

多元硫酸鐵凝劑之製備及其在水處理上之應用

The Production and Application of Polyferric Sulfate Coagulant in Water Treatment

鄭文伯¹ 黃志彬² 林玲甄³ 陳秋金³

摘要

分別以多元硫酸鐵(PFS)、氯化鐵(FeCl₃)及多元氯化鋁(PACl)作為凝劑，以瓶杯實驗的結果為基礎，模擬一般水廠之實際操作程序，建立 30 L/hr 處理容量之模型廠，包含混凝、沉澱、過濾等流程，分析其濁度、色度去除率及金屬殘留量之關係。研究結果顯示 (1) 多元硫酸鐵凝劑或凝砂濾後金屬殘留量，不像單體鐵鹽(例如 FeCl₃)般會因加藥量之增加而增加。(2) 多元硫酸鐵對原水混凝濁度去除率與多元氯化鋁相似，效果極佳。(3) 由多元硫酸鐵與多元氯化鋁比較，發現聚鐵對原水色度去除率較為穩定而不受凝劑劑量增加之影響。

前言

目前，在台灣飲用水處理方法中，應用最廣泛的無機凝劑有多元氯化鋁及硫酸鋁兩大類。根據近年來的研究證實，鋁對人體、動物以及植物均有毒性，尤其是因為人和動物不能嚴格控制鋁的吸收，吸收後又不易代謝出體外。當體內蓄積到一定濃度後，就會發生鋁中毒病症，如阿爾默茲症，骨質脫鈣，骨萎縮，嗜睡，貧血及厭食等症狀(Letterman 1985)。對鐵鹽凝劑而言，鐵是人體合成體內的血紅蛋白和氧化的必要元素，一般成年人每日需攝取 10mg 以供人體所需。因此使用鐵鹽作生活飲水的淨水劑，將可避免鋁鹽的體內累積。多元硫酸鐵(PFS)是一種無機高分子化合物，分子式 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ ($n < 2, m > 10$)，具有以下幾方面的優點(Odegaard et al, 1990; Mikami 1980; 楊炳良 等 1986): (1) 由於多元硫酸鐵本身是具有 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ 等的多元態鐵的結構物，因此具有優良的凝聚性能，而且由於水解產物膠體的電荷高，有利於產生凝聚作用。(2) 作為凝劑時，有廣泛的 pH 使用範圍，且多元硫酸鐵凝後殘餘鐵含量比單體鐵鹽少。(3) 和鋁鹽比較，多元硫酸鐵對濁度及色度去除的穩定性比較不受凝劑投藥量的影響。由於多元硫酸鐵具有多方面的優點，因此近年來日本及歐美國家均針對多元硫酸鐵這

1. 國立聯合工商專校 環境工程科副教授
2. 國立交通大學 環境工程研究所教授
3. 國立聯合工商專校 環境工程科學生

種新型混凝劑進行研發及應用(Jiang et al., 1993; Tenny and Derka, 1992)。由於國內尚未進行此類之研究。因此本文將著重闡述, 研究室自行合成多元硫酸鐵之原理及應用於明德水庫淨水廠原水之處理。

實驗設備與方法

1. 混凝瓶杯實驗

本次研究使用明德水庫進水廠之原水, 濁度範圍 6-10 NTU。取原水 300ml 置入 1L 的燒杯中, 在室溫下測其 pH 值及濁度。於攪拌機下以轉速 120rpm 攪拌, 加入混凝劑 $FeCl_3$ 、PFS 及 PACl 後開始計時, 快混 2min 使之分散均勻, 增加混凝劑和顆粒接觸的機會, 並於此階段迅速完成實驗操作所需的 pH 或其他參數值, 再調整攪拌速率至 30rpm, 慢混 20min, 促使細小膠羽的成長, 靜置 20min 後, 取其液面下 3cm 處之水樣做分析, 並取 20ml 水樣保存於 4°C 下以便往後做其它項目之分析。

2. 連續流實驗

連續流實驗裝置如圖 1. 所示, 設定模型槽快混速度 200rpm, 慢混速度 60 rpm, 處理量 30 l/hr, 快混、慢混及沉澱槽水力停留時間分別為 1、16 及 48 分鐘, 濾床放置石英砂, 過濾表面積負荷 $120 M^3/M^2/day$, 每次更換實驗參數時進行濾床反沖洗。混凝劑(PFS₁₀₀、 $FeCl_3$ 及 PACl)由加藥幫浦抽入快混槽中, 濃度範圍 1-6 (mg/l Fe 或 Al)不控制 pH 值。原水經定量連續抽入實驗裝置處理, 並分別在沉澱池及過濾器出水處每隔 20 min 取樣分析濁度、色度變化情況, 直至分析數值穩定後記錄並計算去除率百分比及鐵殘留量。

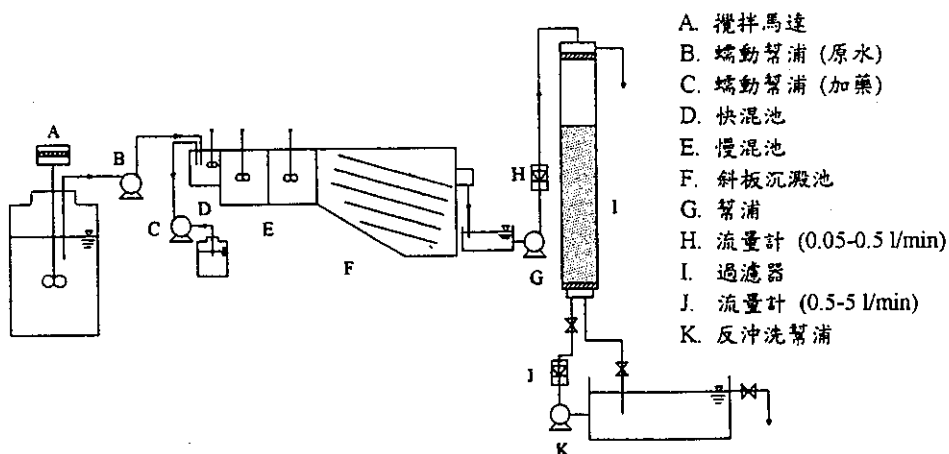


圖 1. 連續流模型廠構造圖

3. 分析方法

鋁含量之分析方法採用 ECR 法(Standard Method), 以紫外/可見光分光光度計(Hitachi Model U-2000)於波長 535 nm 條件下經呈色劑展色後量測吸光值。鐵殘留量分析則以原子吸收光譜儀(Shimadzu AA-680)進行。色度則使用 HACH 型號 DR-2000 分光儀以鉑鈷法分析水質真色(True Color)。至於濁度分析則使用 HACH 2100 型濁度計。

結果與討論

1. 多元硫酸鐵之製備

為控制實驗數據之穩定, 本研究使用之 PFS 是將硫酸亞鐵固體加入適量濃度之硫酸溶液後, 以催化劑及氧化劑並通入氧氣進行水解、氧化、聚合等反應。須注意的是硫酸和硫酸亞鐵的克分子濃度比須小於 0.5 : 1, 以避免形成氧化鐵沉澱。經催化劑催化聚合後形成濃褐色之聚合物。聚合後的聚合鐵保持於 50°C 之條件下 5-7 小時, 以進行老化步驟形成穩定之 PFS。本研究所使用之 PFS 具有下列特性: Fe(III)=160g/l; Fe(II) < 1g/l; OH/Fe=0.4; pH=0.56; 比重: 1.48; 黏度: 13.5cp; 鹽基度: 13.3%; 外觀為紅棕色粘稠液體, 由於 OH/Fe 比值一般又定義為 r 值, 故此聚合鐵以 PFS_{r=0.4} 表示。

2. 多元硫酸鐵與單核鐵鹽特性之比較

為瞭解合成之 PFS_{r=0.4} 與一般單核鐵鹽在結構特性及水解時鹼需求量上有何差別, 根據 Xiao 和 Stumm (1987) 解釋鐵鹽水解聚合過程中酸鹼平衡的關係得知:

$$B^* = B_H + B - A$$

其中

$$B^* = [\text{OH}]_{\text{bound}} / [\text{Fe}_T]$$

$$B_H = [\text{H}^+] / [\text{Fe}_T] = 10^{-\text{pH}} / [\text{Fe}_T]$$

$$B = [\text{OH}]_{\text{add}} / [\text{Fe}_T]$$

$$A = [\text{H}^+]_{\text{add}} / [\text{Fe}_T]$$

依定義 B* 代表每個鐵離子水解聚合的 OH 離子數, 因此以不同劑量之 PFS_{r=0.4} 及單核之氯化鐵分別加入固定離子強度(0.01M NaClO₄)之超純水中經混攪拌靜置後量測溶液 pH 值, 並依上述關係式計算 B* 值, 結果如圖 2。發現任一相同劑量

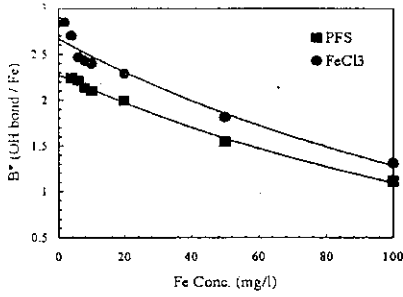


圖 2. B* 值與鐵添加量之關係

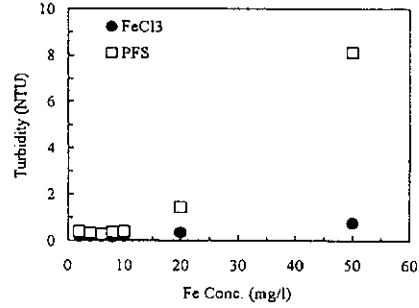


圖 3. 不同鐵添加量下濁度產生量

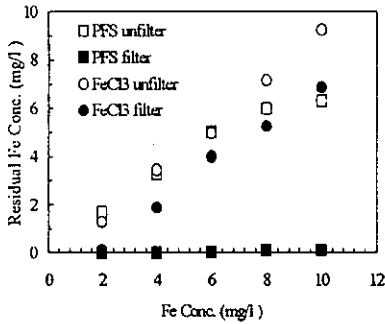


圖 4. 不同添加劑量下，攪拌後上澄液濾前及濾後鐵殘留量

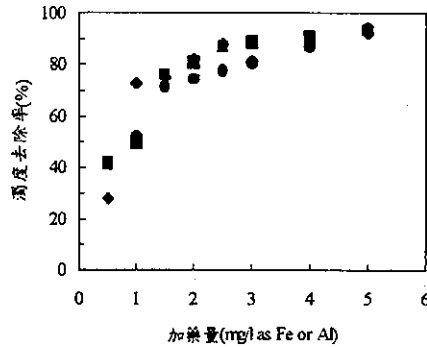


圖 5. 瓶杯實驗，不同加藥量下上澄液濁度去除率 (pH 7., ■ PFS, ● FeCl₃, ◆ PACl)

下 $PFS_{r=0.4}$ 與氯化鐵之 B^* 值差距為 0.3-0.4 之間，這是因為 $PFS_{r=0.4}$ 本身在製造過程中鐵離子已部份水解聚合，以 $PFS_{r=0.4}$ 為例，其分子式為 $Fe_2(OH)_{0.8}(SO_4)_{2.6}$ 因此每個鐵離子均已與 0.4 個 OH 離子水解聚合，故將 $PFS_{r=0.4}$ 投入純水中造成之水解程度將比原本為單核之氯化鐵少，而 B^* 值理論上也應相差 0.4 左右。

由圖 3. 所示，超純水在固定離子強度(0.01M $NaClO_4$)及不調整 pH 值條件下，觀察加入鐵鹽混凝後產生之溶液濁度，發現 $PFS_{r=0.4}$ 在低濃度時便有膠體顆粒產生而氯化鐵則須在較高之添加劑量下才能生長膠體顆粒，並且相同劑量時 $PFS_{r=0.4}$ 也較氯化鐵有較多之濁度產生，證明以 $PFS_{r=0.4}$ 作為混凝劑使用時所須之鹼量較少，因此相較之下應比氯化鐵易於形成 $Fe(OH)_3$ 膠體顆粒。故 $PFS_{r=0.4}$ 混凝時，溶液中剩餘之低分子量水解鐵離子理應較氯化鐵少，而若以水處理觀念來看， $PFS_{r=0.4}$ 混凝液過濾後，濾液中殘留之鐵離子濃度也應較氯化鐵少。圖 4. 顯示混凝過濾前後之鐵離子濃度與添加量之關係，混凝後上澄液經 $0.45 \mu m$ 濾紙過濾，可以看到添加濃度在 10 mg/l 以下時，濾液之鐵殘留量非常低。相反的氯化鐵由於沒有膠體

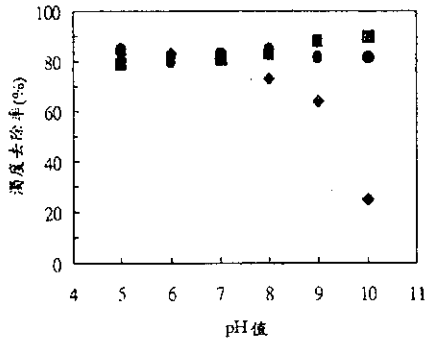


圖 6. 瓶杯實驗, 不同 pH 值下, 上澄液濁度去除率(2 mg/l as Fe or Al, ■ PFS, ● FeCl₃, ◆ PACl)

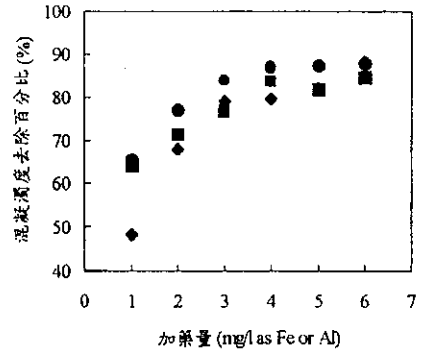


圖 7. 連續流實驗, 混凝後上澄液濁度去除率 (■ PFS, ● FeCl₃, ◆ PACl)

顆粒產生, 因此過濾並無法有效阻止鐵離子的穿透濾出, 而這項因素也是過去鐵鹽在飲用水處理使用上無法廣泛接受之原因。故根據上述結果可初步判斷, 若以 PFS_{r=0.4} 做為水廠原水混凝劑時, 可避免因出水含鐵量過高而引起住戶在使用上之諸多困擾。

3. 基礎瓶杯實驗

為瞭解 FeCl₃、PFS_{r=0.4} 及 PACl 對於原水處理效果的大致情況, 以便做為連續流實驗的參考, 本研究首先以明德水庫進水廠的原水, 控制 pH 等於 7, 分別加入不同劑量的混凝劑進行混凝瓶杯實驗, 沉澱後分析上澄液濁度之去除效果。對於濁度去除率如圖 5 所示, 三種混凝劑在加藥量為 2mg/l 時, 均可達到有 75-82% 之良好混凝去除效果。另外由固定加藥量 2mg/l 下, 分別調整原水 pH 值等於 4、5、6、7、8、9 及 10 之條件進行混凝實驗, 分析不同溶液 pH 值條件下, 對於濁度去除能力之關係, 其結果如圖 6 所示, 鐵系混凝劑不論 PFS_{r=0.4} 或 FeCl₃ 在加藥量固定下, 對濁度去除率比 PACl 有較大的 pH 適用範圍。由以上結果初步可知 FeCl₃、PFS_{r=0.4} 及 PACl 在調整原水 pH 值 5-8, 加藥量 2mg/l 時均可達到良好之混凝效果, 這也顯示 PFS_{r=0.4} 確實能做為原水之混凝劑來源。並且經實驗證實 PFS_{r=0.4} 於小於 5mg/l 劑量條件下混凝後上澄液經 0.45 μm 濾紙過濾後, 濾液中殘存的 Fe 量均小於 0.07mg/l, 比較現行鋁警告值 0.15mg/l 要好得多。

4. 連續流式實驗

以明德水庫進水廠原水進行試驗, 其混凝後濁度去除率如圖 7 所示, 在不同劑量添加條件下 PFS_{r=0.4}、PACl 及氯化鐵三種混凝劑對原水濁度去除趨勢類似,

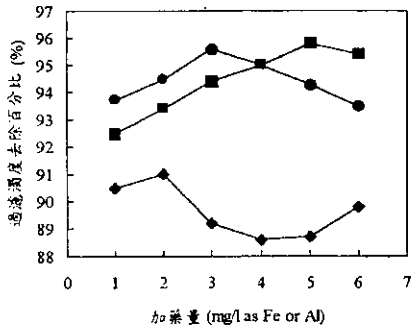


圖 8. 連續流實驗, 混凝、過濾後
濾液濁度去除率 (■ PFS, ● FeCl₃,
◆ PACl)

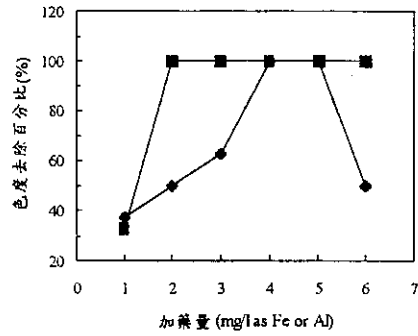


圖 9. 連續流實驗, 混凝後上澄液
色度去除率 (■ PFS, ◆ PACl
原水色度: 8 鉑鈷單位)

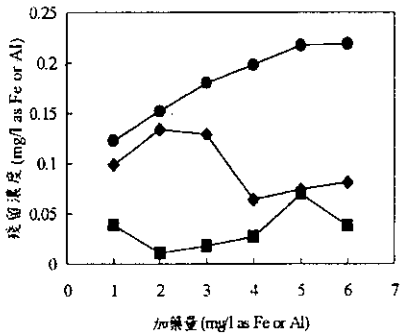


圖 10. 連續流實驗, 混凝後上澄液
金屬殘留量 (■ PFS, ● FeCl₃,
◆ PACl)

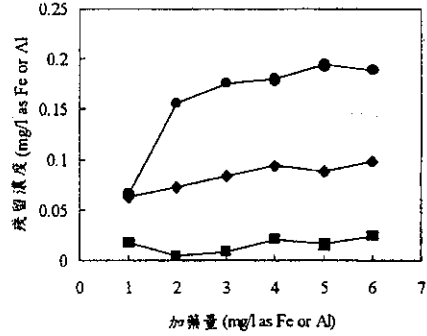


圖 11. 連續流實驗, 混凝、過濾後
金屬殘留量 (■ PFS, ● FeCl₃,
◆ PACl)

混凝沉澱後濁度去除率在 2-3 (mg/l Fe 或 Al) 劑量條件下可達 70-85 % 之間, 與瓶杯實驗結果相符。但由圖 8. 則可發現原水經鐵鹽混凝及過濾後出水之濁度去除率較鋁系混凝劑(PACl)佳, 顯示鐵鹽較能形成大而密實之膠體顆粒, 一般而言氫氧化鐵密度較氫氧化鋁大, 所以在淨水過程中比鋁鹽凝聚沉澱速度快, 因此在處理去除原水濁度、色度、及臭味方面, 使用鐵鹽混凝會更有效些, 這可以由圖 9. 之 PFS_{0.4} 及 PACl 對原水混凝沉澱後色度去除率之結果得到印證。但是原水中有機物的去除則通常仍以鋁鹽混凝劑更合適些。

以鐵鹽做為水廠原水混凝劑時, 雖可避免因出水含鋁量過高而引起健康及環境上的問題。但相對的, 出水含鐵量過高仍會造成其他問題而這正是鐵鹽在飲用水處理上的瓶頸。圖 10. 及 11. 則顯示 PFS_{0.4} 無論是在混凝或混凝過濾後之金屬殘留量上均有極佳之表現, 特別是混凝過濾後之出水幾乎已無法測出鐵之

殘留。相對的若以氯化鐵做為混凝劑，則觀察到鐵殘留量會隨添加劑量增加而有上升的趨勢。配合前面有關 $\text{PFS}_{r=0.4}$ 特性之實驗結果，顯示 $\text{PFS}_{r=0.4}$ 確實因其有預水解及耗鹼量較少之特性而能展現一般單體鐵鹽混凝劑無法達到之效果。

結論

由實驗室自行合成之 $\text{PFS}_{r=0.4}$ 在常溫條件下，對明德水庫進水廠原水中濁度及色度去除，確實比一般傳統混凝劑有較佳的效率。並且以 $\text{PFS}_{r=0.4}$ 作為混凝劑時，混凝過濾後出水之鐵離子殘留量極低，顯示 $\text{PFS}_{r=0.4}$ 因具有預水解及耗鹼量較少之特性而能形成大而密實之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠體顆粒，而易於沉澱去除可減少砂濾池之負荷，且由於溶解度低不易殘留更可降低自來水使用上的困擾。若以 $\text{PFS}_{r=0.4}$ 取代現行普遍使用的鋁系混凝劑，則可降低鋁進入人體累積時對人體可能造成的潛在危害。

參考文獻

- Hong-Xiao, T. and Stumm, W., "The Coagulating Behaviors of Fe(III) Polymeric Species-I", *Wat. Res.*, Vol. 21, pp. 115~121, (1987).
- Jiang, J. Q., Graham, N. J. D. and Harward, C., "Comparison of Polyferric Sulfate with Other Coagulants for the removal of Algae and Algae-Derived Organic Matter", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 27, pp. 221~230, (1993).
- Letterman, R. D., "Modeling the Effect of Hydrolyzed Aluminum and Solution Chemistry on Flocculation Kinetics", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 19, pp. 673~681, (1985).
- Mikami, Y., "Coagulation Properties and Application of Polyferric Sulphate", *PPM*, Vol. 11, pp. 24~32, (1980) (in Japanese).
- Odegaard, H., Fettig, J. and Ratnsweera, H. C., "Coagulation with Prepolymerized Metal Salts In: Chemical Water and Wastewater Treatment (Eds. H. H. Hahn and R. Klute)", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 189~120, (1990).
- Tenny, A. M., Derka, J., "Hydroxylated Ferric Sulfate- an Aluminum Salt Alternative", *Wat. Supply*, Vol. 10, pp. 167~174, (1992).
- 楊炳良, 裘貞庭, 李梅君, 金韜芬, 胡世旭, 徐正戈, "利用副產硫酸亞鐵和廢酸合成新型混凝劑-聚合硫酸鐵的研究", *淨水技術*, pp. 15~18, (1986).