

鐵氧化物材料處理水中亞鐵離子 (Fe^{+2}) 之研究

*劉峻嶠, **黃耀輝

*研究助理, **助理教授

國立成功大學化學工程學系

摘要

本研究係利用由流體化床—Fenton (FBR—Fenton) 法在同樣操作條件但不同陶瓷擔體 (代號 B1、C1 和 S1) 以及不同操作時間下所生成之三種鐵氧化物材料為研究對象, 來進行各種不同的操作條件對水中亞鐵離子 (Fe^{+2}) 之處理效果。

本研究實驗內容包括: 鐵氧化物材料基本性質的鑑定, 鐵氧化物材料抗酸強度的測定, 鐵氧化物材料去除亞鐵離子能力的鑑定, 其中在鐵氧化物材料去除亞鐵離子能力的鑑定中操作變因有: 亞鐵離子濃度, 鐵氧化物材料單位體積之使用量, 亞鐵溶液 pH 值 3 種。

由實驗發現 C1 的總含鐵量最高 (312.5 mg-Fe/g-solid), 抗酸強度也最強 (溶鐵百分率為 0.003%), 而且除鐵效能也高達 1.466 mg-Fe/g-solid; 欲處理的亞鐵溶液離子濃度越高, 其除鐵效能越高, 但處理後殘餘的濃度較高; 使用的鐵氧化物材料量越多, 處理後殘餘的濃度越低, 但除鐵效能較低; 處理的亞鐵溶液 pH 值越高, 處理後殘餘的濃度越低, 且除鐵效能較高。而處理時間並不需太久, 否則反而會有越處理濃度反而上升的情形出現。

前言

鐵為地殼中含量極豐富的元素, 一般都以鐵氧化物的狀態存在於土壤中, 所以地下水本身亦含有少量的亞鐵離子, 若是要將其直接用於飲用水並不恰當; 另外由

於台灣的工業快速成長, 工廠製程用水的使用量也相對的增加, 加上地下工廠可能不當的處理其廢棄物而更嚴重的污染了地下水。日本舉世震驚的水俣病、痛痛病以及台灣西南沿海過去盛行的烏腳病, 均是地下水受到重金屬及砷的污染而引起的。如今台灣南部不少地區地下水亞鐵含量高達 5ppm 以上, 為了保障飲用水安全, 發展一套完善的水質處理技術是迫切需要的 [1]。

在淨水工程中, 常用來除去亞鐵離子之方法有混凝沈澱、離子交換、逆滲透、電透析...等, 傳統的淨水工程以混凝沈澱為例, 通常還需要外加混凝劑 (如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3) 以增加除鐵效果, 且當 pH 值為中性時 Fe^{+2} 會快速氧化成 Fe^{+3} 而較不易由混凝沈澱去除。本研究試圖利用鐵氧化物具較大的比表面積與表面電性分布之特性來處理亞鐵溶液; 但以往使用的材料均為膠體顆粒, 雖有效果但卻分離不易 [2], 故駱尚廉等人 [3, 4] 開始利用覆膜方法將膠體顆粒覆在各種不同的擔體上, 處理效果亦有不錯的成效且分離過程大為縮減, 惟覆在擔體上的膠體顆粒含量不高, 故影響其整體效能及使用壽命的長短。而范煥榮等人 [5] 則將擔體換成活性炭, 而覆膜鐵量提升了數倍, 故整體效能更佳。

本研究利用流體化床—Fenton (FBR—Fenton) 法生成含有較高鐵氧化物含量的材料, 預期可有更好的處理效果, 並尋求其較佳處理效果的操作條件。

實驗材料

三種鐵氧化物材料製備條件

(1) FeOOH-B1:

操作 pH 值在 3.5 ± 0.5 之間， Fe^{+2} 和 H_2O_2 進料濃度均為 100 ppm， $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ 的進料速率比 = 1:1，製備時間為 12 個月。

(2) FeOOH-C1:

操作 pH 值在 3.5 ± 0.5 之間， Fe^{+2} 和 H_2O_2 進料濃度均為 100 ppm， $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ 的進料速率比 = 1:1，製備時間為 4 個月。

(3) FeOOH-S1:

操作 pH 值在 3.5 ± 0.5 之間， Fe^{+2} 和 H_2O_2 進料濃度均為 100 ppm， $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ 的進料速率比 = 1:1，製備時間為 4 個月。

其中 B1 是在染整廠以實廠的廢水製備，另外兩種則均是在實驗室以自來水調配的亞鐵溶液製備。

研究方法

實驗儀器

- (1) 原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectrophotometer / AA, HITACHI Z-6100 Polarized Zeeman)
- (2) 恆溫震盪槽 (Deng Yng)
- (3) pH / MV METER (SUNTEX TS-1)
- (4) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope / SEM, HITACHI S4100)

鐵氧化物材料基本性質的鑑定

(1) 總含鐵量[4]

取 3 種鐵氧化物材料各 1g 分別置於 3 杯 50 mL、6N 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 中以密閉情況下輕微攪拌達 24 hr 後，鐵離子即可全部溶出，

再利用定量 50 mL 的去離子水清洗殘留的鐵離子，最後溶液適度稀釋後即可由 AA 分析鐵濃度而換算成總含鐵量。

(2) 草酸溶鐵量[6]

取 3 種鐵氧化物材料各 0.3g 分別置於 3 杯 25 mL、pH3、0.2 M 的草酸 / 草酸銨溶液中並在黑暗環境下輕微攪拌達 2 hr 後，非晶態鐵氧化物即可全部溶出，再利用定量 25 mL 的去離子水清洗殘留的鐵離子並添加 50 mL 的鹽酸予以酸化確定無氫氧化鐵沉澱產生，最後溶液適度稀釋後即可由 AA 分析鐵濃度而換算成草酸溶鐵量。

表面非晶態鐵百分率 = $[\text{Fe}_o] / [\text{Fe}_t]$

$[\text{Fe}_o]$: 草酸溶鐵量 (mg-Fe/g-solid)

$[\text{Fe}_t]$: 總含鐵量 (mg-Fe/g-solid)

(3) 整體密度

取定體積的鐵氧化物材料於已稱重的定量瓶或量筒內再稱重，其增加的重量除以體積即為整體密度 (bulk density)。

(4) 平均顆粒直徑和孔隙度

利用各種不同網目的篩網由大到小疊置後，放入已知重量的鐵氧化物材料晃動至各層不再有材料落下後，稱取每一層所佔的重量分率後即可換算成平均顆粒直徑。

孔隙度 (ϵ_m) 可用以下的公式求得[7]:

$$\epsilon_m = 1 - 0.356 (\log D_p - 1)$$

$$\text{且 } 0.002 \text{ in} < D_p < 0.02 \text{ in}$$

ϵ_m : 即將流體化時之孔隙度
(即為最小孔隙度)

D_p : 平均顆粒直徑 (μm)

批次方式探討鐵氧化物材料在不同的操作情況下對重金屬離子的處理效果

(1) 鐵氧化物材料抗酸強度的測定

取 3 種鐵氧化物材料各 0.5g 分別置於 3 杯 500 mL 的去離子水中 (即初始亞鐵離

子濃度為 0 ppm)，並添加 0.1 M 之 Na_2SO_4 (pH4、pH5) 或 0.1 M 之 NaHCO_3 (pH6) 當作緩衝液和背景電解質 (其中 NaHCO_3 需先曝氣 24hr 使 pH 值達穩定)，調整溶液 pH 值為 4、5、6，以開放環境下輕微攪拌，於 0.5、1、2、4 hr 時取樣，由 AA 分析鐵濃度而換算成溶鐵百分率。

溶鐵百分率 = $\frac{[\text{Fe}_s]}{[\text{Fe}_t]}$

$[\text{Fe}_s]$: 溶鐵量(mg-Fe/g-solid)

(2) 鐵氧化物材料去除亞鐵離子能力的鑑定

將鐵氧化物材料置於欲處理之溶液中，以開放環境下輕微攪拌，定時取樣並由 AA 分析鐵濃度而換算成亞鐵去除率和除鐵效能。控制變因為：處理溫度為 30 °C，震盪速度為 80rpm，緩衝液和背景電解質濃度為 0.1 M 之 Na_2SO_4 ；操作變因為：鐵氧化物材料種類，處理時間，溶液 pH 值，亞鐵離子濃度，鐵氧化物材料使用量。

結果與討論

鐵氧化物材料基本性質的鑑定

(1) 總含鐵量

3 種鐵氧化物材料總含鐵量如 Table.1 所示均超過 250 mg-Fe/g-solid，比起覆膜方法高了超過 25 倍[1]，其中又以 C1 最高，達 312.5 mg-Fe/g-solid，推測是因陶瓷粉末擔體擁有較高的比表面積，使得總含鐵量較高。

(2) 草酸溶鐵量

3 種鐵氧化物材料的草酸溶鐵量如 Table.1 所示均不高，其中草酸溶鐵量最高的 S1 也只達 36.67 mg-Fe/g-solid，表面非晶態鐵百分率為 12.39%，推測是因灰渣擔體形狀較不平滑，故鐵氧化物長的亦較不平滑，導致表面非晶態鐵的比率稍高。

(3) SEM 的觀察

由 Fig.1 的 SEM 圖可以發現 3 種鐵氧化物材料均比擔體本身要來的平滑，而且擔體越平滑者鐵氧化物材料也越平滑，因其機制為一層一層不斷的結晶，且由於擔體受流體化的影響而均勻的結晶，故形狀會逐漸接近圓形。另外在 B1、C1 的 SEM 圖中亦可發現有裂縫的存在，乃因其不可能形成完美結晶，必定有缺陷產生。

批次方式探討鐵氧化物材料在不同的操作情況下對重金屬離子的處理效果

(1) 鐵氧化物材料抗酸強度的測定

由 Table.2 可以發現 pH 值越接近中性溶鐵量越低，溶鐵百分率均低於 0.01%，且 3 種鐵氧化物材料中又以 C1 的溶鐵量最少，S1 的溶鐵速度最慢，推測是因為擔體較接近圓形，所以生成的鐵氧化物材料的裂縫較少，故鐵較不易被溶出。

(2) 鐵氧化物材料去除亞鐵離子能力的鑑定

1. 改變亞鐵溶液離子濃度

由 Fig.2 可以發現欲處理的亞鐵溶液離子濃度越高，其除鐵效能越高，但處理後殘餘的濃度會較高；當亞鐵離子濃度由 5.38 ppm 提升至 10.73 ppm 時，除鐵效能由 0.308 mg-Fe/g-solid 提升至 0.352 mg-Fe/g-solid，而處理後殘餘的濃度由 3.84 ppm 提升至 8.97 ppm，此乃因亞鐵離子越多處理的機會越大；而且由於鐵會不停的溶出，所以若鐵氧化物材料處理已達飽和後反而會有鐵濃度越處理濃度反而越高的情形。

2. 改變鐵氧化物材料使用量

由 Fig.3 可以發現使用的鐵氧化物材料量越多，其除鐵效能越低，但處理後殘餘的濃度較低；當使用的鐵氧化物材料量由 1 g/L 提升至 5 g/L 和 10 g/L 時，除鐵效能由 1.100 mg-Fe/g-solid 下降至 0.352 mg-Fe/g-solid 和 0.279 mg-Fe/g-solid，而處理後殘餘的濃度由 9.63 ppm 下降至 8.97 ppm 和 8.02 ppm；由於溶鐵量約正比於鐵

氧化物材料使用量，且處理速度亦受鐵氧化物材料使用量影響，所以較多的鐵氧化物材料使用量可較快處理至飽和濃度，故反而會有鐵濃度越處理濃度反而越高的情形。

3. 改變亞鐵溶液 pH 值

由 Fig.4 可以發現處理的亞鐵溶液 pH 值越高，其除鐵效能越高，且處理後殘餘的濃度較低；當亞鐵溶液 pH 值由 4 提升至 5 時，除鐵效能由 0.352 mg-Fe/g-solid 提升至 1.466 mg-Fe/g-solid，而處理後殘餘的濃度由 8.97 ppm 提升至 3.40 ppm，此乃因在高 pH 值時，鐵氧化物表面帶有較多的負電荷，因此對帶正電荷的 Fe^{+2} 離子有較佳的處理效果；而且由 pH4 跟 pH5 的動力曲線圖可以知道，處理效果受限於 pH 值，故 pH4 的條件下鐵氧化物材料並沒有完全使用，而 pH5 的條件下亦是，不選擇更高的 pH 值來實驗的原因在於若 $pH > 5.5$ ， Fe^{+2} 會很快的氧化成 Fe^{+3} ，故本來不會生成沉澱(在 pH7 以上才會生成 $Fe(OH)_2$ 沉澱)卻產生了沉澱(在 pH2 以上就會生成 $Fe(OH)_3$ 沉澱)，為了避免化學沉降的效果遮蔽了實際的處理效果，故 pH 值均選定在 5 以下[8]。

結論與建議

綜觀整個研究，我們可以知道鐵氧化物材料的處理效果完全受限於以下兩個條件：亞鐵溶液 pH 值和鐵氧化物材料的抗酸強度。pH 值越高處理亞鐵離子的效果越好，但若 $pH > 5.5$ ， Fe^{+2} 會很快的氧化成 Fe^{+3} ；當鐵氧化物材料可達完全使用的情況時，溶鐵量即成為了另外一個重要的原因，因其控制了溶液可以處理的極限，故利用較高的 pH 值不但可以增加處理效果並可大幅減少溶鐵量，實在是一舉兩得啊！

若是要應用於處理實際水源，可將處理 pH 值調至接近中性，不但幾乎無鐵溶出，而且鐵氧化物材料的處理效果極佳，而雖然初期可能有沉澱生成，但隨著水源

中的離子不斷的覆在鐵氧化物材料上，故沉澱亦會慢慢溶解，最後即可達到無沉澱且極低濃度的廢水，加上又是在中性處理，不但不需要其他化學藥品的花費，而且處理畢後即可直接排放至貯水槽。另外覆在鐵氧化物材料上的離子亦可利用酸洗洗出，而達到再生的效果，故利用鐵氧化物材料來處理水中的重金屬離子實在是一個非常適當又合乎經濟效益的處理方法。

參考文獻

1. 賴進興、駱尚廉、夏聰惠，「氧化鐵覆膜濾砂去除水中銅離子之模擬」，中國土木工程學刊，第 12 卷第 1 期，第 195～202 頁 (2000)。
2. 夏聰惠、駱尚廉、林正芳，「非結晶性氧化鐵對 Cr (VI) 之吸附研究」，中國土木工程學刊，第 3 卷第 1 期，第 89～96 頁 (1991)。
3. 孫嘉福、駱尚廉，「以鐵氧化物覆膜石英砂去除水中六價鉻之探討」，中國土木工程學刊，第 8 卷第 2 期，第 273～279 頁 (1996)。
4. 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 6 卷第 1 期，第 101～110 頁 (1994)。
5. 范煥榮、王大中、P.R.Anderson，「Removal of Cu (II) by Iron Oxide-Coated Granular Activated Carbon」，中國環境工程學刊，第 10 卷第 3 期，第 193～199 頁 (2000)。
6. 周珊珊，「負載型 $FeOOH$ 流體化床的開發：可行性、反應動力及最適化的研究」，國立交通大學環境工程研究所博士論文 (1999)。
7. 葉和明，「單元操作 (一)」，三民書局，pp.254 (1983)。
8. 李敏華譯，「水質化學」，復漢出版社 (1992)。
9. D.A.Skoog、F.J.Holler、T.A.Nieman，「Principles of Instrumental Analysis 5th」，Harcourt Brace College

- Publishers , pp.139 、 pp.213 ~ 220 (1998)。
- 10.S.L.Lo 、 H.T.Jeng 、 C.H.Lai ,
“ Characteristics And Adsorption Properties of Iron—Coated Sand” , Wat. Sci. Tech. , Vol.35 No.7 , pp.63 ~ 70 (1997)。
- 11.王怡婷,「以顆粒活性碳為擔體之流體化床—Fenton 中吸附、催化及化學氧化再生作用之探討」,國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2001)。
- 12.周珊珊等,「流體化床—Fenton 法在廢水處理之應用」,工業技術研究院化學工業研究所計畫 8810V2200 / 8825JC000 (2000)。
- 13.張曼平譯,「水質分析」,北京大學出版社, pp.52~54、pp.60~64 (1991)。

Table.1—材料基本性質的比較

基本性質	FeOOH—B1	FeOOH—C1	FeOOH—S1
擔體來源	B1	C1	S1
總含鐵量(mg-Fe/g-solid)	258.5	312.5	296.0
草酸溶鐵量(mg-Fe/g-solid)	12.33	15.00	36.67
表面非晶態鐵百分率(%)	4.77	4.80	12.39
整體密度(g/cm ³)	1.33	1.27	1.14
平均顆粒直徑(mm)	0.632	0.480	0.396
孔隙度	0.359	0.401	0.431

Table.2—5g/L 鐵氧化物材料在 0 ppm、不同 pH 值下溶鐵量(ppm)的比較

材料種類	操作 pH 值	操作時間(hr)					4hr 之 溶鐵百分率(%)
		0	0.5	1	2	4	
B1	pH4	0.00	0.15	0.20	0.45	0.65	0.050
B1	pH5	0.00	0.05	0.10	0.17	0.31	0.024
B1	pH6	0.00	0.01	0.03	0.05	0.10	0.008
C1	pH4	0.00	0.10	0.15	0.20	0.25	0.016
C1	pH5	0.00	0.02	0.05	0.09	0.14	0.009
C1	pH6	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.003
S1	pH4	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.014
S1	pH5	0.00	0.01	0.03	0.06	0.10	0.007
S1	pH6	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.002

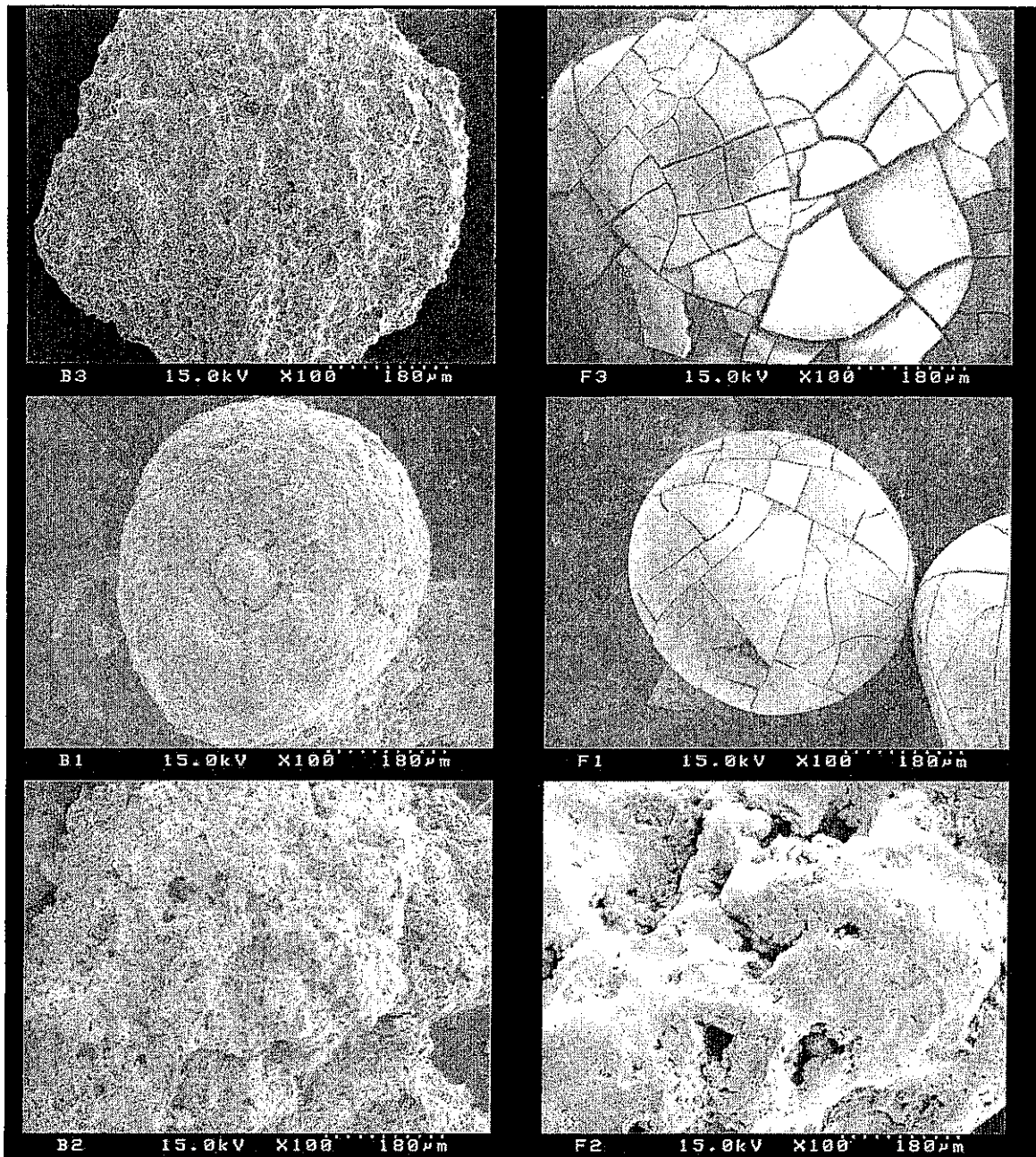


Fig.1—左排分別為 B1、C1、S1 的擔體，右排為 FeOOH B1、C1、S1

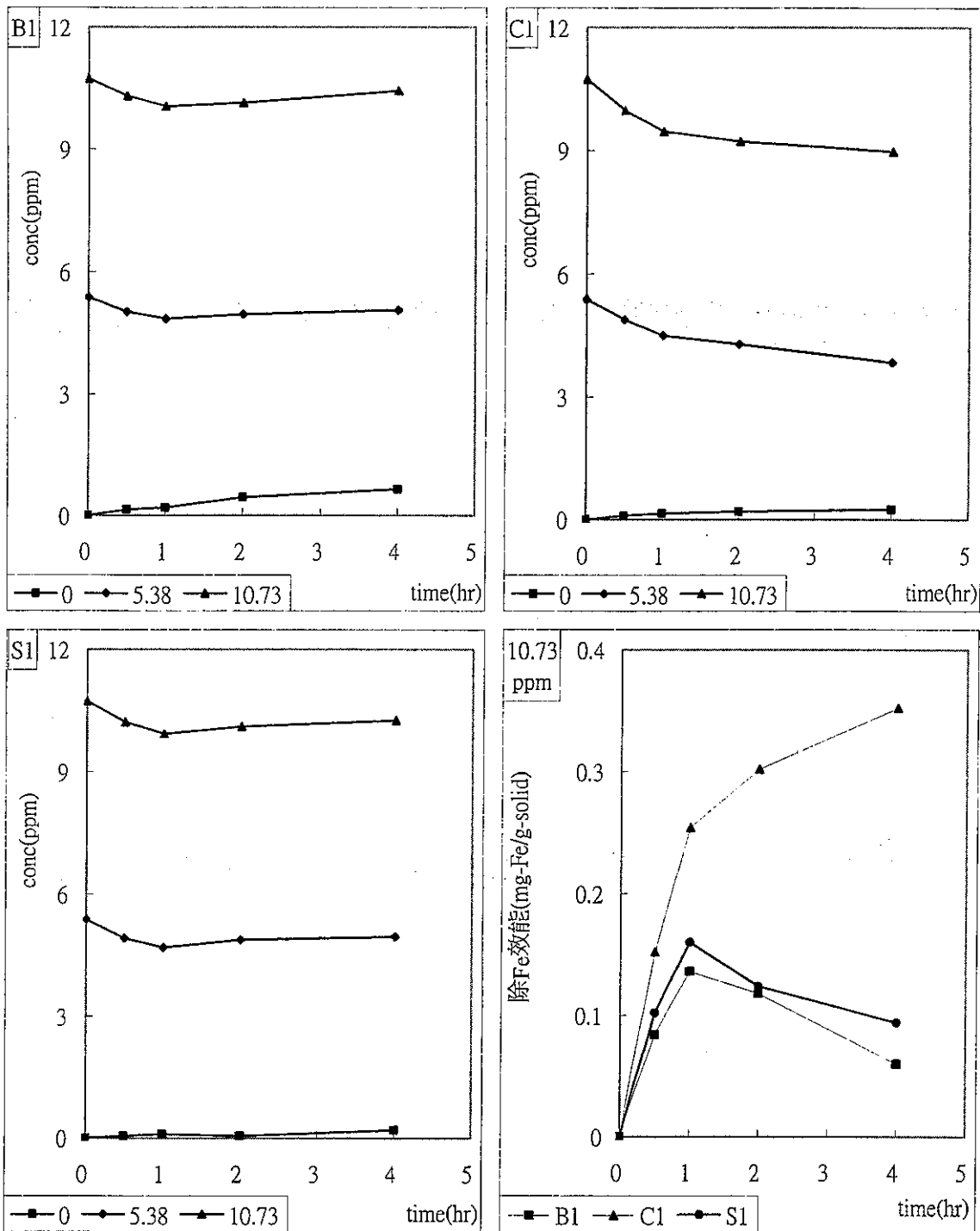


Fig.2—B1、C1、S1 在不同亞鐵溶液離子濃度下的動力曲線圖
 不同材料在相同亞鐵溶液離子濃度下的動力曲線圖

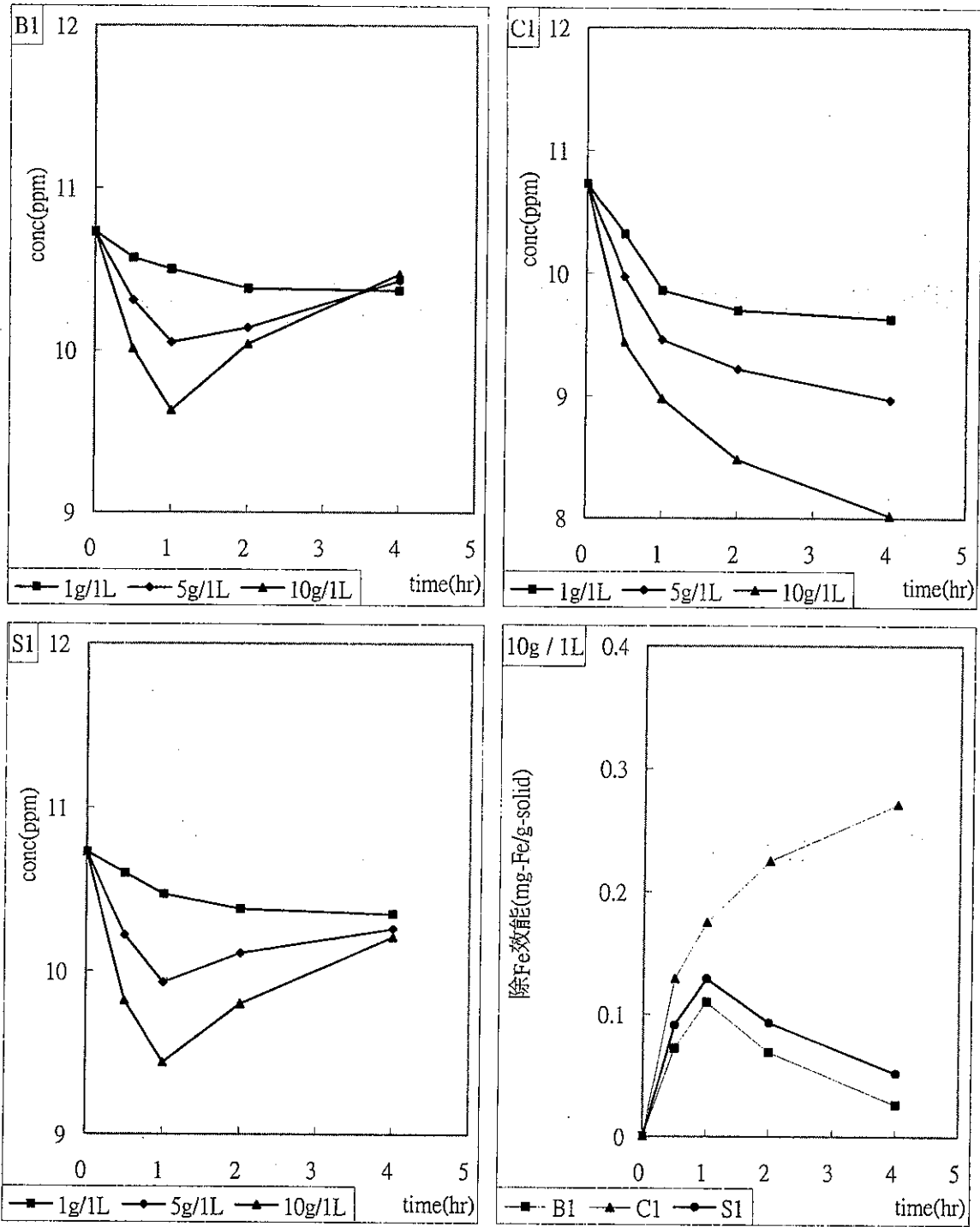


Fig.3—B1、C1、S1 在不同鐵氧化物材料使用量下的動力曲線圖
 不同材料在相同鐵氧化物材料使用量下的動力曲線圖

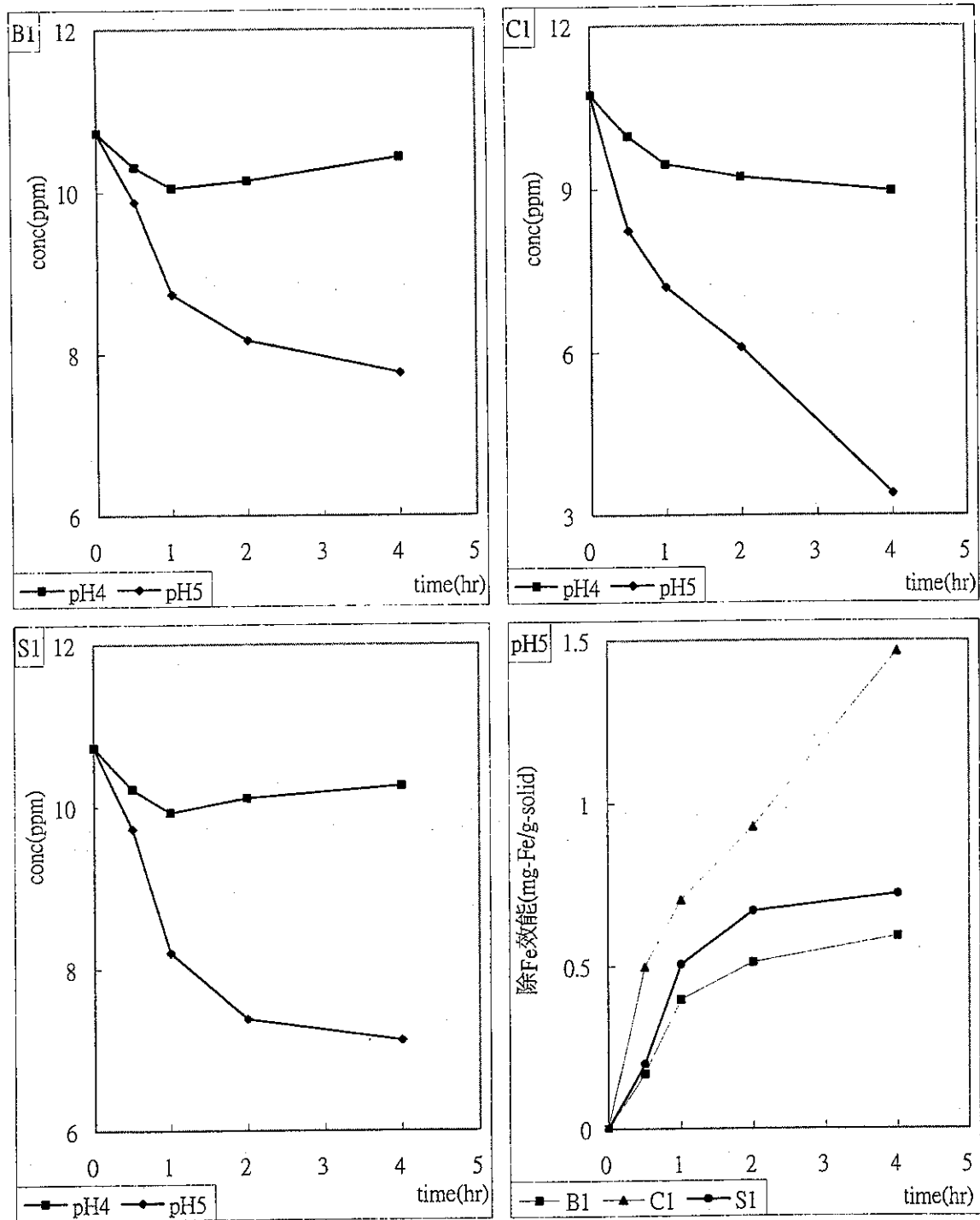


Fig.4—B1、C1、S1 在不同亞鐵溶液 pH 值下的動力曲線圖
 不同材料在相同亞鐵溶液 pH 值下的動力曲線圖