

行政院國家科學委員會補助
大專學生參與專題研究計畫研究成果報告

* *****
* 計 畫
* : 淨水污泥製備六價鐵之程序標準化
* 名 稱
* *****

執行計畫學生： 陳政宏
學生計畫編號： NSC 100-2815-C-041-004-E
研究期間： 100年07月01日至101年02月28日止，計8個月
指導教授： 甘其銓

處理方式： 本計畫可公開查詢

執行單位： 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系（所）

中華民國 101年04月02日

題目：淨水污泥製備六價鐵之程序標準化

陳政宏

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

摘要

隨著環境議題備受重視，減廢與對環境友善的各種製程理念已被應用於各種產業，包括環保及淨水產業。傳統以地下水為水源之淨水廠，原水中含有鐵錳離子，經氧化處理後產生大量鐵錳污泥，此類污泥並非有害污泥，卻仍須後續之污泥處理程序，耗費相當多的污泥處理成本。故本研究將淨水程序所產生的鐵錳污泥加以利用，製備成兼具混凝與氧化效果的六價鐵，並探討製備條件對六價鐵純度的影響。製備成的藥劑將可利用於各種水處理程序，成為一綠色的水處理藥劑。

六價鐵為一種具有強氧化力與無機混凝性的新型淨水氧化劑，本研究以含鐵量高的廢棄淨水場污泥為原料，利用濕式氧化法進行合成六價鐵。由於淨水場鐵錳污泥合成六價鐵易受其他成分影響，因此利用硝酸鐵模擬實場污泥之主要成分進行其他成份做添加試驗，探討不同含量的過錳酸鉀、氯化錳、氧化錳與錳離子對六價鐵製備之影響。本研究使用鐵錳污泥與硝酸鐵為主要製備六價鐵材料，將鐵錳污泥利用水分測定儀烘乾至含水率 50% 進而製成六價鐵以及硝酸鐵與四種不同的含錳化合物依照六種不同濃度的 ppm 比例(硝酸鐵 3000ppm:含錳化合物 6000ppm)、(硝酸鐵 3000 ppm: 含錳化合物 5000 ppm)、(硝酸鐵 3000 ppm: 含錳化合物 4000 ppm)、(硝酸鐵 3000 ppm: 含錳化合物 3000 ppm)、(硝酸鐵 3000 ppm: 含錳化合物 2000 ppm)、(硝酸鐵 3000 ppm: 含錳化合物 1000 ppm)製成六價鐵，實驗結果顯示，濃度 1.0M 的 HNO_3 在酸洗過程中鐵錳污泥可溶出最大量的鐵，在硝酸鐵添加試驗中，以純硝酸鐵製備六價鐵產量並不高，額外添加適量的錳成分對六價鐵的產量有加成作用。

關鍵詞：六價鐵、硝酸鐵、鐵錳污泥、酸化

一、 前言

國內因自來水需求增加，淨水程序所需添加之藥劑量因而提升，導致所產生的淨水污泥量節節高升，然而在台灣廢棄污泥之最終處理方法絕大部分為掩埋處理或焚化處理，但近年來掩埋場不足且污泥處理費用不斷增加，未來淨水污泥減量技術發展須邁向資源再利用。此外，混凝與消毒為水處理重要的一環，傳統混凝與消毒需分別使用不同藥劑，高鐵酸鉀(六價鐵)為一新興水處理藥劑，兼具混凝與氧化功能，且在酸性或鹼性下都有強氧化效果，用於水處理即可混凝與消毒同時進行。六價鐵可有效地去除懸浮物、重金屬、及水中多種有機污染物，而反應後最終產物具有對環境友善之特性，因此被稱為綠色氧化劑。本研究藉由淨水廠的污泥進行六價鐵的合成，探討不同污泥特性及製備條件對六價鐵產量及純度之影響。以建立污泥製備六價鐵之最適操作程序。

二、 文獻回顧

2-1 六價鐵的優點及應用

現階段排放廢水標準提高，在水質處理方面必須更加嚴格處理，處理的範圍更加廣大，必須去除水中微生物、細菌、懸浮性固體物、有機或無機污染物、重金屬等等。以上是水質中常見的污染物，可使用具有氧化效過的六價鐵來去除，其氧化電位高於臭氧、氯和高錳酸鉀，且在氧化反應進行的同時，能還原成三價鐵進行混凝作用以增加去除水中污染物的效果，是少見具有雙重效果的淨水劑。

由於混凝及消毒在水質處理是最重要的兩個步驟，所謂的混凝作用是將水體中不穩定的膠體物質或微小顆粒聚集成較大的分子結構物，用於沉降吸附來去除水中污染物；而消毒作用是藉由氧化作用來消滅水中細菌、病毒與其他有害物質，並控制水體的前驅物。混凝作用與消毒作用在使用於水處理上非常廣泛，混凝方面最常使用的藥劑包括硫酸鐵、氯化鐵、明礬等等；而消毒劑通常為氯氣、次氯酸鈉、臭氧等等。但若使用六價鐵來處理水中污染物，即可混凝與消毒步驟和併一起進行，且六價鐵在酸性或鹼性下都有強的氧化效果(Jiang et al, 2002)。且在酸性溶液中其氧化電位比一般氧化劑還高。

2-2 六價鐵的氧化電位

六價鐵具有強氧化性，其氧化電位在酸性及鹼性條件下分別為2.20 V及0.70 V如表1所示，高於臭氧、氯和過錳酸鉀。進行氧化反應時，能還原成三價鐵進行混凝作用，在水處理過程中使用低劑量即可有效進行混凝與氧化消毒，是具有雙重效果的淨水劑。

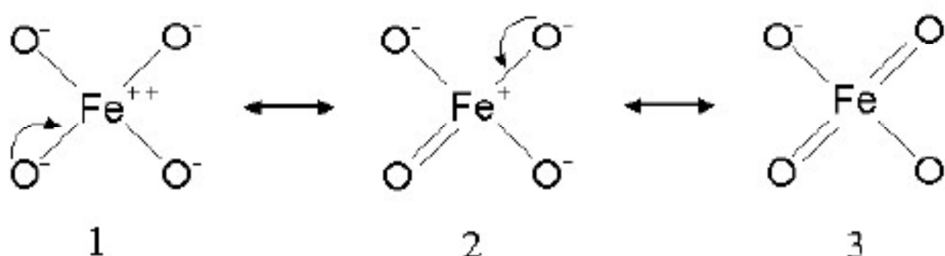
表 1.高鐵酸鉀與其他氧化劑之電位比較

氧化反應物質	反應式	電位 E^0 , V
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
Hypochlorite Chlorine dioxide	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.482
	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0.954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Dissolved oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.72

2-3 六價鐵的分子組態

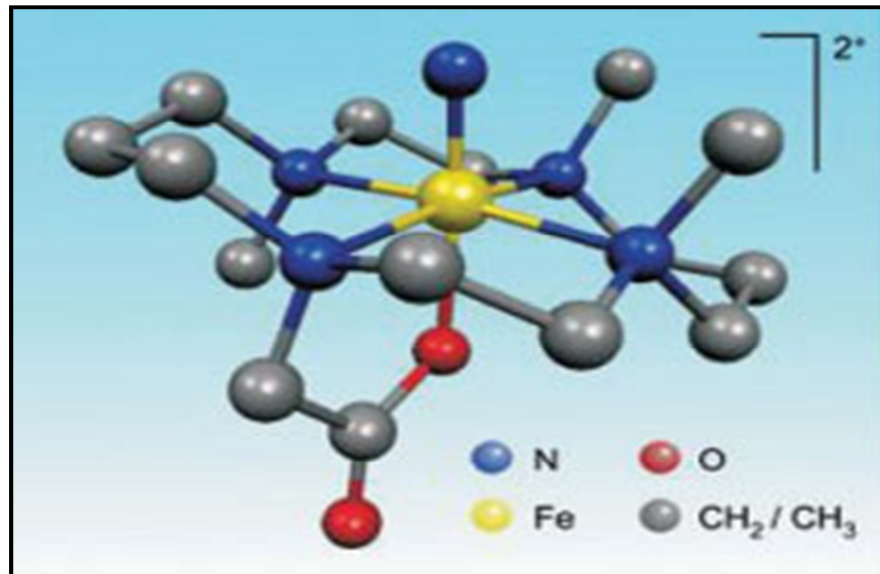
六價鐵的分子式為 FeO_4^{2-} ，溶解態的顏色為深紫色，由實驗製作出的六價鐵溶液可依其紫色深淺度判定六價鐵濃度的多寡，但仍需以波長(nm)測定較為準確。學者根據 X-ray 繞射分析中發現，六價鐵在形成 K_2FeO_4 時，其離子態為具有四面體結構，即具有四面結晶體的分子結構，以四個等面積的共價氧原子，以共價鍵結的方式與中心的 Fe^{6+} 互相鍵結(Yoon *et al.*,2004)，此種分子結構體在溶於水中時，根據等向性氧化理論(isotopic oxygen exchange study)，可證實六價鐵包含四個等動力面積的原子型態，六價鐵在水溶液中時，存在有三種共振結構模式 (如圖 1 為六價鐵在水溶液中狀態與三種共振結構)在下列圖中 1 和 2 的原子模式，是六價鐵主要在水溶液中時吸收電子與最佳氧化狀態時的原子模式。

圖 1.六價鐵在水溶液中狀態與三種共振結構



六價鐵為鐵氧化態的一種，以二價鐵和三價鐵離子與其他原子結合時，價電子數則變化，六價鐵化合物可包含氮成分，(如圖 2 為六價鐵化合物分子結構)。

圖 2. 六價鐵化合物分子結構



高鐵酸鉀溶解態的顏色呈深紫色，且不溶於一般的有機溶劑中，依其性質在可見光吸收光譜 510 nm 具有最大吸收波長，莫耳吸收係數在 $1150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Hol *et.al.*,2006)，可利用此參數計算六價鐵濃度，由(如圖 3 吸收光譜顯示六價鐵溶液)。

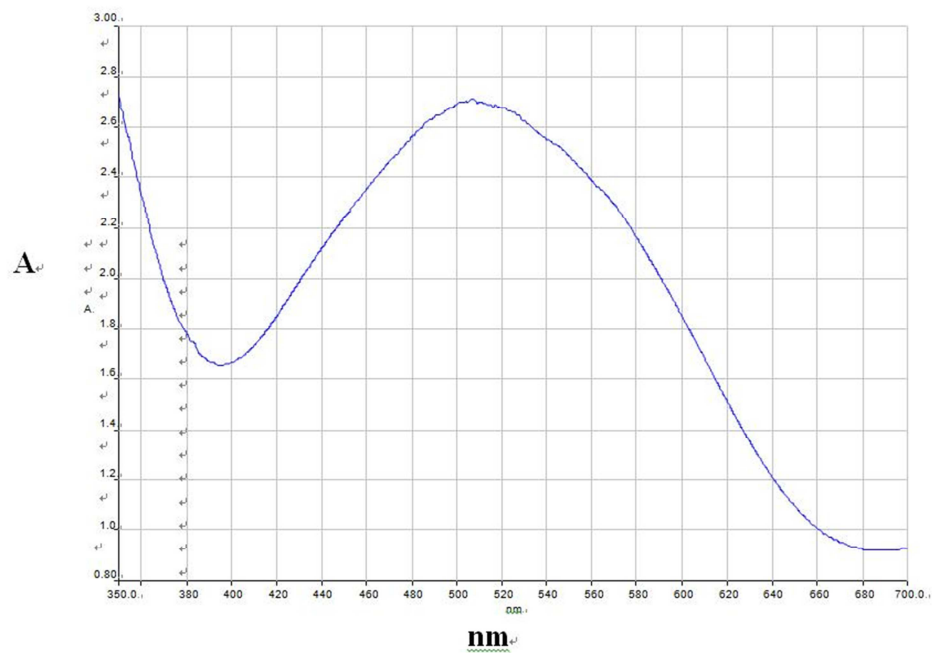


圖 3. 六價鐵水溶液在 pH 9.0 吸收光譜

2-4 pH 值對六價鐵的影響

pH 在六價鐵與有機污染物反應中，扮演著重要的反應參數，並影響其化學反應動力模式，以化學反應動力模式得知不同 pH 值範圍裡有四種六價鐵的離子型態，分別有 H_3FeO_4^+ 、 H_2FeO_4 、 HFeO_4^- 、 FeO_4^{2-} ，(如圖 4 為不同 pH 值下六價鐵存在之各種形態比例圖)，六價鐵在水相中反應式如(1)至(3)所示，由反應式得知 pKa 值可得知 FeO_4^{2-} 在鹼性條件下較穩定，然而酸性條件下則是以 HFeO_4^- 較穩定(Li and Li, 2005)。在自然與微鹼的溶液中，以 H_2FeO_4 (hydrogen ferrate)及 FeO_4^{2-} (ferrate)為主要的型態。

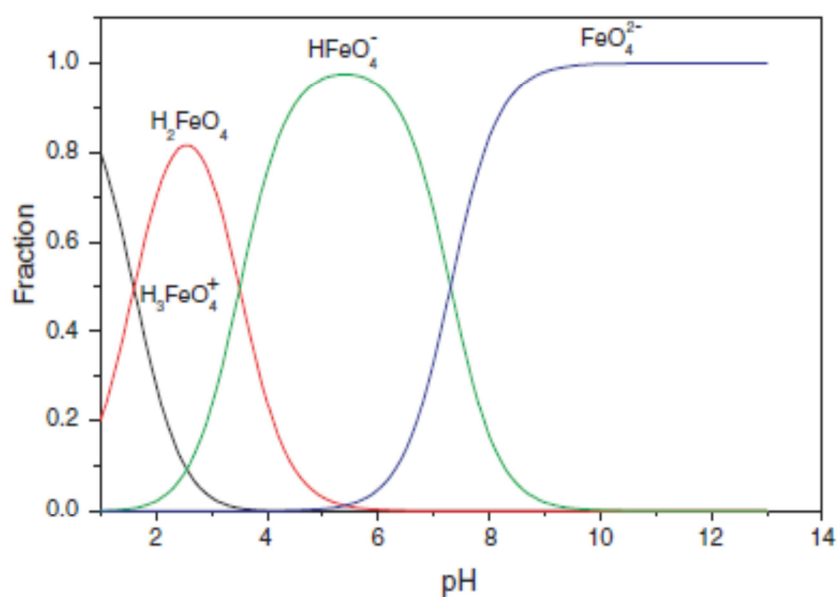
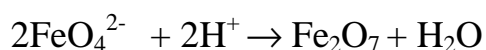
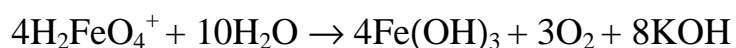


圖 4. 不同 pH 值下六價鐵存在之各種形態比例圖



隨著 pH 值的減少，其電位跟著增加，圖 5 顯示出在不同 pH 值下鐵的氧化還原電位分佈情形。

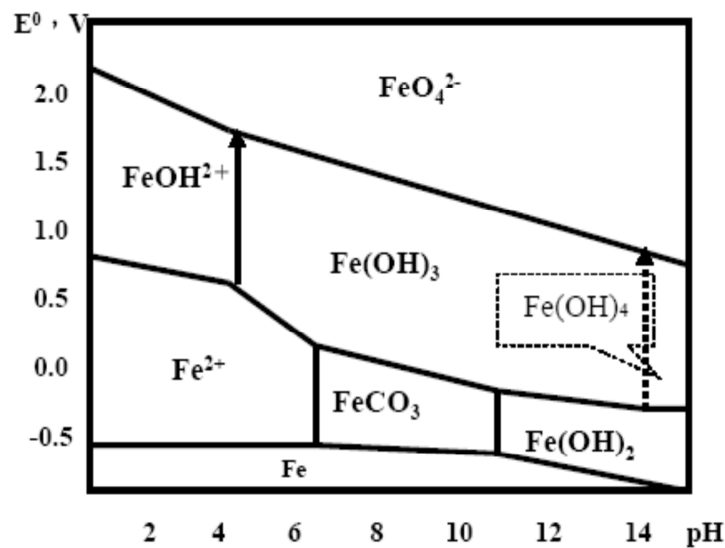


圖 5. 鐵在不同 pH 值之電位分佈圖(Tsapin *et al.*,2000)

2-5 六價鐵的穩定度

六價鐵的分解速率因受到初始濃度、水中離子、溫度、pH 值等，實驗顯示，低濃度的六價鐵比高濃度的六價鐵更穩定，當六價鐵初始濃度低於 0.025M 時，約有 11% 六價鐵而降解成其他物質，若大於 0.03M 時則在相同時間內，所有的六價鐵都會分解(Schreyer and Ockerman,1951;Wagner *et al.*,1952)。而研究指出水中離子的干擾測試部分，在室溫 25°C 下含有 KCl、KNO₃、NaCl 和 FeOOH 離子對於降解的影響，發現水中 KCl 和 KNO₃ 干擾六價鐵最大，則碳酸鹽會緩和六價鐵的分解速率。由文獻實驗表示溶液的鹼度與 pH 值成正比，當溶液 pH=8 時，71.4% 的六價鐵可持續 10 小時以上，但 pH=7 時六價鐵 49% 只維持了 8 小時，可看出隨著 pH 值越高穩定性越好的特性(Schreyer and Ockerman *et al.*,1951)。若水中存有微量(<1 μM)Co²⁺、Ni²⁺會使六價鐵解離速率變快，同時也是干擾最大的離子，相反的若水中存在其他鹽類(nitrate salts of Cu²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)或 K₂Zn(OH)₄、KIO₄、K₂B₂O₉、K₃PO₄、Na₄P₂O₇、Na₂SiF₆、Na₂SiO₃、Na₂MoO₄ 及 Na₂WO₄是不會產生任何影響(Stuart *et al.*,1999;Jiang and Lloyd, 2002)。

2-6 影響六價鐵產量的因素

影響產量的因素大多以 KOH 與次氯酸鈉濃度的多寡為製備高鐵酸鉀的優劣為重要指標(Schreyer and Ockerman, 1951)，水中的氫氧根鹼度與次氯酸鈉不足，會影響三價鐵無法完全反應成六價鐵，使保持在三價鐵的狀態，然而溫度也是導致產量減少的因素之一，因為溫度上升會使六價鐵的降解速率增加(Schreyer and Ockerman,1951)，完成品須以 5°C 以下保存，使氧化能力保持較高的狀態，且減

緩分解的速率，六價鐵需以低溫下保存，使保持較高的氧化能力，並減低降解速度，但以一般乾燥法保存其電位與純度則隨著時間而改變，製備高鐵酸鉀的鐵來源也會因各化學性質不同而影響成品的優劣，濕式氧化法大多是以硝酸鐵為鐵來源。而在次氯酸鈉的濃度上也有相關聯，次氯酸鈉濃度越高產量也越高，若次氯酸鈉濃度不夠時反應容易失敗。

2-7 六價鐵的製作方式與分類

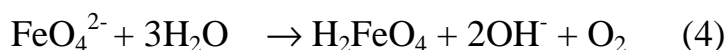
首次發現六價鐵是由 Stahl 科學家在實驗中進行硝酸鐵和鐵屑反應，而產生紅紫色的化合物，能溶解在水中，其判定化學式為 K_2FeO_4 ，隨後在 1834 年 Eckenberg 及 Becquerel 在鐵礦與氫氧化鉀的混合實驗中也製作出相同顏色的產物，在 1840 年時 Fremy 假設此種產物為鐵的高價位形式，分子組態為 FeO^3 ，稱做六價鐵。一般來說製備高鐵酸鉀，有三種常見的製備方法，乾式氧化法、電解法及濕式氧化法。製作方式的過程分述如下：

目前製備六價鐵的方法有以下三種：

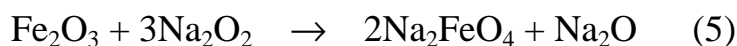
1. 乾式氧化法:在高溫與強鹼下混合鐵氧化物。
2. 濕式氧化法:在強鹼下利用次氯酸鈉將三價鐵氧化。
3. 電解法:以鐵合金作為陽極並以氫氧化鈉與氫氧化鉀作為電解液。

一、乾式氧化法

乾式氧化法是最古老製作六價鐵的方法，但此製作方法是非常危險和困難的，此實驗必須在高溫下與多種物質混合，且須在純氧的空間下製作，由於合成過程中可能會導致在高溫下爆炸。近期已改良製備方式，將氧化鐵與過氧化鈉或者過氧化鉀在 $370^\circ C$ 進行氧化反應作用，並連續提供乾燥的氧氣，則此產物為陰離子狀態的 FeO_4^{2-} ，溶解於水中水解形成紅紫色的離子，此方法能提高六價鐵的產量，反應式(4)如下所示：



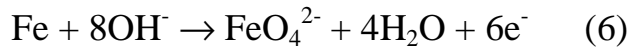
另一種反應在鍍鋅容器中使用二氧化化鈉與氧化鐵混合反應並加熱至 $800^\circ C$ 之後再冷卻取出，反應式(5)如下所示：



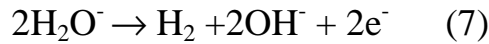
二、電解法

電解法即是利用電化學的特性，將反應系統置於電解反應槽之陰極，施加一外電壓時，用直流電為電源供應，則陰極不斷得到電子的補充，持續保持高還原能力及金屬表面的活性，並以氫氧化鉀作為電解液(Jiang and Lloyd,2002)，正離子接受電子(還原)電極為陰極，負離子釋放電子(氧化)電極為陽極;陽極之電極材料氧化成陽離子並釋放電子，而陰極之電極得到電子並析出於電極上，反應式(6)至(8)如下所示:

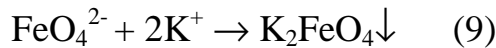
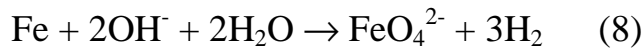
陽極:



陰極:

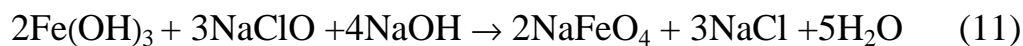
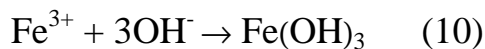


總反應:



三、濕式氧化法

自 1950 年，由 Thompson(Thompson,1951)已利用濕式氧化法製備高鐵酸鉀之研究，所謂濕式氧化法是鐵與氫氧化鈉的存在下，在中間反應以次氯酸根在強鹼性狀態下使三價鐵氧化成六價鐵來製備，由高濃度的氫氧化鉀加入沉澱而反應得到高鐵酸鹽型態的鐵離子反應物，因反應在酸性溶液中易迅速分解，故反應式如下(10)至(12)所示:



但在濕式氧化法製備過程中，會產生有 Na_2FeO_4 與 K_2FeO_4 同是六價鐵型態的化合物，而 Na_2FeO_4 本身分子狀態相當不穩定，容易還原成三價鐵離子，故在實驗過程中以次氯酸鈉來氧化硝酸鐵，再加入氫氧化鉀來製備六價鐵，此種六價鐵化合物較為穩定。

濕式氧化方法會因氧化劑與鐵來源的不同，而使六價鐵產率和純度因而改變，以下三個研究來比較其結果:1.利用氯化鐵當成鐵的來源，氯氣當作氧化劑來進行合成(Schreyer,1948)。2.利用氯化鐵當成鐵的來源，次氯酸鈉當作氧化劑來進行合成(Hrostowski and Scott,1950)。3.利用硝酸鐵當成鐵的來源，次氯酸鈉當作是氧化劑來進行合成(Thompson *et al.*,1951)。由表 2 顯示硝酸鐵與次氯酸鈉進行反應的理論產量與實際產量都為較高，可得知最佳的條件為硝酸鐵當作鐵來源，且與次氯酸鈉來進行合成六價鐵，所以本研究採用此方法來合成高鐵酸鉀，並如表 3 所示，將以上三種製備六價鐵方法的優缺點作比較。

表 2 三種濕式氧化法的結果比較

資料來源：整理自 Thompson *et al.*,1951

Salts of iron	Oxidizing agent	Yield in grams (g)	Purity (%)	Theoretical yield (%)
FeCl ₃ · 6H ₂ O 25g.	Cl ₂	8.36	15.46	7.0
		5.27	16.81	4.8
		10.38	14.72	8.3
FeCl ₃ · 6H ₂ O 25g.	NaOCl	6.90	67.21	25.3
		0.74	52.46	30.7
		9.64	74.71	39.3
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O 25g.	NaOCl	12.13	51.20	50.6
		10.43	63.40	53.9

表 3. 六價鐵製作方式之優缺點資料來源

以高鐵酸鉀(六價鐵)應用於腐植酸去除之研究。(林志彥,2004)

	優點	缺點
乾式氧化法	純度高(約 99%)，滴定測試容易，若有工廠設備，可大量製作應用於六價鐵的電池製作。	設備取得不易，反應難以控制，且藥品與能源的用量大，此種做法危險且困難。
濕式氧化法	配製方便，反應溫度一般於室溫到 30℃ 之間，藥品用量少，反應快速，為一般的化學反應原理。	純度低(約 2.5-5%)，雜質過多，不容易滴定，適用於處理環境污染之試驗，且還原快速，分成中的氯化鐵與氯離子容易使六價鐵快速分解。
電解法	同乾式氧化法，純度高(約 99%)，若有工廠設備可大量製作，且危險性小。	電解與薄膜構造複雜，處理程序繁多，且電鍍法所使用的間相當長，若非大型電鍍設施，成本過高。

2-8 六價鐵定量及定性測定

六價鐵之測定方法目前分為下列幾種:

一、體積滴定分析:

鉻滴定法(Schreyer *et al.*,1950b;Stuart *et al.*,2001b)、砷滴定法(Schreyer *et al.*,1950a)。

二、光譜分析:

紫外光/可見光光譜儀(Ultraviolet/Visible Spectrophotometer,UV/VIS)(Bielski and Thomas,1987)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy,FTIR)(Wang *et al.*,1998;Stuart *et al.*,2001b)、誘導式耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry,ICP-AES)(Stuart *et al.*,2001b)。

三、電化學特性分析:

電位分析法、固定電流分析法、週期性電壓分析法、陰極放電分析法(Stuart *et al.*,2001b)。

(1)鉻滴定法

此方法的主要原理是利用高鐵酸鉀在強鹼下，將三價鉻氧化成六價鉻酸根離子，即六價鐵離子轉移了三個電子而還原成三價鐵離子，之後再以硫酸和磷酸酸化，使整個溶液呈酸性條件，並加入二苯胺磺酸鈉溶液當指示劑，最後以還原劑硫酸亞鐵銨溶液(FAS)滴定鉻酸根離子，紫色變綠色即達滴定終點。其反應式(13)如下(Stuart Licht, 2001)



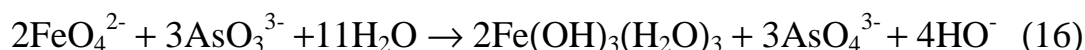
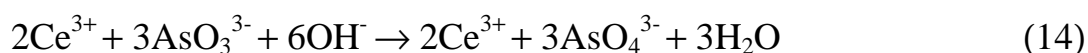
其純度計算式如下:

$\text{K}_2\text{FeO}_4(\%)(\text{w}/\text{w}) = 100 \text{ VN FW}/3\text{m}$

V:FAS(mL) N:FAS(N) FW: K_2FeO_4 198.04g/mole m:sample mass(mg)

(2)砷滴定法

此種滴定方法需在高鹼度下使六價鐵與大量的砷均勻的混合，將六價鐵反應完全為三價鐵後，再用 BrO_3^- 或 Ce^{3+} 滴定，至滴定終點時，溶液顏色會變成暗黑色(Schreyer *et al.*,1950)，反應式如下(14)至(16):



(3)UV/VIS

利用光譜分析六價鐵離子在水體中的波長分佈，能更為精確的分析出來水中的含量與濃度。利用紅外線吸收光譜波長800nm或波長505nm的波長進行測定。因為光譜分析儀沒有加藥的誤差，可取代過去使用的滴定方法，可以更準確得到六價鐵的濃度(Stuart Licht, 2001)。

本實驗需測定總鐵含量，加入特定藥劑再利用可見光510nm測定總鐵的含量。

體積滴定分析與光譜分析測定是最常採用的方法，此兩種分析方法步驟最為簡單且分析效率快，準確度也很高。然而，近年儀器越來越精密，在水體中的六價鐵可利用IR或UV/VIS的紅外光波長來分析，精準分析出水中六價鐵的濃度，且無滴定法中目測與藥劑混合不均等誤差問題，故逐漸已使用光譜分析取代滴定法進行定量實驗，分析原理敘述如表4:

表 4. 定量方式比較(林志彥，2004)

	滴定方式	顏色變化	準確度	適用範圍	注意事項
砷滴定	複雜	較明顯	高	高濃度的六價鐵	無
鉻滴定	簡單	不明顯	低	不限	廢毒液處理，高濃度的六價鐵則無法使用
光譜分析	無	無	高	不限	只能偵測水體中的純六價鐵含量，若是水體中雜質過多則無法偵測

三、 實驗方法

3-1 實驗架構

如圖 6 所示，本研究之實驗架構分為三大部分:

(一)污泥基本組成分之分析:探討污泥基本組成分與鐵、錳的含量比，是否錳離子或氧化錳與鐵競爭溶出。

(二)淨水場鐵錳污泥進行製備六價鐵:以模擬淨水污泥成分來比對實場污泥中製備六價鐵影響因子。

(三)純硝酸鐵進行製備六價鐵:自製模擬淨水污泥酸洗後之硝酸鐵成分與氧化錳、錳離子、氯化錳以及過錳酸鉀的存在方式，探討模擬污泥成分存在其他因子是否影響製備六價鐵之關係。

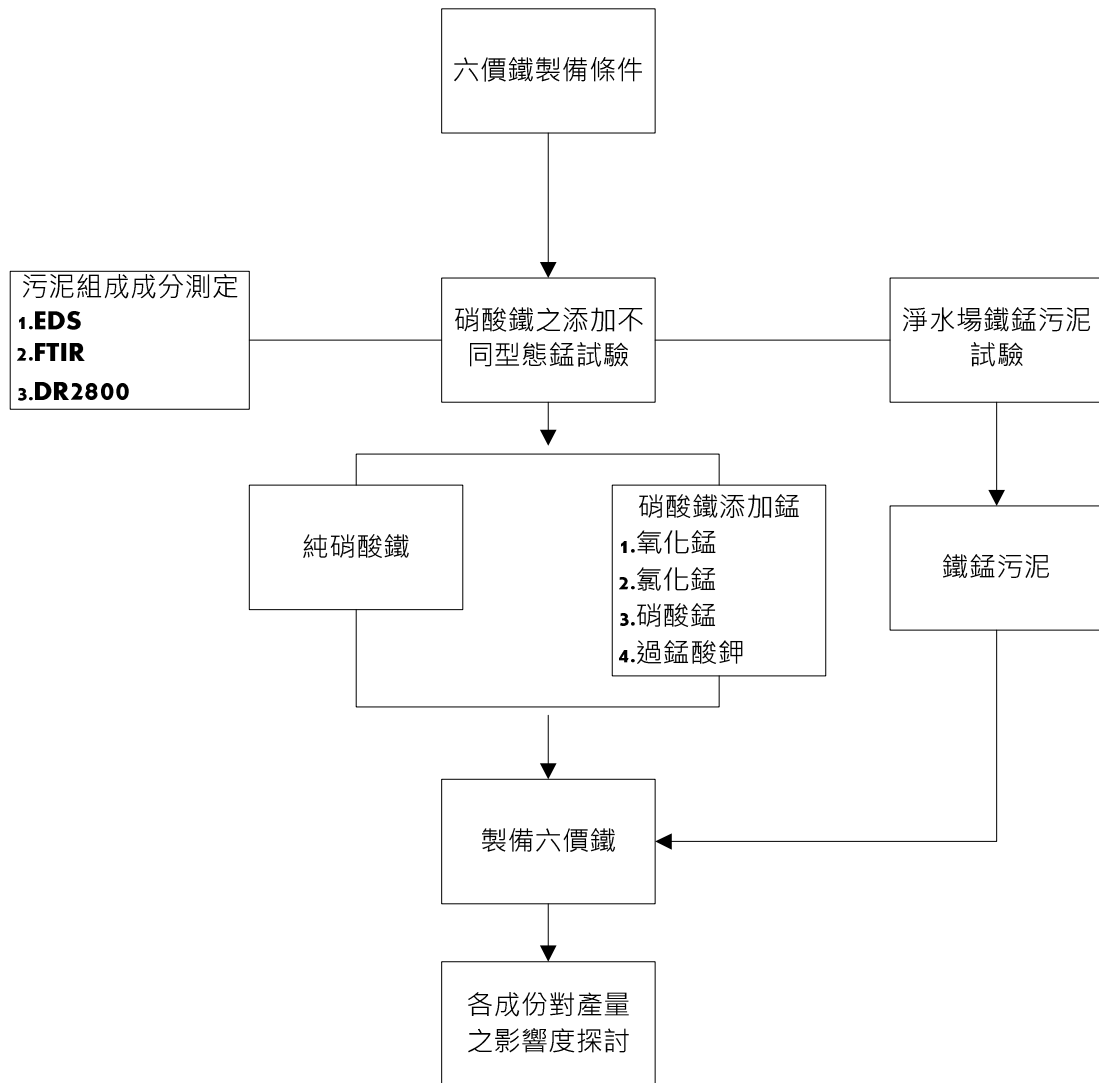


圖 6. 研究架構圖

3-2 材料與儀器

(1) 實驗藥品

- 1.次氯酸鈉溶液(NaOCl):10~13%，乘立化學股份有限公司。
- 2.氫氧化鈉(NaOH):98%，台塑公司。
- 3.氫氧化鉀(KOH):95.5%，Merck。
- 4.硝酸(HNO₃):G.R.級 70%，Merck。
- 5.無水硝酸鐵(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O):試藥級 99%，Merck。
- 6.硝酸錳(Mn(NO₃)₂ · 4H₂O):試藥級 97%，Panreacquimicasau。
- 7.二氧化錳(MnO₂):試藥級 90%，Merck。
- 8.過錳酸鉀(KMnO₄):試藥級 99%，Merck。
- 9.氯化錳(MnCl₂ · 4H₂O):試藥級 99%，Merck。

(2) 實驗設備

1. 分光光度計 Hach 之型號 DR2800。設定波長在 510nm 測定六價鐵濃度。
2. 磁石攪拌器 CHANNEL 之型號 smarter，製備高鐵酸鉀時均勻混合。
3. 天平 OHAUS 之型號 AR2140，最大秤重為 200g，精確度可達 0.00001g。
4. 水分天平 AND 之型號 NL-50，最大秤量為 51g，精確度可達 0.005g，含水率精確度為 0.5%，控制污泥之含水率。
5. 能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)。
6. 傅立葉紅外線光譜儀(FTIR): JASCO FT/IR-410。
7. 純水製造機:RO Purelab。

3-3 實驗方法

(1) 淨水場鐵錳污泥製備六價鐵步驟

1. 使用水分測定儀將污泥烘乾至含水率 50%，各別秤取 25g 污泥。
2. 各別加入 25mL 的 0.5M、0.7M、1.0M、1.5M HNO₃，以 100 rpm 攪拌 90min (攪拌完成後抽取 10mL 的酸洗污泥，利用 DR2800 分析總鐵)。
3. 100mL 4°C NaOCl (10%~13%) + 30g NaOH 攪拌至完全溶解。(須冰浴控溫 25~30°C)。加入至步驟 2. 酸洗後的污泥混合，以 100 rpm 攪拌 20min
4. 加入 70g NaOH 以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
5. 加入 100mL 10M KOH，以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
6. 將混合液倒入離心瓶，以 4000rpm，離心 10min。
7. 上層液倒出，將倒入 10M KOH 與離心瓶內固體混合。
8. 利用 DR2800 分析六價鐵。
9. 六價鐵溶液分別置入棕色瓶保存，在冰箱 5°C 以下。

(2) 試藥級硝酸鐵製備六價鐵實驗步驟

1. 製備 3000ppm 硝酸鐵 50mL。
2. 100mL 4°C NaOCl (10%~13%) + 30g NaOH 攪拌至完全溶解。(須冰浴控溫 25~30°C)。加入步驟 1. 的硝酸鐵混合，以 100 rpm 攪拌 20min
3. 加入 70g NaOH 以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
4. 加入 100mL 10M KOH，以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
5. 利用 DR2800 分析六價鐵。
6. 六價鐵溶液分別置入棕色瓶保存，在冰箱 5°C 以下。

(3) 試藥級硝酸鐵添加硝酸錳之製備六價鐵實驗步驟

- 1.製備 3000ppm 硝酸鐵 50mL。
- 2.依序各別加入硝酸錳 1.3706g、1.142g、0.914g、0.6853g、0.4569g、0.2284g 與步驟 1.混合
- 3.100mL 4°C NaOCl (10%~13%) + 30g NaOH 攪拌至完全溶解。(須冰浴控溫 25~30°C)。加入步驟 2.混合，以 100 rpm 攪拌 20min
- 4.加入 70g NaOH 以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
- 5.加入 100mL 10M KOH，以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
- 6.利用 DR2800 分析六價鐵。
- 7.六價鐵溶液分別置入棕色瓶保存，在冰箱 5°C 以下。

(4) 試藥級硝酸鐵添加氯化錳之製備六價鐵實驗步驟

- 1.製備 3000ppm 硝酸鐵 50mL。
- 2.依序各別加入氯化錳 1.0807g、0.9006g、0.7265g、0.5428g、0.36g、0.18g 與步驟 1.混合
- 3.100mL 4°C NaOCl (10%~13%) + 30g NaOH 攪拌至完全溶解。(須冰浴控溫 25~30°C)。加入步驟 2 混合，以 100 rpm 攪拌 20min
- 4.加入 70g NaOH 以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
- 5.加入 100mL 10M KOH，以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
- 6.利用 DR2800 分析六價鐵。
- 7.六價鐵溶液分別置入棕色瓶保存，在冰箱 5°C 以下。

(5) 試藥級硝酸鐵添加氧化錳之製備六價鐵實驗步驟

- 1.製備 3000ppm 硝酸鐵 50mL。
- 2.依序各別加入氧化錳 0.475g、0.396g、0.317g、0.2374g、0.1583g、0.0791g 與步驟 1.混合
- 3.100mL 4°C NaOCl (10%~13%) + 30g NaOH 攪拌至完全溶解。(須冰浴控溫 25~30°C)。加入酸洗後的污泥混合，以 100 rpm 攪拌 20min
- 4.加入 70g NaOH 以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
- 5.加入 100mL 10M KOH，以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
- 6.利用 DR2800 分析六價鐵。
- 7.六價鐵溶液分別置入棕色瓶保存，在冰箱 5°C 以下。

(6) 試藥級硝酸鐵添加過錳酸鉀之製備六價鐵實驗步驟

1. 製備 3000ppm 硝酸鐵 50mL。
2. 依序各別加入過錳酸鉀 0.863g、0.719g、0.575g、0.4315g、0.2877g、0.1438g 與步驟 1. 混合
3. 100mL 4°C NaOCl (10%~13%) + 30g NaOH 攪拌至完全溶解。(須冰浴控溫 25~30°C)。加入酸洗後的污泥混合，以 100 rpm 攪拌 20min
4. 加入 70g NaOH 以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
5. 加入 100mL 10M KOH，以 300 rpm 攪拌 20min(須冰浴控溫 25~30°C)。
6. 利用 DR2800 分析六價鐵。
7. 六價鐵溶液分別置入棕色瓶保存，在冰箱 5°C 以下。

四、 結果與討論

本研究主要分為實場污泥定性、污泥中的鐵(氫氧化鐵)以及硝酸錳、氧化錳、氯化錳、過錳酸鉀的含量對製備六價鐵之影響進行探討，先以實場污泥做定性得知在製備六價鐵過程中可能影響產量的因子，污泥主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 模擬污泥酸洗後形成之硝酸鐵進行六價鐵製備，並進行用硝酸錳、氧化錳、氯化錳、過錳酸鉀的添加來製備六價鐵，並評估各成分對六價鐵產量的影響度。

1. 實廠污泥之定性
2. 污泥中之鐵(氫氧化鐵)含量對製備六價鐵之影響
3. 硝酸錳、氧化錳、氯化錳、過錳酸鉀含量對製備六價鐵之影響

4-1 淨水污泥的來源

地下水淨水場經淨水處理步驟：曝氣、加氯、混凝沉澱、過濾處理單元以達到淨化水質為目的，如圖 7 所示。隨著原水淨化的過程產生污泥，常需添加化學藥品去除水中雜質形成較大的膠羽，於沉澱池中沉澱去除，而淨水污泥就是水質中懸浮物或原水中本來含有的成分與化學藥品進行化學反應之後的副產物。因此，產生的污泥特性與組成主要是懸浮固體與添加的混凝劑所影響，且添加混凝劑也會依種類的不同而對污泥的特性造成影響，一般來說處理過程中所添加的化學混凝劑主要是以鋁鹽和鐵鹽為居多，鐵鹽以氯化鐵、硫酸鐵，產生的固體沉澱物組成為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ；鋁鹽則是 PACl 、硫酸鋁為主，在混凝效果 PACl 比硫酸鋁佳，但硫酸鋁價格便宜不易增加色度而被大量使用(張鈞維，2006)。隨著原水水質、混凝劑種類及混凝操作條件而改變淨水污泥的成分，其無機元素種類包含有矽、鉀、鋁、鐵等，鋁、鐵來自於淨水處理所添加的混凝劑之外，其他元素與該淨水場取水區的土壤元素類似。根據淨水場產生的污泥均屬於化學污泥，依種類可區分鋁鹽污泥、鐵鹽污泥及石灰污泥等其他污泥。本研究採用淨水污泥之水源為地下水水源，取自 200~300 公尺深之地下深井，其含鐵、錳含量較一般集水區或河流為水源有更高的含量，在沉澱過程中去除鐵、錳而產生鐵錳污泥，本研究使用所產生之污泥為鐵的來源。

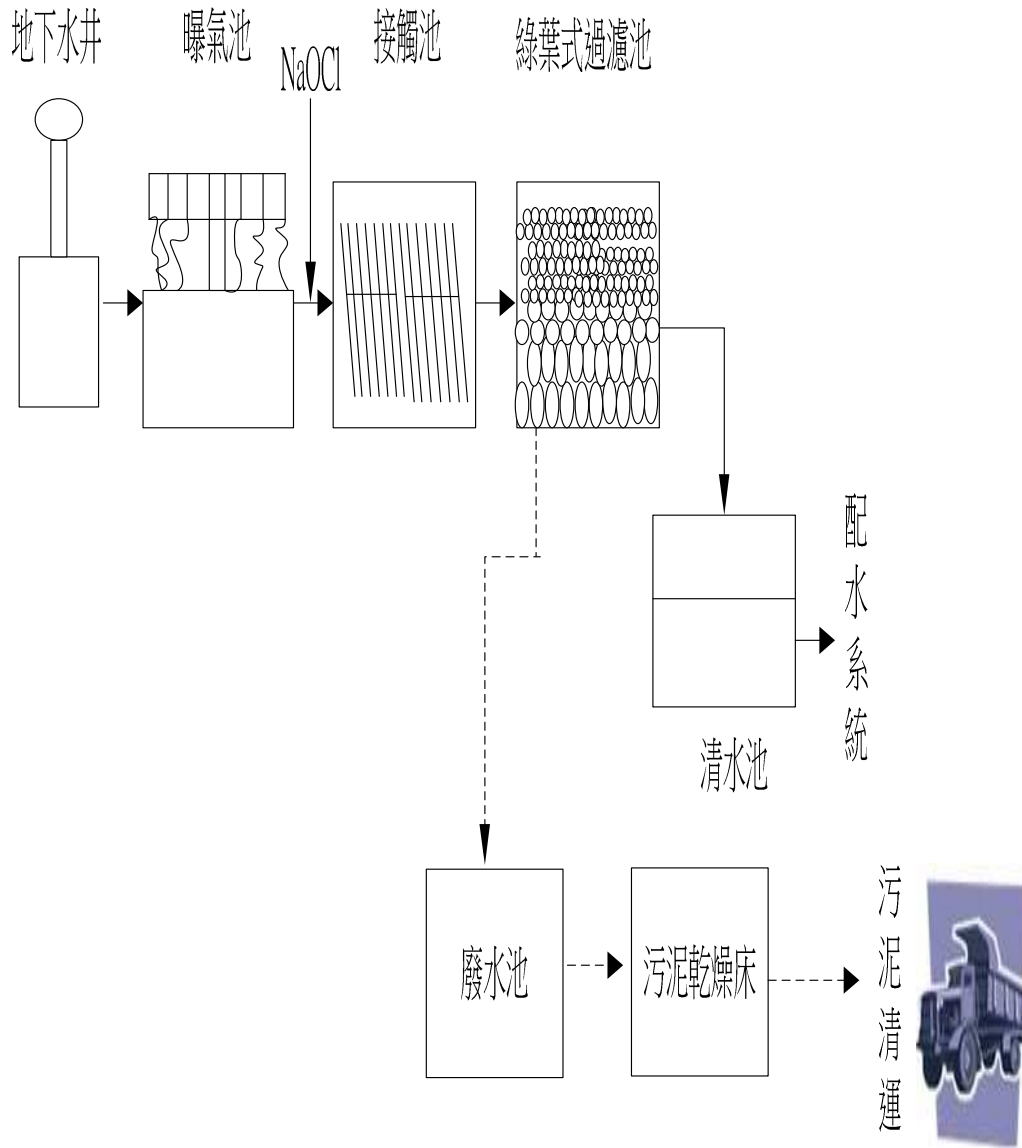


圖 7. 地下水淨水處理流程圖

4-2 FTIR 光譜分析

從 FTIR 所分析出實場污泥的組成分如圖 8 所示，可得知 OH 基在 3400 cm^{-1} 有極寬的吸收帶及 1634 cm^{-1} 也有一個 OH 基的吸收峰；而在 2450 cm^{-1} 附近的窄吸收帶為 CO_2 ，有可能是從空氣中吸收 CO_2 而來的； 1063 附近出現 SiO_2 的吸收訊號； $622\text{ cm}^{-1} \sim 720\text{ cm}^{-1}$ 則有 Mn-O 的吸收峰和 478 cm^{-1} 附近的位置發現 MnO_2 的波峰訊號； 462 cm^{-1} 則為 Fe_2O_3 的訊號。由此光譜得知在淨水污泥中基本組成成分含有 MnO_2 與 Mn-O 及 Fe_2O_3 的存在，另外 SiO_2 雖也是污泥中重要的組成成分之一，但六價鐵製備過程中以硝酸浸漬 SiO_2 在酸性環境下溶解度低，因此本研究先行探討 Fe、Mn 對污泥製備六價鐵之相關影響因子。

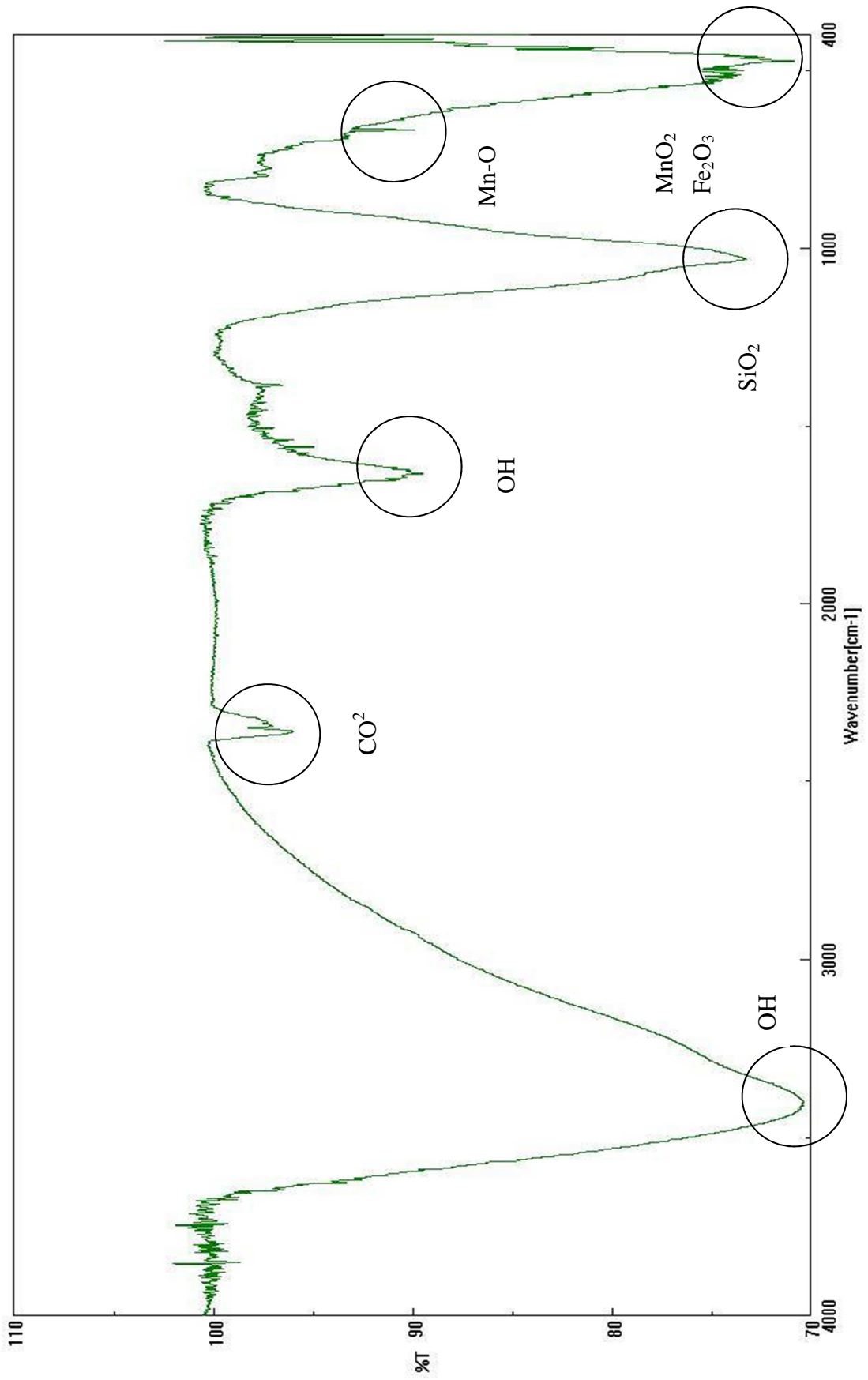


圖 8. 實場污泥 IR 圖

4-3 EDS 組成成分

分析為確實掌握污泥各主成分之含量，首先利用 EDS 分析污泥組成分和所含元素百分比，如圖 9 及表 5 所示，可得知實驗所使用的污泥基本成分，除了碳、氧居多之外，鐵排第三高，其次是錳。

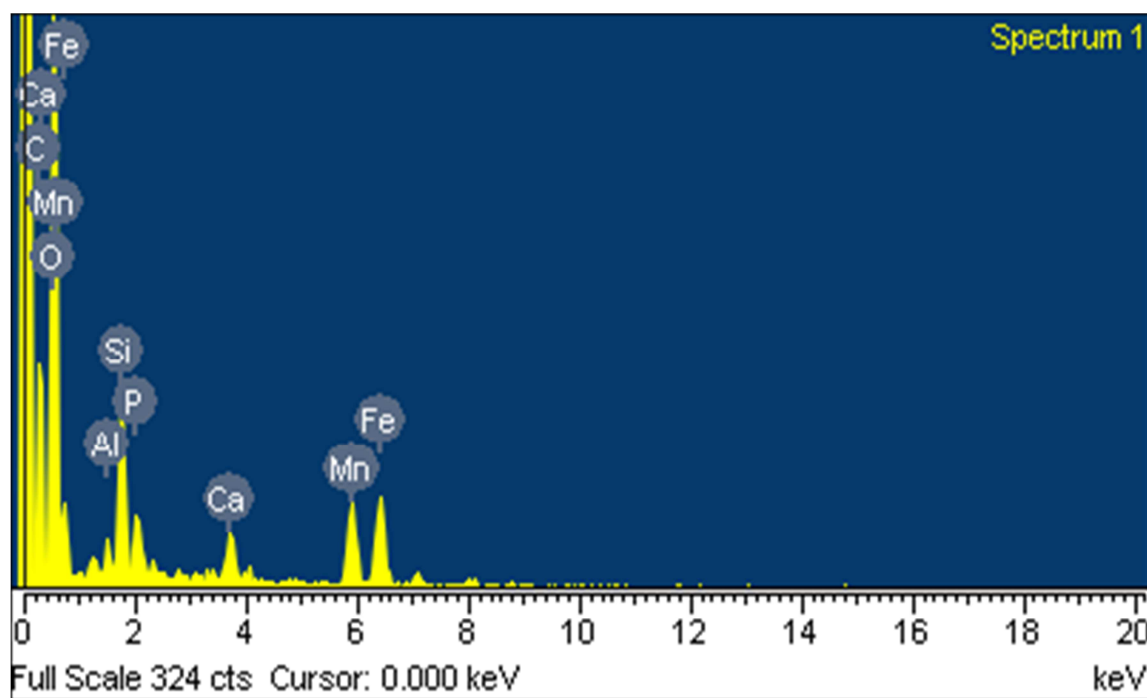


圖 9. 實驗鐵污泥所含重金屬-EDS

表 5. 實驗鐵污泥各金屬含量

Element	Weight%	Atomic%
C	25.55	40.61
O	36.46	43.50
Al	0.85	0.60
Si	4.98	3.38
P	2.01	1.24
Ca	2.14	1.02
Mn	12.37	4.30
Fe	15.65	5.35
Totals	100.00	

4-4 硝酸鐵和四種含錳化合物的性質

(1) 硝酸鐵-性質(表 6)

硝酸鐵(III)是鐵(III)的硝酸鹽，化學式為 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。它是無色至暗紫色的潮解性晶體，可通過鐵或氧化鐵與硝酸反應製備。

性質	
化學式	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
摩爾質量	無水)242 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
外觀	暗紫色晶體
密度	1.68 g/cm^3 (固)
熔點	47.2°C
溶解度(其他溶劑)	可溶於水、乙醇和丙酮

(2) 硝酸錳-性質(表 7)

四水合硝酸錳是一種無色或玫瑰紅色單斜結晶，易溶於水，微溶於醇。工業品通常為含 61%和 70%的硝酸錳溶液，其溶液為淡紅色。

性質	
化學式	$\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
摩爾質量	178.94 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
外觀	淺粉紅色固體，無水物為無色固體
密度	2.13 g/cm^3
熔點	37 °C
沸點	129 °C
溶解度(水)	3800 g/l (20 °C)

(3) 氧化錳-性質(表 8)

二氧化錳是一種呈黑色或棕色的固體，經常出現於軟錳礦及錳結核中。二氧化錳主要用途為製造乾電池，如碳鋅電池和鹼性電池；也常在化學反應中作為催化劑。在 1967 年共使用了 500000 噸的軟錳礦。二氧化錳也經常被用來製作過錳酸鉀 KMnO_4 。它常被用作有機化學中的氧化劑。

性質	
化學式	MnO_2
摩爾質量	86.9368 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
外觀	黑色固體
密度	5.026 g/cm^3 (固)
熔點	535°C 分解
溶解度(水)	不可溶

(4) 氯化錳-性質(表 9)

氯化錳是化學式為 $MnCl_2 \cdot xH_2O$ 的化合物，其中 x 的值為 0 或 2 或 4。四水合氯化錳是一種粉紅色的鹽，在自然界中以稀有的氯錳礦形式存在。通常，氯化錳指的是 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ，為八面體構造的反- $Mn(H_2O)_4Cl_2$ 分子。二水合物 $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ 也存在。許多 Mn(II) 化合物均表現出特徵的淺粉紅色。

性質	
化學式	$MnCl_2$
摩爾質量	125.844 g/mol (無水物) 161.874 g/mol (二水合物) 197.91 g/mol (四水合物) $g \cdot mol^{-1}$
外觀	粉紅色固體 (四水合物)
密度	2.98 g/cm^3 (無水物) 2.27 g/cm^3 (二水合物) 2.01 g/cm^3 (四水合物)
熔點	654 °C (無水物) 135 °C (二水合物) 58 °C (四水合物)
沸點	1225 °C
溶解度(水)	72.3 g/100mL (無水物) 12.0 g/100mL (二水合物) 19.8 g/100mL (四水合物)

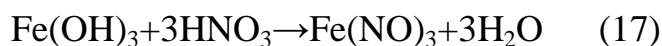
(5) 過錳酸鉀-性質(表 10)

強氧化劑，紫紅色晶體，可溶於水，遇乙醇即被還原。常用作消毒劑、水淨化劑、氧化劑、漂白劑、毒氣吸收劑、二氧化碳精製劑等。1659 年被西方人發現。醫療上有用作清潔消毒，和用來消滅真菌之用。

性質	
化學式	$KMnO_4$
摩爾質量	158.04 $g \cdot mol^{-1}$
外觀	紫黑色針狀結晶
密度	2.703 g/cm^3
熔點	270 °C 分解
溶解度(水)	6.38 g/100 ml, 20°C

4-5 硝酸濃度對於鐵污泥釋出鐵與錳合成六價鐵之影響

當鐵溶於硝酸中生成硝酸鐵並釋放出氮的氧化物，其反應式如(17)所示，該氮氧化物在鐵的表面形成一層氧化薄膜稱為鈍化。



本研究之六價鐵的製備即利用此反應將污泥裡的鐵釋出，當作製備六價鐵的鐵原料，本實驗利用不同濃度的硝酸 0.5M、0.7M、1M、1.5M 與鐵污泥混合，進行酸洗並利用分光光度計測定總鐵與錳的含量，如圖 10 所示。實驗所用的鐵污泥內所含其他的重金屬存在，如上述之圖 9 及圖 10 所示，當酸與鐵污泥混合後會使 Fe 酸洗釋出外，污泥中所含的 Mn 也會與硝酸進行反應，其反應式(18)，圖 11 顯示當硝酸為 0.7M 時候錳的含量有 1123mg/L，而硝酸濃度為 1.0M 時所得到的錳含量達到 1210mg/L，Mn 的存在會影響 Fe 的酸洗。

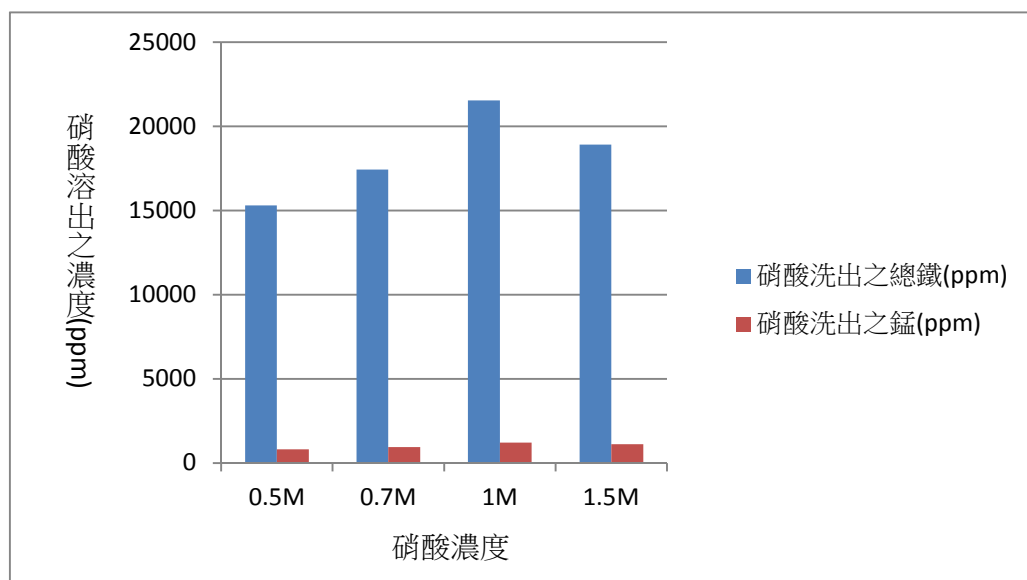
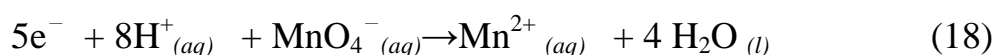


圖 10. 以不同硝酸濃度與鐵污泥混合之總鐵與錳含量

4-6 淨水場鐵錳污泥製備六價鐵之結果

利用酸洗過後的鐵污泥與強鹼氧化劑混合進行六價鐵之合成，酸洗過後的鐵污泥對合成後的產量之影響，六價鐵製備完成後利用光譜分析來測定六價及總鐵與錳的產量，六價鐵與總鐵與錳合成產量相關如圖 11、圖 12、圖 13 所示，發現

六價鐵產量與酸洗後鐵與錳溶出量存在相當程度的關係，在硝酸濃度 1M 酸洗條件下具有最高溶出鐵與錳含量，亦最大量的六價鐵。由於六價鐵製作的時間必須越短越好，以防止次氯酸鈉與其他元素反應而使六價鐵品質不佳。

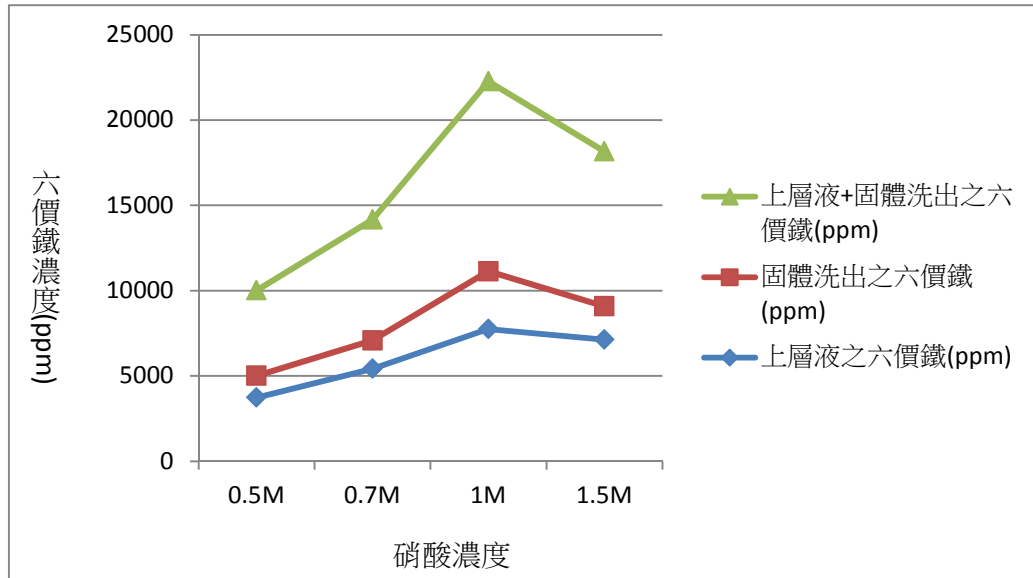


圖 11. 以不同濃度硝酸酸洗含鐵污泥自製六價鐵產量

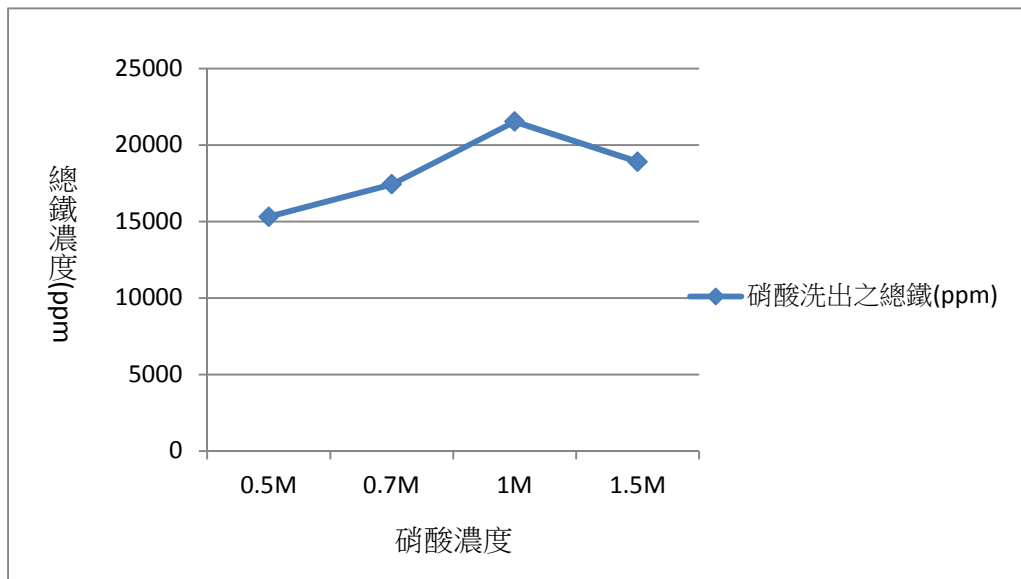


圖 12. 以不同硝酸濃度與鐵污泥混合之總鐵含

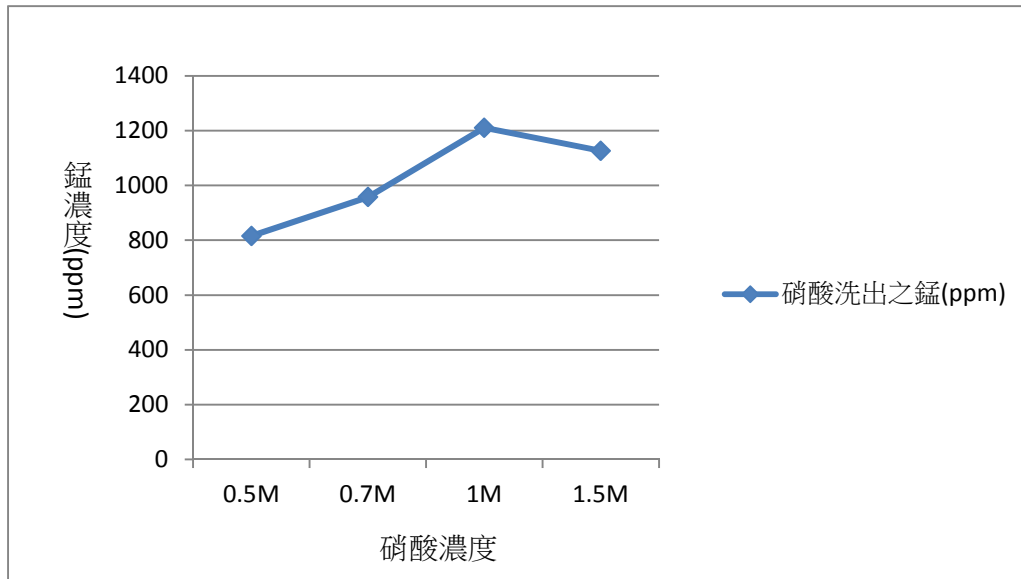


圖 13. 以不同硝酸濃度與鐵污泥混合之錳含量

而在硝酸濃度為 1M 時，由於製備反應前之總鐵與錳含量較 0.7M 時高其製備得之六價鐵含量亦較高，由此可知在六價鐵的製備過程中，特別是以含鐵污泥為原料時，其酸洗出的鐵與錳為一重要之影響參數，在製備完成後，水中會有不同型態的 Fe 離子形態存在，也可能造成固體沉澱，需更進一步探討二者關係，表 11 為製備反應前後之總鐵與錳及六價鐵含量比。

	硝酸濃度(M)			
	0.5	0.7	1	1.5
酸洗後總鐵(1) (ppm)	15300	17430	21530	18900
酸洗後錳(ppm)	815	957	1210	1126
製備得上層液之六價鐵(ppm)	3734.6	5418.8	7745.6	7129.3
製備得固體洗出之六價鐵(ppm)	1274.7	1666.4	3389.7	1952.4
製備得上層液+固體洗出之六價鐵 (2) (ppm)	5009.6	7085.2	11135.3	9081.7
轉換率 (2)/(1) (%)	32.74	40.65	51.71	48.05

表 11. 製備反應前後之總鐵與錳及六價鐵含量比

4-7 Mn²⁺對六價鐵製備產量之影響

為探討 Mn²⁺對六價鐵製備產量之影響，故使硝酸錳溶解於 50mL 的 3000ppm 之硝酸鐵中，進行 6000ppm、5000ppm、4000ppm、3000ppm、2000ppm、1000ppm 的添加量，由結果可知六價鐵的產量會隨著錳的增加而提升如圖 14、圖 15、表 12。

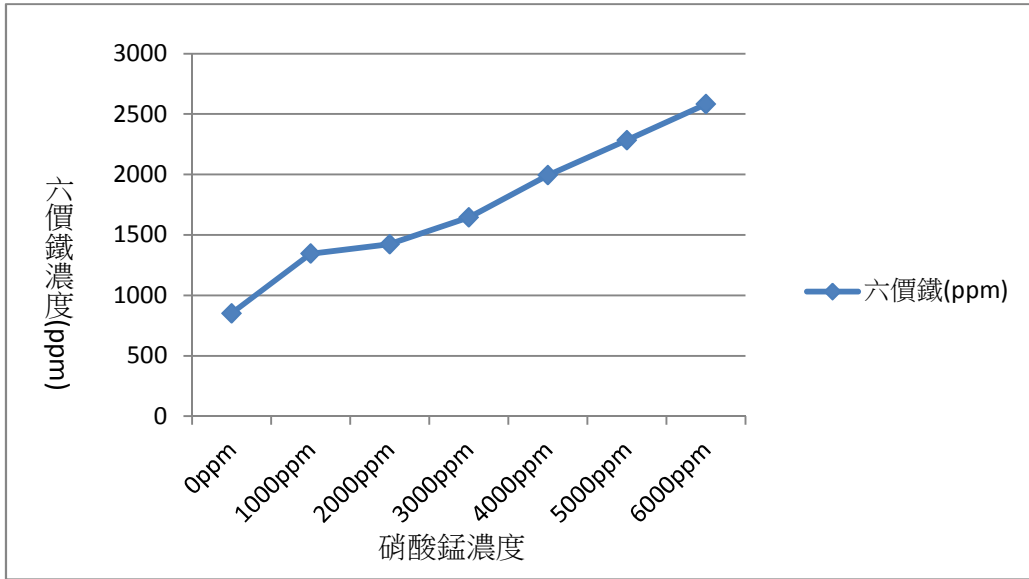


圖 14. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度硝酸錳自製六價鐵產量

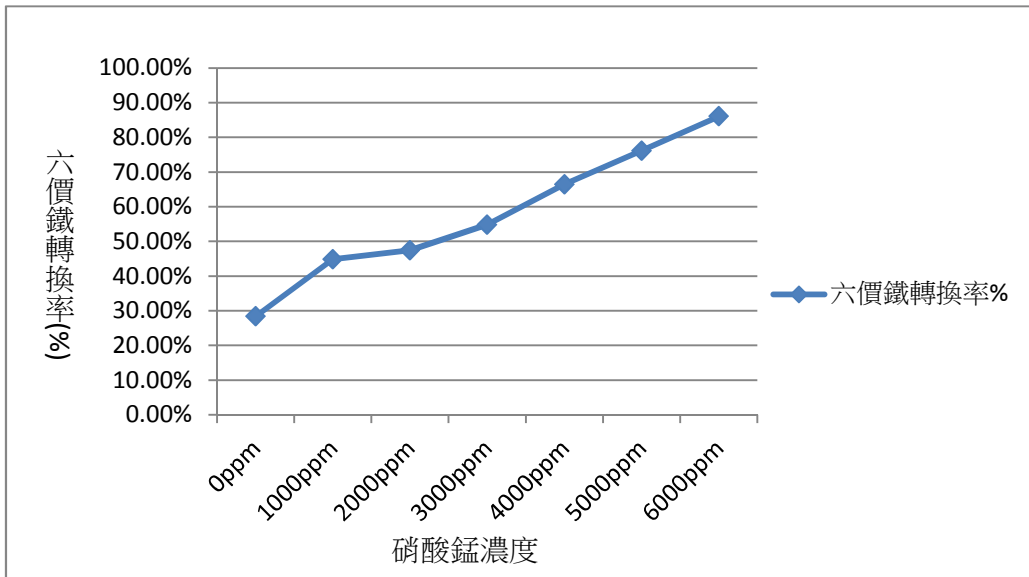


圖 15. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度硝酸錳自製六價鐵產量轉換率

硝酸錳濃度 (ppm)	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
產量(ppm)	850.3	1345	1422.5	1644	1993.2	2283.3	2581.5
轉換率(%)	28.34	44.84	47.42	54.80	66.44	76.11	86.05

表 12. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度硝酸錳自製六價鐵產量與轉換率

4-8 氧化錳對六價鐵製備產量之影響

為探討氧化錳對六價鐵製備產量之影響，故使氧化錳溶解於 50mL 的 3000ppm 之硝酸鐵中，進行 6000ppm、5000ppm、4000ppm、3000ppm、2000ppm、

1000ppm 的添加量，由結果可知六價鐵的產量會隨著錳的增加而提升如圖 16、圖 17、表 13。

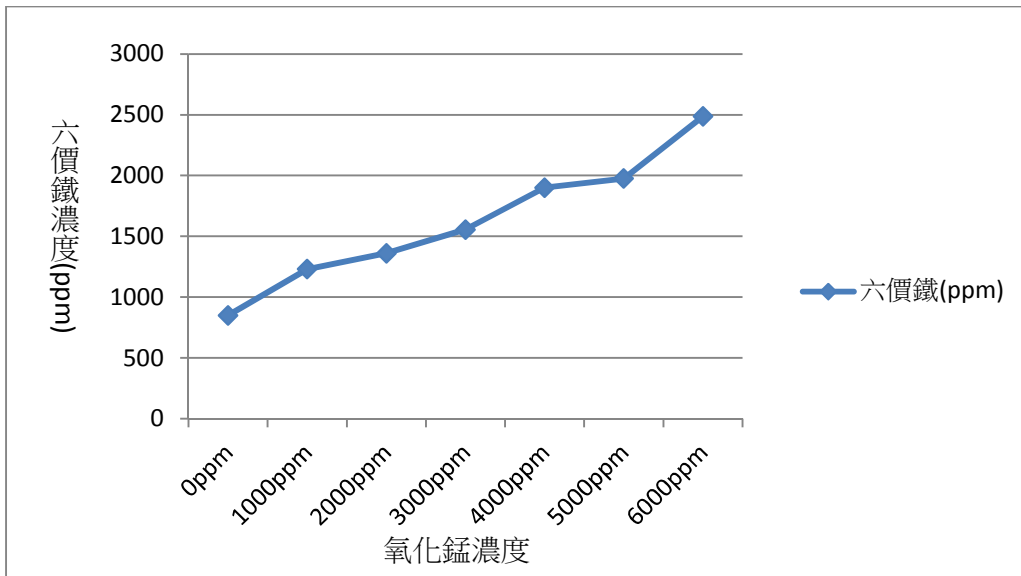


圖 16. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度氧化錳自製六價鐵產量

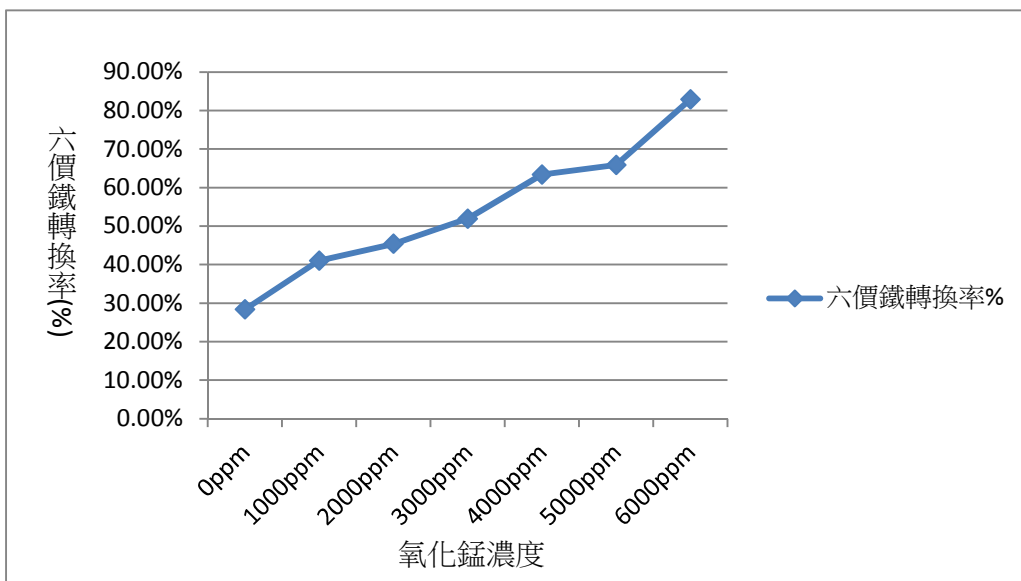


圖 17. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度氧化錳自製六價鐵產量轉換率%

氧化錳濃度 (ppm)	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
產量(ppm)	850.3	1230.4	1361.4	1556	1900.4	1975.9	2486.4
轉換率(%)	28.34	41.01	45.38	51.87	63.34	65.86	82.88

表 13. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度氧化錳自製六價鐵產量與轉換率

4-9 氯化錳對六價鐵製備產量之影響

為探討氯化錳對六價鐵製備產量之影響，故使氯化錳溶解於 50mL 的

3000ppm 之硝酸鐵中，進行 6000ppm、5000ppm、4000ppm、3000ppm、2000ppm、1000ppm 的添加量，由結果可知六價鐵的產量會隨著錳的增加而提升如圖 18、圖 19、表 14。

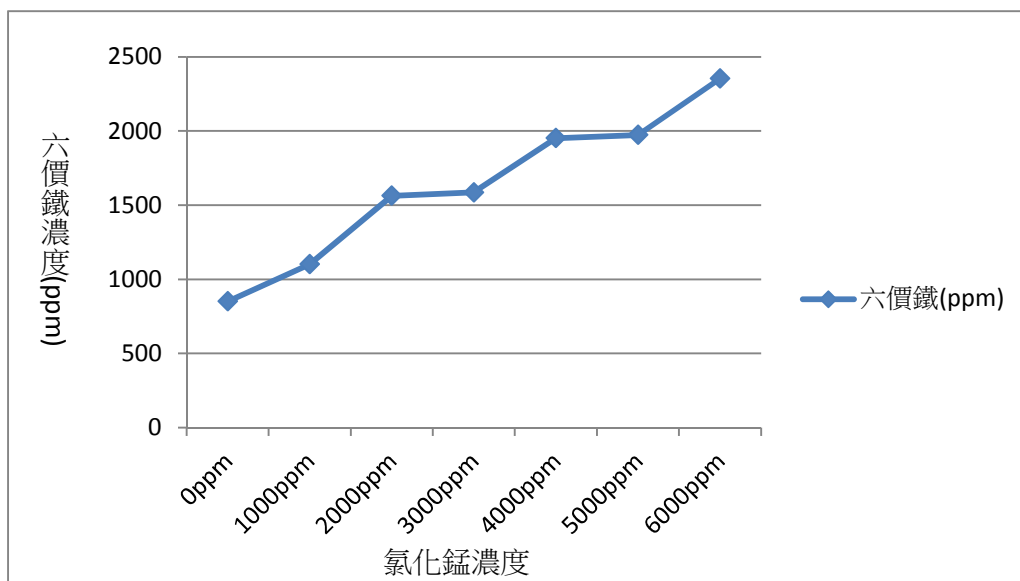


圖 18. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度氯化錳自製六價鐵產量

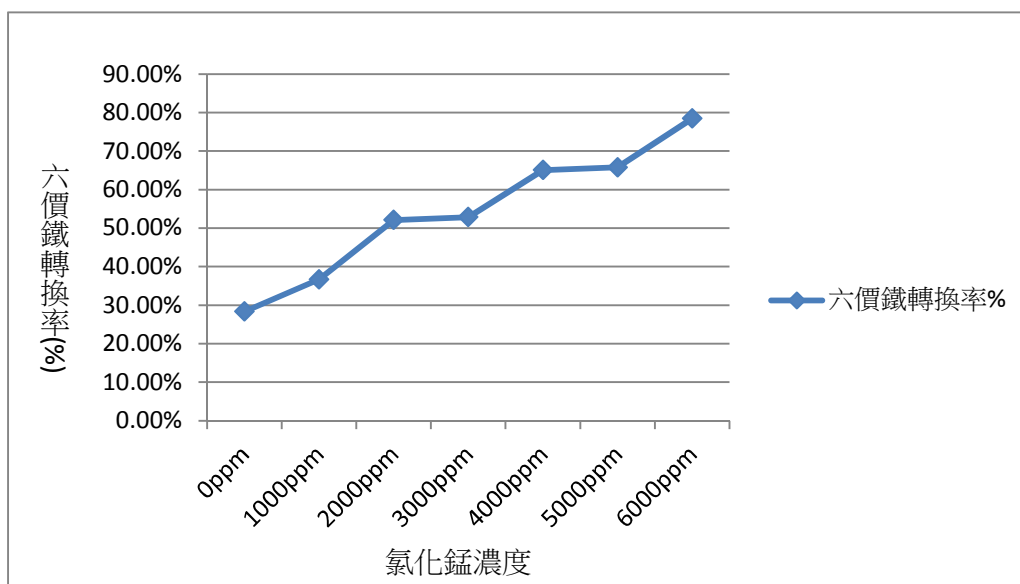


圖 19. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度氯化錳自製六價鐵產量轉換率%

氯化錳濃度 (ppm)	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
產量(ppm)	850.3	1100.8	1563	1585.1	1951.3	1972.8	2352.5
轉換率(%)	28.34	36.69	52.10	52.84	65.04	65.76	78.4

表 14. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度氯化錳自製六價鐵產量與轉換率

4-10 過錳酸鉀對六價鐵製備產量之影響

為探討過錳酸鉀對六價鐵製備產量之影響，故使過錳酸鉀溶解於 50mL 的 3000ppm 之硝酸鐵中，進行 6000ppm、5000ppm、4000ppm、3000ppm、2000ppm、1000ppm 的添加量，由結果可知六價鐵的產量會隨著錳的增加而提升如圖 20、圖 21、表 15。

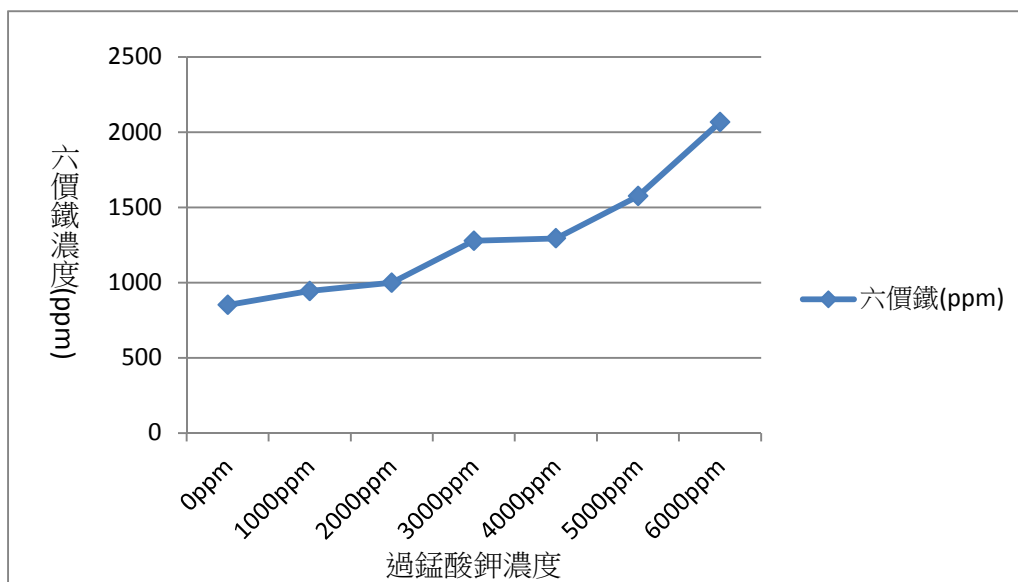


圖 20. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度過錳酸鉀自製六價鐵產量

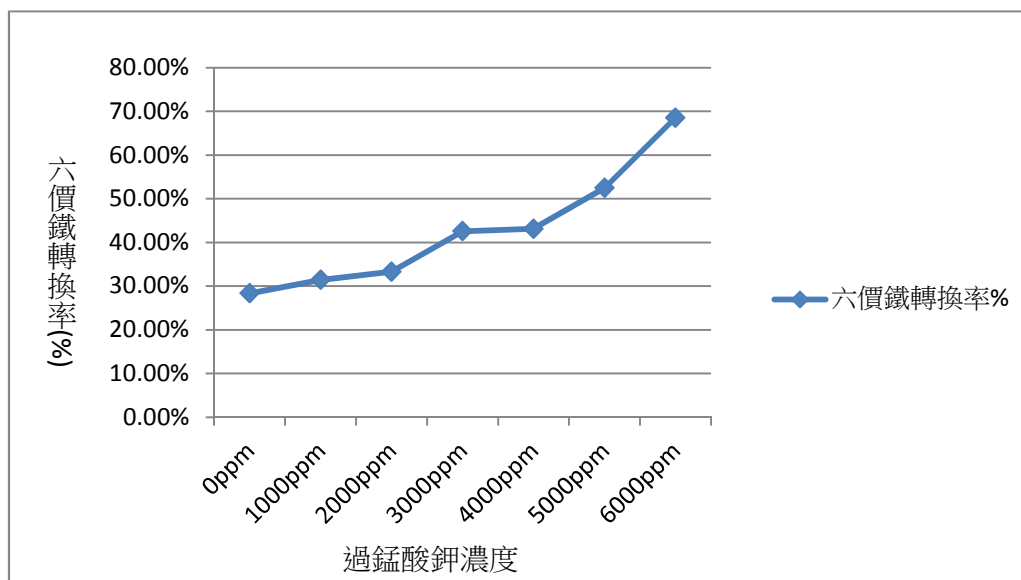


圖 21. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度過錳酸鉀自製六價鐵產量轉換率%

過錳酸鉀濃度(ppm)	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
產量(ppm)	850.3	942.8	998.5	1276.9	1293.6	1574.2	2065.6
轉換率(%)	28.34	31.43	33.28	42.56	43.12	52.47	68.55

表 15. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度過錳酸鉀自製六價鐵產量與轉換率

4-11 四種含錳化合物對六價鐵製備產量之影響

將上述以固定濃度硝酸鐵與四種不同濃度之含錳化合物自製六價鐵產量與轉換率整合，如圖 22、圖 23。

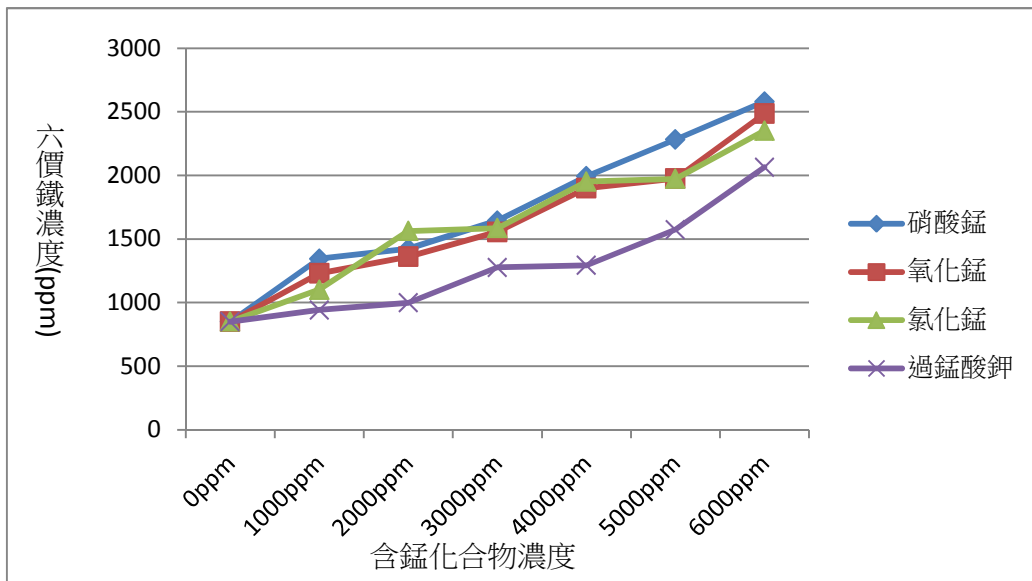


圖 22. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度之四種含錳化合物自製六價鐵產量

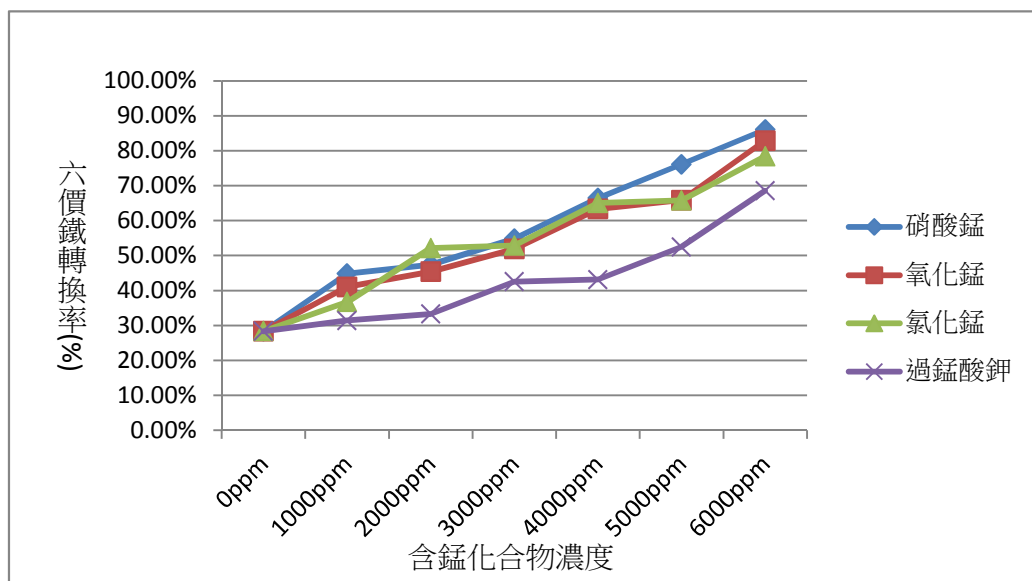


圖 23. 以固定濃度硝酸鐵與不同濃度之四種含錳化合物自製六價鐵產量轉換率%

五、 結論與建議

5-1 結論

本研究主要利用實場污泥進行六價鐵製備，分析各污泥主要組成成分對六價鐵產量的影響度，綜合上述討論，結論如下。

實場污泥製備六價鐵之結論

1. 在製備六價鐵過程中，硝酸的最佳濃度為 1.0M 可酸洗出之總鐵含量最高，同時洗出的錳因含量低，對六價鐵產量影響不大。
2. 由基本特性得知淨水場鐵錳污泥主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 模擬污泥酸洗後形成硝酸鐵進行六價鐵製備而淨水場鐵錳污泥合成六價鐵的產量比純硝酸鐵合成六價鐵的產量還高，污泥中除了存在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以外，有其他成分對六價鐵產量造成正面的影響。
3. 實廠污泥製備六價鐵時，硝酸所溶出之 Mn^{2+} 量對六價鐵產量影響甚低，但在硝酸鐵添加實驗中添加適量的 Mn 離子可幫助六價鐵產量的提升。
4. 從 IR 圖得知在淨水污泥中基本組成成分含有的錳成分是 MnO_2 與 Mn-O，實場污泥製備六價鐵方面，當硝酸濃度為 1M 時酸洗出的 MnO_2 濃度含量為 1210ppm、鐵濃度含量為 21530ppm 時，相較於其他硝酸濃度時六價鐵的產量達最高值。故推測污泥主要成份中的 MnO_2 對於六價鐵產量有著正面幫助。此亦為導致實場污泥合成六價鐵的產量高於純硝酸鐵合成六價鐵的產量之原因。

硝酸鐵添加含錳化合物製備六價鐵之結論

1. 從添加實驗中得知硝酸鐵 3000ppm 與含錳化合物 6000ppm 製備六價鐵，從所得到結果得知六價鐵轉換率最好的是硝酸錳 86.05%，其次是氧化錳 82.88%，第三是氯化錳 78.42%，第四是過錳酸鉀 68.55%，相較於實場污泥 51.71%，高出許多，證實了對於製備六價鐵的過程中添加額外的錳是可以對於六價鐵產量有著明顯的提升。
2. 實場污泥方面，當硝酸濃度為 1M 時酸洗出的 MnO_2 濃度含量為 1210ppm、鐵濃度含量為 21530ppm 時，比列為 1:17.79，添加實驗中錳濃度含量為 3000ppm、鐵濃度含量為 6000ppm，比列為 1:2，兩者之間錳含量相差懸殊，實場污泥所得到的六價鐵產量為 11135.3ppm，轉換率為 51.71%；從添加錳實驗中所得實驗結果中最高六價鐵產量與轉換率為硝酸錳，產量為 2581.5ppm，轉換率為 86.05%，兩者相較下，其轉換率兩者相差高達 31.34%，由此得知適量的添加，提升錳的濃度有著對於提升六價鐵產量一定幫助。

5-2 建議

1. 未來建議可探討氯化錳、錳離子、高鐵酸鉀、氧化錳，於六價鐵製備中較佳比例，改變反應參數以提升回收污泥製備六價鐵達最佳產量，且評估污泥製備六價鐵最適化標準程序。
2. 建議更進一步釐清氯化錳、錳離子、高鐵酸鉀、氧化錳與鐵影響六價鐵產量之機制。
3. 採不同批次與不同地區的淨水污泥做添加試驗，以佐證實驗結果。

六、 誌謝

本研究感謝行政院國科會提供研究經費：大專學生參與專題研究計畫(NSC 100-2815-C-041-004-E)。

七、 參考文獻

Ardelean,(2006)."FTIR spectroscopic investigations of MnO-P₂O₅-TeO₂ glasses." Journal of optoelectronics and advanced materials,8(3),1111-1113.

Audette, R.J. and Quait, J.W.,(1972)."Potassium,Rubidium,Cesium, and Barium Ferrate (VI). Preparations, Infrared Spectra, and Magnetic Susceptibilities." Inorg.Chem.11(8) ,1904-1908.

American Water Works Association(AWWA)(1999), "Water Quality and Treatment-A Handbook of Community Water Supplies"5th Ed.,McGraw-Hill.

BeMiller, J.N., Kumari, V.G., Darling, S.D.,(1972)."Oxidation of carbohydrates with the ferrate (VI) ion." Tetrahed.Lett. 40,4143-4146.

Bartzatt, R., Tabatabai, A., Carr, J.,(1985)."Kinetics of oxidation of low molecular weight alcohols by potassium ferrate." Synth. React. Inorg. Met-Org.Chem. 15(9),1171-1187.

Bartzatt,R.L and Carr, J.,(1986)."The kinetics of oxidation of simple aliphatic sulfur compounds by potassium ferrate." Trans. Met.Chem. 11,116-117.

Bishop, M. M., Rolan, A. T., Bailey, T. L., and Cornwell, D. A., (1987) "Testing of

Alum Recovery for Solids Reduction and Reuse", Jour. AWWA., 79(6), 76-83.

Bielski, B.H.J. and Thomas, M.J.,(1987). "Studies of hypervalent iron in aqueous solutions. 1. Radiation induced reduction of iron(VI) to iron(V) by CO_2^- " J.Am.Chem.Soc.109,7761-7764.

Bartzatt,R.,Cano, Johnson,M.,L.,Nagel,D.,(1992). "Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water." J.Toxicol. Environ.Health. 35,205-210.

Babatunde, A. O. and Y. Q. Zhao,(2007) ,"Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management :An International Review of Beneficial Reuses." Environmental Science and Technology, Vol.37, 129-164.

Chu, W., (1999). "Lead metal removal by recycled alum sludge." Wat.Res. Vol.33, No.13, 3019-3025.

DeLuca,S.J.,Chao,A.C.,Smallwood,C.,(1983). "Ames test of ferrate treated water."J.Environ. Eng-ASCE.

Delaude L., Laszlo P. , (1995). "Oxidation of organic substrates with potassium ferrate(VI) in the presence of the K10 montmorillonite".Tetrahedron Lett 36:8505-8.

Delaude L., Laszlo P. , (1996). "A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI)."J.Org.Chem.61(18),6360-6370.

Eng, Y.Y. , Sharma, V.K. and Ray, A.K.,(2006). "Ferrate(VI):Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant." Chemosphere 63,1785-1790.

Gilbert,M.B.,Waite, T.D.and Hare,C.,(1976). "Analytical notes-an investigation of the applicability of ferrate ion for disinfection." J AmWater Works Assoc 68,495-7.

Hrostowski and Scott,(1950). J. Chcm. Physics,18,105.

Johnson,M.D., Hornstein,B.J.,(1996). "Unexpected selectivity in the oxidation of arylamine with ferrate-preliminary mechanistic considerations." Chem.Commun.965-966.

Jiang, J.Q. and Lloyed, B., (2001). "Preparation and evaluation of potassium ferrate as

an oxidant and coagulant for potable water treatment. *Environ. Eng. Sci.* 18,323-328.

Kim, K.S., Chang, Y.K., Bae, S.K., Hahn, C.S., (1985). "Selective oxidation of allylic and benzylic alcohols using potassium ferrate under phase-transfer catalysis condition." *Synthesis* 866-868.

Kenneth, A.W., Amy, N.S., Wendy, E.S., Jeosadaque, J.S., Walter, A.Z., Edgar, M.A., Andre, J.R., Marc, A.A., (2004). "Characterization and performance of high power iron(VI) ferrate batteries." *J. Power Sources*. 134,318-323.

Li, C., Li, X.Z. and N. Graham., (2005). "A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate." *Chemosphere* 61,537-543.

Lee, D.G., Chen, T., (1991). "The oxidation of alcohols by permanganate. A comparison with other high-valent transition-metal oxidants." *J. Org. Chem.* 56,5341-5345.

Murmann, R.K. and Robinson, P.R., (1974). "Experiments utilizing FeO_4^{2-} for purifying water." *Wat. Res.* 8,543-547.

Pigeon, P. E., Linstedt, K. D., and Bennett, E. R., (1978) "Recovery and Reuse of Iron Coagulants in Water Treatment", *Jour. AWWA.*, 70 (7), 397-403.

Panswad, T., and Chamnan, P., (1992) "Aluminium recovery from Industrial Aluminium Sludge", *Wat. Sup.*, 10 (4), 159-166.

Qu, J. H.; Liu, H. J.; Liu, S. X.; Lei, P. J. (2003). "Reduction of fulvic acid in drinking water by ferrate." *J. Environ. Eng.* 129(1), 17-24.

Schiopescu, A., Albu, A., Sandulescu, D., (1991). "The ferrate(VI) $[\text{FeO}_4^{2-}]$, as oxidizing agent." *Revue Roumaine de Chimie* 36,65-69.

Sharma, V.K., Rivera, W., Smith, J.O., O'Brien, B., (1998a). "Ferrate (VI) oxidation of aqueous cyanide." *Environ. Sci. Technol.* 32,2608-2613.

Sharma, V.K., Rendon, R.A., Millero, F.J., Vazquez, F.G., (2000). "Oxidation of thioacetamide by ferrate (VI)" *Mar. Chem.* 70,235-242.

Sharma, V.K., (2002). "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly

oxidant." *Adv. Environ. Res.* 6, 143-156.

Sharma, V.K., Kazama, F., Hu, Y. Y. and Ray, A.K., (2005). "Ferrates(iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants." *Journal of Water and Health*, 14(1922), 1-15.

Sharma, Virender K., Yong Yong Eng and Ajay K. Ray, (2006) "Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant". *Chemosphere*. 63, 1785-1790.

Stuart, L., Wang, B. and Ghosh, S., (1999). "Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery." *Science* 285(13), 1039-1042.

Stuart, L., Vera, N., Bing, L., Susanta, G., Nadezhda, H., Leonid, H., Dmitri, R., (2001a). "Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds." *J. Power Sources*. 99, 7-14.

Stuart, L., Vera, N., Leonid, H., Nadezhda, H., Lin, L., Jianjun, C., Susanta, G., Bing, L., (2001b). "Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization." *J. Power Sources* 101, 167-176.

Stuart, L., Ran, T-V., Leonid, H., (2002). "Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds." *Electrochem. Commun.* 4, 933-937.

Schreyer, J.M., (1948). Thesis "Higher Valence Compounds of Iron." Oregon State College, Corvallis, Oregon.

Schreyer, J.M., Thompson, G.W., Ockerman, L.T., (1950a). "Ferrate Oxidometry oxidation of arsenite with potassium ferrate(VI)." *Anal. Chem.* 22(5). 691-692.

Schreyer, J.M., Thompson, G.W., Ockerman, L.T., (1950b). "Oxidation of Chromium(III) with Potassium Ferrate(VI)." *Anal. Chem.* 22(11). 1426-1427.

Thompson, J.E., Ockerman, L.T., Schreyer, J.M., (1951). "Preparation and purification of potassium ferrate." *VI J. Am. Chem. Soc.* 73(3). 1379-1381.

Tsuda, Y., Nakajima, S., (1978). "Potassium ferrate, a new selective oxidizing agent."

Chem. Lett. 1397-1398.

Tsapin, A.I., Goldfeld, M.G., McDonald, G.D., Neilson, K.H.,(2000). "Iron(VI):Hypothetical candidate for the Martian oxidant." *Icarus*. 147-78.

Wagner,W.F.,Gump,J.R.,Hart,E.N.,(1952)."Factors affecting the stability of aqueous potassiumferrate(VI) solution. " *Anal Chem*24:1397.

Waite, T.D., Gray, K.A., (1984)."Oxidation and coagulation of wastewater effluent utilizing ferrate(VI) ion." *International Conference on the Chem.for Protection of the Environment*,. p. 407.

Wang, Y., Muramatsu,A., Sugimoto, T.,1998. *Colloids Surf*. 134,281.

Yoon,J.,Lee,Y.,Cho,M.,Kim,J.Y.,(2004)."Chemistry of ferrate (Fe(IV)) in aqueous solution and its application as a green chemistry." *Journal Industry Engineers Chemistry*,10:161-171

林志彥(2004),"以高鐵酸鉀(六價鐵)應用於腐植酸去除之研究",碩士論文,台北科技大學環境規劃與管理研究所,台北.

張鈞維(2006),"以淨水污泥及鐵氧化物吸附劑去除水庫水體含磷之研究",碩士論文,國立成功大學環境工程學研究所,台南.

康世芳(2001),"淨水污泥餅再利用技術調查及應用於台北自來水事業處淨水場可行性評估期末報告",台北市自來水事業處,台北.

康世芳、廖志祥、陳雅君、林志麟(2002),"酸化處理化學污泥以減量及回收混凝劑",*環保月刊*,132-140.

高肇藩(1990),"給水工程(衛生工程,自來水篇)".初版,台南,成功大學環境工程學系

楊振普(2006),"Zn₂SiO₄:Mn 粉體之製備與螢光特性之研究",碩士論文,大同大學材料工程研究所,台北.

翁詩甫(2010),"傅里叶变换红外光谱分析",第二版,中國北京,化学工业出版社,363-364.