

混凝沈澱法去除自然水中與 腐植酸錯合之汞、鎳及銅

Removing Complexes of Hg(II)-, Ni(II)- and Cu(II)
-Humic Acid from Natural Water by Coagulation

黃汝賢* 謝青霖**

摘要

本研究係藉混凝沈澱處理程序，探討硫酸鋁、氯化鐵及硫酸亞鐵等混凝劑對微量重金屬汞、鎳及銅之去除效果，以及腐植酸對其處理效果之影響。試驗結果顯示硫酸亞鐵對二價汞之去除效果極佳，而硫酸鋁及氯化鐵對二價汞之去除效果則較差。硫酸鋁及氯化鐵可分別有效地去除二價鎳及二價銅，且 pH 值愈高其去除效果愈好。另外，腐植酸對二價汞、二價鎳及二價銅之去除影響，則視腐植酸被混凝劑去除之量而定，當腐植酸未被有效去除前，腐植酸之含量將會阻礙二價汞、二價鎳及二價銅之去除效果；然當混凝劑加量足以使腐植酸達到最佳之去除時，則腐植酸對二價汞、二價鎳及二價銅之去除甚有助益。

一、前言

在不受污染之自然水源中，重金屬含量通常很低，然為數不少產生重金屬之工廠廢水，因未經妥善處理而逕行排入河川、湖泊等水源地，致使重金屬污染飲水水源之問題日趨嚴重。其中重金屬汞主要係來自油漆或油墨製造業、照相器材或沖洗業及電瓶製造業等工廠之排放廢水⁽¹⁾；而鎳及銅主要係來自電鍍工廠之排放廢水。自然水中有機物質濃度若以總有機碳(TOC)表示則約 0.1 至 10 mg/l^(2,3)，大部份為腐植物質，腐植質是土壤及自然水中所存在之高分子有機物質，具有天然色度及與重金屬離子錯合之能力。本研究為能了解腐植質對重金屬在傳統混凝沈澱處理程序中去除之影響，特選擇了常見之污染物質汞、鎳及銅作為研究對象，利用回分式之瓶杯試驗，探討腐植酸與汞、鎳及銅之錯合對該等重金屬之混凝去除影響及尋求混凝沈澱之最佳控制條件。

二、試驗設備及方法

(一)人工原水之配置

本研究所需之模擬原水係以人工方法配製，汞以 HgCl_2 配製成 200 mg/l 之儲備溶液；鎳及銅則分別以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配製成 1,000 mg/l 之儲備溶液

* 國立成功大學環境工程研究所教授

** 國立成功大學環境工程研究所研究生

。另外，腐植質溶液係以 Aldrich 公司出品之腐植酸 2 克溶入含有 1 N NaOH 之二段水並配製成 2,000 mg/l 之儲備溶液。人工原水 pH 值之調整則分別以 1 N、0.1 N 之 NaOH 及 1 N、0.1 N 之 HNO₃ 為之。

(二) 混凝劑

混凝劑採用 Merck 公司出品之 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 及 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 配製成 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $FeCl_3$ 及 $FeSO_4$ 均為 10,000 mg/l 之儲備溶液。

(三) 混凝沈澱試驗

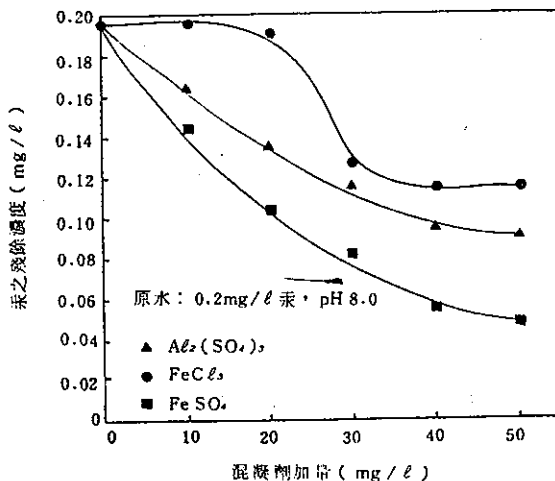
於 1 l 的燒杯內放入重金屬與腐植酸之人工原水後，同分式之瓶杯試驗步驟如下：快攪拌 (100 rpm) 10 秒鐘，調整 pH 值，靜置 30 分鐘，然後加入混凝劑 ($Al_2(SO_4)_3$ 、 $FeCl_3$ 或 $FeSO_4$)、混合完全，立即調整 pH 值，接著快混 (100 rpm) 2 分鐘，慢混 (25 rpm) 30 分鐘，靜置一小時，再以 0.45 μm 之濾紙 (Millipore 製) 過濾，取得之過濾液以原子吸收光譜儀 (Varian 875) 測試各重金屬濃度，汞、鎳及銅之測試波長分別為 253.7 nm、232.0 nm 及 324.8 nm。腐植酸含量之測定以 UV 測之，波長為 254 nm，由於腐植酸之吸光度隨 pH 值大小之不同而改變，而標準溶液均配製在 pH 等於 8，因此混凝後之處理水也都再將 pH 調整為 8 才進行測試。

三、結果與討論

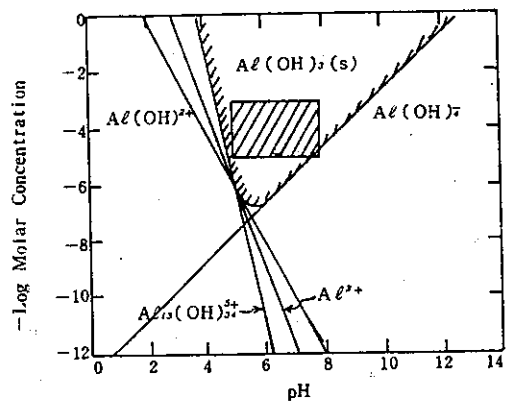
(一) 汞之去除

(1) 混凝劑及加量的影響

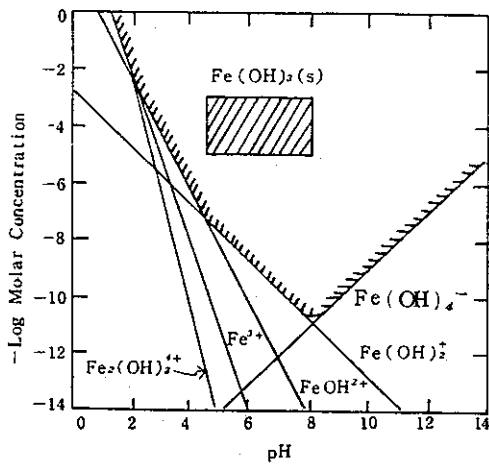
將 0、10、20、30、40 及 50 mg/l 之混凝劑 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $FeCl_3$ 及 $FeSO_4$ 分別加入配製有 0.2 mg/l 之汞及 pH 為 8.0 之不含及含 10 mg/l 腐植酸之二組原水中，以探討原水中不含或含腐植酸對汞之混凝去除影響。不含腐植酸這一組之試驗結果如圖一，該圖顯示



圖一 不同混凝劑及其加量對汞去除之影響



圖二 Al(III) 之溶解度圖 (4)

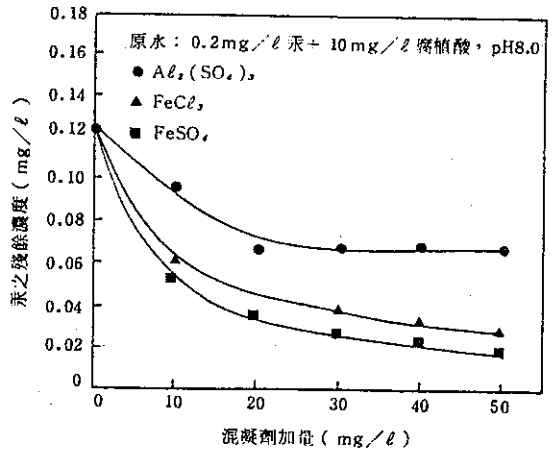


圖三 Fe(III)之溶解度圖⁽⁴⁾

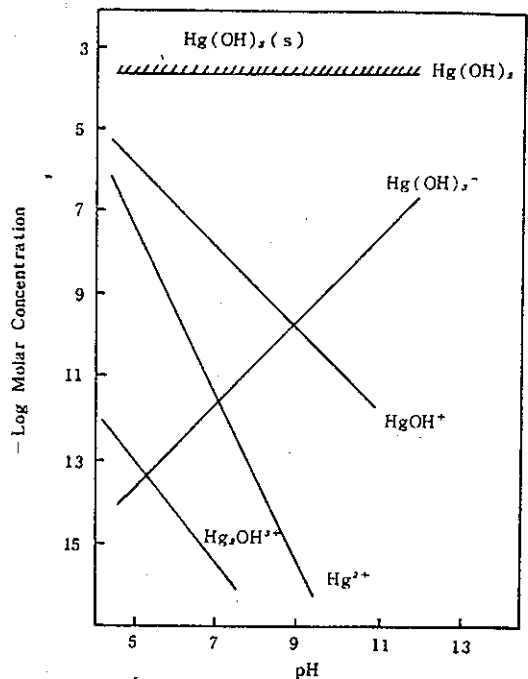
鐵鹽之去除效果確比鋁鹽好，尤其是 FeSO_4 加量在 $50 \text{ mg}/\ell$ 時可將汞自 $0.20 \text{ mg}/\ell$ 去除至 $0.05 \text{ mg}/\ell$ 以下，這可由圖二及圖三加以說明⁽⁴⁾，在 pH 為 8 時，因鐵鹽比鋁鹽之溶解度低甚多，亦即較易形成金屬氫氧化物，且鐵鹽所形成之膠羽顆粒及其比重均較大，故汞較易被其混凝去除。含有腐植酸這一組之試驗結果如圖四，該圖亦指出鐵鹽之去除效果仍比鋁鹽佳，且在相同之混凝劑加量下，圖四汞之去除比圖一不含腐植酸之原水好，此一結果可由圖五加以說明，汞在水中若欲形成金屬氫氧化物時，汞之濃度至少需大於 $10^{-3.6} \text{ M}$ ，亦即約 $50 \text{ mg}/\ell$ ，然因原水中僅含 $0.20 \text{ mg}/\ell$ 的汞，致汞在水中形成金屬氫氧化物固體物之量必然是微乎其微，因此汞之所以會被混凝去除，其中一部分是因汞與腐植酸錯合，且在混凝去除腐植酸時，也被一起帶下去除；另一部分之自由離子汞是被鐵鹽或鋁鹽形成之金屬氫氧化物所混凝去除。

(2) pH 值變化的影響

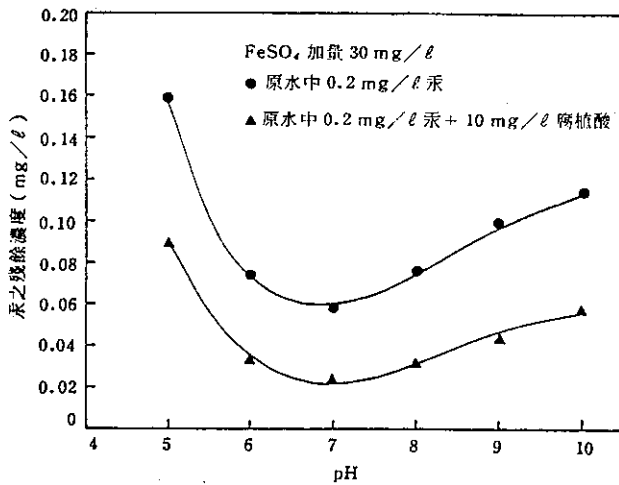
由於 FeSO_4 對汞之去除效果較佳，且為能了解 pH 值變化對汞去除效果之影響，因此本項



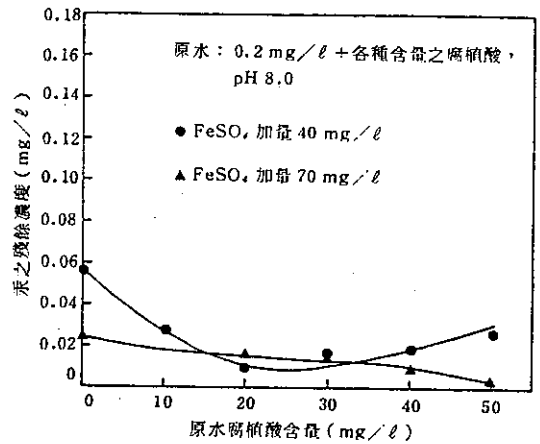
圖四 不同混凝劑及其加量對汞去除之影響



圖五 Hg(II)之溶解度圖



圖六 pH 值對汞去除之影響



圖七 原水中腐植酸含量對汞去除之影響

試驗乃將原水之 pH 控制在 5 至 10 的範圍內，並加入 30 mg/l 之 FeSO₄，且使原水中腐植酸含量分別為 0 及 10 mg/l。試驗結果如圖六所示，當 pH 7 左右時，汞具有最佳之去除效果，此與 Sorg⁽⁵⁾ 所作之結果類似，然 pH 小於 7 或大於 7 時，汞之去除反而急劇下降，此乃因 pH 值並不影響汞之溶解度如圖五所示，而 Fe(III) 之最低溶解度約在 pH 7 至 9 左右如圖三所示，換言之，在此 pH 範圍內鐵鹽極易形成金屬氫氧化物之固體物，致汞較易吸附在固體物上而被混凝去除。該圖亦指出原水中加入腐植酸時，會明顯地增加汞之去除量，主要係由於汞與腐植酸產生錯合之故。

(3) 腐植酸含量的影響

為能進一步了解腐植酸對汞去除之影響，乃配製原水中之腐植酸含量分別為 0、10、20、30、40 及 50 mg/l，pH 調整為 8.0，再分為兩組進行瓶杯試驗，第一組加入 40 mg/l 的 FeSO₄，第二組則加入 70 mg/l 的 FeSO₄。試驗結果如圖七所示，當加入 40 mg/l FeSO₄ 且腐植酸含量小於 20 mg/l 時，腐植酸確有助於汞之去除；然當腐植酸含量大於 20 mg/l 時，汞之去除效果反而隨著腐植酸含量之增加而變差，此可能是因為混凝劑之加量太少，不足以使腐植酸達最佳之去除，因而阻滯了汞之去除效果。當加入 70 mg/l FeSO₄ 時，因混凝劑之加量足夠將腐植酸去除，因此汞之去除效果甚佳。

(二) 鎳之去除

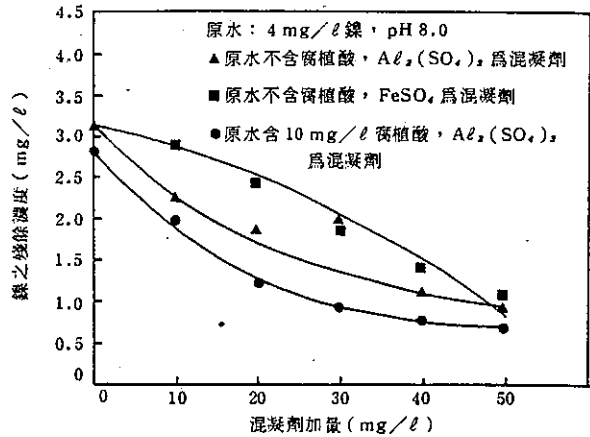
(1) 混凝劑及加量的影響

使用 Al₂(SO₄)₃ 及 FeSO₄ 兩種不同混凝劑去除鎳之混凝沈澱試驗結果如圖八。該圖指出鋁鹽對鎳之去除效果較鐵鹽佳。由於鎳在 pH 等於 8 時已可形成 Ni(OH)₂ 之微膠羽，在沒有加入腐植酸之情況下，含有 4 mg/l 鎳之 pH 為 8 的原水中，當加入 10 mg/l 之 Al₂(SO₄)₃ 時，可將鎳去除至 2.25 mg/l，且鎳之去除效果隨著 Al₂(SO₄)₃ 加量之增加而增加。而 FeSO₄ 對鎳之去除效果則較 Al₂(SO₄)₃ 差，當加入 10 mg/l FeSO₄ 時，鎳之殘餘濃度仍

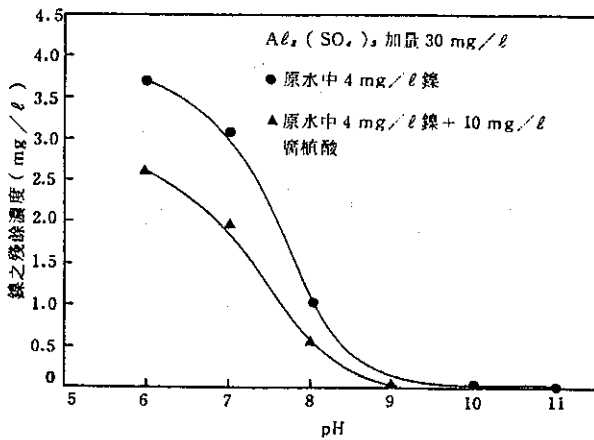
有 $2.90 \text{ mg}/\ell$ ，相同地，鎳之去除效果隨著 FeSO_4 加量之增加而增加。另外，在加有 $10 \text{ mg}/\ell$ 腐植酸之原水中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 之加量為 $10 \text{ mg}/\ell$ 時，可將鎳去除至 $1.5 \text{ mg}/\ell$ ，亦即此一結果比不加腐植酸之原水的去除效果還好，此乃因一部分之鎳與腐植酸錯合，且在混凝去除腐植酸時，也被一起帶下。由上述結果可推測：(1)若欲將鎳有效地混凝去除時，必須先使其形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 NiCO_3 之固體物後才能被鋁鹽或鐵鹽所形成之金屬氫氧化物的固體物藉沈澱絆除 (enmeshment) (4) (6) 加以去除。(2)當原水在加入腐植酸後，因腐植酸可和一些溶解性鎳離子產生錯合，使得腐植酸被混凝去除時，亦順便將鎳加以去除。

(2) pH 值變化的影響

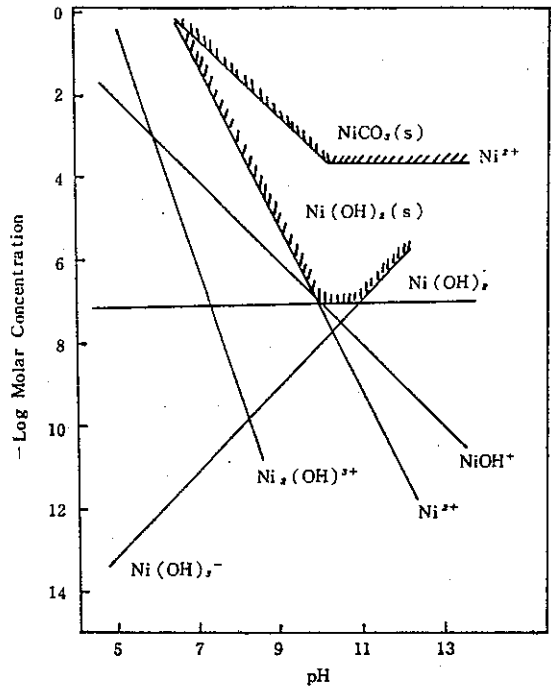
pH 值對鎳之混凝去除效果的影響甚大，試驗結果如圖九所示，在 pH 6 至 11 的範圍內，鎳之去除效果隨 pH 值之升高而顯著地增加，此一現象可由鎳之溶解度圖來加以說明，如圖十所示，當 pH 在 9 至 11 的範圍內，鎳之溶解度最低，亦即極易形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。



圖八 不同混凝劑及其加量對鎳去除之影響



圖九 pH 值對鎳去除之影響

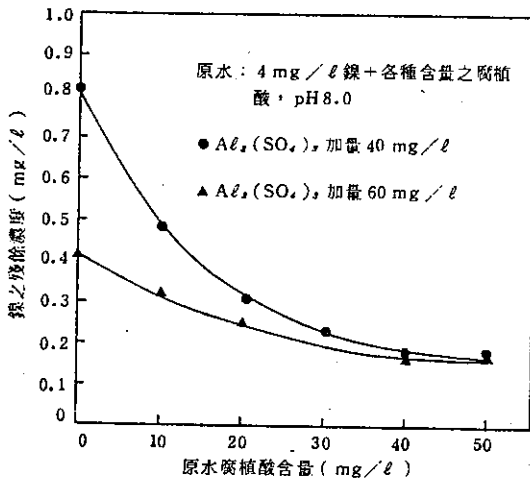


圖十 Ni(II) 之溶解度圖

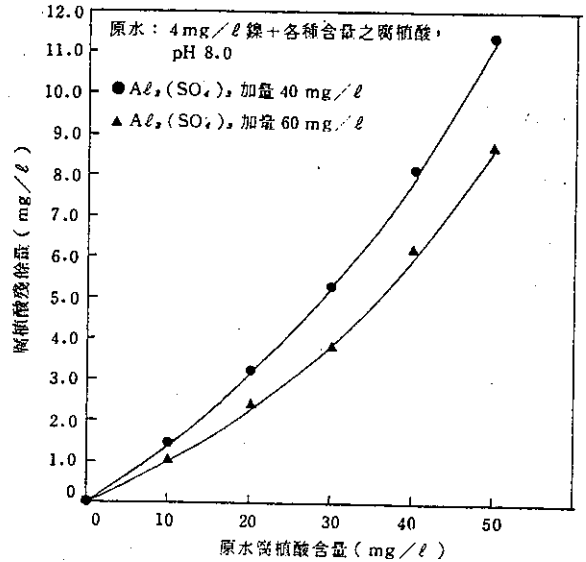
之固體物而被混凝去除，然當 pH 值小於 8 時，鎳之溶解度隨著 pH 值的降低而增大，亦即 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之固體物量減少，而溶解性的 Ni^{2+} 、 NiOH^+ 及 $\text{Ni}_2(\text{OH})^{2+}$ 將相對地增加，使得鎳更難以被有效地混凝去除。另外，原水中加入 $10 \text{ mg}/\ell$ 腐植酸的試驗結果，當 pH 小於 9 時，鎳之去除效果較不加腐植酸的原水佳，而當 pH 大於 9 時，其去除效果與不加腐植酸之原水極為相近。

(3) 腐植酸含量的影響

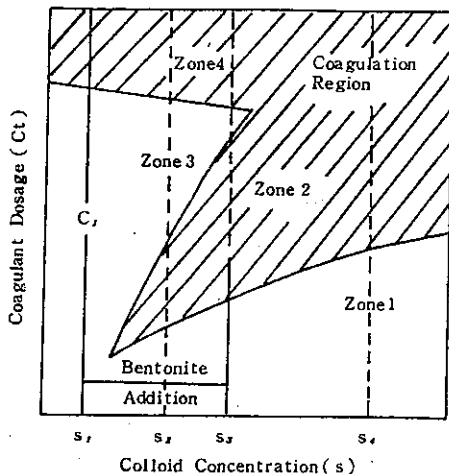
本項試驗做了兩組，在 pH 8 之原水中，均分別加入 0、10、20、30、40 及 50 mg/ℓ 之腐植酸，其中一組以 $40 \text{ mg}/\ell$ 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝，另一組則以 $60 \text{ mg}/\ell$ 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝，試驗結果如圖十一所示。當腐植酸含量由 0 增加至 $30 \text{ mg}/\ell$ 時，鎳之去除效果隨



圖十一 原水中腐植酸含量對鎳去除之影響

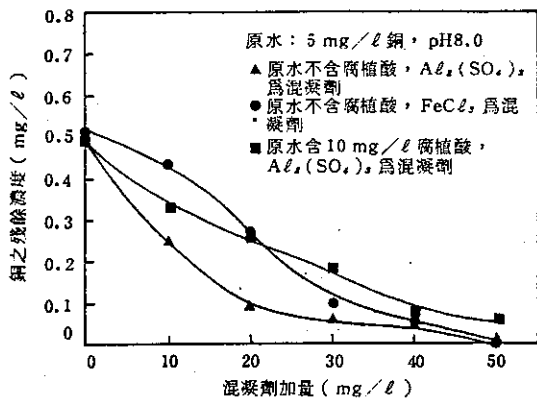


圖十二 同一混凝劑量下，原水中腐植酸含量與腐植酸去除量之關係



圖十三 原水中膠羽濃度與混凝劑之關係圖

腐植酸含量之增加而增加。如前所述，此乃因腐植酸含量愈高則愈能提供更多的整合位置與鎳錯合，結果在腐植酸被混凝去除時，亦一起將鎳去除。然當腐植酸含量超過 $30 \text{ mg}/\ell$ 時，腐植酸含量愈高並未增加鎳之去除效果，且腐植酸之殘餘量很顯著的增加，如圖十二所示，此一現象可由圖十三加以說明，當溶液中之腐植酸含量增加時，微膠羽之數目勢必增加甚多，因此必須加入更多之混凝劑才能由 Zone 1 進入 Zone 2^(?)，進而發生較佳之混凝效果。



圖十四 不同混凝劑及其加量對銅去除之影響

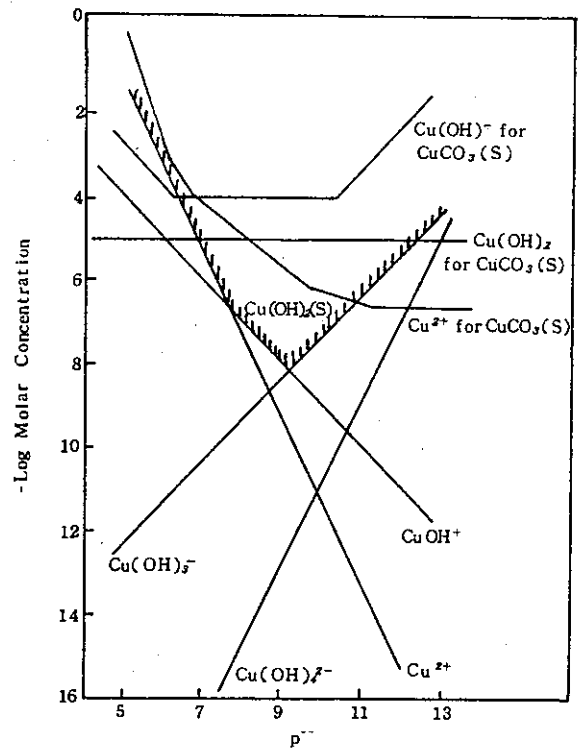
(三) 銅之去除

(1) 混凝劑及加量的影響

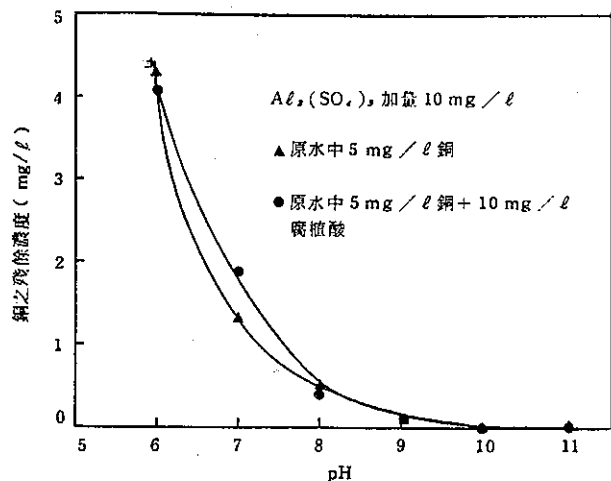
本項試驗係以 $Al_2(SO_4)_3$ 及 $FeCl_3$ 作為混凝劑，其劑量分別為 0、10、20、30、40 及 50 mg/l ，另外做一組含 10 mg/l 腐植酸之原水，以了解原水中不含或含腐植酸對混凝去除銅所造成之影響。試驗結果如圖十四所示，發現在不加混凝劑

時，銅已自 5 mg/l 被去除至 0.5 mg/l 以下，亦即可達到自來水之水质標準，此可由圖十五加以說明，當 pH 為 8 時，銅之溶解度約為 10^{-7} M，亦即約 0.0064 mg/l ，然因原水中已含 5 mg/l 之銅，因此可形成大量的 $Cu(OH)_2$ 固體物，經過適當的攪拌，即可被混凝去除。

圖十四亦指出原水中不含腐植酸時，銅之去除效果隨混凝劑量之增加而增加，其中鐵鹽對銅之去除效果較鋁鹽佳；若原水中含 10 mg/l 腐植酸且 $Al_2(SO_4)_3$ 之加量小於 20 mg/l 時，腐植酸的加入將不會使銅之去除效果增加；然若 $Al_2(SO_4)_3$ 加量大於 20 mg/l 時，腐植酸之加入即稍可幫助銅之去除。由上述結果可推測：(1) 腐植酸的加入將會增加銅達到最佳去除效果所需之混凝劑量。(2) 腐植酸必須在達最佳之去除效果後，才有助於銅



圖十五 $Cu(II)$ 之溶解度圖



圖十六 pH 值對銅去除之影響

之去除。

(2) pH值變化的影響

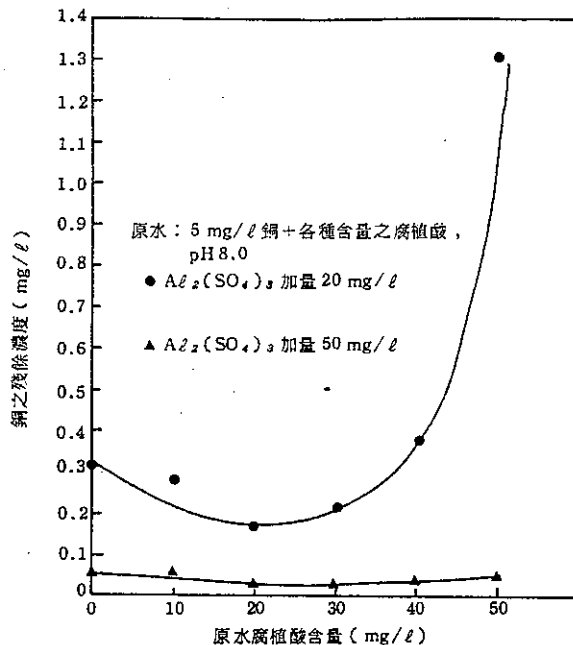
pH 值對銅之去除效果有非常顯著之影響，如圖十六所示，自 pH 為 6 時之幾乎無法去除到 pH 為 10 時之完全去除，可見銅之去除與其本身之溶解度大小有甚大之關係。由圖十五可知當 pH 8 至 10 時，銅之溶解度最低，亦即可大量地形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固體物並被混凝去除；然當 pH 小於 8 時，因銅之溶解度隨 pH 值之降低而增大，故銅之去除效果亦隨著降低。另外，在加有 $10 \text{ mg}/\ell$ 腐植酸之原水之試驗結果與不加有腐植酸之原水極為類似。

(3) 腐植酸含量的影響

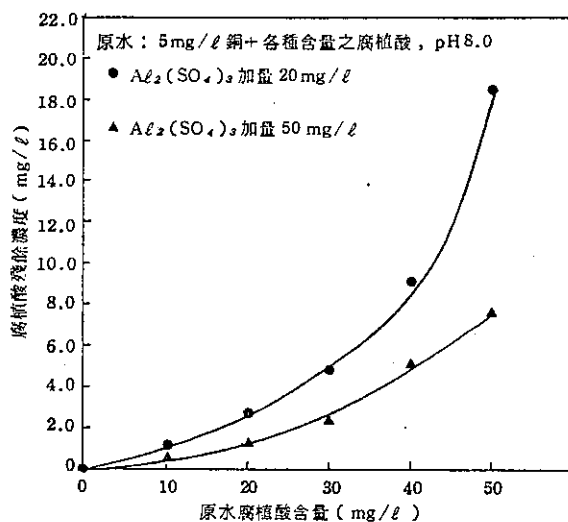
本項試驗做了兩組，在 pH 為 8 之原水中，分別加入 0、10、20、30、40 及 $50 \text{ mg}/\ell$ 之腐植酸，其中一組以 $20 \text{ mg}/\ell$ 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝，另一組以 $50 \text{ mg}/\ell$ 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝，試驗結果如圖十七所示。若加入 $20 \text{ mg}/\ell$ 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 且腐植酸含量小於 $20 \text{ mg}/\ell$ 時，由於混凝劑加量足以去除腐植酸，如圖十八所示，而有助於銅之去除效果；然若腐植酸含量大於 $20 \text{ mg}/\ell$ 時，因腐植酸未能達最佳之去除效果，故阻礙了銅之去除。另外，當加入 $50 \text{ mg}/\ell$ 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 且腐植酸含量在 0 至 $50 \text{ mg}/\ell$ 之範圍時，因混凝劑加量足以去除腐植酸而有效地去除銅。

四、結論

本文主要係探討自然水中微量重金屬汞、鎳及銅以混凝沈澱程序利用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3



圖十七 原水中腐植酸含量對銅去除之影響



圖十八 同一混凝劑量下，原水中腐植酸含量與腐植酸去除量之關係

及 FeSO_4 等 凝劑之 去除 效果，及 自然 水中 腐植 酸對 微量 重金屬 汞、鎳 及銅 之凝 澱沈 澱去 除之 影響。以下 便是 本研 究以 回分 式瓶 杯試 驗所 得之 結論：

- (1) FeSO_4 對 汞之 凝澱 去除 效果 甚佳，而 FeCl_3 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 之 效果 則較 差。
- (2) 由於 汞之 溶解 度不 受 pH 值 變化 之影 響，故 改變 pH 時，汞 之去 除效 果並 無明 顯之 變化，然 其去 除效 果則 很顯 著地 受凝 澱劑 之溶 解度 之影 響。
- (3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 對 鎳之 去除 效果 較 FeSO_4 佳；而 FeCl_3 則 對銅 之去 除效 果較 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 佳。
- (4) pH 值 之變 化對 含及 不含 腐植 酸之 鎳及 銅均 有顯 著之 影響。當 鎳及 銅在 pH 6 至 11 之 範圍 時，pH 值 愈高 則其 去除 效果 愈佳，此 與重 金屬 鎳及 銅之 溶解 度有 關，亦 即 pH 值 愈高 時，其 溶解 度愈 低，亦 即較 易形 成金 屬氫 氧化 物之 固體 物，故 鎳及 銅之 去除 效果 隨 pH 值 之升 高而 增加。
- (5) 當凝 澱劑 加量 足以 使腐 植酸 含量 達最 佳之 去除 時，腐 植酸 對汞、鎳 及銅 之去 除效 果有 所助 益；然 當腐 植酸 含量 未達 最佳 之去 除時，則 其對 汞、鎳 及銅 之去 除效 果有 所阻 滯。

五、參考文獻

1. 李錦地、張崑林、洪正中，“台灣省水污染物質中重金屬調查及管制”，工業污染防治，第二卷，第一期，p.2 (72年)。
2. Stumm, W. and Morgan, J.J., "Aquatic Chemistry," Wiley-Interscience, (1981)
3. Reuter, J.H. and Perdue, E.M., "Importance of Heavy Metal-Organic Matter Interactions in Natural Waters," Geochimica et Cosmochimica Acta, 41:2, P.325 (Feb.1977)
4. Weber, W.J. Jr., "Physicochemical Processes for Water Quality Control," John Wiley & Sons, Inc., New York, (1972)
5. Sorg, T.J., "Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Organics: Part 4," J.AWWA, 71:8, P.454 (Aug.1979)
6. Johnson, P.N. and Amiratharajah, A., "Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants," J.AWWA, 75:5, P.232 (May, 1983)
7. Stumm, W. and O'Melia, C.R., "Stoichiometry of Coagulation," J.AWWA, 60:5:2, PP.514-539 (May, 1968)

誌謝

本研究承蒙國科會提供計畫經費 (NSC75-0410-E006-10) 始得以順利完成，謹此致由衷之謝忱。