

## 硫酸鋁混凝劑對磷酸根與腐植酸的去除機構探討

鄭文伯<sup>1</sup>，高瑜芊<sup>2</sup>，張懿文<sup>2</sup>，徐培真<sup>2</sup>，王聖翔<sup>2</sup>，連乃寬<sup>2</sup>，李昱辰<sup>2</sup>，梁淑珍<sup>2</sup>

### 摘要

腐植酸為存在於自然界之重要有機物質，對於整個生態體系內物質間之反應存在一定程度之影響性，以磷酸根為例，磷酸根是植物重要的營養源，而腐植酸的存在會改變磷酸根被土壤吸附或固定的反應方式進而影響植物生長。基本上由於磷酸根與腐植酸兩者均會與鋁或鐵金屬離子進行錯合反應，因此一般均認為在酸性條件下鋁或鐵金屬離子會以架橋方式，將小分子的無機磷酸根與大分子的有機腐植酸結合在一起，而如此的連結可能發生在酸性的泥炭土及鋁英石等實際土壤上，改變磷酸根的有效性，但是否確實形成這類磷酸-腐植酸錯合物並未得到完全的證實。本研究透過硫酸鋁進行混凝實驗，經由螢光分析發現低 pH 值時，腐植酸的螢光去除率會隨磷酸根濃度的增加而減少，並且低 pH 值時，磷酸根的存在會使腐植酸的去除率增加，以及混凝膠羽顆粒變小，而以上的實驗觀察均證實  $Al^{3+}$  離子在低 pH 值時，確實可利用其正電荷同時將磷酸及腐植酸共錯合在一起。

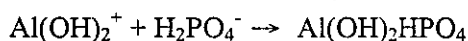
### 前言

無論是在土壤或水體環境中，腐植酸(Humic acid)是自然界常存之有機物質，其主要形成原因為死亡的動植物生物體經微生物酵素的分解代謝或風化作用(Weathering)產生<sup>(1-2)</sup>，為自然水體中主要的有機物。由於腐植酸結構中存在大量的-OH、-COOH 等官能基，因此長期以來大部分的學者均認為腐植酸能與金屬離子如  $Al^{3+}$  或  $Fe^{3+}$  進行錯合反應形成溶解性或非溶解性化合物<sup>(3-9)</sup>。而這類因腐植酸存在而產生的反應，對其它存在於環境中的陰離子會產生何種影響亦是值得關注的課題。例如，磷酸根在自然環境中對植物生長有重要之影響性，但由於磷酸根離子存在之形態不同時，其被植物吸收作為磷肥的有效性也不同，因此更深入探討磷酸根是如何與大量存在於自然環境中之腐植酸及金屬鹽類進行何種物化反應，是學者一直努力想瞭解的問題<sup>(10-13)</sup>。

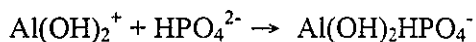
1. 國立聯合技術學院 環境與安全衛生工程系副教授
2. 國立聯合技術學院 環境與安全衛生工程系學生

而由過去的混凝文獻中得知<sup>(14)</sup>，單純磷酸根金屬鋁鹽之反應機構在

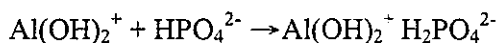
低 pH 值時為電性中和 (Charge neutralization)



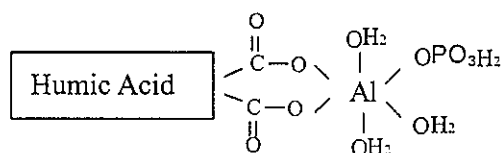
中 pH 值時，則為部分的電性中和 (Charge neutralization partial)。



高 pH 值時，則為靜電引力吸附 (Association without charge neutralization)。



相對的單純腐植酸與鋁鹽之間的混凝反應也和上述磷酸根的反應非常類似，在低 pH 值時亦為以電性中和去除為主，在高 pH 值時，則由於鋁鹽水解速度加快，致使腐植酸會以靜電引力吸附在  $\text{Al(OH)}_3$  膠體表面<sup>(15-16)</sup>。故若磷酸根與腐植酸共同存在時，鋁鹽的添加對磷酸根及腐植酸，究竟僅是單純彼此競爭鋁鹽而各自反應，亦或會如同 Bloom<sup>(17)</sup> 所述，是以方程式[1]般在自然界形成共錯合的現象將是本研究探討的重點。我們將藉由傳統水處理混凝劑鋁鹽的使用，透過螢光強度的改變及混凝膠體顆粒的變化，來討論磷酸根與腐植酸共存時，三者之間的混凝反應機構。並藉由此混凝實驗結果來說明在自然界中，一種磷酸根可能的“存在”方式。



## 研究方法及實驗步驟

### (1) Materials

Humic Acid: 本研究之混凝及吸附實驗，使用 Aldrich 公司(Aldrich Chemical Co.,Inc., St.Louis)生產之商業化腐質酸產品作為反應物，該腐質酸是利用棕煤(Brown Coal)經 NaOH 溶液萃取分離得到，分子量範圍為 2000~50000 之間。儲備液之製備方式為溶解該腐質酸 1.4 克至一升 0.01M  $\text{NaClO}_4$  溶液中，調整 pH 值為 8.5 後攪拌 6 小時至觀察不到固體物存在，該儲備液過濾後，經總有機碳分析儀(TOC)分析後測得濃度為 444 mg/l。

### (2) 分析方法

螢光分析:使用 Hitachi 之 F-2000 型螢光儀，腐植酸分析使用之激發波長  $\lambda_{ex}$  為 350nm，螢光發射波長  $\lambda_{em}$  為 450nm，由螢光發射強度(I)作為腐植酸定量之依

據。檢量線的製作則以腐植酸儲備液，稀釋配製總有機碳濃度範圍為 0~6mg/l 之標準液，分別經螢光儀分析螢光強度(I)後，以此強度(I)對應濃度製作檢量線，其線性關係需達 0.995 以上。由於螢光強度(I)會受溶液 pH 值改變而產生影響，尤其是低 pH 值溶液的影響最大。經分析不同 pH 值之 Aldrich 腐質酸溶液，發現 pH 值 7.5 以上時，螢光強度(I)變化即不明顯，因此進行螢光分析定量腐植酸濃度時，需先將過濾後之水樣調整溶液 pH 值在 7.5~8 之間，再量測螢光強度(I)，降低實驗誤差。

**磷及溶解性有機碳分析:** 凝滷過濾後殘餘的磷及溶解性有機碳濃度分別以 molybden-blue 分光光度計法(APHA,1975)及總有機碳分析儀量測(Dohrmann phoenix 8000 TOC Analyzer)

**顆粒粒徑分析:** 凝滷後之膠羽進行自由沉降實驗，利用數位攝影機(Watec Co Wat-202B) 拍攝超過 5000 個以上之膠羽顆粒，然後以電腦利用 Matrox Inspector V2.2 軟體進行影像分析量測顆粒粒徑分佈狀況。

### (3) 凝滷實驗

本實驗使用實驗室製備之人工原水。取適量的腐質酸及  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  儲備溶液以去離子水調配成所需有機物及磷酸根濃度，加入 1.237g/l 之  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  補足離子強度為  $10^{-2}$  M，即為瓶杯試驗所處理的人工原水。進行凝滷前，先調整原水所欲控制之 pH 值，加入 PFS 凝滷劑後立刻以 NaOH 或 HCl 恢復設定之 pH 值，操作條件為快混 120 rpm 2 分鐘，慢混 30rpm，20 分鐘，靜置 30 分鐘後，記錄溶液最終 pH 值，取液面下 3 公分上層液，經  $0.45 \mu\text{m}$  濾紙過濾，測量螢光強度 (Fluorescence)、磷酸根及非氣提總有機碳濃度(NPTOC)濃度。

## 結果與討論

圖 1 為 10 mg/l 及 20 mg/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  在不同 pH 值及磷酸鹽濃度下凝滷腐植酸所得之 TOC 去除率。由圖 1 顯示，腐植酸的凝滷去除率與 pH 值有明顯的相關性，在低 pH 值時，由於凝滷劑的添加會造成腐植酸電性逆轉，降低去除率。相對的，在高 pH 值時又由於腐植質表面負電性增加且鋁鹽正電性的減少致使腐植酸無法有效去除。此項結果與過去的研究結果並無差異，但值得注意的是磷酸根濃度的改變確實對腐植酸的去除有明顯之影響，且不同凝滷 pH 值之影響性亦有差別。若將圖 1 低 pH 值與高 pH 值下，不同磷酸濃度與腐植酸去除率之相關性作比較，則如圖 2 所示，在 pH4 時腐植酸去除率會隨磷酸根濃度的增加而增加。相反的，在高 pH 值 (pH 7 and 8) 時，磷酸根濃度的增加反而會降低腐植酸的去除率。

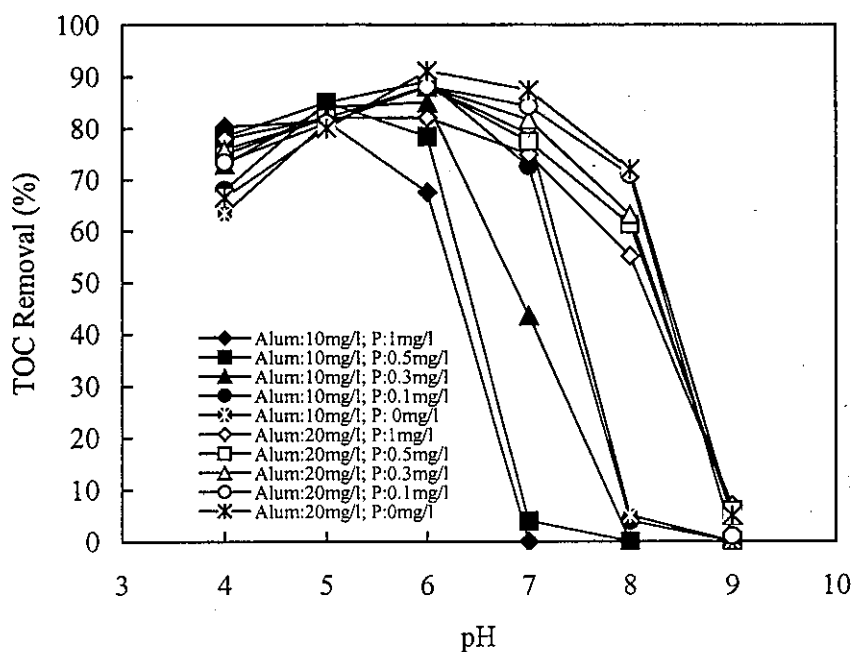


圖 1. 不同磷酸根濃度對腐植酸混凝去除率之影響性  
(Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

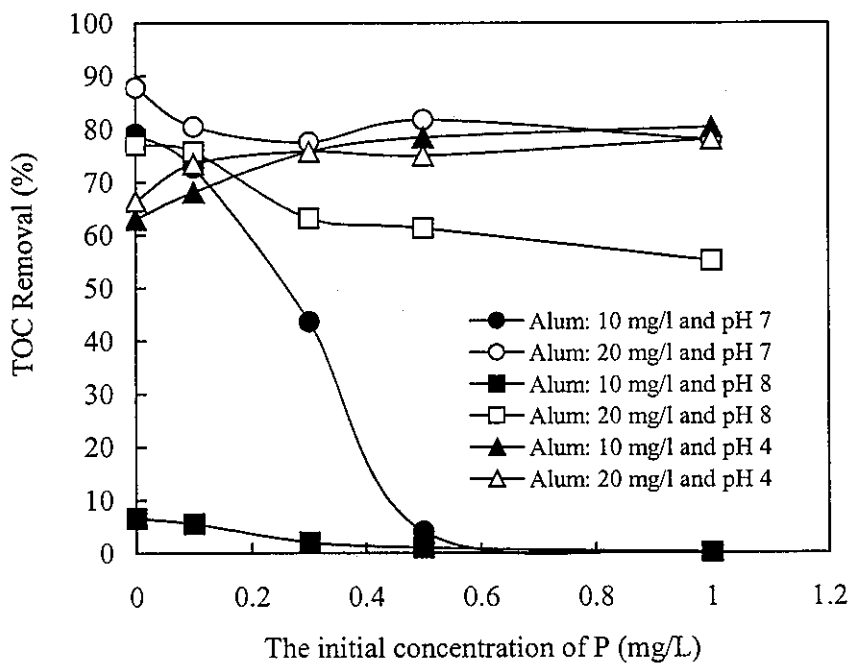


圖 2. 不同磷酸濃度下 pH 值對與腐植酸去除率之影響性  
(Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

如方程式[1]所示，低 pH 值時，若鋁鹽以此形式中和腐植酸表面負電性，則鋁鹽剩餘之正電荷亦會被磷酸根中和，使得低 pH 值時，因鋁鹽過量造成腐植酸凝膠電性逆轉的發生機會減少，故可以提高腐植酸的去除率。相對的在高 pH 值時，由於鋁鹽的加速水解，會造成鋁鹽本身正電性降低，而無法如方程式 [1] 般同時錯合兩種負電性物種，故同為負電性之磷酸根與腐植酸將對鋁鹽離子產生競爭，因此越高濃度的磷酸根存在，則腐植酸競爭性將減少，去除率亦會下降。除此之外，從圖 3 兩種不同劑量混凝後之上澄液殘留濁度亦可觀察到，低 pH 值時磷酸根的存在確實可幫助形成更多之可沉澱膠羽，致使上澄液殘留濁度減少，但在高 pH 值時，則又由於磷酸根的存在會競爭鋁鹽，致使腐植酸雖與部分鋁鹽反應但仍無法完全被中和電性而彼此凝聚沉澱去除，故造成愈高的磷酸鹽濃度，相對殘留濁度亦愈高的現象發生。

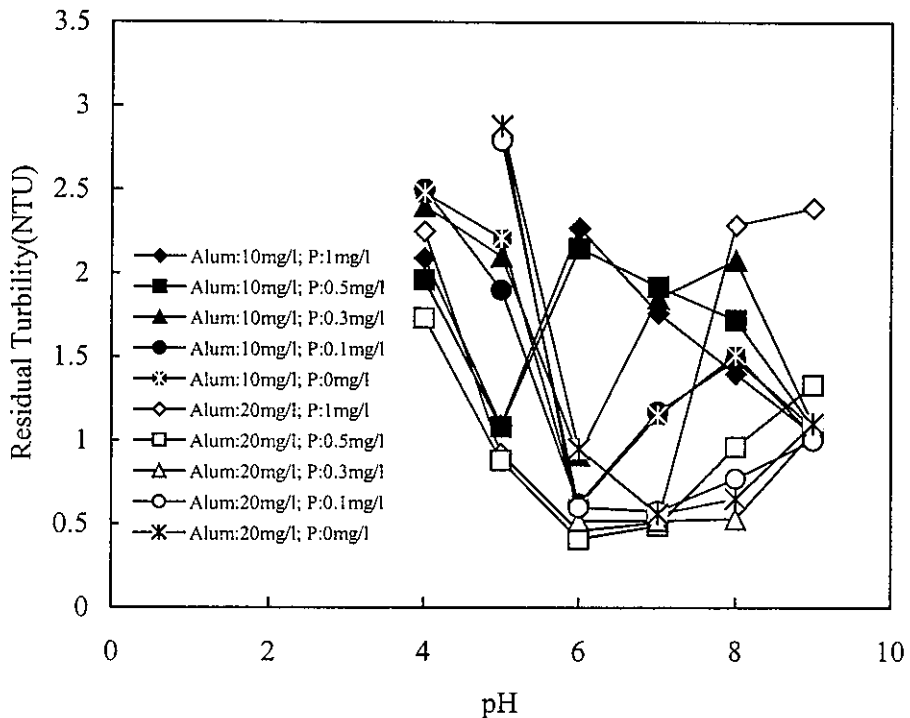


圖 3. 不同磷酸根濃度對腐植酸混凝後殘留濁度之影響  
(Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

對磷酸根的去除而言，在 2mg/l 腐植酸濃度下，如圖 4 所示使用兩種不同混凝劑量，可觀察到對不同初始濃度之磷酸根而言，不同混凝 pH 值均會出現最大去除率的現象，顯示磷酸根的去除與 pH 值有很大的影響性。這項結果與 Diamadopoulos 及 Benedek 對廢水中磷酸鹽的去除結果類似，鋁鹽在 pH5 ~ 6 之間混凝效果最佳，pH 值太低或太高均會降低去除率，因為 pH 太低時，即使磷酸根能與鋁鹽錯合，但所形成之錯合離子仍屬溶解性，無法沉澱過濾去除，相對

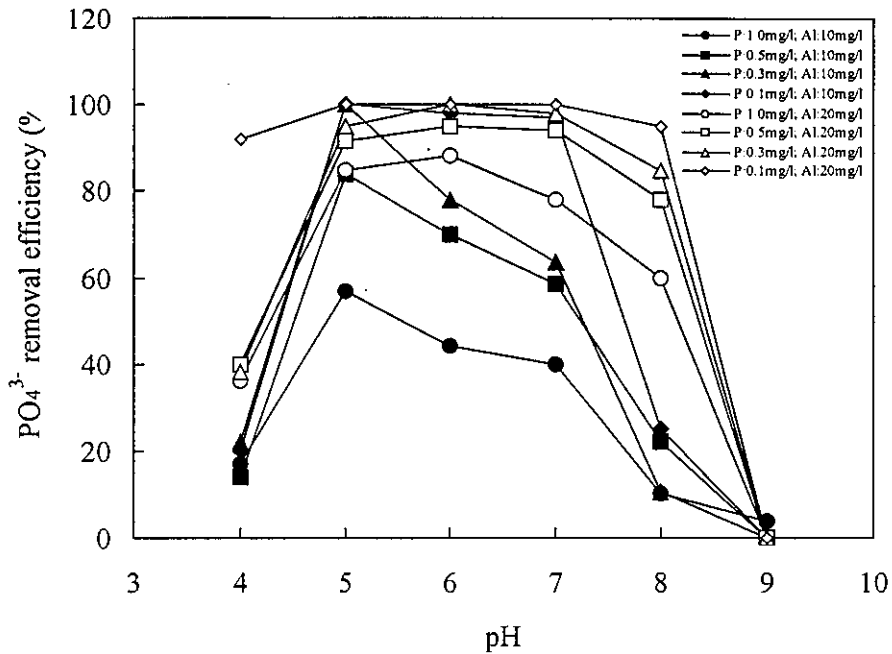


圖 4. 腐植酸對磷酸根混凝去除效率之影響 (Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

的 pH 太高時，則會因鋁鹽水解形成的水解產物正電帶電性減少而無法中和磷酸根之負電性，因此如圖 4 所示當混凝劑量增加時，最佳 pH 去除範圍亦會變廣且去除率會增加。除此之外由圖 4 亦可發現，在 pH 4 及相同混凝劑量下，若增加磷酸根之初始濃度，對磷酸根的去除比率並沒有明顯的減少，顯示混凝過程中磷酸根實際被去除之濃度隨其初始濃度之增加而增加，這是因為在低 pH 值時磷酸根會如方程式[1]所示，部分磷酸根因與腐植酸一起錯合在鋁鹽兩端而被去除，故越多的磷酸根加入，會增加此共錯合現象之機率，除增加磷酸根實際被去除之量外，也降低了腐植酸被鋁鹽電位逆轉之現象，同時也造成了如圖 1 所示，pH4 時磷酸根濃度增加，腐植酸去除率亦會增加的現象。

## (二) 以螢光強度印證混凝反應機構

長久以來，許多的學者曾以不同之方法探討金屬鹽類與腐植酸或天然有機物之間的反應狀況，但很少有文獻說明磷酸根存在時之反應現象。本人曾以螢光分析方法，利用金屬鹽類與腐植酸之間進行錯合反應時，會造成腐植酸本身螢光強度減弱之熄滅效應 (Quench effect) 來推測混凝劑混凝天然有機物質時之反應機構。因此，若混凝過程如同反應方程式[1]之型式存在，則由於腐植酸表面除鍵結鋁鹽外亦與磷酸根共錯合，此時腐植酸之螢光強度將會受改變而不再與其濃度成正比之關係存在，而且磷酸根的存在多寡將會直接影響腐植酸之螢光性質。

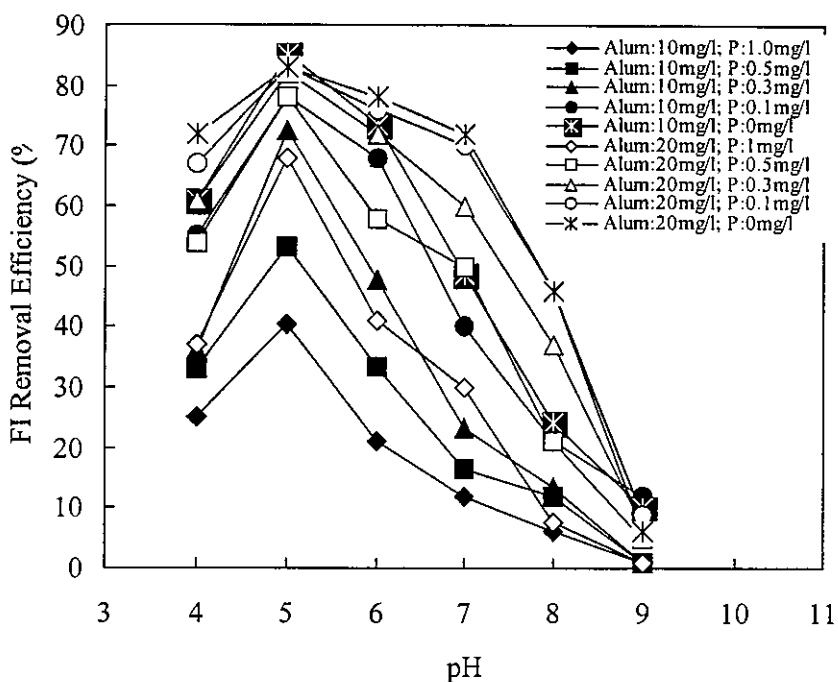


圖 5. 不同磷酸根濃度對混凝後腐植酸螢光去除率之影響  
(Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

圖 5 為對應圖 1 在相同混凝條件下之螢光強度去除率與混凝 pH 值的相關性。一般而言在分析上可以藉由 TOC 或螢光分析來定量腐植酸濃度，但由圖 5 與圖 1 之比對可以觀察到兩者在腐植酸去除率（以 TOC 或螢光判別）上，雖然趨勢一致，但在程度上卻有明顯的差別。主要原因腐植酸本身存在大量之苯環分子，而苯環分子上的取代基形式，若為推電子基者如  $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$  等，則會使螢光強度增加，相反的若為拉電子基者如  $-COOH$ 、 $-NO_2$ 、 $-X$  等則會使螢光強度減弱，因此若混凝過程中若以方程式[1]的方式進行，則殘留之腐植酸一定會因取代基如  $-COOH$  及  $-OH$  與鋁及磷酸根反應，而改變其螢光強度，造成腐植酸之螢光去除率與 TOC 去除率有明顯的差異。

為明確了解磷酸根濃度對腐植酸螢光強度去除率( $F_R$ )與 TOC 去除率( $T_R$ )的影響，如圖 6 所示，將圖 1 及圖 5 混凝實驗中 pH4~6 及 pH7~9 之實驗結果分別計算兩 pH 範圍內不同磷酸根濃度下，TOC 與螢光之平均去除率，結果發現在低 pH 範圍，磷酸根濃度愈高時越偏離  $T_R:F_R=1:1$  之線性，顯示以螢光強度測得之腐植酸去除率明顯與 TOC 測得之去除率不同，也代表在低 pH 範圍，鋁鹽若以方程式[1]之形式與腐植酸反應後，若磷酸根濃度愈高，則腐植酸官能基上除鍵結鋁離子外，亦因與推電子基之磷酸根作用，而造成殘留之腐植酸產生螢光增強現象(Fluorescence enhance effect)，故在此 pH 範圍內，不同磷酸根條件下 TOC 去除率雖然仍相似，但腐植酸螢光強度去除率卻隨混凝磷酸根濃度的增加

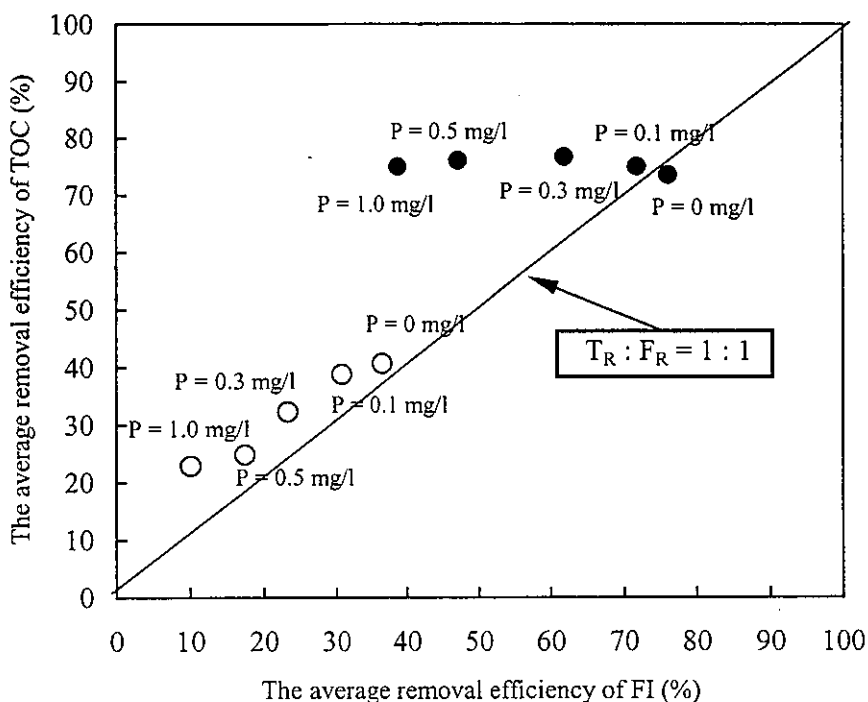


圖 6. pH 值及磷酸根濃度對混凝過濾後螢光與 TOC 測得之腐植酸殘留率關係之影響性 (●: pH4 ~ 6, ○: pH7 ~9; Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

而減少。相對的由圖 6 可看出高 pH 值 (pH 7~9) 範圍之數據，其腐植酸混凝後以 TOC 分析儀及螢光分析儀所計算出之去除率仍維持在  $T_R : F_R = 1 : 1$  之線性關係上，不因磷酸濃度高低而有明顯偏離，顯示在高 pH 值時，混凝去除腐植酸之方式與低 pH 值時不同，由於高 pH 值時鋁鹽的添加會因水解速度的加快，而快速產生  $Al(OH)_3$  膠體，腐植酸與磷酸根吸附在  $Al(OH)_3$  膠體表面而去除。因此如圖 6 所示，愈高的磷酸根，則腐植酸的混凝去除率愈低，而且由於反應之機構是以吸附為主，因此殘留在水中之腐植酸仍以負電性存在，無法像方程式[1]之反應方式，以  $Al^{3+}$  為中間體，兩側分別與腐植酸與磷酸根反應，而是保留其原來樣式，所以其螢光強度沒有增加或減弱之現象，致使螢光所測得之腐植酸去除率與 TOC 所測得之結果類似。

### (三) 以凝膠體顆粒大小印證反應機構

上述螢光強度變化所觀察的現象是以混凝後殘留在水中無法過濾去除之溶解性物質為主。至於反應過程中，藉由混凝沉澱至底部之膠羽，其特性有何變化亦是證明混凝反應機構的重要指標，因此如圖 7 所示，利用膠體攝影技術，將含有磷酸根 (1mg/l) 及不含有磷酸根之腐植酸溶液，經混凝沉澱後取出底部污泥，計算顆粒面積小於  $100 \mu m^2$  之顆粒其面積總和佔全部顆粒面積之百分比，並以 S

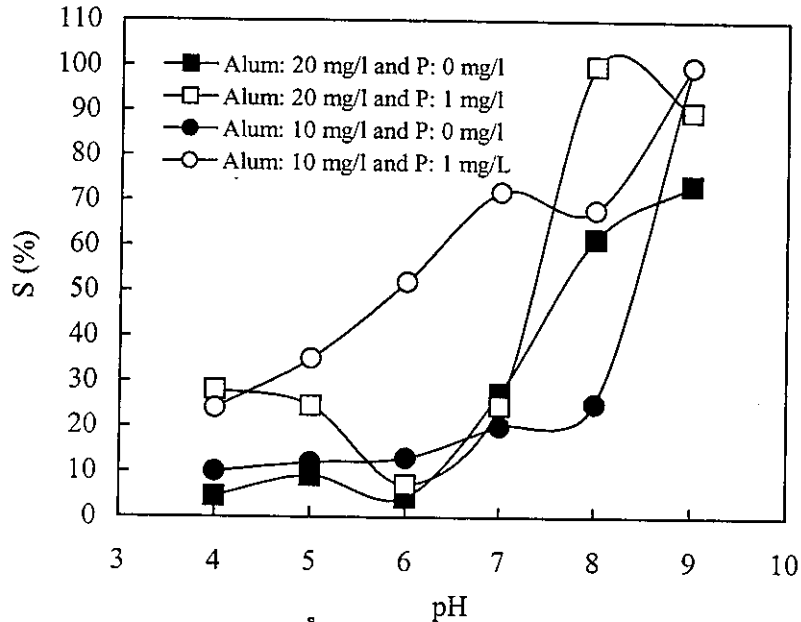


圖 7. 不同磷酸根濃度對混凝後膠羽分佈之影響  
(Humic Acid 初始濃度 2mg/l)

表示，S 值越大代表沉澱顆粒的組成狀況是以小顆粒為主。由圖 7 可觀察到，低 pH 值時 S 值小，顯示在低 pH 值混凝形成的膠羽仍以腐植酸電性中和後彼此膠凝成蓬鬆之大顆粒膠羽為主。當 pH 值增加時，鋁鹽會快速度水解形成密實之  $Al(OH)_3$  小顆粒，因此 S 值會變大。而值得注意的是圖 7 中，兩種混凝劑量下，可觀察到磷酸根(1 mg/l)的存在，均會比沒有磷酸根時，在相同 pH 值條件下，混凝後沉澱膠羽之 S 值會產生變大的現象，顯示磷酸根的存在會使膠體顆粒有變小的趨勢。也代表在低 pH 值條件下，如方程式[1]所設定之反應機構，磷酸根的加入會使混凝後腐植酸表面因有磷酸根的存在，造成其表面極性增加，而降低腐植酸電性中和後彼此凝聚成較大膠體的可能。也間接證實磷酸根的存在，在低 pH 值時確實會與腐植酸及鋁鹽三者形成共錯和之現象改變腐植酸混凝後之表面性質，進而影響膠凝顆粒之大小。

#### 結論

本研究透過混凝程序發現腐植酸在低 pH 混凝條件下，因鋁離子以架橋方式將磷酸及腐植酸共錯合，降低電性逆轉現象，使腐植酸的去除率會隨磷酸根的增加而增加，而磷酸根實際被去除之濃度亦隨其初始濃度之增加而增加，其次於低混凝 pH 值時，亦可觀察到腐植酸螢光去除率會小於 TOC 去除率，相對的在高混凝 pH 值時則此種現象則不存在，顯示低 pH 值時腐植酸因具推電子性質的磷酸根的共錯合，使腐植酸的螢光強度增加，造成螢光去除率與 TOC 去除率以正比的關係存在，此外腐植酸混凝膠羽顆粒會因磷酸根的存在而變小，亦證實這種共錯合現象的存在。

## 參考文獻

1. Suffet, I. H. and MacCarthy, P. *Aquatic Humic Substances Influence on Fate and treatment of Pollutants*, America Chemical society, Washington D. C. 1989.
2. Chang, S. and Berner, R. A. "Humic Substance Formation via the Oxidative Weathering of Coal" *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2883-2886 (1998).
3. Saar, R. A. and Weber, J. H. "Comparison of Spectrofluorometry and Ion-Selective Electrode Potentionmetry for Determination of Complexes between Fulvic Acid and Heavy-Metal Ions" *Anal. Chem.*, **52**, 2095-2100 (1980).
4. Dennett, K. E., Amirtharajah, A., Moran, T. F. and Gould, J. P. "Coagulation: its Effect on Organic Matter" *J. AWWA*, **88**, 129-42 (1996).
5. Edzwald, J. K. "Coagulation of Humic Substances" *AICHE Sym*, Series 19 water-1978, **75**, 54-62 (1979).
6. Narkis, N. and Rebhum, M. "Stoichiometric Relationships between Humic and Fulvic Acid and Flocculent" *J. AWWA*, **69**, 325-328 (1997).
7. Edzwald, G. A. and Amirtharajah, A. "Removing Color Cause by Humic Acids" *J. AWWA*. **77**. 50-57 (1985).
8. Van Benschoten, J. E and Edzwald, J. K. "Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminum Chlorides" *Wat. Res*, **24**, 1527-1537 (1990).
9. Istv'an Licsk'o "On the Type of Bond Developing Between the Aluminum and Iron(III) Hydroxide and Organic Substances" *Wat. Res.*, **27**, 242-252 (1993).
10. Petrovic, M. and Kastelan-Macan, M. "The Uptake of Inorganic Phosphours by Insoluble Metal -Humic Complex" *Wat. Sci. Technol.*, **34** (7), 253-258 (1996).
11. Sinha, M. K., "Organo-Metallic phosphates, I. Interactions of Phosphorous Compound with Humic Substance" *Plant and Soil* **35**, 471-484 (1971).
12. Haynes, R. J. and Swift, R. S. "The Effect of pH and Drying on Adsorption of Phosphate by Aluminum-Organic Matter Associations" *J. Soil Sci*, **40**, 773 (1989)
13. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reaction* 2<sup>nd</sup> ed., Wiley Interscience, New York, 1994.
14. Boisvert, J., To, T. C., Berrak, A. and Jolicoeur, C. "Phosphate adsorption in Flocculation Processes of Aluminum Sulphate and Poly-Aluminum Silicate Sulphate" *Wat. Res*, **31**, 1939-1964 (1997).
15. Wen Po Cheng (2002)"Comparison of Hydrolysis/Coagulation Behavior of Polymeric and Monomeric Iron Coagulants on Humic Acid" *Chemosphere* **47**(9), 963-969.

16. Wen Po Cheng and Fung Hwa Chi (2002) "A Study of Mechanisms of Polyferric Sulfate Coagulating with Humic Acid using Fluorescence Quenching Method" *Wat. Res* **36** (18) 4583-4591.
17. Schnitzer, M. (1969) "Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents" *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 75-81.
18. Sinha, M. K. (1971) "Organo-Metallic phosphates. I. interactions of phosphorous compound with humic substances" *Plant and Soil* **35**, 471-484.
19. Bloom, P. R. "Phosphorus adsorption by an Aluminum-Peat Complex" *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 267 (1981)
20. Cabaniss S. E. (1992) Synchronous fluorescence spectra of metal-fulvic acid complexes. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1131-1139.
21. Cook R. L. and Langford C. H. (1995) Metal ion quenching of fulvic acid fluorescence intensities and life times: nonlinearities and a possible three-component model. *Anal. Chem.* **67**, 174-180.
22. Sharpless C. M. and McGown L. B. (1999) Effects of aluminum-induced aggregation on the fluorescence of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3264-3270.