

添加混凝劑及磁種回收再利用於磁性絮聚程序處理高濁度

原水之研究

王永立¹、駱尚廉^{2*}、胡景堯³、徐享崑⁴

¹ 國立台灣大學環境工程學研究所碩士生

^{2*} 國立台灣大學環境工程學研究所教授(02-23625373, FAX:02-23928821,
sll@ccms.ntu.edu.tw, 台北市舟山路 71 號)

³ 國立台灣大學環境工程學研究所兼任助理教授

⁴ 台灣省自來水股份有限公司董事長

摘要

近年來台灣地區每逢暴雨發生時，豪雨挾帶大量泥沙流入河川，原水濁度大為提高，導致以地表水為水源的淨水廠被迫減量供水甚至關場停水。本研究群前期已成功利用自行製備之磁性顆粒 (Fe_3O_4)，有效降低暴雨期原水之濁度。磁性絮聚分離程序雖然可以降低水中的濁度，但磁種的加藥成本過高，故本研究希望藉由添加少量混凝劑以減少磁種劑量，並進行磁種回收再利用之研究。實驗結果顯示，添加少量混凝劑於磁性絮聚程序中，可有效減少磁種劑量，達到降低加藥成本的目的。在磁種回收方面，陽離子界面活性劑 (CTAB)處理的磁種再生率最高可達 99.8%。磁種經 0.5CMC 之 CTAB 再生後，重覆使用次數可高達 5 次。

關鍵詞：濁度、磁性顆粒、磁性絮聚分離、界面活性劑、再生率

一、前言

磁性絮聚分離技術是利用磁性顆粒 (Fe_3O_4)與水中的污染物結合，再利用磁場對磁性顆粒的磁力作用將污染物與水分離。本研究群前期利用自行製備之磁性顆粒 (Fe_3O_4)處理高濁度原水，已得到良好成效。由於淨水廠所需處理之水量龐大，而磁性顆粒的市售價格(奈米級)遠高於一般混凝劑，即使自行合成亦需一定操作成本，若能藉由添加少量混凝劑以減少磁種劑量，並將污泥中的磁種回收再利用，將可降低操作成本及污泥量，但回收後的磁性顆粒對濁度的處理效果可能會隨著回收次數的增加而降低。如何減少磁性顆粒添加量及維持回收之磁性顆粒對濁度的處理效果，是本研究能否具備經濟可行性之關鍵。

根據文獻指出^[1]，在混凝程序中加入適量高比重的微細粒子，將使膠羽強度變強，不僅可縮短沉澱時間，更可加強濁度去除效果。本研究希望藉由混凝

劑的沉澱絆除效應，加入少量混凝劑以提高磁性顆粒與濁度粒子間的碰撞頻率，達到減少磁種劑量，進而降低加藥成本的目的。

傳統的磁性顆粒分離回收方法有鍛燒法與酸洗法兩種，兩者分別用於回收處理有機物^[2]與重金屬^[3]的磁性顆粒。但由於鍛燒法會造成磁性顆粒粒徑增加，酸洗法有廢水及磁性顆粒溶解等問題，兩者均不適用於本研究中。由於磁性顆粒的最大特點是會被磁場所吸引，故應該可以利用磁場吸引力將其與普通的顆粒分離，但由於磁性顆粒具有成核效應，要將其完全與普通顆粒分離，首先必須先減少磁性顆粒與普通顆粒之間的靜電吸引力。王（2005）^[4]利用界面活性劑降低磁性顆粒與化學機械研磨顆粒之間的靜電吸引力，成功的回收磁種凝絮污泥中的磁性顆粒。該研究發現在加入界面活性劑之前，回收三次後再生率便大幅下降，而添加了陽離子界面活性劑 (CTAB)後，可延長回收次數至六次。這主要是因為界面活性劑增加了化學機械研磨顆粒的表面電位，使其與帶正電的磁性顆粒之間的靜電吸引力降低所致。本研究將探討不同離子型之界面活性劑，對磁種回收再利用的影響。

二、研究方法

1. 前期研究方法概述

將合成之 Fe_3O_4 磁性顆粒加入高濁度原水中進行瓶杯試驗。探討磁性絮聚程序處理高濁度原水之影響。實驗步驟如下：

- (1) 化學共沉澱法製備 Fe_3O_4 磁性顆粒，以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合溶液滴入鹼液 (NaOH) 的方式合成之。
- (2) 用燒杯取高濁度原水 1L，將 Fe_3O_4 磁性顆粒加入其中進行瓶杯試驗，快混 3 分鐘(100 rpm)，慢混 30 分鐘(25 rpm)。
- (3) 瓶杯試驗結束後，將原水靜置於外加磁場 (磁鐵) 30 分鐘，期間每 2 分鐘吸取溶液中點高度位置之水樣量測其濁度。

2. 混凝劑添加量實驗

本階段實驗內容為添加適量混凝劑於磁性絮聚程序中，探討混凝劑對磁性絮聚效果的影響以及沉澱污泥體積的比較。操作項目與操作條件如表 1 所示。

3. 磁種回收實驗

本階段實驗將藉由界面活性劑將磁種回收再利用。探討不同濃度以及不同離子型之界面活性劑對磁種回收之影響。本研究選用 SDS 及 CTAB 兩種界面活性劑進行實驗。實驗步驟如下：

- (1) 將前期磁性絮聚後生成之底泥倒入 150ml 燒杯中，加入不同濃度 (0.1、0.5、1、1.5 及 2 CMC)及類型 (SDS 及 CTAB)之界面活性劑，並加入 100ml 去離

子水，以 300 rpm 的轉速加以劇烈攪拌 15 分鐘，使 Fe_3O_4 磁性顆粒與污泥分離。

- (2) 將含 Fe_3O_4 磁性顆粒之泥水 (此時燒杯內之 Fe_3O_4 與污泥呈懸浮狀)，以強力磁場 (3000 Gauss) 進行磁種回收 30 分鐘，結束後進行固液分離，並以去離子水清洗 Fe_3O_4 二次，以去除表面殘留之界面活性劑。
- (3) 將回收後之 Fe_3O_4 膠體進行磁性絮聚實驗，藉此探討 Fe_3O_4 回收後，對高濁度原水之處理效率。
- (4) 根據以上實驗結果，選用最佳類型及濃度之界面活性劑，重覆進行(1)~(3)步驟，探討 Fe_3O_4 之可使用次數。
- (5) 量測經磁性絮聚程序處理之原水的 TOC 濃度，間接推估原水中殘留的界面活性劑濃度。

表 1 混凝劑添加量實驗之操作項目與操作條件

實驗	操作項目	操作條件
劑量影響	磁種劑量 (g/L)	0、0.84、1.68、2.52、3.36
	混凝劑添加量 (g/L)	0、0.010、0.025、0.050、0.075、0.100
	混凝劑種類	硫酸鋁
混凝劑影響	磁種劑量 (g/L)	1.68
	混凝劑添加量 (g/L)	0.010
	混凝劑種類	硫酸鋁、氯化鐵、PAC

三、結果與討論

1. 混凝劑添加量實驗

(1) 混凝劑添加量

圖 1 為原水初始濁度為 9600 NTU 時，不同磁種劑量條件下殘餘濁度與混凝劑添加量 (硫酸鋁) 之關係圖。由圖可發現，若單純以混凝劑處理高濁度原水，必須加入 0.1 g/L 之硫酸鋁，才可達到與磁性絮聚效應 (最佳劑量下) 相當的效果，但此劑量已遠遠超出一般淨水廠之加藥量。當磁種劑量為 0.84 g/L 時 (1/4 最佳劑量)，搭配不同加藥量之混凝劑雖可提升處理效果，卻無法有效降低加藥成本；而當磁種劑量為 1.68 g/L (1/2 最佳劑量) 時，只要添加 0.01 g/L 之硫酸鋁，即可達到最加磁種劑量時之處理效果。綜合以上結果可知，添加少量的混凝劑，可有效減少磁種使用量，提高磁性絮聚分離程序的經濟可行性。

(2) 混凝劑種類

由實驗結果可知，添加少量硫酸鋁於磁性絮聚程序中，可有效減少磁性顆粒使用量，達到降低加藥成本的目的。本節將針對混凝劑種類對磁性絮聚效果

的影響進行討論。本研究採用硫酸鋁、氯化鐵以及 PAC 三種混凝劑搭配等量的磁種(1/2 最佳磁種劑量)進行實驗，圖 2 為不同種類混凝劑對磁性絮聚效果的影響圖。由圖可知，三種混凝劑搭配磁種皆可達到良好的去除效果，其中又以 PAC 的效果最佳。故混凝劑種類對磁性絮聚的效果影響不大。

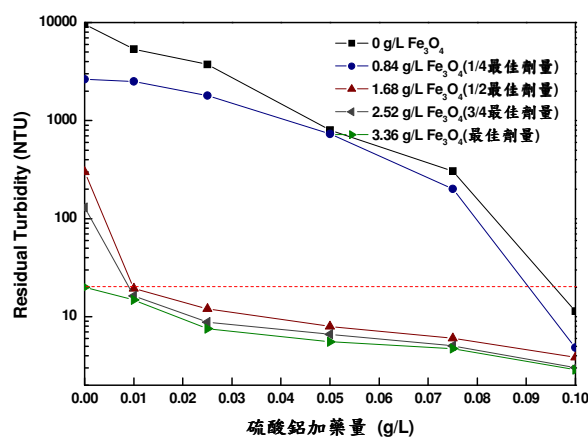


圖 1 不同磁種劑量之殘餘濁度與混凝劑加藥量關係圖
(外加磁場強度為 1000 Gauss 下，靜置 30 分鐘)

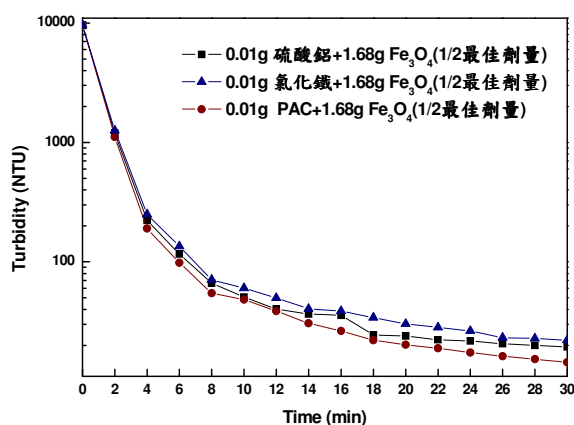


圖 2 不同種類混凝劑對磁性絮聚效果的影響圖
(外加磁場強度為 1000Guass)

(3) 沉降污泥體積

沉澱污泥量的多寡，除了關係著沉澱池污泥堆積的問題外；過高的污泥處理成本，亦會造成淨水廠營運上的困難。本節將探討不同加藥組合所產生的污泥量。圖 3 為三種不同加藥組合(A) 0.01 g/L 硫酸鋁 (B) 0.01 g/L 硫酸鋁+1.68 g/L Fe₃O₄ (C) 3.36 g/L Fe₃O₄ 所產生之污泥量比較圖。由圖可知，若以最佳磁種劑進

行磁性絮聚實驗，產生的污泥量高達 100 ml/L，為添加一般混凝劑（硫酸鋁）去除濁度的兩倍。雖然以（混凝劑+磁種）的組合進行磁性絮聚實驗，可降低污泥產生量，但仍高達 80 ml/L。比較(A) (B) (C)三者之污泥容積指標(ml/g) (SVI, Sludge Volume Index)，分別為(A) 4.95 (B) 6.84 (C) 7.48，可知此三種加藥組合所產生之污泥沉降壓密性皆很好。不同於一般的混凝理論，磁性絮聚的去除機制是以磁性顆粒與濁度粒子碰撞後再加以去除，所需的磁種劑量較一般混凝劑高，而污泥的來源除了濁度物質本身外，還包括所加入的磁種，故磁性絮聚程序會產生大量污泥。若能將磁種自沉澱污泥中回收再利用，不僅能降低加藥成本，亦可減少污泥量，降低污泥處理成本。

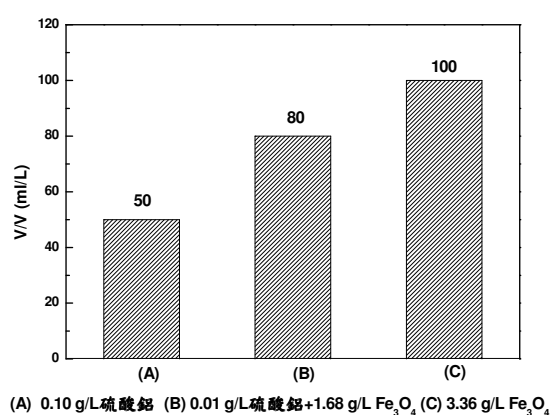


圖 3 不同加藥組合所產生之污泥量比較圖

2. 磁種回收實驗

(1) 利用 SDS 回收再利用磁種

圖 4 為添加不同濃度 SDS 回收之磁種，其磁性絮聚效果比較圖。由圖可知，磁種經高濃度之 SDS (1.5~2 CMC) 回收再生後，其磁性絮聚效果優於經低濃度之 SDS (0.1~1 CMC) 回收再生。此乃因磁性絮聚程序所生成之污泥，其顆粒表面帶負電 (-11.8mV)，而 SDS 屬於陰離子型界面活性劑，故 SDS 並不易吸附於污泥表面。因此，欲使用 SDS 回收再生污泥中之磁種，必須將 SDS 之濃度增加至 1.5 CMC，方可達到分離磁性顆粒與濁度粒子的效果。

圖 5 為添加不同濃度 SDS 回收之磁種，其磁性絮聚後之殘餘濁度和去除率圖。由圖發現，SDS 之添加濃度愈高，回收後之磁種其磁性絮聚效果並未隨之上升。以 2 CMC 之 SDS 再生後之磁種，其磁性絮聚之濁度去除率反而較 1.5 CMC 之 SDS 再生後之磁種差。造成上述現象的主因為 SDS 的濃度愈高，吸附於磁性顆粒表面的量相對愈多，如此會增加原水中高濁度粒子與磁性顆粒間的立體能障，降低磁性絮聚的效果。

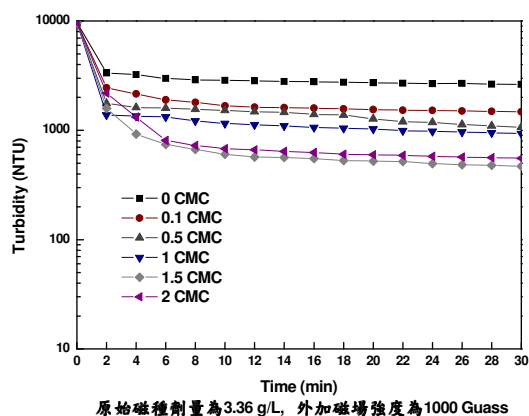


圖 4 添加不同濃度 SDS 回收之磁種，其磁性絮聚效果比較圖

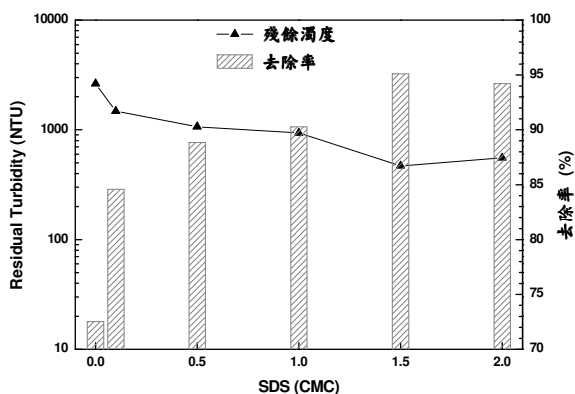


圖 5 添加不同濃度 SDS 回收之磁種，其磁性絮聚後之殘餘濁度和去除率圖

(2) 利用 CTAB 回收再利用磁種

圖 6 為添加不同濃度 CTAB 再生後之磁種，其磁性絮聚效果比較圖。由此圖可知，添加之 CTAB 濃度愈高，再生後之磁種其磁性絮聚效果愈好。圖 7 為添加不同濃度 CTAB 再生後之磁種，其磁性絮聚後之殘餘濁度和去除率圖。由此圖發現，當 CTAB 濃度為 2 CMC 時，原水濁度之去除率高達 99.6%，殘餘濁度僅 38 NTU，此時再生後之磁種其絮聚效果已與初合成時相差不大。由於 CTAB 屬陽離子型界面活性劑，而磁性絮聚所生成之污泥其顆粒表面帶負電，因此，CTAB 理論上非常容易吸附於污泥表面。實驗結果發現，雖然添加之 CTAB 濃度愈高，再生後之磁種其磁性絮聚效果愈好。但即使添加高濃度之 CTAB，亦無法使污泥中之磁性顆粒與濁度粒子完全分離，因此以 CTAB 再生後之磁種，其實是磁性顆粒與濁度物質的混合物，故添加 CTAB 再生後的磁種其磁性絮聚效果受磁種粒徑大小影響不大，主要與添加之 CTAB 濃度有關。而隨 CTAB 添加濃度上升，再生之磁種其磁性絮聚效果愈佳的原因為，吸附於再生磁種表面之 CTAB 會利用其疏水端之碳氫鏈，使得原本吸

附於磁種表面之濁度粒子與高濁度原水中之濁度粒子彼此聚集（類似架橋作用）^[5]，加強磁性絮聚的效果。

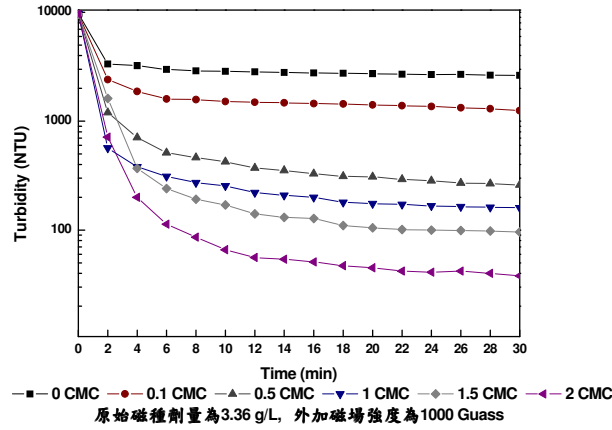


圖 6 添加不同濃度 CTAB 再生磁種之磁性絮聚效果比較圖

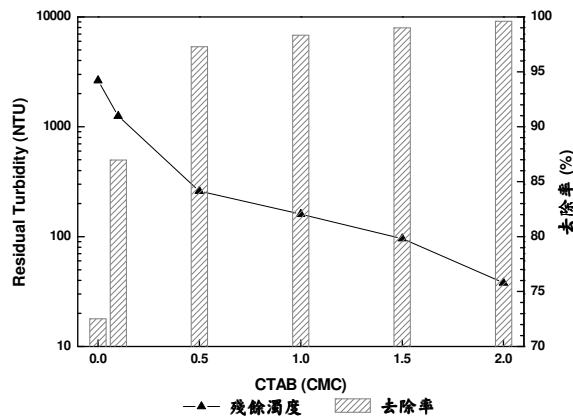


圖 7 添加不同濃度 CTAB 再生磁種，磁性絮聚後之殘餘濁度和去除率圖

(3) 界面活性劑之選擇

為評估磁種回收是否成功，本研究定義再生率作為評估指標。再生率之定義如下：

$$\text{再生率} = \frac{n\text{次濁度去除率}}{n-1\text{次濁度去除率}}, n\text{為整數，且}n > 1$$

圖 8 為磁種經不同濃度之 CTAB 與 SDS 分別處理後之再生率。由圖可知，不管濃度為何，經陽離子型界面活性劑 (CTAB) 處理之再生率皆優於陰離子型

界面活性劑 (SDS)。當 CTAB 濃度為 2CMC 時，再生率更可達 99.8%，而以 SDS 處理的再生率最高只有 94.4%。

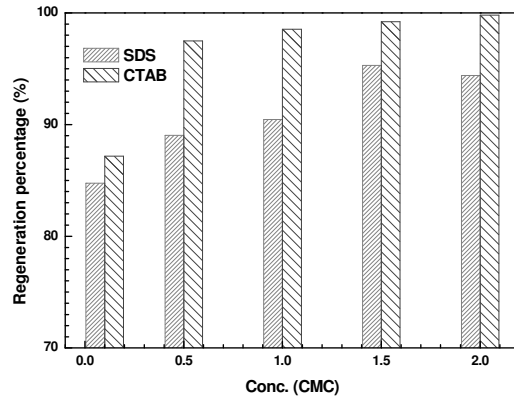


圖 8 不同離子型界面活性劑處理後濃度與再生率之關係圖

由上述討論可知，以 CTAB 處理的再生率明顯優於 SDS。除此之外，磁種使用次數亦是回收實驗考量的重點之一。根據文獻^[4]指出，藉高濃度之 CTAB 進行磁種再生，反而會縮短磁種使用次數。故本研究選用 0.5 CMC 之 CTAB、1 CMC 之 CTAB 及 1.5 CMC 之 SDS 進行初步的回收次數實驗。圖 9~圖 11 分別為此三者之磁種使用次數對磁性絮聚效果的影響圖。比較圖 9 及圖 10 可知，以 1 CMC 之 CTAB 再生的磁種使用第三次時，磁性絮聚的效果大幅下降，殘餘濁度仍高達 3000NTU 以上，效果遠不如以 0.5CMC 之 CTAB 再生的磁種，可見高濃度之 CTAB 並不有利於磁種的不斷再生使用。造成此現象的原因是，CTAB 濃度過高時，反而會使吸附於磁性顆粒上的 CTAB 分子以親水基朝外之方式反向排列，形成一穩定狀態。至於 1.5 CMC 之 SDS 再生的磁種使用第三次時雖還維持一定效果，但仍比不上以 0.5 CMC 之 CTAB 再生的磁種。綜合以上結果，後續實驗將以 0.5 CMC 之 CTAB 作為主要的回收添加劑量。

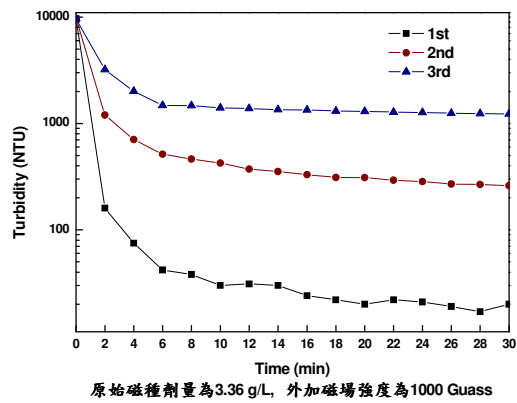


圖 9 磁種使用次數對磁性絮聚效果的影響圖(0.5 CMC 之 CTAB)

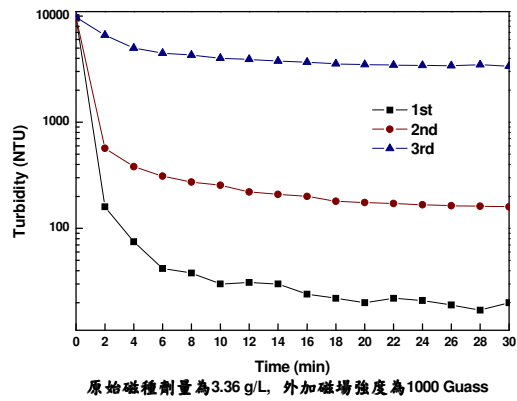


圖 10 磁種使用次數對磁性絮聚效果的影響圖(1 CMC 之 CTAB)

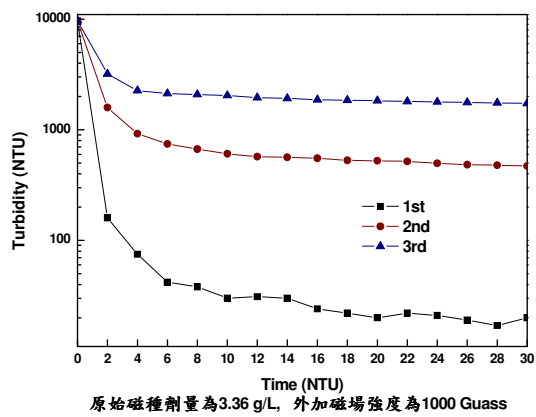


圖 11 磁種使用次數對磁性絮聚效果的影響圖(1.5 CMC 之 SDS)

(4) 磁種使用次數

由混凝劑添加量之實驗結果可知，若磁種僅使用單次時之最經濟加藥組合為 (1.68 g/L 之 Fe_3O_4 + 0.01 g/L 之硫酸鋁)，而磁種再生方面，最佳回收添加劑量則為 0.5 CMC 之 CTAB。本節將依據以上述操作條件，探討磁種可使用的次數。圖 12 為磁種使用次數對磁性絮聚效果的影響圖。由圖可知，磁種之磁性絮聚效果會隨著使用次數的增加而降低，當磁種使用超過兩次之後，磁種表面會因吸附濁度粒子而沉降速度加快，造成磁性絮聚效果大幅降低，但仍維持一定之處理效果。圖 13 為磁種使用次數之去除率和再生率圖，當磁種使用第二次時，濁度去除率仍高達 97.6%，可見添加混凝劑並不影響 CTAB 再生磁種之能力。而當磁種使用至第五次時，濁度去除率為 67%，此時水樣中的殘餘濁度仍高達 3000 NTU 以上，表示磁種吸附濁度粒子的能力已達到飽和，當系統稍微震動，磁種表面吸附之濁度粒子會再溶出，無法再藉由 CTAB 再生。此外，磁種 (Fe_3O_4) 為兩個三價鐵和一個二價鐵所組成，其結構式為 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，在有氧環境下二價鐵會不斷被氧化，此亦是造成絮聚效果不斷下降的原因之一。

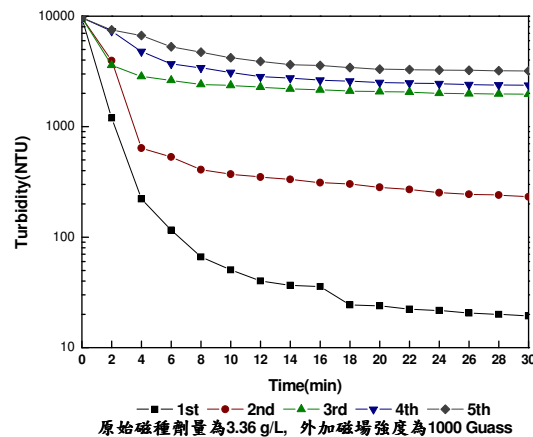


圖 12 磁種使用次數對磁性絮聚效果的影響圖

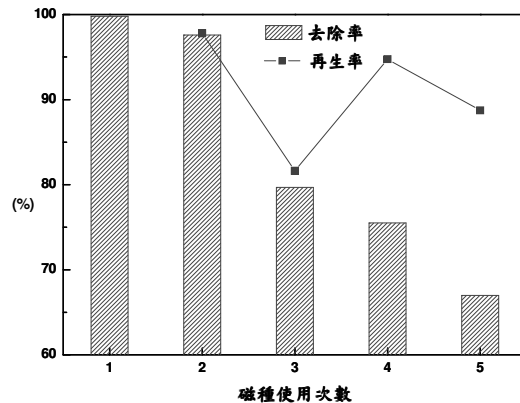


圖 13 磁種使用次數之去除率和再生率圖

(5) 殘留界面活性劑濃度之推估

本研究藉由添加 CTAB 進行磁種再生，以延長磁種的使用次數，此舉可能造成 CTAB 殘留於水樣中，本小節將針對殘留界面活性劑之推估進行討論。藉由分析不同濃度 CTAB (0、5、10、15、25 mg/L) 的 TOC 濃度，發現 CTAB 濃度與 TOC 濃度間有一定程度的線性關係，如圖 14 所示。

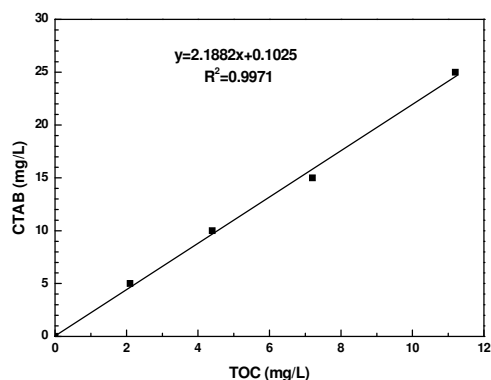


圖 14 CTAB 濃度與 TOC 濃度線性關係圖

因此，CTAB 濃度與 TOC 濃度換算公式，可由下式表示：

$$[CTAB] = 2.1882 [TOC] + 0.1025$$

若直接取絮聚後之水樣進行分析，易受原水中原有之 TOC 濃度干擾。故本研究將磁性絮聚後之污泥以 0.5 CMC 之 CTAB 再生後，加入內含 1000ml 去離子水的燒杯中，取其上澄液進行 TOC 濃度分析，藉此推估 CTAB 殘留於水樣中之濃度，實驗結果如表 2 所示。

表 2 CTAB 殘留濃度之推估

再生次數	1	2	3	4
TOC (mg/L)	0.361	0.313	0.404	0.395
CTAB (mg/L)	0.892	0.787	0.987	0.967

由上表可知，使用 CTAB 再生後之磁種進行實驗，CTAB 殘留於水樣中之濃度僅 0.78~0.98 mg/L，並不會增加後續處理單元之負荷。

四、結論

本研究針對磁性絮聚程序進行混凝劑添加量實驗及磁種回收實驗。實驗結果顯示，添加少量混凝劑於磁性絮聚程序中可有效降低磁種使用量，達到降低

加藥成本的目的，且混凝劑種類對磁性絮聚的效果影響不大。磁種回收方面，陽離子型界面活性劑為較佳的回收添加劑，以陽離子型界面活性劑 (CTAB)處理的磁種再生率最高可達 99.8%，但陰離子型界面活性劑 (SDS)處理的磁種再生率卻只有 95.1%。而以低濃度(0.5 CMC)之 CTAB 進行磁種再生，磁種的重覆使用次數可高達 5 次，且 CTAB 殘留於水樣中之濃度很低，不致於增加後續單元之處理負荷。

致謝：感謝台灣省自來水股份有限公司提供研究經費(94TWC01)。

五、參考文獻

- [1] Desjardins, C., Koudjonou, B. and Desjardins, R., “Laboratory study of ballasted flocculation,” *Water Research*, 36, 744-754 (2002).
- [2] Sakai, Y., Takahiro, M. and Fujio, T., “Simultaneous removal of organic and nitrogen compounds in intermittently aerated activated sludge process using magnetic separation,” *Water Research*, 31, 2113-2116 (1997).
- [3] Leun, D. and Sengupta, A. K., “Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations,” *Environmental Science and Technology*, 34, 3276-3282 (2000).
- [4] 王立仁，「自磁種凝絮污泥回收再利用奈米磁性顆粒—以化學機械研磨廢水為例」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所 (2005)。
- [5] Paria, S. and Khilar, K. C., “A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface ,” *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 75-95 (2004).