

混凝沈澱程序去除原水中鉛、鎘之研究

Removal of Lead and Cadmium from Raw Water by Coagulation Process

陳賢焜* 葉宣顯** 高肇藩***

摘 要

以人工原水進行混凝沈澱程序對水中鉛、鎘去除效率之研究，結果顯示該程序對鉛之去除效果優於鎘。所試驗之三種混凝中，多元氯化鋁去除效果又優於氯化鐵及硫酸鋁，高分子聚合物對鉛、鎘之去除並無助凝功效，pH 值對鉛、鎘之混凝去除有甚大影響，故應注意混凝程序中鹼度之補充。

一、前 言

鉛及鎘對人體有毒性，著名之痛痛病即為一例，電鍍及金屬工業廢水常含鎘，鉛則常存於油漆工業廢水、石灰石及方鉛礦區⁽¹⁾，另外，汽油中所含四乙基鉛，經汽、機車排入空氣中，會直接或間接地溶入水源中⁽²⁾⁽³⁾。目前，國內表面水資料顯示，此兩種重金屬之濃度已漸可檢出⁽⁴⁾⁽⁵⁾，有些地方甚至超出飲水標準（現行飲水標準，鉛為 0.05 mg/l，鎘為 0.01 mg/l），隨著人口之增加及工業之發展，鉛及鎘所引起之水處理問題，將日趨嚴重，必須加以正視。

本研究之目的在檢討傳統式淨水程序對重金屬鉛及鎘之去除效率及影響此一程序之參數。傳統式淨水程序主要為混凝、沈澱、過濾及消毒，本研究主要以杯瓶混凝試驗為主，探討混凝劑、助凝劑之種類、加量，pH 值、鹼度及攪拌強度、停留時間等對混凝沈澱程序去除鉛、鎘之影響，所得結果除可供訂立原水水質標準之參考外，亦可供水廠設計操作之參考。

二、實驗設備、材料與方法

(一) 混凝劑、助凝劑及人工濁度添加物

本實驗使用之混凝劑有 PAC, FeCl₃ 及 Al₂(SO₄)₃ 三種，PAC 是由台北市衛源公司所提供，含 Al₂O₃ 約 10.0 ~ 10.3 %，為無色液體，比重 1.23，pH 值約 4.0。氯化鐵及硫酸鋁均為粉末狀，是由 England 之 May & Baker 公司出品之實驗室級試藥。所使用之助凝劑為高分子聚合物，亦有三種，其性質如表一，是由台北市台灣開廣公司所提供。皂土 (Bent-

* 國立成功大學環境工程研究所研究生

** 國立成功大學環境工程研究所副教授

*** 國立成功大學環境工程研究所教授

onite) 爲一灰色微細粉末狀固體物，用以提供水中人工濁度，爲美國聖路易 Sigma 公司出品。

表一 高分子聚合物之性質

種類 性質	Cat - Flocc - T	Ca - 243	Ca - 233
使用量上限 mg/l	50	5	1
密度磅 / 立方呎	60 ~ 70	30 ~ 40	40 ~ 50
分子量	中	高	高
帶電性	+	-	不帶電
表面電荷量	高	高	無
外觀	透明至淡黃色液體	白色粉狀	白色粉狀

(二) 水樣之配製

爲求水質穩定，以利實驗數據之比較，以人工合成水樣爲研究對象，將適量之硝酸鉛 (Lead - Standardlösung, Hergestellt aus, Titrisol Merck Art. 9969) 及氯化鎘 (Cadmium - Standardlösung, Hergestellt aus, Titrisol Merck art. 9960) 加入實驗室自來水中，以達到所要求之濃度。使用自來水之原因在於自來水含適量之無機鹽類及適當之離子強度 (Ionic Strength)，其性質較接近於一般表面水。實驗室中自來水之平均水質如表二。水樣 pH 值之調整以適當濃度之硝酸或氫氧化鈉溶液爲之，濁度及鹼度則以加入皂土及碳酸氫鈉 (NaHCO₃) 爲之。

表二 實驗室自來水平均水質

pH	unit	8.2
總鹼度	mg/l as CaCO ₃	100
總硬度	mg/l as CaCO ₃	200
溶解固體量	mg/l	300
濁度	NTU	<1
硫酸鹽	mg/l	90
氯鹽	mg/l	20
鈣	mg/l	50
鎂	mg/l	30

(三) 瓶杯試驗

本研究使用之瓶杯試驗機是一座具有六個瓶位之實驗室攪拌機 (爲台北縣祥泰精機公司之祥泰 K-6 型瓶杯試驗機)，實驗時先將裝有人工水樣之六個容積 1 公升之燒杯，置於每一攪拌位置下，加入所需之混凝劑及助凝劑，隨即在 90 rpm 轉速下，快混三分鐘，轉速 30 rpm

下，慢混三十分鐘，再經六十分鐘之沈澱後，以吸管吸取液面下約 2 公分之上層澄清液 10ml，置入試管中，並且加入少許濃硝酸酸化之，再以原子吸光光度儀（澳大利亞 Varian Techtron 公司之 AA-875 型）測定上澄液中鉛或鎘之殘留濃度。

四、桶分式混凝實驗

桶分式混凝實驗用以探討攪拌強度及停留時間對去除率之影響。將 25 公升容積混凝槽裝滿人工水樣後，加入所需之混凝劑，在平均速度坡降 $G = 440 \text{ sec}^{-1}$ 下快混三分鐘，再以各種不同轉速進行慢混，慢混後沈澱 60 分鐘，再取液面下約 5 公分之上層澄清液置於試管中，並加少許濃硝酸酸化之，隨後測定其殘餘之鉛或鎘之濃度，由此可得出最佳之攪拌強度。接下來即以此攪拌強度進行混凝實驗，俟混凝完成後靜置沈澱，經不同之時間後，採集液面下約 5 公分之上層澄清液，置於試管，並酸化之，再測定鉛或鎘之殘留濃度，即可看出停留時間（或沈澱時間）對去除率之影響。

三、結果與討論

(一) 原水 pH 值、混凝劑種類及加量之影響

原水 pH 值對混凝去除鉛、鎘之影響可由圖 1 及圖 2 看出，圖 1 顯示三種混凝劑—PAC, FeCl_3 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ —之加量均為 $10 \text{ mg}/\ell$ ，原水 Pb 濃度為 $1.0 \text{ mg}/\ell$ 時，鉛去除率有隨 pH 增加而增高之趨勢，但 pH 值大於 12 後，去除率則下降（見加 FeCl_3 之曲線），此因 pH 值小於 6 時，水中鉛之溶解度由溶解度較高之 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_{(s)}$ 控制，pH 值大於 6 後，則由溶解度極低之 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(s)}$ 控制，即產生大量之 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(s)}$ 沈澱物（precipitate）而被混凝去除，而 pH 值大於 12 後，則產生溶解度稍大之 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}^{(6)}$ ，去除率亦隨之稍降。圖 2 顯示出三種混凝劑為 $20 \text{ mg}/\ell$ ，原水鎘濃度為 $0.1 \text{ mg}/\ell$ 時，鎘之去除率亦隨 pH 值之升高而增加，其主要之沈澱物為 $\text{CdCO}_3(s)^{(7)}$ ，雖然 pH 大於 10 後，主要之鎘化合物應為溶解度大於 $\text{CdCO}_3(s)$ 之 $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}^{(7)}$ ，但高 pH 時，溶液中亦易產生 $\text{CaCO}_3(s)$ ， $\text{MgCO}_3(s)$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ 等細微白色可沈降性之顆粒，鉛或鎘之離子或化合物可被此等白色顆粒吸附並隨之沈降而被去除。

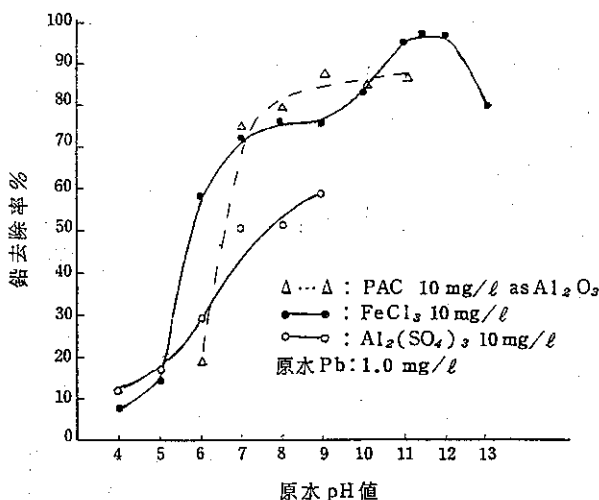


圖 1 原水 pH 值對混凝劑去除鉛之影響

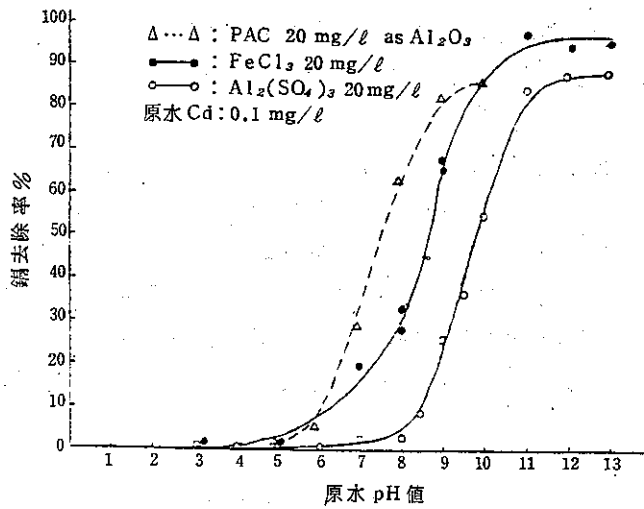


圖 2 原水 pH 值對混凝劑去除銅之影響

雖然 pH 值愈高，去除率愈好，但一般河川自然水之 pH 值在 6.8 至 8.3⁽⁸⁾ 之間，本研究選定 pH=8.0 為隨後實驗之 pH 值。圖 1 及圖 2 同時也可看出 pH=8.0 時，PAC 之效果優於 FeCl₃ 及 Al₂(SO₄)₃，圖 3 及圖 4 除顯出同樣之結果外，更可看出混凝劑加量小於 50 mg/l 時，去除率大致隨加藥量之增加而增大，加量大於 50 mg/l 後，去除率之增加有限，甚或降低，其原因可能為加入高量混凝劑後，消耗鹼度，致使 pH 值降低，增加鉛及銅之溶解度，降低去除率，另一可能之原因是混凝劑加量過多而產生重新穩定 (Restabilization) 之現象，此現象常使去除率降低。

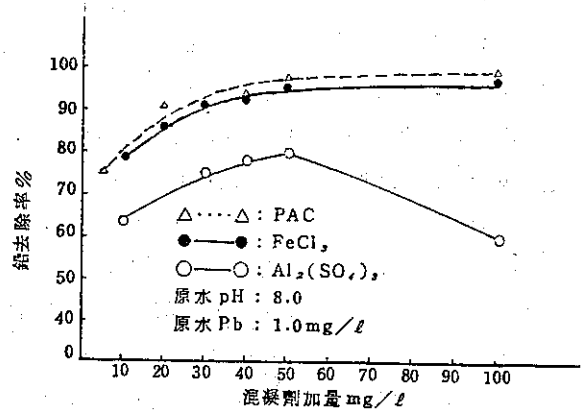


圖 3 混凝劑種類及加量對鉛去除之影響

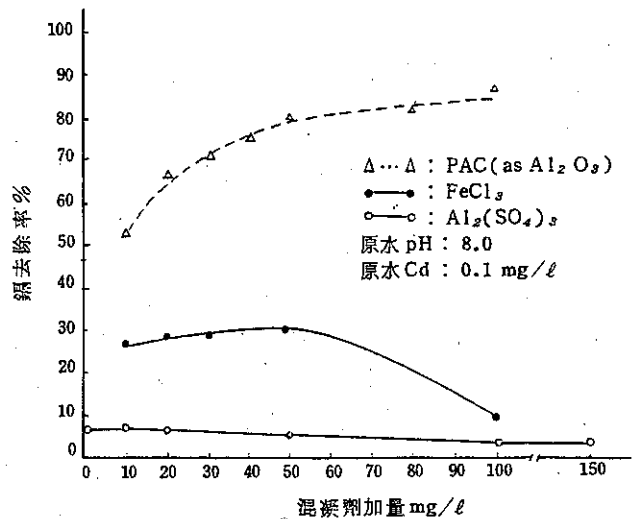


圖 4 混凝劑種類及加量對銅去除之影響

(二)助凝劑之種類及加量之影響

助凝劑之作用為使混凝劑充分發揮其效能或提高混凝效果，節省混凝劑使用量。本實驗使用之助凝劑為高分子聚合物，其性質已列於表一。實驗結果發現，高分子聚合物對本研究使用之三種混凝劑去除鉛、鎘並無助益，加量增大時，去除率甚至降低，茲以圖5及圖6說明之，將圖5與圖3比較，發現 $FeCl_3$ 加量同為 20 mg/l ，原水pH值為8.0，原水pb為 1.0 mg/l ，助凝劑之加入並未增加鉛之去除率，反而降低，比較圖6及圖4亦有同樣趨勢。高分子聚合物之助凝機構之一，在於擔任已被主凝劑去穩定 (Destabilization) 之膠體粒子間之架橋 (Bridging) 功能，以便形成較大之膠羽，而利於沈澱，但如所生成之膠羽不夠大，或由於親水基之作用，常使混凝去除效果反而變差，但此些高分子聚合物與膠體分子所形成之膠羽，有時可以很容易地在濾床內被去除，但對前述重金屬之去除，此點需進一步之實驗，才能證實。

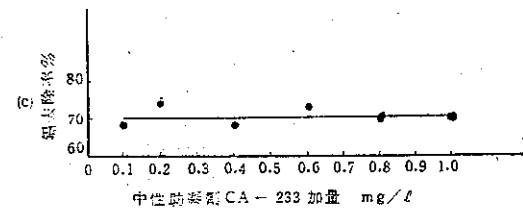
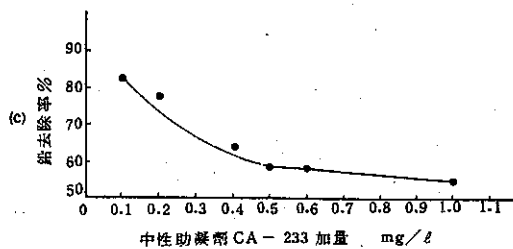
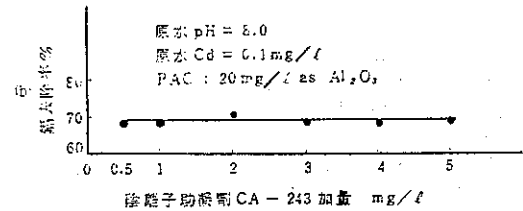
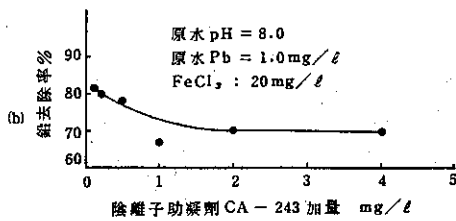
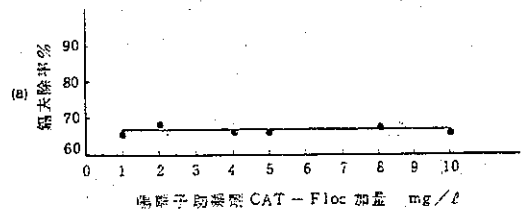
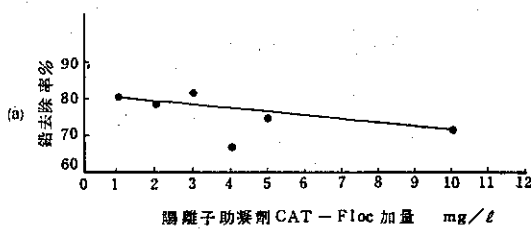


圖5 助凝劑種類及加量對 $FeCl_3$ 去除鉛之影響 圖6 助凝劑種類及加量對PAC去除鎘之影響

(三)原水濁度及鹼度之效應

加入皂土改變原水之濁度對鉛、鎘之去除可由圖7及圖8看出，濁度增加，去除率亦升高，尤以鎘之去除為然，原因可能為鉛、鎘被皂土吸附所致。Slavek和Pickering⁽⁹⁾認為粘土 (clay) 對鉛有很強之親和力 (affinity)，容易將鉛吸附於表面上，而且吸附量隨著pH值之升高而增加。Slaim⁽¹⁰⁾以各種粒子吸附鉛，發現粒子量愈多，被吸附之鉛亦愈多，其中

以懸浮粒之吸附力最好，粘土居次。Naylor⁽¹¹⁾等以淨水廠污泥加入含鉛量為 2 mg/l 之河水中，過濾後，發現鉛之去除率達 99% 以上，與本實驗有共同之現象。另有多位學者提出鎘被粘土吸附去除現象之解釋，Slavek⁽⁹⁾等說明當有粘土存在時，縱然實際 pH 值低於產生氫氧化物之理論 pH 值，亦會產生金屬氫氧化物，此種特性對鎘尤然，且鎘亦會被吸附於粘土上，粘土愈多，去除量亦增加，可能之機構是粘土上之陽離子與鎘離子 (Cd^{2+}) 進行陽離子交換 (Cation Exchange) 鎘於是被吸附於粘土表面上。Sadiq 和 Zaidi⁽¹²⁾認為鎘之被吸附與泥土 (Soils) 之表面積，水溶液中之 Fe、Al 及 $CaCO_3(aq)$ 等之含量有關，但與泥土之陽離子交換容量 (Cation Exchange Capacity) 之關係小，而吸附 (Adsorption) 為控制鎘去除之主要程序。

E1 - Gohary⁽¹³⁾等將經混凝沈澱後仍含鎘 5.6 $\mu g/l$ 之上層液，以砂層過濾，經 6 小時之連續操作後，過濾水之鎘含量為 2.79 $\mu g/l$ ，若連續操作 24 小時，出流水含鎘量却增至 12.45 $\mu g/l$ ，可見砂層對鎘有吸附現象，但必須注意吸附達飽和後之漏出 (Break through) 現象。

鹼度之影響如圖 9 及圖 10 所示，鉛、鎘之去除率隨鹼度之增大而升高，唯一例外者為圖 9 (b)，以 $FeCl_3$ 去除鉛，鹼度大於 150 mg/l 後，去除率反而減少，而去除率隨鹼度增加之原因可能為加入之 $NaHCO_3$ 水解後，與 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 產生 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2(s)$ 或 $Cd(CO_3)(s)$ 等易沈澱物，致去除率增加。

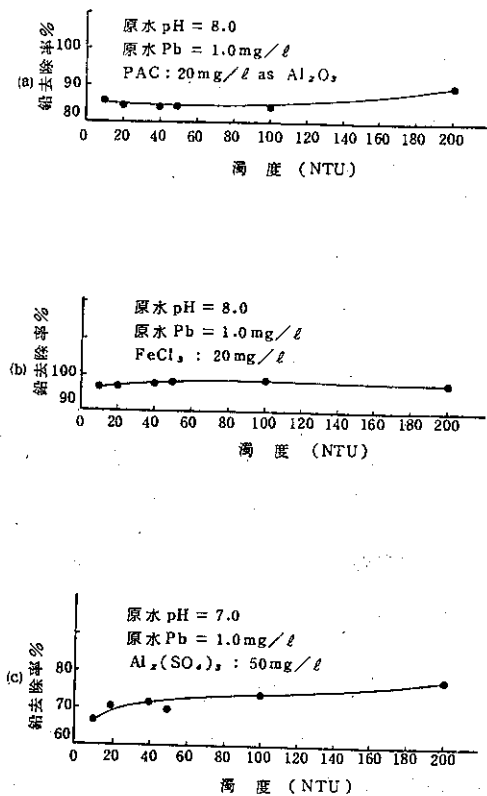


圖 7 原水濁度對混凝劑去除鉛之影響

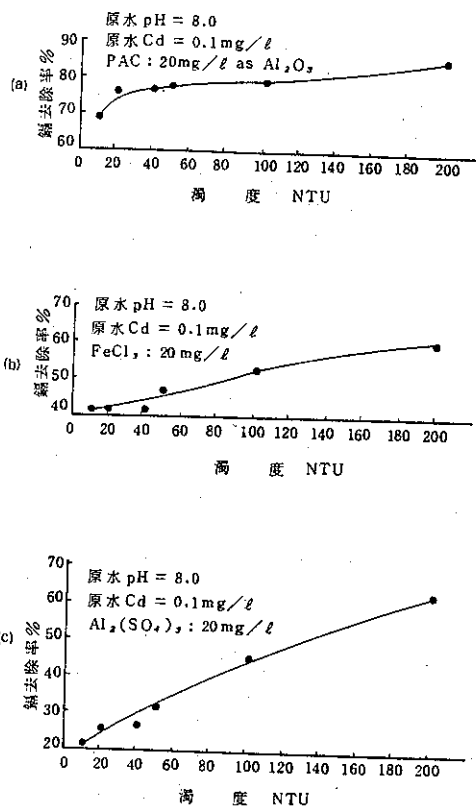


圖 8 原水濁度對混凝劑去除鎘之影響

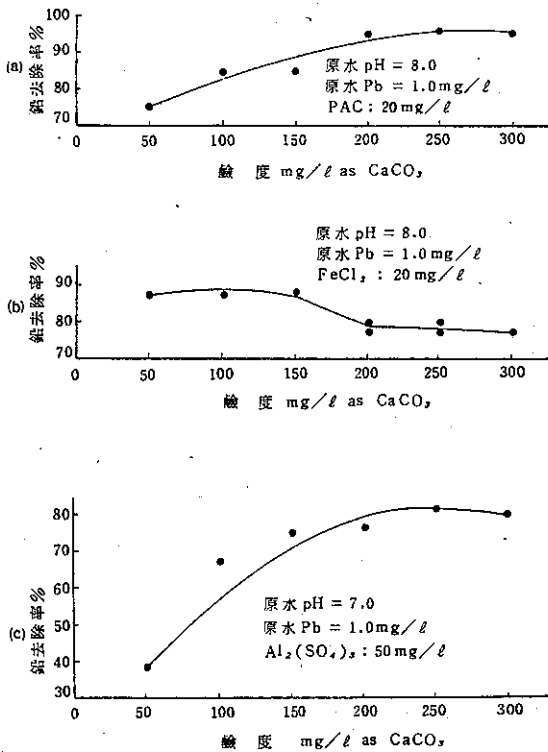


圖 9 原水鹼度對混凝劑去除鉛之影響

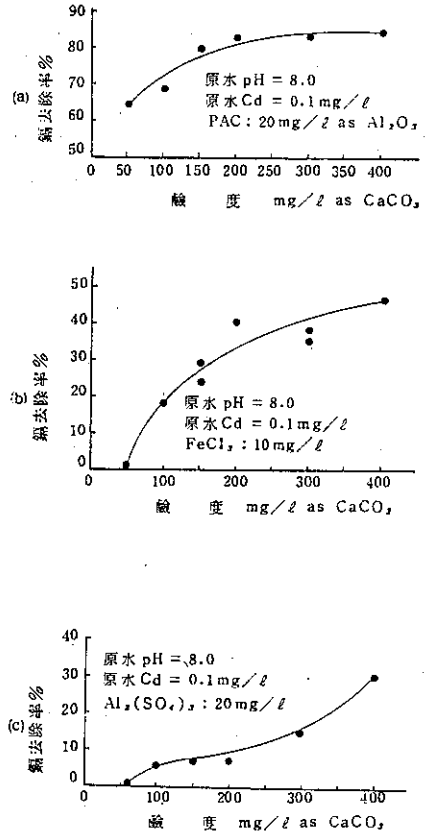


圖 10 原水鹼度對混凝劑去除鎘之影響

四 原水鉛、鎘濃度之影響

圖 11 - (a) 中橫座標表示原水鉛濃度，左邊縱座標表示去除率，右邊縱座標表示經混凝沈澱後，上層澄清液之鉛殘留濃度，而 MCL 值表示飲水水質標準中鉛之最大容許濃度 (0.05 mg/l) (Maximum Concentration Limit)，本圖之趨勢顯示，原水鉛濃度增加時，其去除率並未增加，故其殘留濃度增高，由 MCL 值與鉛殘留曲線之交叉點往下對，可得原水鉛濃度為 0.72 mg/l，意即當原水中鉛濃度為 0.72 mg/l 時，若 pH 值為 8.0，以 PAC 為混凝劑，則加量需為 20 mg/l (as Al₂O₃)，經混凝沈澱後，其上層澄清液之鉛殘留量可符合飲水水質標準，若原水鉛濃度超過 0.72 mg/l 時，PAC 之加量需超過 20 mg/l (as Al₂O₃)。以類似方法進行他種混凝劑對鉛去除之負荷能力，其次再針對鎘重覆一遍，最後，吾人將所得結果整理如表三，該表顯示三種混凝劑在不同加量下，欲使處理水合乎飲水標準，原水中鉛、鎘所能容許之最高值。

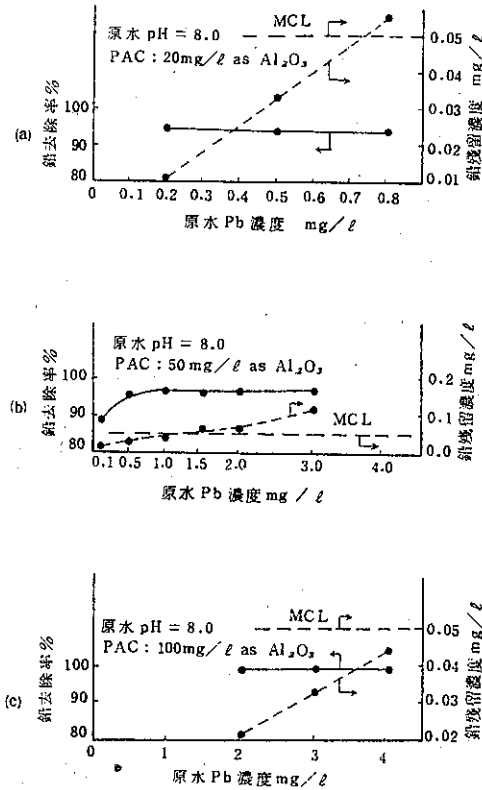


圖 11 原水鉛濃度對PAC去除鉛之影響

表三 不同混凝劑加量下，原水中鉛、鎘最大容許濃度 單位：mg/l

重金屬濃度 \ 混凝劑加量	PAC			FeCl ₃				Al ₂ (SO ₄) ₃			
	20	50	100	20	30	50	100	20	30	50	100
Pb*	0.72	1.2	4.0	—	0.22	1.5	3.6	—	0.14	0.14	—
Cd**	0.050	0.075	0.090	0.015	—	0.015	0.015	0.010	—	0.010 [‡]	0.010 [‡]

‡：由圖形外插所得

* 飲水標準值Pb低於0.05 mg/l

原水 pH 值為 8.0

** 飲水標準值Cd低於0.01 mg/l

若將表三之結果畫成曲線圖，則可應用於其他不同混凝劑濃度 (20 ~ 100 mg/l) 所適合之原水鉛，鎘最高容許濃度。由該表亦可看出，鎘比鉛難以去除，尤其，FeCl₃及Al₂(SO₄)₃對鎘似乎束手無策，加量提高仍未能增加去除量，其最大容許含量僅0.015及0.010 mg/l，即為飲水容許標準值，故原水容許含鎘量應等於飲水鎘含量標準，以免以Al₂(SO₄)₃為混凝劑之水廠，其清水未能符合飲水標準，同理，鉛之原水標準為0.14 mg/l，若再考慮安全因素 (Safety Factor)，則應小於0.14 mg/l。

(四) 攪拌強度及停留時間之效應

慢攪拌強度之影響，由圖12及圖13可看出以FeCl₃去除鉛，最佳攪拌G值約為27 sec⁻¹

，以 PAC 去除鎘之最佳慢混所需 G 值為 20 sec^{-1} ，故慢混攪拌 G 值在 $20 \sim 30 \text{ sec}^{-1}$ 之間，適用於去除鉛及鎘。

至於慢混攪拌時間之影響較小，圖 14 及圖 15 顯示，延長慢混時間對去除效果增加有限，甚至有害，所需時間約 15 分鐘即可，顯示所產生膠羽碰撞後之結合性差，並不因接觸機會之增加而使顆粒增大。

圖 16 及圖 17 表示沈澱時間加長對鉛、鎘之去除有益，圖 16 顯示沈澱時間由 1 小時延長為 2 小時，其上層澄清液之鉛殘餘含量可符合水質標準（原水 $\text{Pb} = 0.9 \text{ mg}/\ell$ ），2 小時以上之沈澱，去除率增加非常有限，此點亦可見於圖 17，因此，沈澱時間約 2 小時左右即可。

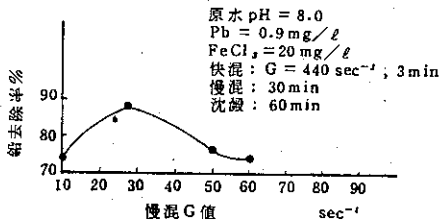


圖 12 攪拌強度對 FeCl_3 去除鉛之影響

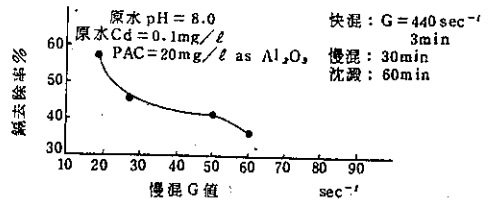


圖 13 攪拌強度對 PAC 去除鎘之影響

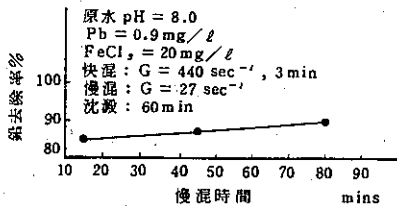


圖 14 攪拌時間對 FeCl_3 去除鉛之影響

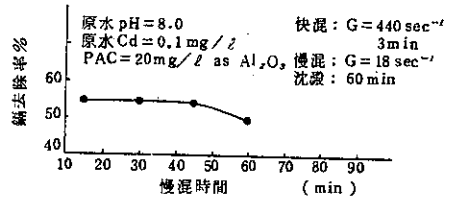


圖 15 攪拌時間對 PAC 去除鎘之影響

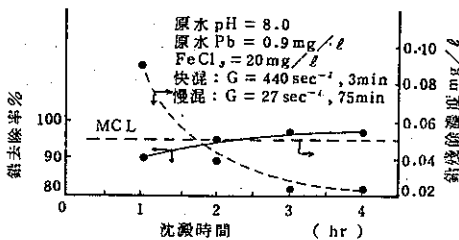


圖 16 沈澱時間對 FeCl_3 去除鉛之影響

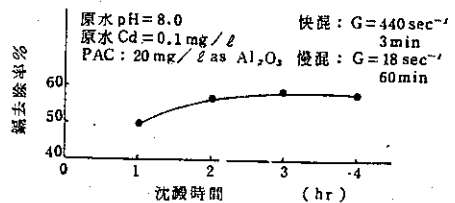


圖 17 沈澱時間對 PAC 去除鎘之影響

四、結 論

由瓶杯試驗及桶分式試驗之結果，可得結論如下：

1. 多元氯化鋁 (PAC) 及氯化鐵 (FeCl_3) 對鉛之去除率較硫酸鋁 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 佳，當 PAC、 FeCl_3 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 之個別加量均為 $30 \text{ mg}/\ell$ 時，對原水中鉛之平均去除率各為 95%、85% 及 63%。

2. PAC 對鎘之去除率比 FeCl_3 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 為佳，當 PAC、 FeCl_3 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 之個別加量均為 $20 \text{ mg}/\ell$ 時，對原水中鎘之平均去除率各為 75%、30% 及 25%。

3. 高分子聚合物助凝劑對混凝劑去除鉛或鎘並無助益。

4. pH 值對鉛或鎘之混凝去除有甚大之影響，一般而言，pH 值愈高，去除率亦愈高。故進行原水中鉛、鎘之去除時，應注意檢查其鹼度以防止因加入混凝劑消耗鹼度而使 pH 值下降，影響鉛、鎘之去除效率。

5. 水中引起濁度之粘土質有吸附鉛、鎘之作用，故可增進其去除效果。

6. 慢混攪拌強度 G 值在 $20 \sim 30 \text{ sec}^{-1}$ 時，可得沈澱性較佳之膠羽，過長之攪拌並無助益。沈澱時間在 2 小時左右即可，超過 2 小時以上之沈澱，去除率之提高甚為有限。

7. 混凝沈澱程序對鉛之去除效果較佳，但對鎘之去除效果較差，即混凝沈澱程序對鉛之容許負荷能力較高，對鎘則較低。

五、參考文獻

1. 經濟部工業局，工業廢水污染的防治，p.18（民國 64 年）。
2. Stevenson F.J. and Welch L.F., "Migration of Applied Lead in a Field Soil," Environmental Science and Technology, 13 : 10 : 1255 (Oct. 1979) 。
3. Rodriguez-Flores M. and Rodriguez-Castellon E., "Lead and Cadmium Levels in Soil and Plants Near Highways and Their Correlation with Traffic Density," Environmental Pollution, Series B, 4 : 4 : 281 (Dec. 1982) 。
4. 台灣省環境保護局，台灣河川水質年報，第八期，pp. 91 ~ 93（民國 72 年）。
5. 台灣省環境保護局，台灣河川水質年報，第八期，pp. 82 ~ 84（民國 72 年）。
6. Shambaug R.L., The Removal of Uncomplexed and Complexed Heavy Metals Via Ozonation, Ph.D. thesis, Case Wester Reserve University. (1976) 。
7. Hemand J.D., "Chmistry and Occurrence of Cadmium and Zinc in Surface Water and Groundwater", Water Resource Research, 8 : 3 : 661 (Jun. 1972) 。
8. 台灣省環境保護局，台灣河川水質年報，第四期~第八期（民國 68 年~ 72 年）。
9. Slavek J. and Pickering W.F., "The Effect of pH on the Retention of Cu, Pb, Cd, and Zn by Clay-Fulvic Acid Mixture", Water, Air, Soil Pollution, 16 : 2 : 209 (Aug. 1981) 。
10. Salim R., "Adsorption of Lead on the Suspended Particles of River Water", Water Research, 17 : 4 : 423 (Apr. 1983) 。
11. Naylor L.M. and Dague R.R., "Simulation of Lead Removal by Chemical Treatment," Jour. AWWA, 65 : 10 : 560 (Oct. 1975) 。
12. Sadiq M. and Zaidi T.H., "The Adsorption Characteristics of Soils and Removal of Cadmium and Nickle from Wastewaters," Water, Air and Soil Pollution, 16 : 10 : 293 (Oct. 1981) 。
13. El-Gohary F.A., Lasheen M. R. and Abdel-Shafy H., "Nile Water Treatment for Cadmium and Lead Removal," Proc. International Conf., Heavy Metals in the Environment, Amsterdam. (Sep. 1981) 。

六、誌謝

本研究承台灣省自來水股份有限公司提供經費，敬誌謝忱。