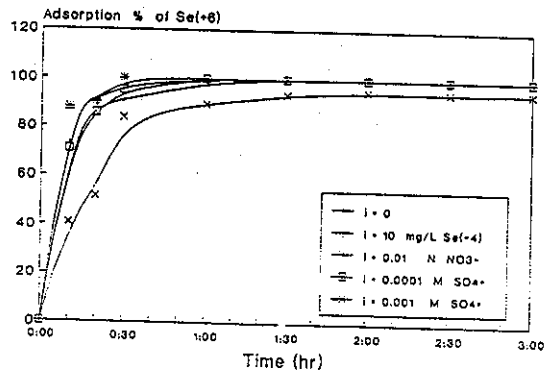


圖 12 IOCS(Coating pH=1.0, coating Temp.=105°C)於不同背景離子時對Se(VI) 10 mg/L之吸附動力曲線

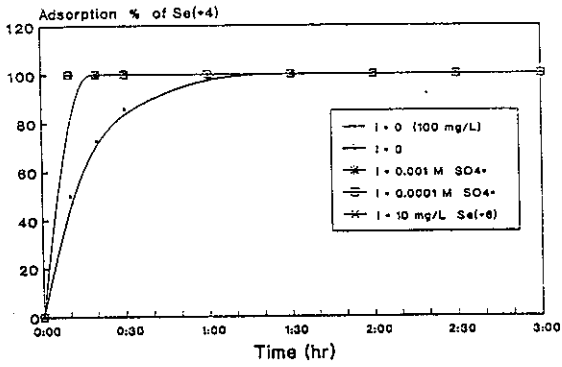


圖 13 IOCS (Coating pH=1.0, coating Temp.=105°C) 於不同背景離子時對Se(IV)之吸附動力曲線

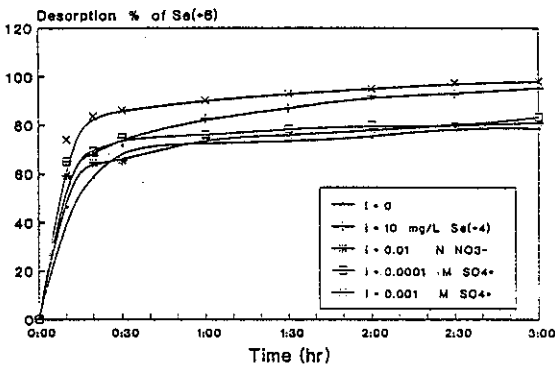


圖 14 IOCS (Coating pH=1.0, coating Temp.=105°C) 於不同背景離子時對Se(VI)之脫吸附動力曲線 (脫附液 0.01 N NaOH)

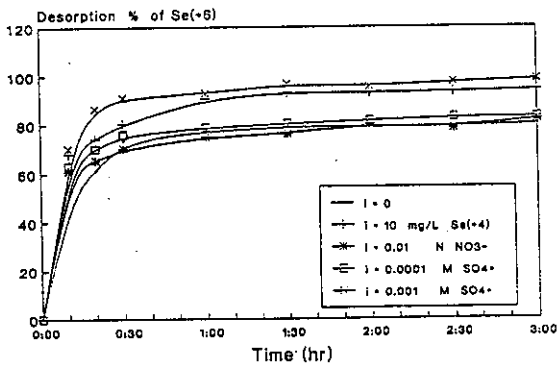


圖 15 IOCS (Coating pH=1.0, coating Temp.=105°C) 於不同背景離子時對Se(VI)之脫吸附動力曲線 (脫附液 0.1 N NaOH)

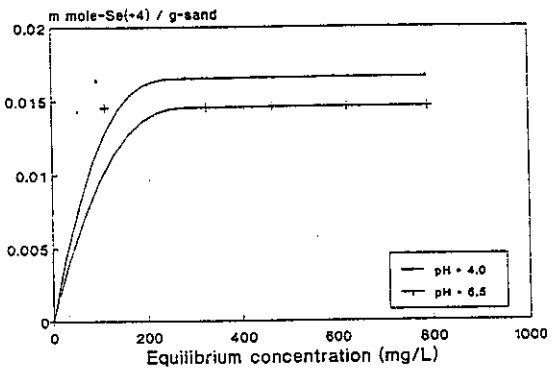


圖 16 IOCS 對Se(IV)之飽和吸附情形 (Coating pH=1.0, coating Temp.=105°C)

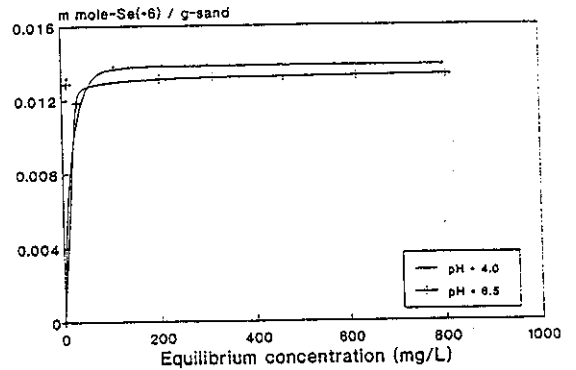


圖 17 IOCS 對Se(VI)之飽和吸附情形 (Coating pH=1.0, coating Temp.=105°C)