



逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

應用鐵錳氧化物吸附去除水中砷污染物之可行性探討

作者：魏名軍

系級：環境工程與科學學系 碩士班二年級

學號：M9841394

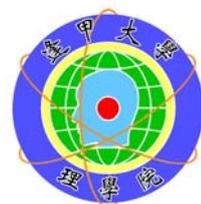
開課老師：江康鈺 教授

指導老師：吳志超 教授

課程名稱：固體廢棄物處理與設計

開課系所：環境工程與科學學系 碩士班一年級

開課學年：九十九學年度 第一學期



中文摘要

水體中重金屬砷污染一直是世界許多落後或開發中國家遭遇之問題，近年來中國、印度、孟加拉、越南及南美洲等國家皆面臨此用水安全問題，而在先進國家中則有工業廢水含砷問題，若這些砷污染物無法有效去除將可能污染飲用水源，進而造成民眾暴露在飲用水受污染之風險下。雖有許多已發展之除砷技術，例如化學混凝、離子交換及薄膜過濾等技術，僅有少數被利用於飲用水實場操作，主要是因處理成本過高所致。而化學混凝方式多用於工業半導體廢水處理，因採用此方式可降低處理成本，但衍生出大量含砷污泥處理處置問題。

自然界中砷以無機及有機形式存在，在天然水體中，有機砷含量較低，主要以無機砷型態存在，其中又可區分為 As^{+3} 及 As^{+5} 。然因 As^{+3} 毒性大於 As^{+5} 且較難以去除，因此常見處理技術中大多先添加氧化劑將 As^{+3} 氧化為 As^{+5} 。而一般地下水環境因氧化還原條件及水體低氧狀態，含砷地下水多以 As^{+3} 為主，世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 更針對飲用水中砷含量作修訂，建議將標準由 $50 \mu\text{g/L}$ 下修為 $10 \mu\text{g/L}$ ，使得砷處理技術面臨更大挑戰。

利用吸附劑去除水中砷的研究以往已相當豐碩，而利用鐵錳氧化物吸附劑之研究亦已有許多成果，但因吸附法容易受環境因子及吸附劑本身性質影響，若使用吸附法必須考慮水中砷物種、水體 pH 值及水中其他共存離子等因素。而通常在低 pH 值時對於吸附去除砷之效果較佳，因低 pH 時吸附劑及吸附質間表面電性引力較大，進而提升去除效果。且因鐵錳氧化物中之錳扮演一特殊角色，當水中存在 As^{+3} 時可藉由吸附劑上之錳產生氧化作用，使得在無添加前氧化劑下亦可將毒性較高 As^{+3} 氧化為較易去除之 As^{+5} ，進而提升了吸附劑之去除能力。而當水中存在 PO_4^{-3} 、 HCO_3^- 與 SiO_4^{-2} 時亦與砷競爭吸附劑上之吸附位置，導致吸附劑對砷去除率下降，因此若能了解含砷水體特性，可使鐵錳氧化物吸附劑有一最佳吸附除砷利用方式。

關鍵字：鐵錳氧化物、吸附、砷、氧化

目 錄

一、前言.....	3
二、砷處理技術回顧與評析.....	4
2.1 砷化學特性.....	4
2.1-1 水中常見砷物種.....	4
2.1-2 砷型態之轉變.....	4
2.2 常見除砷技術回顧.....	5
2.2-1 含砷廢水處理技術.....	6
2.2-2 含砷地下水.....	7
三、鐵錳氧化物吸附去除砷.....	10
3.1 鐵錳氧化物除砷機制.....	10
3.2 鐵錳氧化物吸附砷之影響因子.....	12
3.2-1 環境 pH 值對吸附作用之影響.....	12
四、結論與建議.....	15

圖 目 錄

圖 2.1 砷物種變化圖(a) As^{+3} (b) As^{+5}	5
圖 3.1 FMBO 在不同 pH 下對 As^{+3}/As^{+5} 去除效率.....	11
圖 3.2 FMBO、HMO 及 HFO 對砷吸附能力比較.....	12
圖 3.3 不同 pH 值下水中共存離子對 FMBO-diatomite 吸附 As^{+3} 之影響.....	13

表 目 錄

表 2.1 含砷工業廢水處理技術比較.....	7
表 2.2 含砷地下水處理技術比較.....	8
表 3.1 二價陽離子對 As^{+3} 吸附之影響.....	14

一、前言

水體中含砷問題一直是世界許多落後國家遭遇之問題，近年來中國、印度、孟加拉、越南及南美洲等國家面臨此用水問題，在這些國家地區中，因生活水準及國家基本建設不足，當水源中出現高濃度砷時，往往因替代水源不易取得及民眾健康觀念不足而構成極大飲用水安全問題，估計全球受影響的人口至少有 1.37 億（陳品潔，2007）。而在台灣地區，潛在的砷暴露人口約 10 萬人至 20 萬人，兩個砷中毒潛在風險區域集中於西南、東北沿海，以雲嘉、宜蘭等地區為高風險區域（吳錦昆，1999；台灣地區水質年報，2009）。

雖有許多已發展之除砷技術，例如化學混凝、離子交換及薄膜過濾等技術，而化學混凝方式多用於工業半導體廢水處理，而離子交換及薄膜過濾等高級處理技術，僅有少數被利用於飲用水實場操作，主要是因處理成本過高所致。利用吸附劑去除水中砷的研究以往已相當豐碩，其吸附劑大致可區分為，商業化吸附劑（成本較高）及低成本的農業副產物、工業副產物及廢棄物、土壤礦物、氧化物及生物吸附劑等，超過百種以上均有證實有不同程度吸附效果之吸附劑（Mohan and Pittman Jr., 2007）。然而吸附法為操作較容易之處理技術，中國中科院發表一系列以 Fe-Mn 複合氧化物吸附劑做為除砷之吸附研究，且實際應用於北京郊區一含砷地下水體，亦有良好之去除效果（Zhang et al., 2007; Chang et al., 2009; 2010）。而 Makris 等人利用飲用水處理場產出之 WTR (Water Treatment Residual) 做為吸附劑去除高濃度含砷水體，亦有相當成效（Makris et al., 2006; Nagar et al., 2010）。

相較於高級處理方式（薄膜過濾、離子交換法及逆滲透過濾等）、若能以鐵錳氧化物做為吸附劑，並將其合適應用方式導入水處理程序中，將可降低水處理中之砷處理成本。

二、砷處理技術回顧與評析

無論是飲用水或是工業廢水於處理上皆必須移除所含之重金屬，飲用水對於重金屬含量標準訂定更是嚴格，其中事業(事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之廢污水共同適用)放流水標準中對於砷之放流標準為0.5 mg/L(行政院環保署，2010)，而世界衛生組織(World Health Organization, WHO)更針對飲用水中砷含量作修訂，建議將標準由50 µg/L下修為10 µg/L，因此砷處理技術除了在處理技術層面受到更大挑戰外，標準降低亦將提高單位處理成本。

2.1 砷化學特性

自然界中砷以無機及有機形式存在，共有四種穩定價數 (+5、+3、0、-3)(Smedley and Kinniburgh., 2005)。在天然水體中，有機砷含量較低，主要以無機砷型態存在，常見 As^{+5} 為砷酸(H_3AsO_4 、 $H_2AsO_4^-$ 、 $HAsO_4^{2-}$)、 As^{+3} 為亞砷酸(H_3AsO_3 、 $H_2AsO_3^-$)。由於 As^{+3} 的毒性較強及較高移動性，且較 As^{+5} 不易由水中去除，因此瞭解 As^{+3}/As^{+5} 之物種轉變是砷去除技術中一項重要資訊

2.1-1 水中常見砷物種

然而無論 As^{+3} 或是 As^{+5} ，當其存在於水中時會因環境 pH 值不同而呈現不同帶電性，影響其物種變化主要因素則為 As^{+3} 或 As^{+5} 在水中解離常數(acid-dissociation constant, K_a)， As^{+3} 之 $pK_{a1}=9.22$ ， $pK_{a2}=12.13$ ， $pK_{a3}=13.4$ ； As^{+5} 之 $pK_{a1}=2.2$ ， $pK_{a2}=6.97$ ， $pK_{a3}=11.53$ 。因此在不同 pH 環境下 As^{+3}/As^{+5} 有不同之優勢物種存在，由圖 2.1(a)中得知當水中 pH 值為 7 時， H_3AsO_3 含量百分比逐漸減少，並開始出現 $H_2AsO_3^-$ 物種，到了 pH9 以後幾乎沒有 H_3AsO_3 物種存在，水中主要以 $H_2AsO_3^-$ 以及少量 $HAsO_3^{2-}$ 物種為優勢；而圖 2.1(b)則為 As^{+5} 之物種變化，可觀察到於 pH=4 以後主要以 $H_2AsO_4^-$ 為主，當 pH 提高至 6.9 時 $H_2AsO_4^-$ 則減少至 50% 以下，並且以 $HAsO_4^{2-}$ 為主要物種，pH=11 以後則以 AsO_4^{3-} 為優勢物種。由此可說明 As^{+5} 表面帶電變化較 As^{+3} 大，因此 As^{+5} 在水中形成之物種易受 pH 值影響。pH 值亦是去除砷時必須考慮之影響因素。

2.1-2 砷型態之轉變

無機砷在一般水中大多以 As^{+3} 及 As^{+5} 存在，而因為水中氧化還原電位、微生物氧化還原作用或與天然有機物產生反應，使得 As^{+3} 被氧化為 As^{+5} ，而在地下水中氧化還原條件以及其環境缺氧狀態，因此地下水中主要以 As^{+3} 為主。而許多含砷工業廢水在處理時常預先添加氧化劑，因工業廢水中砷物種多以 As^{+3} 為主，但 As^{+3} 較難去除且毒性較高等特性，所以必須先以前氧化劑將 As^{+3} 氧化為 As^{+5} 後再進行化學沉澱等方式去除，因此討論砷去除技術時，也必須考慮水中主要砷物種為何，選擇合適處理技術。

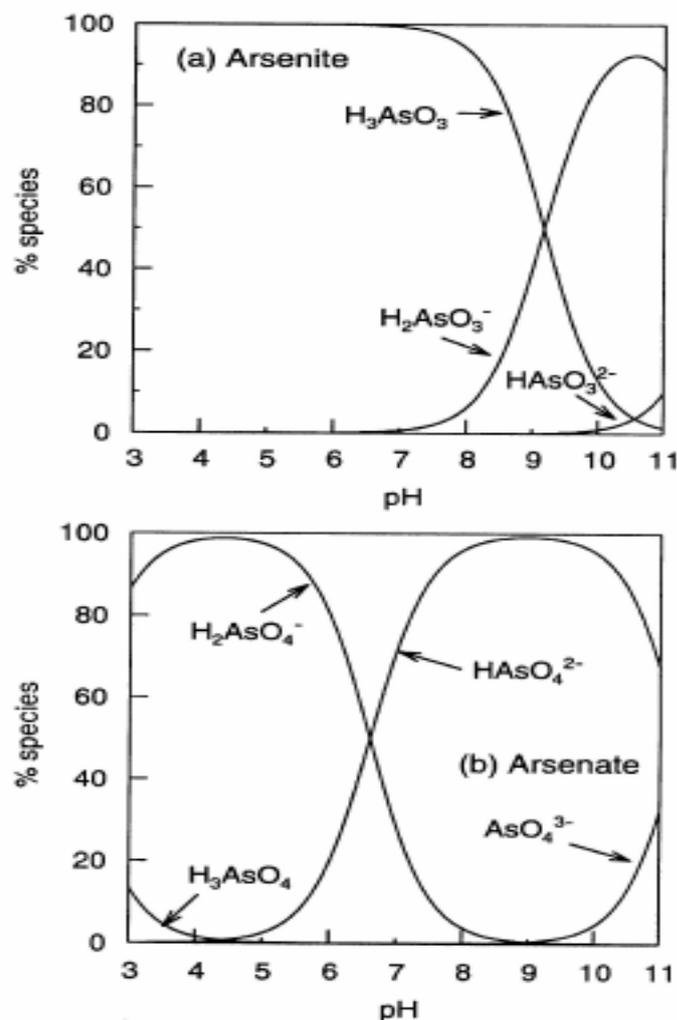


圖 2.1 砷物種變化圖(a) As^{+3} (b) As^{+5} (Smedley and Kinniburgh., 2002)

2.2 常見除砷技術回顧

一般除砷方法選用依據可由其含砷濃度高低而決定，高濃度含砷水體常指工業廢水且通常為半導體產業製程廢水，處理此含砷廢水常用方法為利用添加金屬/非金屬鹽類混凝劑達到沉澱去除目的，例如鐵鹽、鈣鹽及硫鹽等，但其廢中含砷濃度通常在數百甚至數千 mg/L，因此若要處理至符合放流水標準 0.5 mg/L，常需耗費大量處理藥劑且無法只利用化學混凝方式達到放流標準，因此相對提高處理成本。而在飲用水方面，若飲用水源來自含砷地下水，其含砷量較低較合適使用薄膜過濾、離子交換或吸附等方式處理，使其水中含砷量達 0.01 mg/L 以下，但所面臨問題高處理成本問題，使得低成本及良好處理成效之創新含砷技術不斷推陳出新。

2.2-1 含砷廢水處理技術

一般工業廢水中含有多種重金屬，例如 Cu、Ni、Cd、Cr、Hg、As 等，行政院環保署針對事業廢水亦訂定重金屬砷之放流水標準，而通常含砷廢水屬於高濃度，因此若要處理達放流水標準，勢必須耗費許多處理成本。而在除砷技術選擇上常以低成本之化學混沉法做為主要處理技術，並且以金屬鹽類做為化學混凝劑，以下將針對各種不同鹽類除砷法進行評析。

- 1.鈣鹽沉澱法：因鈣鹽具有低廉的價格，因此大部分光電產業廠，選擇其做為化學沉澱添加鹽類的首選。
- 2.鐵鹽沉澱法：鐵鹽除砷的效果主要視 pH 及鐵鹽與砷的比例而定，隨著比例的增加，提升砷的去除效果。
- 3.鋇鹽沉澱法：雖然可產砷酸鋇化合物，但當暴露在大氣中，因大氣中之 CO₂ 干擾，使得此化合物隨著 pH 值上升，逐漸分解並溶出大量之砷。
- 4.硫鹽沉澱法：此方法是以添加硫化氫或硫化鈉除砷，但若其在富含溶氧狀態下，因 pH 值上升導致硫化砷化合物被氧化分解，將砷再度釋放。

國內有研究利用添加鹽類之化學沉澱法，搭配活性碳吸附法兩階段之方式，進行含砷廢水之處理，其研究發現若以原有之化學沉澱方式做前處理，再以煤質活性碳作為低濃度含砷廢水吸附劑，處理每 3.5 公噸含砷廢水之費用約需一千元，又可達到園區所要求之放流水標準 0.5 mg/L (邱誌忠，2004)。而後又有研究利用 Fe₃O₄ 磁性奈米顆粒處理砷化鎂研磨廢水，其利用 Fe₃O₄ 之磁性顆粒通入外加電場提稱處理效率，並利用回收後之磁性氧化鐵污泥，藉以延長氧化鐵顆粒再處理砷化鎂研磨廢水的能力及降低廢水處理成本(邱彥斌，2008)。

雖然對於高濃度含砷廢水而言，化學沉澱法為一有效處理方法，但處理完之廢水，往往因廢水中含其他鹽類干擾混凝沉澱之效果，例如水中之磷酸鹽類與砷競爭吸附位置。邱氏也在其研究中之前置實驗發現，當添加足夠劑量之鈣時，可將廢水中之砷濃度由 200-700 mg/L 降低至 10 mg/L，但若再加入更多劑量之鹽類，並無法提升去除效果，其砷濃度仍維持在 10 mg/L 左右，且亦提高了處理後之污泥生成量(邱誌忠，2004)。

國外亦有研究利用薄膜過濾方式(membrane filtration)處理含高濃度砷廢水，其先使用石灰投入廢水後形成化學沉澱，再使用 NF(nanofiltration)及 RO(reverse osmosis)進行過濾處理，發現不但可降低廢水中砷之濃度，甚至可達飲用水標準之 10 µg/L 以下(Fogarassy et. al, 2007)。因此只利用化學沉澱方式雖然可節省成本，但仍需要使用其他方式使經化學沉澱法處理後之廢水，下降至放流水標準之 0.5 mg/L

表 2.1 含砷工業廢水處理技術比較(邱誌忠，2004、王文成，2005)

處理方法	優點	缺點
鈣鹽沈澱法	<p>沈澱物以砷酸鈣型態去除。</p> <p>藥品費用低廉、操作簡便。</p> <p>氯化鈣易溶於水方便投料。</p>	<p>對 As^{+3} 的處理效果較差。</p> <p>產生污泥量多、污泥脫水性差</p> <p>砷酸鈣污泥於酸性環境易溶出砷。</p> <p>石灰溶解性差，易有管線阻塞問題。</p>
鐵鹽沈澱法	<p>污泥中的砷較不易溶出。</p> <p>氯化鐵藥品易溶於水方便投料使用。</p>	<p>與鈣鹽相較之下價格較高。</p>
鋇鹽沈澱法	<p>能將 As^{+5} 以各種形態之砷酸鋇去除。</p>	<p>藥劑價格較貴。</p> <p>產生的砷酸鋇污泥易受 CO_2 干擾而溶出砷。</p>
硫鹽沈澱法	<p>於低 pH 下能有效去除 As^{+3}。</p> <p>產生的污泥量較少，脫水佳</p> <p>反應速度快。</p>	<p>藥劑價格較貴。</p> <p>處理過程有 H_2S 溢出的危險</p> <p>需有密閉反應槽、排氣及處理設施。</p> <p>產生的硫化砷於高溶氧水中仍易溶出砷。</p>

2.2-2 含砷地下水

一般飲用水來源除河川、湖泊等地表水外，其餘大多來自於地下水，但因地下水含砷問題導致落後地區或開發中國家，其人民暴露於此飲用水含砷風險下。因為這些國家對於飲用水處理技術缺乏或因高級處理技術造價較高等因素，導致無法有效將含砷地下水處理以供人民飲用。而在台灣地區亦有含砷地下水存在，根據台灣地區水質統計年報資料中，兩個砷中毒潛在風險區域集中於西南、東北沿海，以雲嘉、宜蘭等地區為高風險區域（台灣地區水質年報，2009），其平均含砷濃度約為 0.022-0.084 mg/L。

而台灣在飲用水處理上對於砷之水質標準為 0.01 mg/L 以下，一般淨水程序之混凝、沉澱、過濾消毒等單元，雖對於重金屬有去除效果，但對於砷含量卻無法達水質標準要求，因此必須增加混凝劑加藥量提升重金屬去除率，但卻因此增加了後續單元所產生之污泥量，除了加藥成本增加外，亦增加了污泥清運處理費用，因此薄膜過濾、離子交換等高級處理技術也被用於去除砷。

國內徐氏等人(徐毓蘭等，2008)在其研究中，利用硫酸鋁、聚氯化鋁及氯化鐵三種混凝劑，分別加入含砷之原水及添加 As^{+3} 及 As^{+5} 之原水進行混凝沉澱試驗，其結果顯示三種混凝劑中以氯化鐵最佳，而硫酸鐵與聚氯化鐵之效果相似，而研究中嘗試以加入次氯酸方式將 As^{+3} 氧化為 As^{+5} ，因 McNeill 與 Edward 之研究指以混凝方式去除水中砷之步驟中，由於 As^{+3} 去除效果較差，必須先從氧化 As^{+3} 開始著手(McNeill, L.S., and Edwards, M, 1997)，而加入 30 mg/L 氯化

以鐵錳氧化物吸附劑去除水中砷污染物

鐵後可使 As^{+3} 由 151 $\mu g/L$ 下降為約 95 $\mu g/L$ ， As^{+5} 則由 162 $\mu g/L$ 下降為 3.5 $\mu g/L$ 。雖然使用足夠的混凝劑量，即可達到良好去除率，但是混凝沉澱方式之缺點為生成大量之污泥，進而增加後續處理問題。

離子交換法則是利用陰陽離子交換樹脂除砷，國外有研究利用不鏽鋼鐵作為正極(陽極)，而覆蓋上 TiO_2 及 RuO_2 的鈦電極做為負極(陰極)，其處理煉銅工廠之含砷廢水，可達 92% 之去除效率(Basha et. al, 2008)。

薄膜過濾法則在前面提到，先利用一般之化學沉澱法，加入石灰後達到沉澱作用後，再以 NF 及 RO 方式處理，可達飲用水標準之 10 $\mu g/L$ 以下(Fogarass et. al, 2007)。

吸附法常見的則是利用投入吸附劑，吸附劑皆具有多孔性表面結構、高表面積的材料特性，而一般常使用的吸附劑有氧化矽 (Silica gel)、氧化鋁 (Activated Alumina)、活性炭 (Activated carbon) 及沸石 (Zeolite) 等 (吳異琦, 2003)，這些為常見的商業用吸附劑，其共通點為價格便宜、具有多孔性表現結構及具有較高之表面積。Mohan and Pittman Jr., 2007 對於金屬砷吸附做一系列文獻回顧，整理比較百餘種吸附劑(adsorbent)，對於 As^{+3} 或 As^{+5} 的吸附容量(capacity) 及其吸附動力模式 (Model used to adsorption capacity)，並且比較各處理方法之優缺點，而此篇文獻回顧，於工商業上用水或是家庭用水之砷處理問題，不論是在開發中或已發展之國家，皆能提供基本的依據篩選其合適的吸附劑，在水處理上之砷問題，有相當之貢獻 (Mohan and Pittman Jr., 2007)。

表 2.2 含砷地下水處理技術比較(邱誌忠, 2004、王文成, 2005)

處理方法	優點	缺點
混凝過濾法	針對水樣性質可有多種混凝劑選擇。	產生污泥量大。
離子交換法	氯化鐵最能有效去除 As^{+5} 。有相當高的交換容量且樹脂可再生。	試劑添加量往往為砷濃度的數十至數千倍。
薄膜過濾法	濃縮低濃度廢水中的砷。配合混凝沈澱程序對含砷廢水有極高去除效果。	受具相同電荷離子競爭影響。針對吸附基質複雜廢水，可能有再生率不高問題。價格較高。
吸附法	較不受水中 pH 值或其他基質影響。	成本為各種處理法中最高。易有阻塞問題。
	可再生使用(活性炭)。	吸附後之脫附問題(活性鋁)。
		含砷廢水濃度偏高時，易達吸附飽和。

綜合以上不論工業廢水或含砷飲用水之處理方式，皆無法利用單一方法而達到兼顧成本及處理成效之方式，因此為達到符合放流水標準而有上述以化學沉澱搭配活性炭吸附或化學混沉後再以薄膜過濾處理。但因污泥主要在化學混沉時產生，因此若能夠減少混凝劑或助凝劑加藥量，可有效降低污泥產量進而減少處理成本。國內有研究並評估活性炭處理之經濟效益，其研究將先經化學混沉後之半導體含砷廢水(濃度約 10 mg/L)，再利用煤質活性炭吸附後可達 0.5 mg/L 之放流水標準，且若以每批次處理 3.5 噸廢水計算，假設以填充 1000 公斤之兩個活性炭吸附塔可處理約 100 個批次，而 2000 公斤煤質活性炭約需費用 96000 元，相當於平均處理一次約需 960 元處理費用。但其前段依舊使用氯化鈣做為化學混凝，因此產生之污泥處理費用並未降低(約每公斤 14 元污泥處理費用)(邱誌忠，2004)，且活性炭因價格較高，若當使用達到吸附飽和後直接丟棄將提高廢水處理成本，但若將活性炭利用高溫高壓蒸氣活化再生後使用，除了其去除能力不如全新活性炭外並額外增添再生處理成本。而亦有研究採階段性加藥方式處理含砷光電產業廢水，控制加藥的方式達到放流水標準，其利用傳統之石灰以及氯化鐵兩者階段性加藥方式進行化學沉澱後發現，不論是工業廢水或含砷飲用水皆能達良好去除效果且符合放流水標準，而利用此一方式，不但能減少氯化鈣加藥量，也能減少處理後之污泥產生量(呂春華，2008)。

而若利用廢棄物生成之鐵錳氧化物做為前段投入處理，可降低前段加入氧化劑劑量(因錳具有氧化能力)，使得較難去除之 As^{+3} 氧化為 As^{+5} ，並可在前段將砷濃度降低以減少後續混凝劑使用量，亦可在吸附飽和後直接與化學混沉程序產生之污泥一併處理，不需利用如活性炭之活化方式使吸附劑循環再使用，而在一般淨水程序中，國內研究以三家淨水場原水加入 $50 \mu\text{g/L } As^{+3} / As^{+3}$ ，利用氯化鐵混凝劑處理此含砷原水，發現此混凝程序對於 As^{+3} 之去除能力大約為 61-68%，而對於 As^{+5} 則可達 95-100% 去除，因此若投入鐵錳氧化物吸附劑後，除了可以利用鐵錳氧化物之吸附能力，亦可使水中 As^{+3} 氧化為 As^{+5} ，進而提高後續混凝沉澱單元之去除效率。倘若可利用淨水程序產生之廢棄鐵錳污泥做為吸附劑，將可使此廢棄鐵錳污泥可再利用而非直接以廢棄物方式處置。

三、鐵錳氧化物吸附去除砷

Mohan and Pittman Jr. 在 2007 年收錄彙整過去近 30 年所發表約 600 篇不同吸附劑去除砷之論文，並分別就試驗水體種類、砷含量範圍、吸附劑表面積、吸附能力及吸附模式進行比較以提供進行吸附劑選擇依據 (Mohan and Pittman Jr., 2007)。但處理成本高低往往是決定處理程度與方法重要因素，尤其對低度開發國家而言，若能將淨水程序產生之廢棄污泥作為吸附劑，則可不需考慮吸附劑之再生問題，並且可大幅降低處理成本，達到降低飲用水砷危害風險之目的。

3.1 鐵錳氧化物除砷機制

Chakravarty 等利用價格低廉之含鐵錳自然礦石 (Ferruginous Manganese Ore, FMO) 經過乾燥過篩後，在無前氧化下對含砷水溶液進行吸附，結果顯示其有吸附成效，並應用於六個含有砷地下水進行實際吸附結果顯示，砷去除效果可達 98.5-99.8 % (Chakravarty et al., 2002)。而後中國大陸中科院生態中心曲久輝 (Qu Ju-Hui) 等則陸續以人工合成 Fe/Mn 氧化物及矽藻土發表相當重要之三篇論文以探討鐵錳氧化物在 As^{+3}/As^{+5} 去除之機制。

Zhang 等先以人工方式製備比表面積達 $265 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 Fe^{+3}/Mn^{+4} 複合氧化物 (Fe-Mn Binary Oxide, FMBO)，可同時對 As^{+3}/As^{+5} 在 pH=5 下達到 1.77 mmol/g 及 0.93 mmol/g 之最大吸附量(圖 3.1) (Zhang et al. 2007a)。而後 Zhang 等 (Zhang et al., 2007b) 亦在 ES&T (Environmental Science & Technology) 期刊發表利用 Na_2SO_3 還原劑先將 Fe/Mn 氧化物行還原作用，因作用 $MnO_2 \rightarrow Mn^{+2}$ 發生而導致 Mn^{+2} 增加，吸附劑對 As^{+5} 之吸附作用亦提高，被吸附之 As^{+3} 則隨之減少。因 Mn^{+2} 之還原溶出而空出更多吸附位址以供 As^{+5} 之吸附，因此 MnO_2 的存在，在 Fe/Mn 氧化物表面扮演重要的角色。而傅立葉轉換紅外線/拉曼吸收光譜 (FT-IR) 分析結果亦檢視出此推論。另亦發現在 MnO_2 氧化 As^{+3} 成為 As^{+5} 下，Fe oxide 則主要作為 As^{+5} 之吸附，作者們認為較高 As^{+3} 吸附量是因 As^{+3} 氧化時離開鐵錳氧化物表面，產出較多之新的固體表面吸附位置。

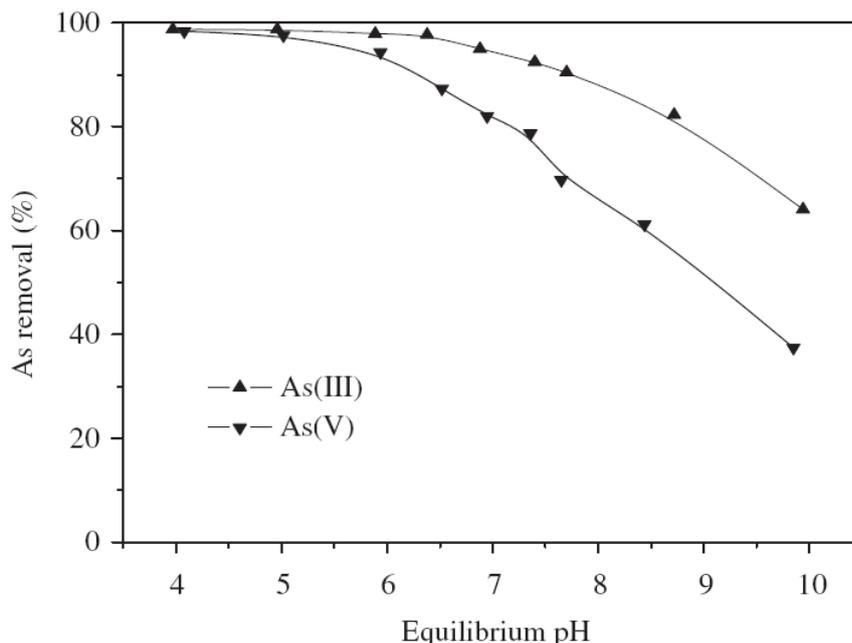
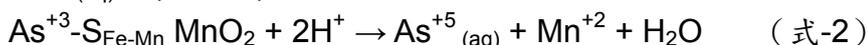
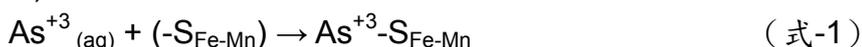


圖 3.1 FMBO 在不同 pH 下對 As^{+3}/As^{+5} 去除效率 (Zhang et al. 2007a)

而 Zhang 等(Zhang et al., 2007b)認為 FMBO 吸附劑中含的錳促使 As^{+3} 在水體中被氧化成 As^{+5} 。在水體中 As^{+3} 會先被鐵錳吸附劑表面吸附後(式-1), As^{+3} 會先被 MnO_2 氧化形成 As^{+5} (式-2), 而氧化生成之 As^{+5} 會被吸附於吸附劑上, 並藉由離子交換作用而將已被吸附之 As^{+3} 由吸附劑上釋出 As^{+3} (式-3)。而此 FMBO 吸附 As^{+3} 時之去除率隨 pH 變化趨勢(圖 3.1)類似於 As^{+5} , 同樣在 pH=7.7 時去除率開始有下降趨勢, 且在 pH=10 為最低去除率, 分別為 As^{+3} 約 65 %、 As^{+5} 約 35 %。這涉及了 As^{+3} 被氧化成 As^{+5} 而提升對 As^{+3} 去除率。因此水中環境 pH 條件與吸附劑之氧化作用, 間接影響吸附劑去除水中砷之能力(Zhang et al., 2007a)。



註： S_{Fe-Mn} = Solid of Fe-Mn oxide

吸附劑中鐵錳成分在吸附作用中有不同功能, 其中錳主要可將 As^{+3} 氧化為 As^{+5} , 而氧化過程中, 錳氧化還原離開吸附劑表面空出新的吸附位置, 亦可增加吸附劑對於 As^{+5} 的吸附量。Liu 等亦在其研究中探討吸附劑中鐵錳含量之最佳比例, 圖 3.2 中以鐵氧化物 (HFO) 吸附水中砷時, 發現對於 As^{+3} 去除率僅有 58.7 %, 但對 As^{+5} 則有 87.2 % 的去除效果; 而後續將 HFO 加入錳氧化劑 ($KMnO_4$) 製成鐵錳複合氧化物(FMBO)吸附劑, 在 FMBO 鐵錳莫耳比 1.67 : 1 至 3 : 1 時, 可使 As^{+3} 的去除率提升至 93 % 以上, 可得知錳含量多寡對於 As^{+3} 的去除效能之影響(Liu et al., 2009)。

以鐵錳氧化物吸附劑去除水中砷污染物

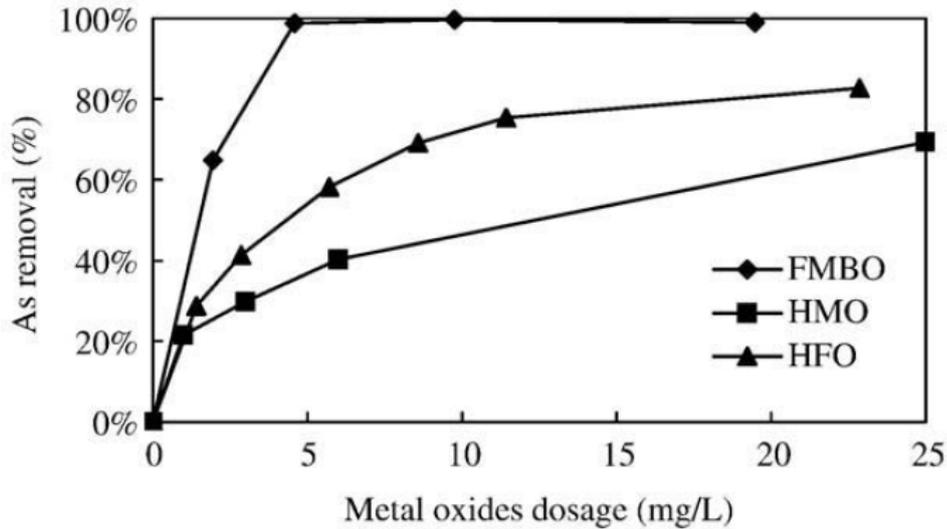


圖 3.2 FMBO、HMO 及 HFO 對砷吸附能力比較 (初始濃度： $As^{+3}=2.88$ mg/L， $pH=7.2$) (Liu et al., 2009)

3.2 鐵錳氧化物吸附砷之影響因子

吸附係因吸附質及吸附劑間產生物理化學作用，而使得污染物被吸附劑所去除，因此在吸附作用進行時環境變化亦對吸附產生影響，而水中 pH 值、共存離子及天然有機物等皆對砷吸附有所影響，因此必須探討上述環境因子對吸附作用之影響。

3.2-1 環境 pH 值對吸附作用之影響

利用吸附法去除水中重金屬時，水中環境 pH 值將影響吸附劑之吸附能力，因 pH 值改變時間接影響吸附劑在水中之帶電性。砷之解離狀態也因不同 pH 值而產生變化。因此進行吸附時水中環境 pH 值為重要控制參數。

吸附劑有其固有之 pH_{pzc} (point of zero charge)，當水中 pH 值高於其 pH_{pzc} 時，吸附劑表面會帶有負電性，利於吸附帶正電性之物質，而 pH 值低於吸附劑 pH_{pzc} 時吸附劑表面則帶正電，對於帶負電性之物質有較佳吸附效果。為解決水中高毒性 As^{+3} 的問題，Zhang 等學者(Zhang et al., 2007a)研究之鐵錳複合吸附劑-FMBO($pH_{pzc} = 5.9$)對砷的吸附試驗中，此結果亦可利用圖 3.1 解釋，可觀察出其對 As^{+3} 之去除率佳，係因 As^{+3} 被錳氧化為 As^{+5} ，而 As^{+5} 在水中 pH 值高於 2 之後，其離子型態會隨著 pH 上升而增加本身所帶之負電性，因而利於被帶有正電性之吸附劑表面吸附。

3.2-2 水中共存離子之影響

天然水體中常有 PO_4^{-3} 、 Cl^- 、 SO_4^{-2} 、 SiO_3^{-2} 、 CO_3^{-2} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 及 Fe^{+3} 等離子存在，工業廢水中亦有許多不同離子與砷同時存在，當利用鐵錳氧化物吸附劑去除砷，這些離子將與砷產生競爭/促進性之吸附作用(Redman et al.,

2002), 因此必須考慮其他離子與吸附劑間作用之影響。而除了水中的陰、陽離子外, 水體中亦存在天然有機物(Nature Organic Matter, NOM), NOM 於含砷水體中亦可能形成 As-NOM 之複合體, 並且藉由此 NOM 與 As 之一連串氧化還原作用而改變了砷的移動性以及毒性(Buschmann et al., 2006)。

(1)陰離子之競爭吸附影響

Chiu &Hering 利用錳氧化物(Manganite)做為吸附劑吸附水中 As^{+3} , 發現當水中存在具競爭性離子時, 錳氧化物表面電性及吸附劑對砷之吸附容量程度將受影響, 因這些離子在錳氧化物表面形成帶電表面複合物時, 將影響吸附劑本身之帶電性。而 PO_4^{-3} 、 SiO_3^{-2} 、 CO_3^{-2} 常為競爭吸附影響之離子, 其中 PO_4^{-3} 因化學結構及解離常數與 As^{+5} 類似, 被認為容易與 As^{+5} 發生競爭吸附作用(Chiu &Hering., 2000)。

Chang 等(Chang et al., 2009)將鐵錳氧化物披覆於矽藻土上(FMBO-diatomite), 並利用此吸附劑處理 As^{+3} , 同時加入 SO_4^{-2} 、 PO_4^{-3} 、 SiO_3^{-2} 、 CO_3^{-2} 等陰離子進行競爭吸附, 由圖 3.3 中結果顯示當 As^{+3} 與 PO_4^{-3} 共同存在時, 明顯降低 FMBO-diatomite 對於 As^{+3} 之吸附容量, 並說明 PO_4^{-3} 與 As^{+3} 競爭 FMBO-diatomite 上之吸附位置而導致對 As^{+3} 之去除效果下降, 而此結果涉及了 FMBO-diatomite 上之 MnO_2 將 As^{+3} 氧化為 As^{+5} 作用。因 As^{+3} 被氧化為 As^{+5} 時亦改變砷之化學性質, 此時生成之 As^{+5} 與 PO_4^{-3} 化學性質接近, 進而競爭 FMBO-diatomite 上的吸附位置而導致初始加入之 As^{+3} 去除量下降

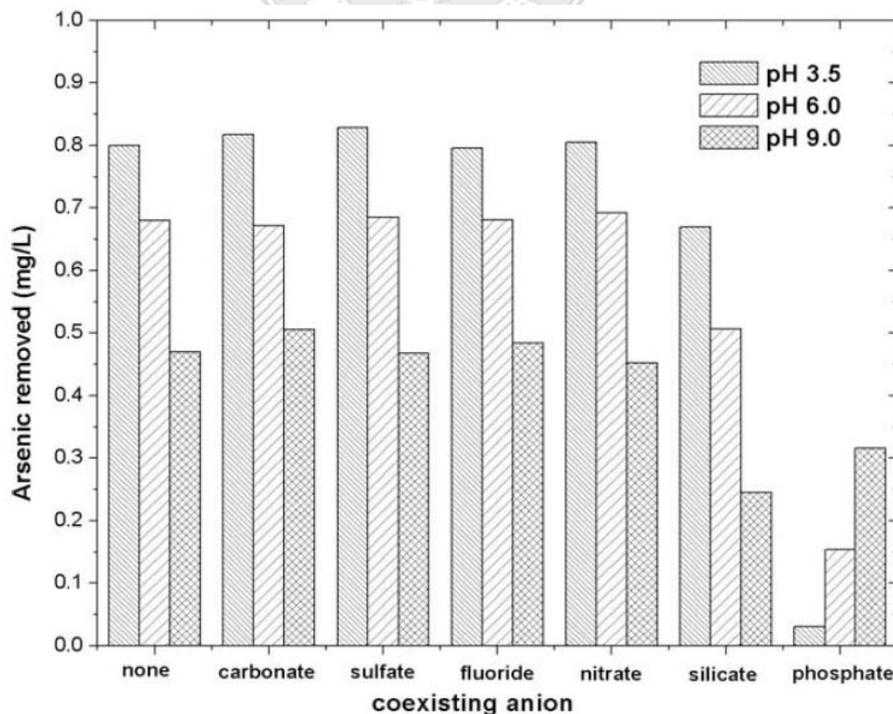


圖 3.3 不同 pH 值下水中共存離子對 FMBO-diatomite 吸附 As^{+3} 之影響(Chang et al., 2009)

以鐵錳氧化物吸附劑去除水中砷污染物

(2)水中陽離子對砷吸附之影響

Chakravarty 等利用 FMO 進行吸附 As^{+3} 時同時加入三種不同二價陽離子 (Ni^{+2} , Co^{+2} , Mg^{+2})，由表 3.1 結果可發現添加二價陽離子後增加了約 14% 吸附量。共同存在之陽離子使 FMO 表面電性產生變化進而改變了吸附劑之 pH_{pzc} ，藉由陽離子先與吸附劑作用後提升了對 As^{+3} 的吸附能力(Chakravarty et al., 2002)。此結果顯示了水中 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 等陽離子因增加吸附劑表面電性而促進砷吸附。

表 3.1 二價陽離子對 As^{+3} 吸附之影響(Chakravarty et al., 2002)

Mother As(III) solution: 0.146 ppm reaction volume: 100 mL FMO: 0.2 g	
Bivalent cations	C_e (ppm)
No cations	0.084
30 ppm Co^{2+}	0.064
30 ppm Ni^{2+}	0.064
30 ppm Mg^{2+}	0.062

C_e ：達吸附平衡後水中殘餘砷濃度

另外水中有機物亦對砷吸附產生影響，Radman 等使用赤鐵礦(Hematite)吸附 As^{+3} 及 As^{+5} ，並探討水中 NOM 對砷去除成效影響，其結果顯示當 NOM 與 As^{+3}/As^{+5} 共同存在時，赤鐵礦仍能在吸附 1 小時將砷完全去除，但當先利用赤鐵礦吸附 NOM 後，再加入 As^{+3}/As^{+5} 進行吸附試驗後發現吸附平衡時間由 6 小時增加至 100 小時，此結果證明 NOM 先吸附於吸附劑表面後，除佔據原有之吸附位置外，亦改變了吸附劑表面，藉由複合作用形成一 Hematite-NOM 複合物，使得吸附平衡時間增加也降低了對砷的去除效果(Radman et al., 2002)。

由以上文獻資料中顯示自然水體中共存離子及有機物確實影響吸附劑之去除能力， PO_4^{-3} 、 HCO_3^- 與 SiO_4^{-2} 是最常被討論會對五價砷產生競爭甚至脫附，但 NO_3^- 、 SO_4^{-2} 、 Cl^- 、 Br^- 則不對三價產生影響，而 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 等陽離子則因會增加電性吸引有促進砷吸附基本上都會因吸附劑之不同有所差異。

四、結論與建議

1. 含砷工業廢水之放流水標準為 0.5 mg/L，但因化學混沉法產生之污泥量為一處理問題，因此可前段投入鐵錳氧化物吸附劑，降低後續混凝加藥量及產生之含砷污泥量。
2. 利用化學混凝搭配活性炭法可有效處理含砷廢水，但未能解決化學混凝產生大量污泥問題，且有活性炭再生利用之成本考量及再生活性碳處理能力問題，而階段性加藥方式雖然可降低污泥量，但無法解決光電產業使用大量混凝劑處理含砷廢水之成本問題。
3. 薄膜過濾、離子交換等高級處理雖可有效去除砷，但因處理成本及操作維護等問題，使得無法普遍應用於多數飲用水處理場。而一般淨水程序操作下，使用氯化鐵對於 As^{+3} 去除能力仍然不佳，必須先以前氧化劑將其氧化為 As^{+5} 後方可有效去除。
4. 利用鐵錳氧化物吸附劑處理含砷水體時，必須考慮水體之砷物種、pH 值及水中共存離子等條件，方能使其吸附去除能力達最佳效果。
5. 含砷地下水問題是許多落後或開發中地區之問題，台灣亦在西南部及東北沿海遭遇此問題，但因處理成本過高而無法有效解決，因此若能使低成本之鐵錳礦物 (FMO) 或含鐵錳之淨水污泥做為吸附劑，可降低含砷水體處理成本進而解決飲用水源缺乏問題。

參考文獻

- Basha, C.A., Selvi, S.J., Ramasamy, E. and Chellammal, S. (2008) Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent. *Chemical Engineering Journal* 141(1-3), 89-98.
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M. and Sigg, L. (2006) Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum. *Environmental Science & Technology* 40(19), 6015-6020.
- Chakravarty, S., Dureja, V., Bhattacharyya, G., Maity, S. and Bhattacharjee, S. (2002) Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. *Water Research* 36(3), 625-632.
- Chang, F., Qu, J., Liu, H., Liu, R. and Zhao, X. (2009) Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: preparation and evaluation. *J Colloid Interface Sci* 338(2), 353-358.
- Chang, F., Qu, J., Liu, R., Zhao, X. and Lei, P. (2010) Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide. *J Environ Sci (China)* 22(1), 1-6.
- Chiu, V.Q. and Hering, J.G. (2000) Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology* 34(10), 2029-2034.
- Fogarassy, E., Galambos, I., Bekassy-Molnar, E. and Vatai, G. (2009) Treatment of high arsenic content wastewater by membrane filtration. *Desalination* 240(1-3), 270-273.
- Liu, R.P., Sun, L.H., Qu, J.H. and Li, G.B. (2009) Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: In situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents. *Desalination* 249(3), 1233-1237.
- Makris, K.C., Sarkar, D. and Datta, R. (2006) Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic. *Chemosphere* 64(5), 730-741.
- McNeill, L.S., and Edwards, M. (1997) Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *J. AWWA.* 88, 75-86.

以鐵錳氧化物吸附劑去除水中砷污染物

Mohan, D. and Pittman, C.U., Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2), 1-53.

MokWM, Wai CM. Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: Nriagu JO, editor. *Arsenic in the environment. Part 1.* New York: Wiley, 1994. p. 99–117.

Nagar, R., Sarkar, D., Makris, K.C. and Datta, R. (2010) Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals. *Chemosphere* 78(8), 1028-1035.

Redman, A.D., Macalady, D.L. and Ahmann, D. (2002) Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology* 36(13), 2889-2896.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(5), 517-568.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2005) Sources and behaviour of arsenic in natural water, Chapter 1 in United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water.

Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P. and Li, G.T. (2007) Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and sorption. *Environmental Science & Technology* 41(13), 4613-4619.

Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P. and Wu, R.C. (2007) Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research* 41(9), 1921-1928.

王文成 (2004)。以電聚浮除法處理半導體廢水中之砷。未出版碩士，國立中興大學環境工程學系，台中市。

行政院環境保護署 (2009)，環境水質監測年報。

行政院環境保護署 (2010)，水污染防治法-放流水標準。

呂春華 (2007)。光電廠高低濃度砷廢水處理流程之探討。未出版碩士，國立中央大學環境工程研究所碩士在職專班，桃園縣。

邱彥斌 (2008)。利用 Fe_3O_4 磁性奈米顆粒處理砷化鎳研磨廢水。未出版碩士，國立中央大學環境工程研究所碩士在職專班，桃園縣。

以鐵錳氧化物吸附劑去除水中砷污染物

邱誌忠 (2003)。半導體產業高濃度含砷廢水之處理-化學沉降法與活性炭吸附法之評估。未出版碩士，國立中興大學環境工程學系，台中市。

吳異琦 (2003)。除臭吸附劑之開發。未出版碩士，國立中正大學化學工程研究所，嘉義縣。

吳錦昆 (1998)。氧化鋁吸附地下水中砷之研究。未出版碩士，國立成功大學環境工程學系，台南市。

吳曉妮 (2003)。自來水中低濃度砷的分析與去除。未出版碩士，國立中興大學環境工程學系，台中市。

徐毓蘭、林玉寶、劉傳崑、葉美、林畢修平、林秀局(2008)，水中砷處理技術應用，環保技術 e 報，055 期。

陳品潔 (2007)，全球逾億人飲水源砷量過高，環境資訊中心 <http://e-info.org.tw/node/26129>。

