

# 混凝與離子交換法去除水中 As(V)之研究

駱尙廉、李雅萍

國立台灣大學環境工程學研究所

## 摘 要

本研究以混凝及離子交換法去除水中之 As(V)。混凝實驗之操作變因包括混凝劑種類、加藥量、pH 值及濁度。結果顯示對於硫酸鋁及多元氯化鋁(PAC)，有一較佳去除率之 pH 範圍，在 pH 6~8 之間；氯化鐵最佳 pH 範圍則隨劑量而漸偏高，添加濁度對三種混凝劑去除砷之效率並無明確之相關性。在實驗範圍內之最佳操作條件為：加氯化鐵時，pH 值為 8，加藥量為  $10^{-3}$  M  $Fe^{3+}$ ；加硫酸鋁時，pH 值為 6，最佳加藥量為  $10^{-4}$  M  $Al^{3+}$ ；加多元氯化鋁時，pH 值為 8，加藥量為 300 mg/L。批次離子交換實驗則探討恆溫動力實驗、恆溫平衡實驗及競爭交換實驗。結果顯示 As(V)初始濃度越高，離子交換樹脂去除率越低，但每公克樹脂之交換 As(V)量越高；在 pH 11 時，有最大之交換容量。競爭離子會影響除砷效率，且受  $SO_4^{2-}$  之影響較受  $HCO_3^-$  之影響為大，但在 pH 8~9 時可忽略該影響。離子交換之管柱實驗，求得離子交換樹脂之交換容量平均為 84.7~85.9 mg-As/g-樹脂，與以 Langmuir 模式推算之最大交換容量 80.2 mg-As/g-樹脂甚為接近。

## 前 言

砷之毒性很強，進食多量的砷會引起嘔吐、虛脫、血壓下降、死亡，微量則會累積於體內，造成慢性中毒，台灣西南沿海居民罹患之烏腳病，亦被懷疑係長期飲用含砷量過高之地下水所引起(Chen et al., 1994)。砷在自然界裡分佈甚廣，但極少呈游離狀態存在。水體中有機砷物種是由於使用有機砷殺蟲劑所致，而水中之無機砷通常由固相溶解而來(Cheng et al., 1994)，其化合物以硫化物居多。

砷之氧化態其價數通常為+5、+3、0 或-3，於液相中會有錯化合、氧化還原、配位基交換、沉澱及吸附等反應發生，而以陰離子狀態存在，存在的形式與價數和氧化還原電位以及酸鹼度有關，其溶解性五價砷為砷酸，如  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$ ，溶解性三價砷為亞砷酸，如  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{HAsO}_3^{2-}$ 。通常在好氧的表面水體中砷以五價型態存在(Ferguson and Gavis, 1972; Sorg et al., 1978)。

我國自來水水質標準要求砷濃度在 50  $\mu\text{g/L}$  以下，而在宜蘭、嘉義縣市、台南縣市、高雄縣、屏東縣等地區之地下水井中，均曾檢出含有高濃度砷的水樣，台南縣市不合格率甚至高達 48.1%(環保署，1999)。近年來流行病學對砷的致癌性研究，更促使美國環保署建議將其最高含量(maximum contaminant level, MCL)再降至 2~20  $\mu\text{g/L}$  (Hering et al., 1996)。本研究以五價砷為對象，探討混凝沉澱及離子交換法對砷之去除效率。

## 實驗材料與方法

實驗水樣係由砷酸鈉( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、高嶺土(作為濁度來源)及 Milli-Q 純水配置而成。混凝實驗以瓶杯試驗(Jar test)裝置進行，配製初始 As(V)濃度為 3.3 mg/L，以 IN 氫氧化鈉或過氯酸調控 pH 分別為 5、6、7、8、9 及 10，並分別以氯化鐵、硫酸鋁及 PAC 為混凝劑，經快混 1 分鐘(100 rpm)、慢混 20 分鐘(30 rpm)，而後靜置 30 分鐘，取上澄液經 0.45  $\mu\text{m}$  孔徑的濾紙過濾後，進行 As(V)之分析。

批次(Batch type)離子交換實驗，分成恆溫動力實驗、恆溫平衡實驗及競爭交換實驗三種。恆溫動力實驗以 100 mL 水樣置於 250 mL 附有螺旋帽蓋之三角錐瓶內，加入離子交換樹脂(IRA-402)，以 0.01 N 及 1 N 之 NaOH 及  $\text{HNO}_3$  調控 pH 5~11.6，藉由恆溫水浴槽內之振盪攪拌器，並在氮氣環境中進行攪拌、混合，於不同反應時間後，取出樣品過濾後，分析 As(V)之濃度。恆溫平衡實驗則以同樣方法，將不同砷濃度與不同 pH 之樣品，均經 3 小時之接觸時間後，予以固液分離及分析 As(V)之濃度。競爭交換實驗以  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{HCO}_3^-$  為添加之陰離子，探討其對 As(V)去除效率之影響。

離子交換管柱實驗裝置如圖 1 所示，玻璃管柱之內徑為 10 mm，管柱總長度為 200

mm，實驗時填充離子交換樹脂深度為 130 mm，即填充樹脂總體積為 10.2 cm<sup>3</sup>，填充量為 6.775 g，故總體密度(Bulk density)為 0.638 ± 0.005 g 樹脂/cm<sup>3</sup>，孔隙度(Porosity)為 0.6。合成之含砷原水儲存於一 15 公升之水槽內，pH 約 8~9，經定量幫浦將原水以固定流量(27、60 及 90 mL/min，相對之水力停留時間分別為 0.228、0.102 及 0.068 分鐘)送至交換管柱內，以向下流方式流出，按時收集出流水分析 As(V)之殘餘濃度。因 IRA-402 為強鹼性陰離子交換樹脂，再生時以 5% NaCl，13.8、36 及 60 mL/min 三種流量進行再生，並比較所需再生劑總量與再生效率。再生完成後，以去離子水慢洗及快洗兩程序清除再生劑，直至出流水中測不出殘留之氯離子為止。

砷之分析方法乃是應用溶液中之 As(V)於酸性環境下可與鉬酸銨(ammonium molybdate, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · H<sub>2</sub>O)中的鉬(Mo)形成藍色的錯化合物，將此錯化合物經分光光度計，在紫外光和可見光範圍之全波長掃描後，發現該錯化合物在波長 865 nm 可達最大吸光值，且不同濃度之五價砷所形成的藍色錯化合物亦與其相對應之吸光度成正比。

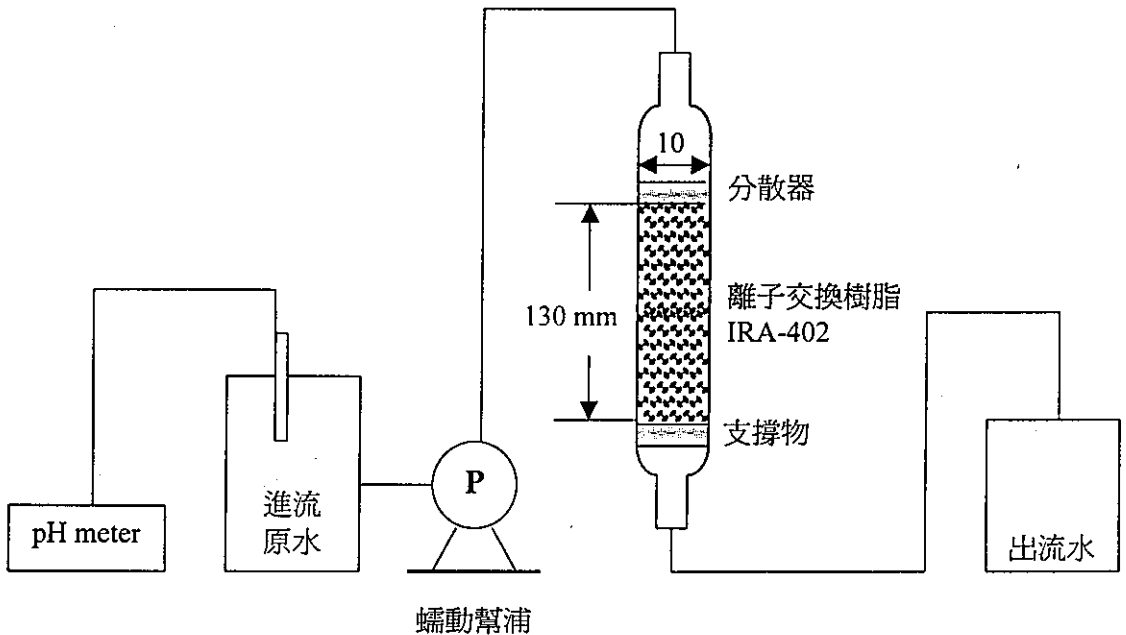


圖 1 離子交換實驗管柱裝置示意圖

## 結果與討論

### 1. 混凝實驗結果

初始 As(V) 濃度為 3.3 mg/L，以氯化鐵、硫酸鋁、多元氯化鋁(PAC)三種混凝劑進行瓶杯試驗。比較三種混凝劑在不同 pH 值及加藥量下對 As(V) 之去除率，以氯化鐵除砷效率最佳，在 pH>6 以上時，加藥量  $2 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{3+}$ ，砷之去除效率可達 96~99% 以上，此與 Scott et al.(1995) 所得以 3~10 mg/L 氯化鐵可達 81~96% 以上的砷去除率結果大致符合；且其最佳去除率之 pH 值範圍，會隨氯化鐵加藥量之增加而往高 pH 偏移的現象。對硫酸鋁( $1\sim 5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Al}^{3+}$ )及 PAC(20-400 mg/L)而言，有一較佳去除率 pH 範圍，皆在 pH 6~8 之間，其去除率達 95~98%，當 pH>8 時，除砷效率則下降迅速，結果與 Gullidge and O'Connor(1973)以鋁鹽及鐵鹽除砷實驗類似，其原因可能是砷酸根離子由  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  到  $\text{HAsO}_4^{2-}$  型態的改變。

圖 2 為添加不同濁度，三種混凝劑在最佳加藥量與 pH 條件下，砷之去除實驗結果。仍以氯化鐵之砷去除效果較佳，硫酸鋁及 PAC 略差些，但均可達 94% 以上之去除效率，而濁度之高低所造成之影響並不明顯。Cheng et al.(1994)在美國加州進行除砷之模型廠試驗，也得到類似的結果。

由於濁度的增減對於砷去除效率並沒有相關性，因此以 pH 值及加藥量此兩因素考量不同混凝劑的最佳操作條件。圖 3 為三種混凝劑在各較佳加藥量下 pH 值對 Log(殘餘砷濃度)的關係，由圖大致可看出各混凝劑之最佳 pH 值。而圖 4 為三種混凝劑在最佳 pH 值下加藥量對 Log(殘餘砷濃度)的關係，氯化鐵的最佳 pH 值為 6，最佳加藥量為  $2 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{3+}$  (11.2 mg/L)；但因其最佳 pH 範圍太窄，操作困難，所以考慮以去除率高之 pH 範圍取一最佳 pH 為 8，最佳加藥量提昇至  $10^{-3}$  M  $\text{Fe}^{3+}$  (56 mg/L)；硫酸鋁最佳 pH 值為 6，最佳加藥量為  $10^{-4}$  M  $\text{Al}^{3+}$  (2.7 mg/L)；而多元氯化鋁(PAC)最佳 pH 值為 8，最佳加藥量為 300 mg/L。

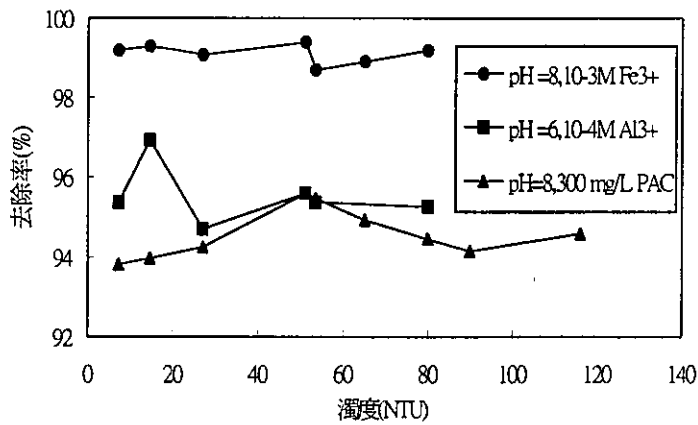


圖 2 在三種混凝劑之最佳 pH 值，最佳加藥量情況下，添加濁度對砷去除效率之影響。

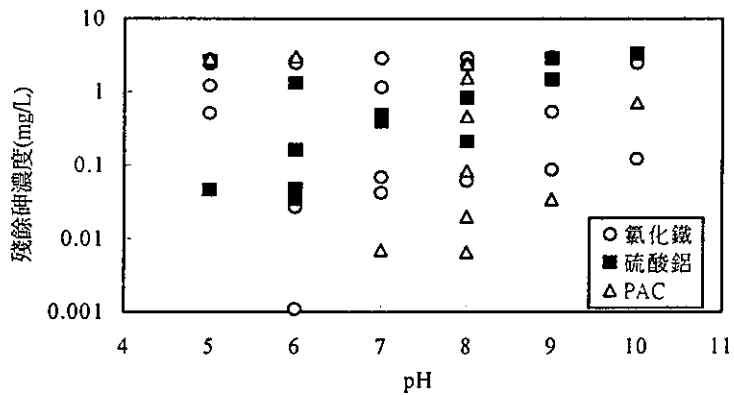


圖 3 pH 值對殘餘砷濃度之關係圖

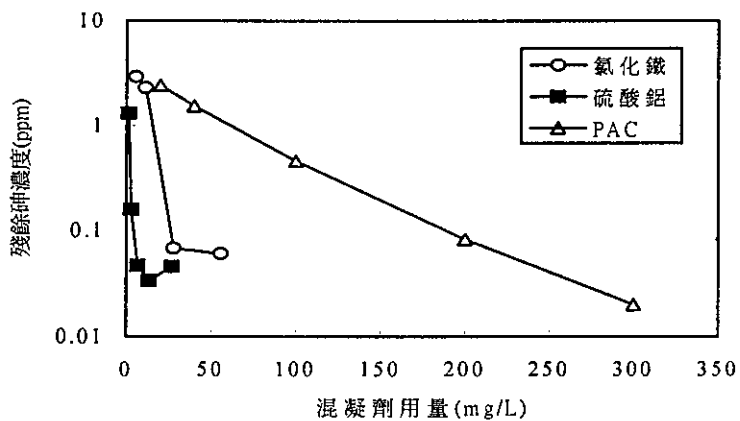


圖 4 加藥量對殘餘砷濃度之關係圖

## 2. 批次離子交換實驗結果

離子交換動力實驗以  $\text{As(V)}$   $6.77 \times 10^{-4} \text{ M}$  ( $50 \text{ mg/L}$ ) 為初始濃度，在  $\text{pH}$  5~11.6 下進行，經 10 分鐘後， $\text{As(V)}$  已有 63%~75% 之去除率；而約在 60-90 min 時，去除率上升至 79%~99.9%，並漸趨穩定。並且  $\text{pH}$  值愈高，去除率愈高。因此，後續之批次離子交換實驗，均採用 3 小時為達近似平衡之操作時間。

批次離子交換平衡實驗在 100 mL 之砷酸溶液中，加入 1 g IRA-402 離子交換樹脂， $\text{As(V)}$  初始濃度為 0~1000 mg/L，控制溶液  $\text{pH}$  值在 5, 7, 8, 9, 11, 11.6。圖 5 為  $\text{As(V)}$  之去除率，圖 6 為每單位樹脂之交換  $\text{As(V)}$  量 ( $\text{mg-As/g-樹脂}$ )。由圖可知砷酸初始濃度越高，離子交換樹脂去除率越低；改變  $\text{pH}$  值會影響樹脂之交換容量， $\text{pH}$  11 時為最佳之狀況；以每公克樹脂之交換  $\text{As(V)}$  量計算， $\text{As(V)}$  初始濃度越高，交換  $\text{As(V)}$  量隨之增加。若以 Langmuir 模式推算不同  $\text{pH}$  之最大交換容量，結果如表 1 所示。

圖 7 與圖 8 為  $\text{As(V)}$  濃度  $6.77 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，在  $\text{pH}=5.15, 8, 9$  及 11， $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  以不同濃度配比加入 (濃度包含  $0\sim 6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  之範圍) 之競爭交換結果。由圖可知  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{HCO}_3^-$  在  $\text{pH}=5.15$  情況下，去除效率改變最大。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{As(V)}$  濃度配比 1、3、9 時，去除率分別減少 17.3%、57.5% 及 56.3%；而  $\text{HCO}_3^-/\text{As(V)}$  濃度配比 1、3、9 時，去除率分別減少 6.5%、11.8% 及 47.6%。而在  $\text{pH}$  8 與 9 時，此種影響較不明顯。

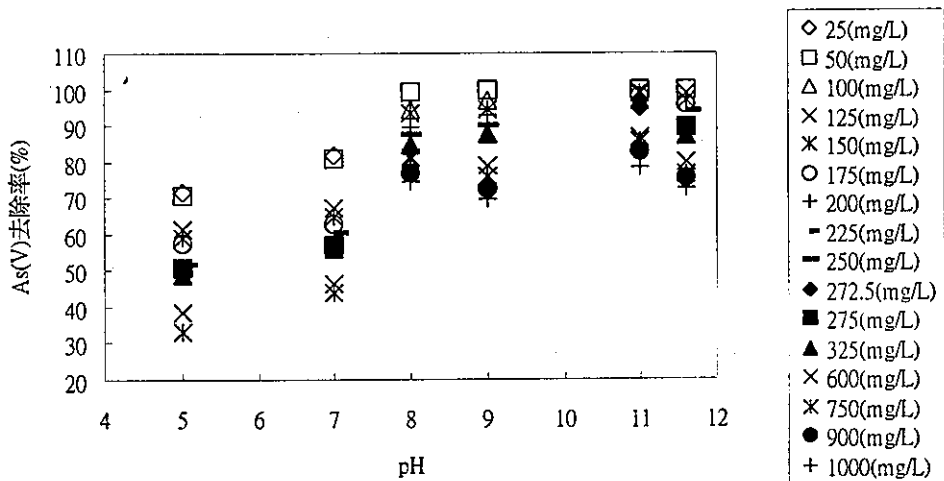


圖 5 批次離子交換平衡實驗之  $\text{As(V)}$  去除率

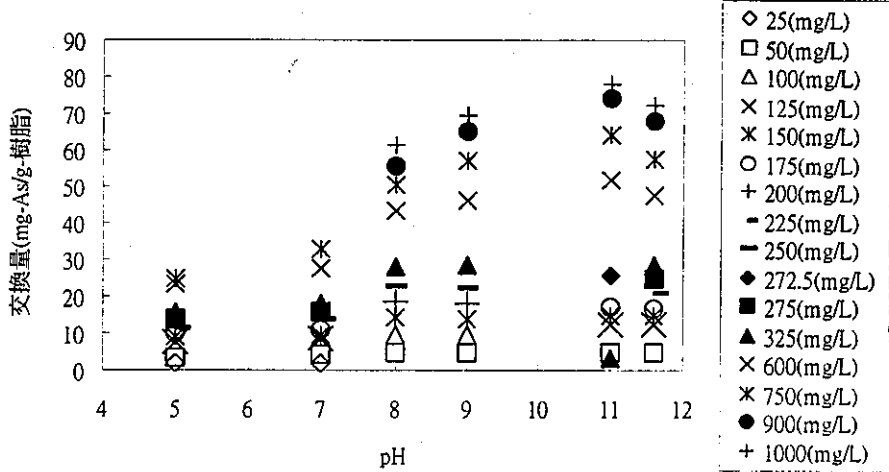


圖 6 批次離子交換平衡實驗之每單位樹脂交換 As(V)量

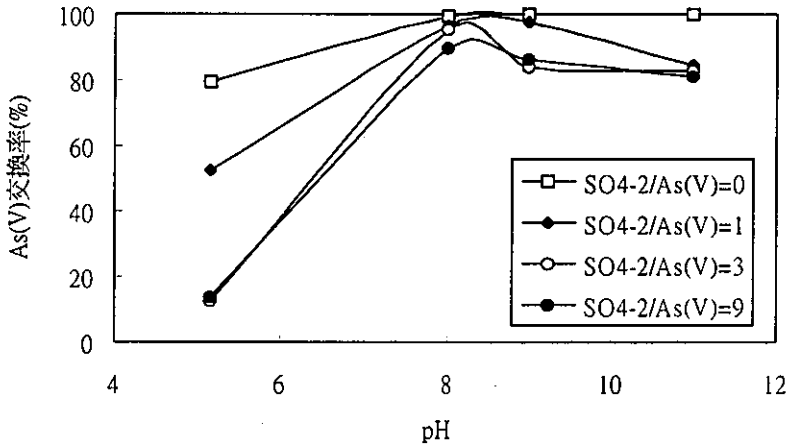


圖 7 不同  $\text{SO}_4^{2-}/\text{As(V)}$  濃度配比下之競爭交換

表 1 以 Langmuir 模式推算不同 pH 之最大交換容量(mg As(V)/g 樹脂)

pH 值	5	7	8	9	11	11.6
最大交換容量	34.0	49.3	74.5	80.2	86.9	81.8

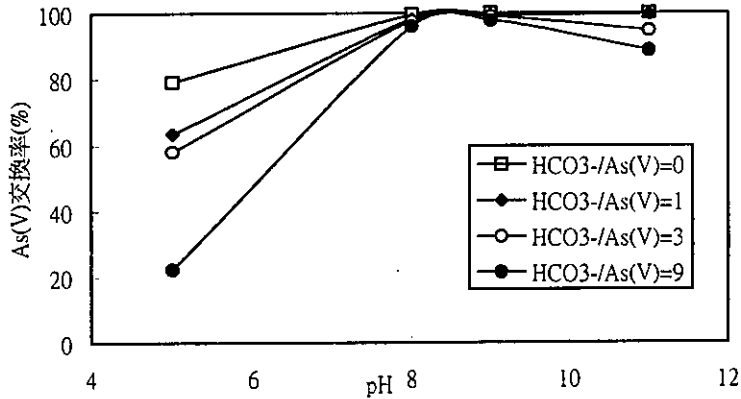


圖 8 不同 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/As(V)濃度配比下之競爭交換

### 3.管柱試驗結果

在連續式離子交換管柱試驗中，進流量係以離子交換樹脂在管柱內所佔床體積 (bed volume, BV)為單位，圖 9 為進流原水砷濃度 50 mg/L，pH 為 8~8.5，三種原水進流量(27、60、90 ml/min)之貫穿曲線(breakthrough curve)，曲線上方之面積可以表示離子交換容量。經由計算得知，三種進流速率(27、60、90 ml/min)之離子交換容量分別為 91.0、78.2 及 84.9 mg-As/g-樹脂，平均為 84.7 mg-As/g-樹脂，略比表 1 所得之最大交換容量略高些。

圖 10 為三種不同進流 As(V)濃度(10、25 及 50 mg/L)在進流量為 90 mL/min 時之貫穿曲線。若定義出流水濃度為進流水濃度 5%時為貫穿點，則三種進流濃度(10、25、50 mg/L)之貫穿點分別在 4.58、1.2 及 0.583 小時，相當於 2425、635 及 309 單位之樹脂體積(BV)，貫穿點出現之時間隨進流砷濃度之增加而減短。但若計算貫穿曲線上之面積，得離子交換容量分別為 86.5、86.4 及 84.9 mg-As/g-樹脂，平均為 85.9 mg-As/g-樹脂，似不太受到進流水 As(V)濃度之影響。

圖 11 為進流砷濃度 50 mg/L，三種進流量經離子交換樹脂處理後，再分別以 5%氯化鈉為再生劑，以不同再生流量(13.8、36 及 60 ml/min)，再生劑體積與出流水中殘餘砷濃度之關係圖。當出流水中殘餘砷濃度小於 0.1 mg/L 時的 BV 值依次為 458、524 及 561 單位樹脂體積，隨著再生劑流量增大而增加。經計算出流水砷之累積量分別為

52.62, 42.91 及 26.17 mg-As/g-樹脂，再生效率依序為 57.8%，54.8%及 30.8%，表示進流水以高流率進行再生時，停留時間短，樹脂無法完全與再生液作用，使得再生效率降低。

圖 12 為進流砷濃度 10 mg/L，流量 90 ml/min 時出流水濃度與 pH 值變化情形。進流原水 pH 值約為 8~9，進行離子交換時，出流水一開始之 pH 值降低至 pH 5~6 之間，此為砷酸與樹脂反應產生 HCl，造成 pH 值急劇下降；隨著樹脂逐漸飽和，出流水 pH 值會上升至與進流 pH 值相同，此與 Horng and Clifford (1997)以離子交換樹脂 IRA-548 去除 As(V)的結果近似。

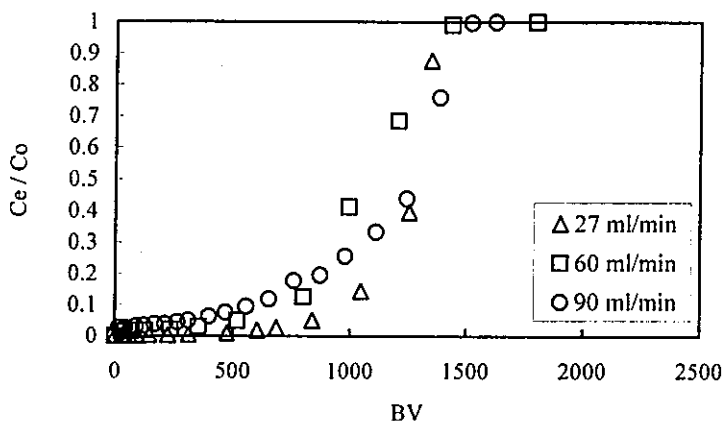


圖 9 不同原水進流量之貫穿曲線(砷初始濃度為 50 mg/L，BV=樹脂床體積)

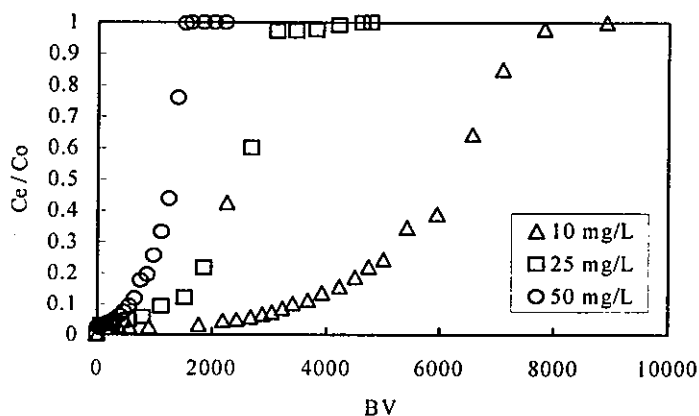


圖 10 不同原水 As(V)濃度之貫穿曲線(進流量 Q=90 ml/min)

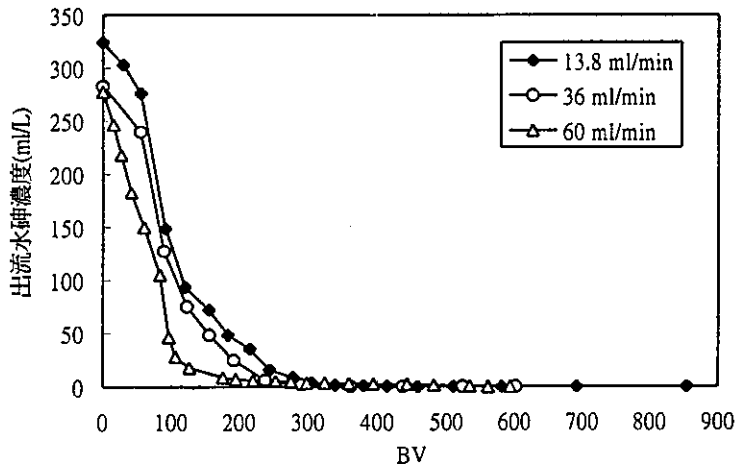


圖 11 不同再生劑進流量之再生劑體積與出流水中殘餘砷濃度之關係圖(進流原水砷濃度為 50 mg/L)

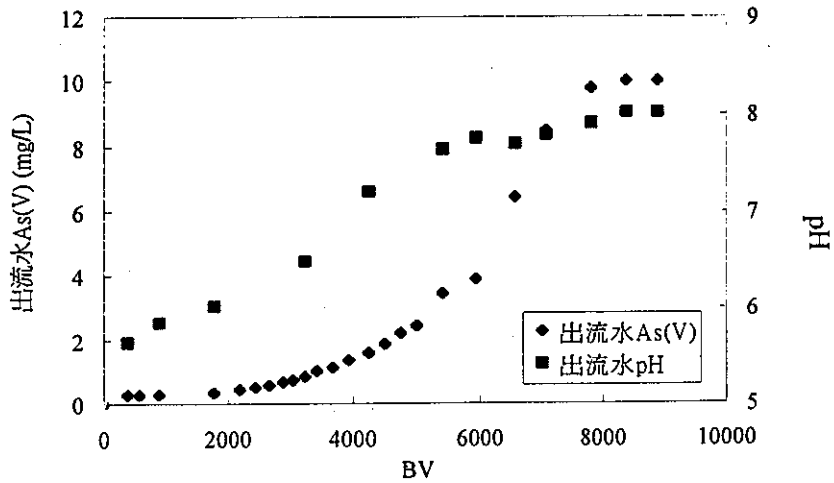


圖 12 進流砷濃度為 10 mg/L，流量 Q=90 ml/min 時，出流水濃度與 pH 值之變化情形

## 結 論

1. 混凝實驗結果顯示，在初始 As(V) 濃度為 3.3 mg/L 時，以氯化鐵、硫酸鋁或 PAC 之最佳操作狀況，都可以將其濃度降至 50  $\mu\text{g/L}$  以下，其中又以氯化鐵除砷效率為最佳。
2. 批次離子交換實驗結果顯示，As(V) 初始濃度越高，離子交換樹脂去除率越低；但每公克樹脂之交換 As(V) 量越高。pH 值會影響樹脂之交換容量，在 pH 11 時，為最佳之狀況。
3. 以不同濃度配比之  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  進行競爭交換實驗，發現在 pH=5.15 情況下，影響頗大， $\text{SO}_4^{2-}$  之影響又比  $\text{HCO}_3^-$  之影響要大，而在 pH 8 與 9 時，則可忽略  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{HCO}_3^-$  對 As(V) 去除效率之影響。
4. 不同進流速率之離子交換管柱試驗，所得貫穿曲線經計算得離子交換容量平均為 84.7~85.9 mg-As/g-樹脂，與以 Langmuir 模式推算之最大交換容量 80.2 mg-As/g-樹脂甚為接近。
5. 以 5% 氯化鈉為再生劑，在再生流量分別為 13.8，36，60 ml/min 時，出流水砷之累積量分別為 52.62、42.91 及 26.17 mg-As/g-樹脂，再生效率分別為 57.8%，54.8 及 30.8。顯示要提高再生效率，必須再增加再生劑之停留時間。

## 參考文獻

1. Chen, S. L., "Arsenic Species in Groundwaters of the Blackfoot Disease Area, Taiwan", *Envir, Sci. and Technol.*, Vol. 87, No. 5, pp.877-881 (1994).
2. Cheng, R. C., S. Liang, H.-C. Wang and M. D. Beuhler, "Enhanced Coagulation for Arsenic Removal", *J. AWWA*, Vol. 86, No. 9, pp.79-90 (1994).
3. Edwards, M., "Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation and Fe-Mn Oxidation", *J. AWWA*, Vol. 86, No. 9, pp.64-78 (1994).
4. Ferguson, J. F. and J. A. Gavis, "A Review of the Arsenic Cycle in Natural Water", *Water Research*, Vol. 6, No. 11, pp.1259-1274 (1972).
5. Galledge, J. H. and J. T. O'Connor, "Removal of Arsenic (V) from Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides", *J. AWWA*, Vol. 65, No. 8, pp.548-552 (1973).

6. Hering, J. G., P. Y. Chen, J. A. Wilkie, M. Elimelech and S. Liang, "Arsenic Removal by Ferric Chloride", *J. AWWA*, Vol. 88, No. 4, pp.155-167 (1996).
7. Horng, L. L. and D. Clifford, "The Behavior of Polyprotic Anions in Ion-Exchange Resins", *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 35, No. 1-2, pp.41-54 (1997).
8. Lopez, M., J. Coca, and H. Sastre, "Anion Exchange in Amberlite IRA-400 and Amberlite IRA-410 Ion Exchange Resins", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 37, No. 2, pp.274-277 (1992).
9. McNeill, L. S. and M. Edwards, "Soluble Arsenic Removal at Water Treatment Plants", *J. AWWA*, Vol. 87, No. 4, pp.105-113 (1995).
10. Nenov, V., N. Dimitrova and I. Dobrevsky, "Recovery of sulphuric acid from waste aqueous solutions containing arsenic by ion exchange", *Hydrometallurgy*, Vol. 44, No. 1-2, pp.43-52 (1997).
11. Scott, K. N., J. F. Green, H. D. Do and S. J. McLean, "Arsenic Removal by Coagulation", *J. AWWA*, Vol. 87, No. 4, pp.114-126 (1995).