

# 以硫化物沉澱法處理重金屬廢水之研究

李澤民\* 林金生\*\*

## 摘要

由金屬與硫化物作用生成金屬硫化物之化學理論依據，探討以硫化物法處理廢水中重金屬之可行性，並與傳統式氫氧化物法相比較。

硫化物法由於具有低溶解度，且不受廢水中錯合物存在的影響，更能有效的去除廢水中的重金屬，提高處理後放流水質；惟亦有操作所需藥品費高， $H_2S$  氣體產生之虞，與操作控制複雜性等之缺點。

## 壹、前言

電鍍是藉電化學的原理，在金屬製品的表面，鍍上一層均勻的金屬鍍層，使該製品不易銹蝕，美觀耐用；因此，電鍍作業確是金屬工業上一項不可或缺的科學技術。然而，在電鍍過程中所排放之廢液，對環境造成之衝擊，隨着電鍍工業的發達，業已日漸嚴重，尤其是電鍍廢水中所含有毒之重金屬（如鉻、鎘、鎳、鋅、銅等）及劇毒之氰化物，影響所及，不獨破壞水域環境，且將損及國民健康，已成為本省主要水污染來源之一。

電鍍廢水處理包括氰化物的氧化，六價鉻的還原，重金屬的去除及 pH 調整等，其中重金屬的去除，一般均以提高廢水 pH 值，使形成金屬氫氧化物沈澱以達成。惟由於金屬氫氧化物溶解度仍偏高；因此，欲降低放流水中重金屬含量，必須尋求其他適當的處理方法，其中以硫化物沈澱法較為具體可行，本文乃介紹其化學理論並藉模型試驗探討其應用可行性，並附有數個已為採用之處理程序實例，以供電鍍業者選擇廢水處理方法與政府釐訂放流水標準（技術上可達之處理放流水質）之參考。

## 貳、文獻探討

金屬氫氧化物沈澱法之去除廢水中重金屬，乃於廢水中加入石灰及氫氧化鈉以提高廢水的 pH 值，使金屬在最適 pH 值下有最低的溶解度，產生的金屬氫氧化物，再經膠凝、沈澱後分離之。

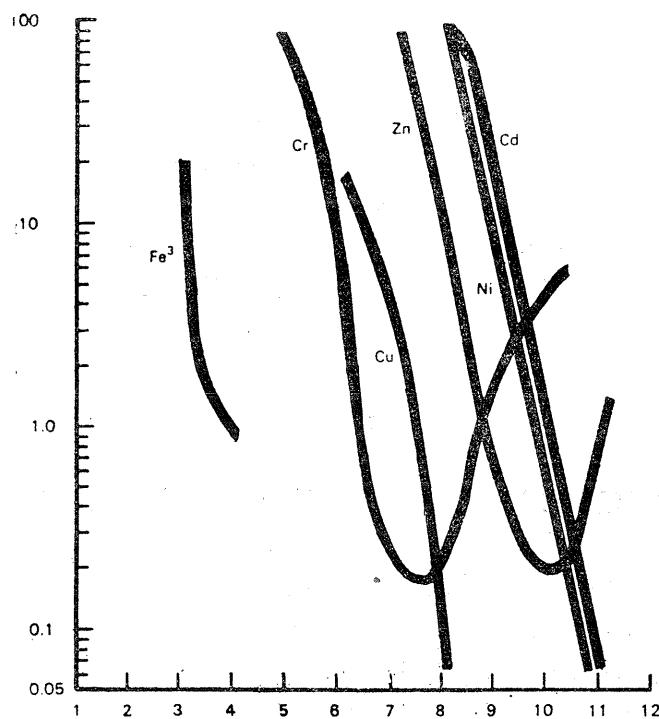
惟此法有下列限制：

- (1)不同的重金屬其最低溶解度的 pH 值亦不相同（見圖一），因此若廢水中含有數種不同的重金屬，必須決定其最適的 pH 值。

\* 臺灣省水污染防治所組長

(2) 在最佳操作情況下，pH 值或增或減，均可導致已沈澱物溶解，故欲得最佳的去除效果，pH 值必控制在一狹窄之最適範圍內。

(3) 某些錯合離子 (complexing ions)，如磷酸鹽、酒石酸鹽 (tartrates)，EDTA，氨等存在於廢水中，將影響去除效果。



圖一 金屬溶解度為 pH 的函數

雖然如此；以鹼性氫氧化物沈澱法處理電鍍廢水，仍不失為一種有效可行處理方法，且由於金屬離子有共沈現象 (coprecipitation)，亦增加其處理效果，處理後重金屬已可符合目前放流水標準。較近科學界又發現將廢水加入某些陽離子，如  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ，可沈澱錯合的重金屬。有關高 pH 石灰處理與  $\text{FeSO}_4$  的沈澱法，即利用上述原理。

硫化物沈澱法為處理電鍍廢水的另一可行方法。硫化物 ( $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{HS}^-$ ) 和重金屬的反應速率快，形成的金屬硫化物在大 pH 值範圍內均為不溶性，(見圖二)，且其處理效果不易受廢水中錯合物及螯合物 (chelating agents) 存在的影響，大大吸引了廢水處理工程界人士的注意。

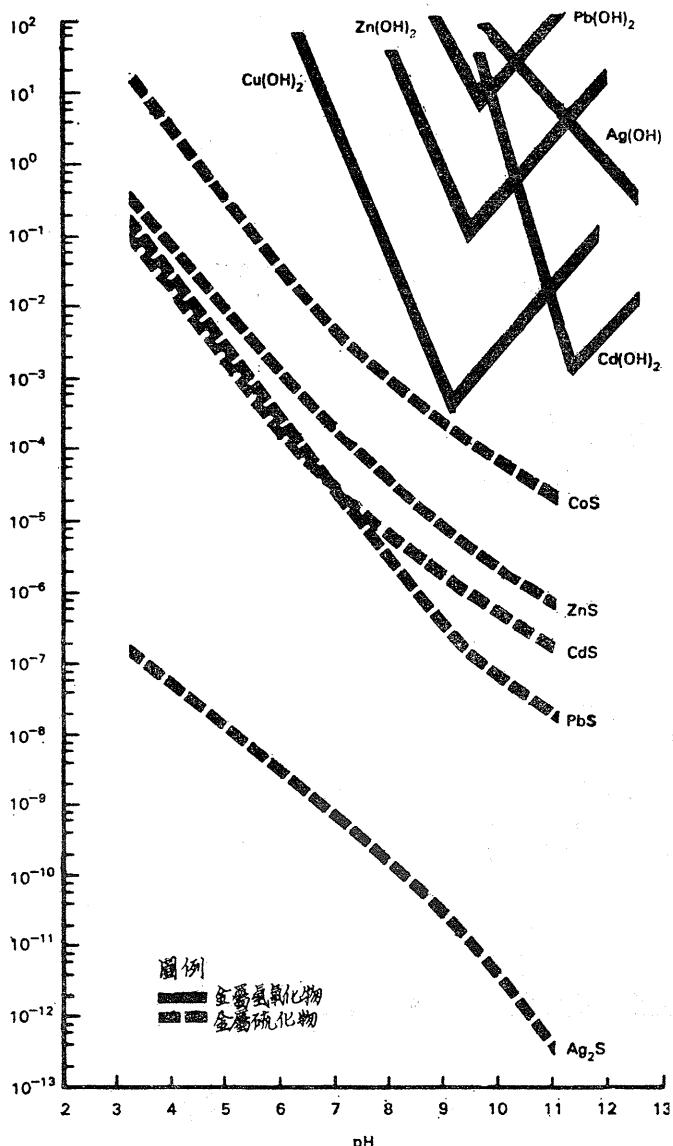
硫化物沈澱法可分為可溶性硫化物沈澱 (soluble sulfide precipitation, SSP) 及不溶性硫化物沈澱 (insoluble Sulfide precipitation, ISP)，此兩種處理程序主要差異，在於加入廢水的硫化物形式不同。SSP 法加入的為  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $\text{NaHS}$ ；而 ISP 法加入微溶的  $\text{FeS}$  泥漿。

過去由於操作上易產生  $\text{H}_2\text{S}$  氣體外溢，限制了 SSP 法的普遍應用。然而最近的研究結果顯示已可漸漸克服這些困難。如可用選擇性離子電極 (selective-ion electrodes)，以自動控制硫化物的加藥量，避免因加入過量的硫化物而產生  $\text{H}_2\text{S}$  氣體。若未設置自動加藥設置，則反應槽宜密閉且抽成真空狀態，以防止  $\text{H}_2\text{S}$  漫溢。廢水中加入多元電解質 (polyelectrolyte conditioners)

不但可將硫化物聚成大膠羽，克服不易沈澱分離的困難，而且形成的污泥易於脫水。

最近在美國申請專利的不溶性硫化物沈澱法叫“Sulfex Process”，已證實能有效地去除電鍍廢水中之重金屬。該法利用  $\text{FeS}$  泥漿（以  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{NaHS}$  反應而得）作為沈澱所需的硫離子來源，其原理為  $\text{FeS}$  依其溶解度積，解釋為亞鐵離子  $\text{Fe}^{++}$  與硫離子  $\text{S}^-$ ，當硫離子與重金屬反應沈澱而消耗時， $\text{FeS}$  即刻溶解，俾維持其平衡濃度。在鹼性溶液中，除亞鐵離子形成  $\text{Fe(OH)}_2$  沈澱外，其餘金屬均以硫化物形式沈澱去除。

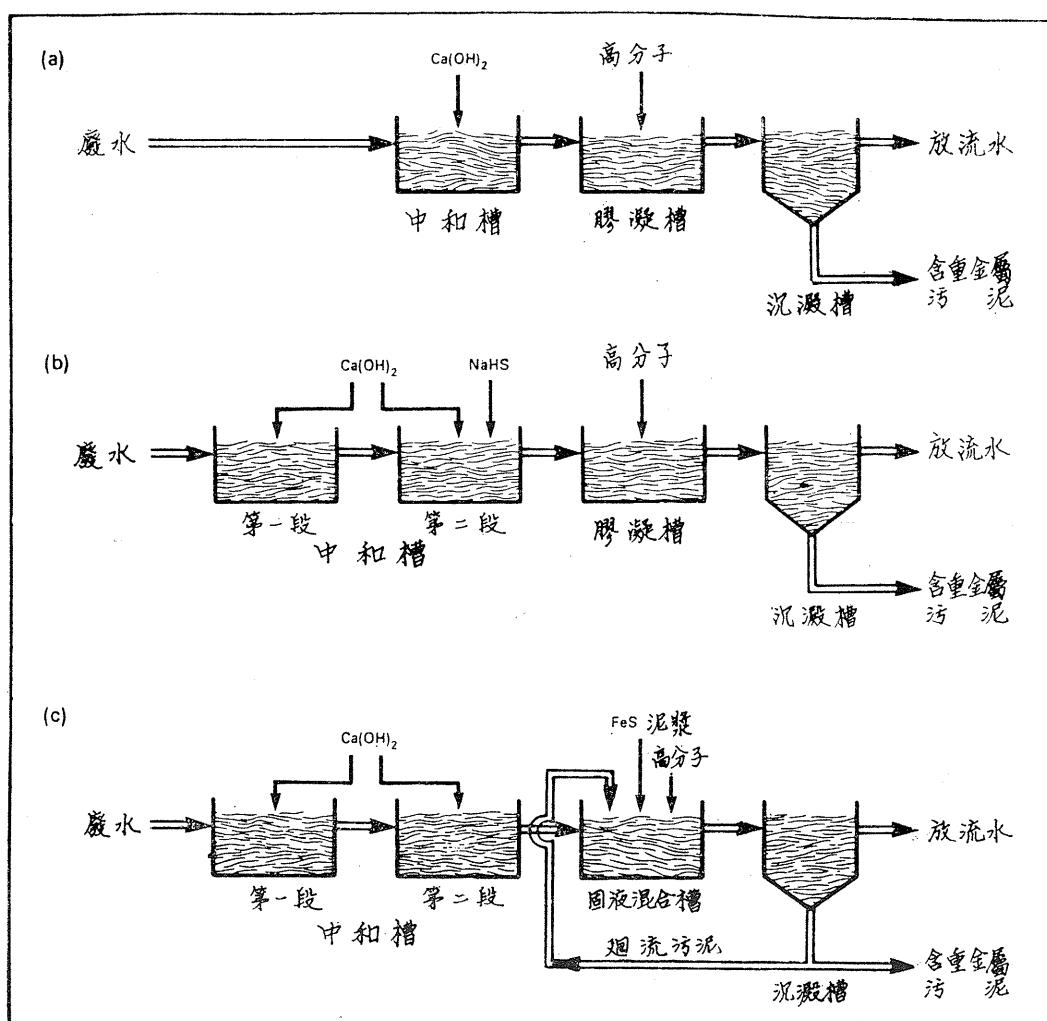
ISP 法的優點之一，為不產生  $\text{H}_2\text{S}$  氣體。另一優點是金屬沈澱時，六價鉻亦還原成三價鉻，因此鉻廢水不必分開處理或經前處理，唯此法不論所加的藥劑量或沈澱污泥量，均較可溶性硫化物沈澱法 (SSP) 或氫氧化物沈澱法為高。



圖二 金屬氫氧化物和硫化物為 pH 的函數

圖三為氫氧化物沈澱法及兩種硫化物沈澱法的處理流程比較。由圖知大部份的處理單元都相似，硫化物處理也可作為傳統氫氧化物沈澱後的進一步處理，如此將可大大節省硫化物藥劑的用量。

最後的選擇應考慮此三種方法對污泥處置的不同限制，初步的研究結果指出，硫化污泥中金屬離子的滲出率 (leachability) 較氫氧化物的污泥為低。但是對於長時期的氣候與細菌的作用及硫化污泥在空氣中氧化的情形，對環境所造成之衝擊，則有待進一步研究。

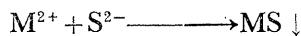


圖三 重金屬去除的流程 (a) 氢氧化物沉澱法 (b) SSP (c) ISP

### 參、化 學 理 論

金屬離子 ( $M^{+2}$ ) 與硫離子 ( $S^{-2}$ ) 接觸，產生金屬硫化物沈澱 (MS)，除三價鉻離子和三

價鐵離子外，大多數電鍍廢水中的重金屬都依下列反應式形成穩定的金屬硫化物沈澱：



前文曾提及，二種硫化物沈澱法的主要差異，乃在加入的硫化物的形式不同。SSP 程序加入可溶的  $Na_2S$  或  $NaHS$ ，因此反應所需硫離子的多寡依加藥量多寡而定，而 ISP 程序是廢水中加入微溶的  $FeS$  泥漿，水中硫離子濃度依  $FeS$  的溶解度積， $K_{sp}$  而定，一般而言， $FeS$  加入後，硫離子的濃度約為 0.02 ppb。以  $FeS$  為硫離子的來源，其溶解度積可控制溶解硫化物的濃度使低到足以防止  $H_2S$  氣體產生，但未溶解硫化物仍能自動地轉換為溶解狀態，以提供完成沈澱作用的所需要量。

ISP 程序中，根據化學平衡理論，會與硫離子產生沈澱的金屬，其金屬硫化物的溶解度積應低於  $FeS$  的溶解度積。由表一知，僅硫化錳的  $K_{sp}$  較  $FeS$  高，無法被有效去除。若廢水為鹼性，由  $FeS$  解離的亞鐵離子容易形成氫氧化亞鐵沈澱，因此欲得含鐵低的放流水，其 pH 值宜控制在 8.5~9.5 之間。

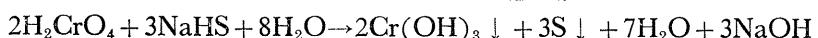
表一 各種硫化物的溶解積 (solubility product)

金屬硫化物	溶解度積, $K_{sp}$ (64°~77°F)	硫化物濃度 (mol/l)
硫化亞錳 ( $MnS$ )	$1.4 \times 10^{-15}$	$3.7 \times 10^{-8}$
硫化亞鐵 ( $FeS$ )	$3.7 \times 10^{-19}$	$6.1 \times 10^{-10}$
硫化鋅 ( $ZnS$ )	$1.2 \times 10^{-23}$	$3.5 \times 10^{-12}$
硫化鎳 ( $NiS$ )	$1.4 \times 10^{-24}$	$1.2 \times 10^{-12}$
硫化亞錫 ( $SnS$ )	$1.0 \times 10^{-25}$	$3.2 \times 10^{-18}$
硫化亞鈷 ( $CoS$ )	$3.0 \times 10^{-26}$	$1.7 \times 10^{-13}$
硫化鉛 ( $PbS$ )	$3.4 \times 10^{-28}$	$1.8 \times 10^{-14}$
硫化鎘 ( $CdS$ )	$3.6 \times 10^{-29}$	$6.0 \times 10^{-15}$
硫化銀 ( $Ag_2S$ )	$1.6 \times 10^{-49}$	$3.4 \times 10^{-17}$
硫化銻 ( $Bi_2S_3$ )	$1.0 \times 10^{-97}$	$4.8 \times 10^{-20}$
硫化銅 ( $CuS$ )	$8.5 \times 10^{-45}$	$9.2 \times 10^{-23}$
硫化汞 ( $HgS$ )	$2.0 \times 10^{-49}$	$4.5 \times 10^{-25}$

ISP 法的優點之一，為硫化物和亞鐵離子具有直接還原六價鉻為三價鉻的能力，而不必分開處理或經前處理，在鹼性情況下，鉻以  $Cr(OH)_3$  沈澱之，其整個反應式如下：



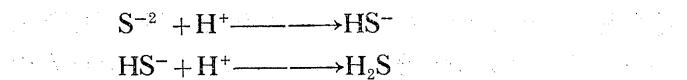
在 SSP 程序中，硫離子還原六價鉻之化學反應式如下：



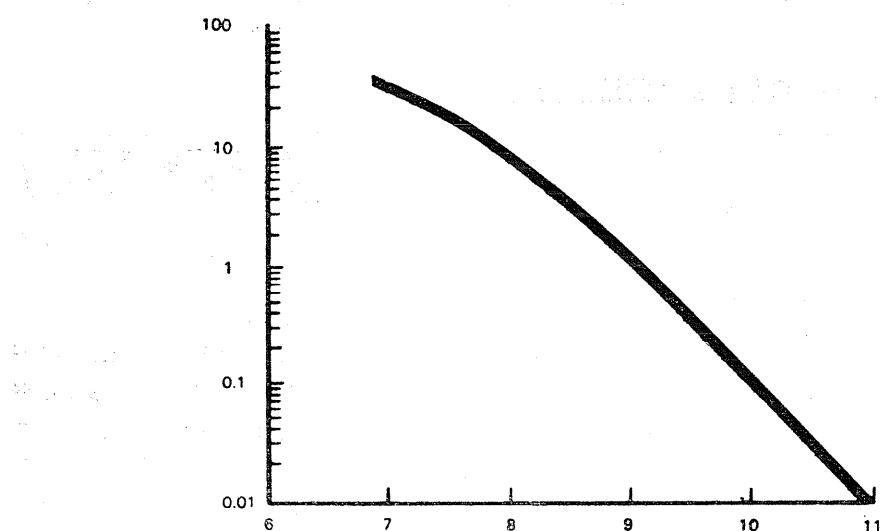
### 一、SSP 法之化學理論

廢水中加入硫化藥劑 ( $Na_2S$  或  $NaHS$ ) 後，即刻溶解並迅速與廢水之重金屬反應呈金屬硫化物而沈澱。此所形成的膠羽較小，且呈分散狀態，不易聚合，宜再加入助凝劑，使形成較大膠羽以利沈澱。

前文曾提及，SSP 法的缺點乃在  $H_2S$  氣體的產生。 $H_2S$  的產生量依水溶液 pH 值和硫離子濃度而定，其反應式如下：

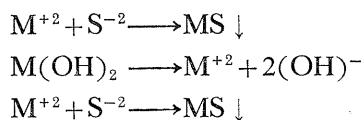


事實上，除非 pH 很高，否則  $S^{2-}$  不可能大量存在於水溶液中。例如當 pH=11 時，低於 0.05 % 的溶解硫化物以  $S^{2-}$  存在，其餘為  $HS^-$  或  $H_2S$ ，圖四用以決定溶解硫化物以  $H_2S$  形式存在百分率與廢水 pH 值之關係，由圖知，當 pH=9 時，溶解硫化物約有 1% 以  $H_2S$  形式存在。又每單位氣液交界面， $H_2S$  的釋放率與水溶液溫度（決定  $H_2S$  溶解度）、硫離子濃度、及 pH 值等有關，因此在實地操作時，加藥量和 pH 應嚴格控制以防止  $H_2S$  氣體產生，也可利用密閉與真空容器克服此一困難。



圖四 溶解硫化物以  $H_2S$  形式存在與廢水 pH 值之關係

當廢水含有已沈澱的金屬氫氧化物，則加入的硫化物會使沈澱再溶解（resolubilization），此乃溶解硫化物與金屬離子反應，破壞了金屬氫氧化物沈澱的平衡，金屬氫氧化物欲維持其溶解度積，乃釋出金屬離子，此釋出的金屬離子再被自由硫離子沈澱之，可以下列化學反應式表示：

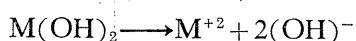
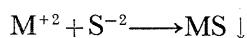
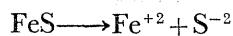


若停滯時間很長，金屬氫氧化物會完全轉變為金屬硫化物，因此硫化物的需要量即自廢水中的金屬總量決定之。倘加藥前先將氫氧化物沈澱去除，則可大大減少硫化物藥劑的用量。

## 二、ISP 法之化學理論

廢水中加入 FeS 泥漿，使成金屬硫化物沈澱的過程，是為“Sulfex Process”，微溶的 FeS 解離，使  $S^{2-}$  的濃度維持在 0.02 ppb。

當 FeS 加入含有溶解性金屬及金屬氫氧化物的溶液時，可以下列化學反應式表示：



由於加入的  $\text{Fe}^{+2}$  以  $\text{Fe(OH)}_2$  的形式沈澱，故 ISP 法的污泥，較傳統的氫氧化物法為多。亦如同 SSP 法，原先以氫氧化物沈澱的金屬，可完全轉變為金屬硫化物。

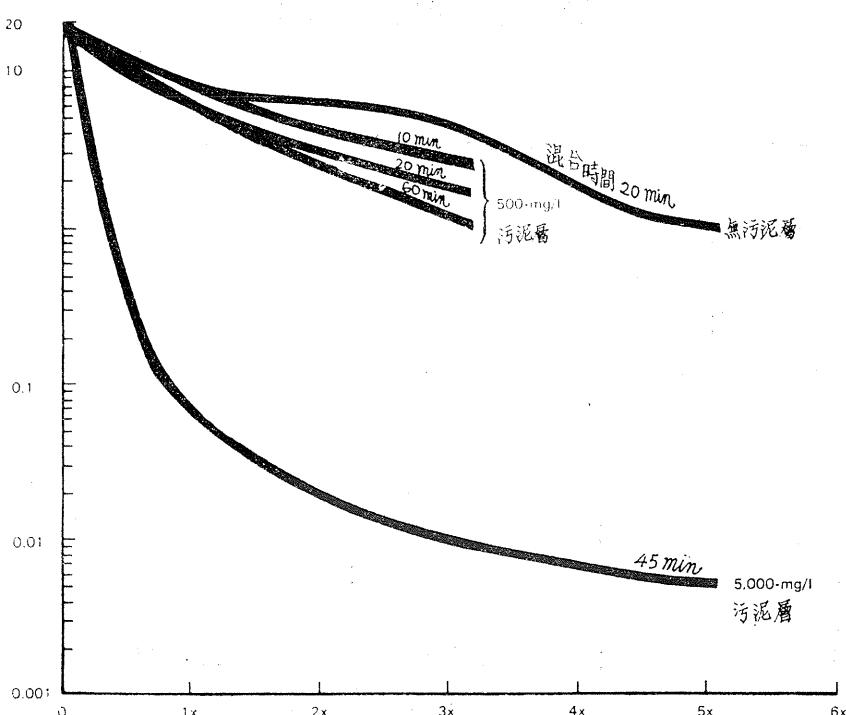
自圖五得知，在一含銅錯合物廢水中，銅去除率受 FeS 加藥量、污泥層 (Sludge blanket) 濃度及混凝時間而定，為達有效之去除，其設計準則建議如下：

※固液交界區宜維持一稠密的污泥層。

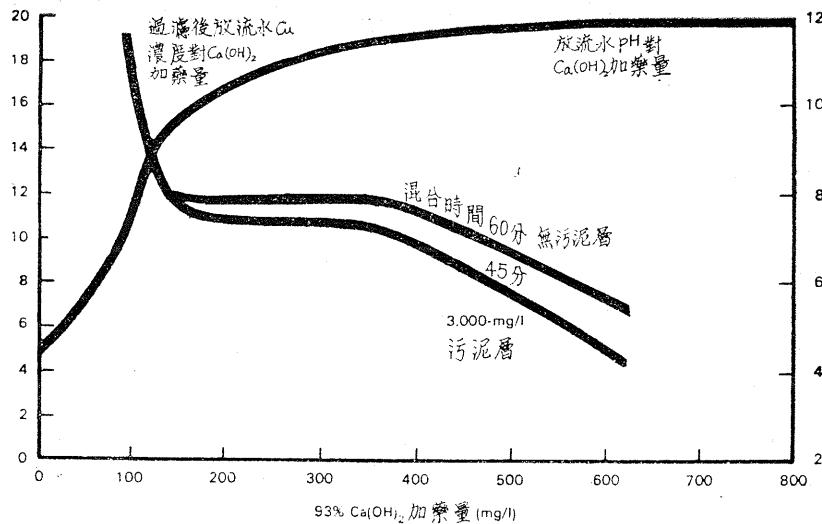
※為使反應達平衡，需有足够的混凝時間。

※以去除銅而言，所需加藥量為理論加藥量的 2~4 倍。

圖六為相同含銅錯合物廢水用傳統的氫氧化物沈澱法處理所得結果，與用硫化物沈澱法所得結果(見圖五)相比較，自圖六得知，甚至在 pH 值高達 12 時，銅的溶解度仍無法降低到 2 mg/l，二種方法處理效果，優劣立判。



圖五 FeS 加藥量污泥層濃度及混凝時間對銅溶解度的影響



圖六  $\text{Ca(OH)}_2$  加藥量污泥層濃度和 pH 對銅離子溶解度的影響

## 肆、模 型 試 驗

### 一、試驗設備

本實驗比較五種不同的處理流程所得之放流水，其流程示於圖七：

系統 A :

※石灰—沈澱 (Lime only, clarified, 簡稱 LO-C)

以石灰沈澱重金屬之傳統式氫氧化物沈澱法。

※石灰—沈澱—過濾 (Lime only, clarified, filtered, 簡稱 LO-CF)

於 LO-C 處理流程，廢水沈澱後再過濾，以提高懸浮固體之去除效果。

系統 B :

※石灰、硫化物—沈澱 (Lime with sulfide, clarified, 簡稱 LWS-C)

於 LO-C 處理流程，加溶解性硫化物以去除重金屬。

※石灰、硫化物—沈澱—過濾 (Lime with sulfide, clarified, filtered, 簡稱 LWS-CF)

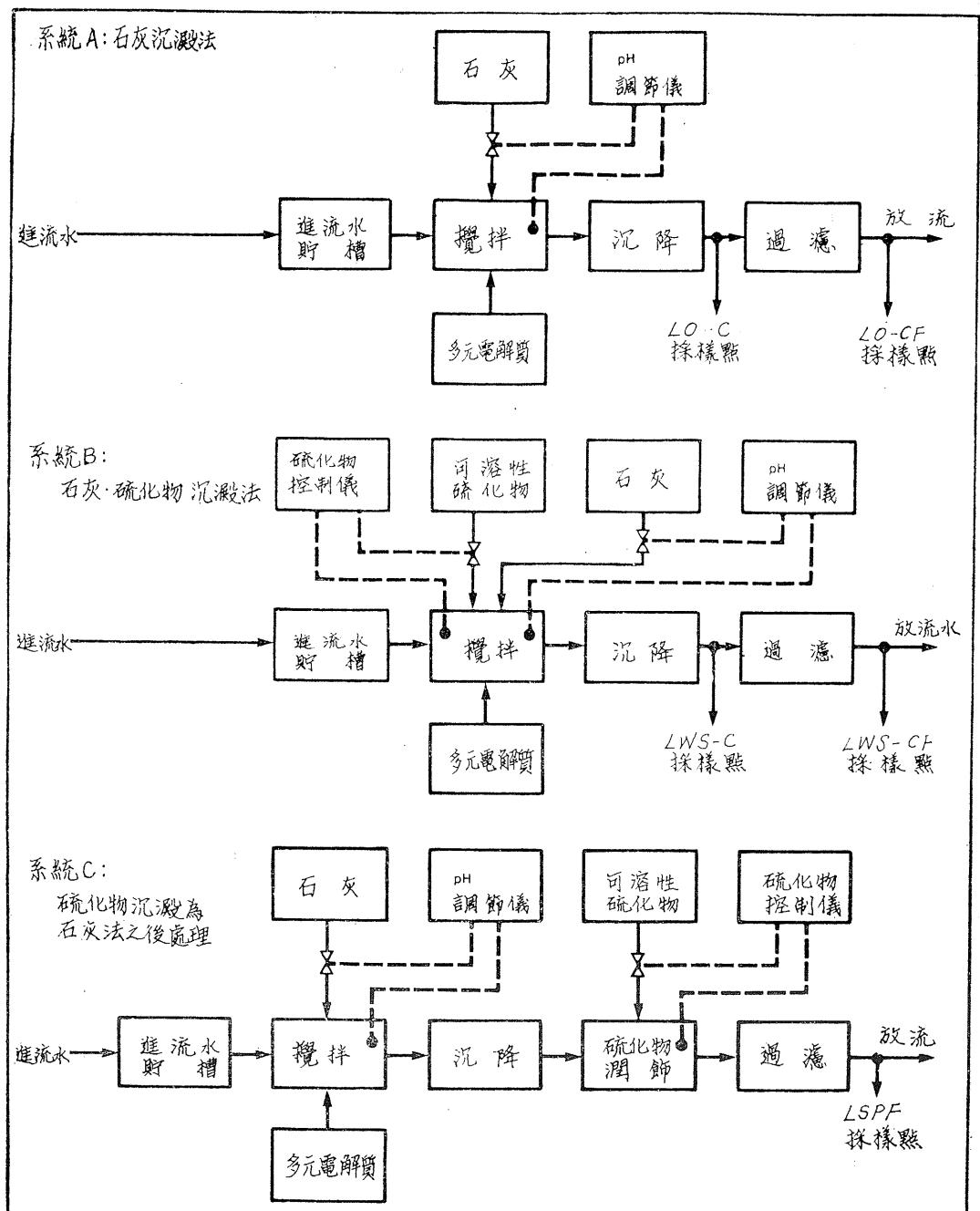
於 LWS-C 處理流程，廢水經沈澱後再經過濾，以提高懸浮固體之去除效果。

系統 C :

※石灰—沈澱—硫化物—過濾 (Lime, sulfide polished, filtered, 簡稱 LSPF) 。

溶解性硫化物沈澱用為金屬氫氧化物沈澱法之後處理。

此一模型設備為一連續水流式，可處理之流量為  $130 \text{ ml/min}$ ，進流水中六價鉻及氰化物須先經還原氧化處理。溶解性硫化物加藥量可經由一特定電極自動控制，當電位設定在  $-550 \text{ mV}$ ，則溶液中之  $S^{\pm}$  濃度為  $0.5 \text{ mg/l}$ ，並以此為設定點，其理由為在此濃度下無  $\text{H}_2\text{S}$  氣體產生之虞。本試驗之進流水為採取 14 家電鍍廠廢水，經六個月試驗結果。



圖七 模型試驗 (SSP) 的流程圖

## 二、試驗結果

進流水和放流水的水質分析，結果如下：

數據一

金屬種類	濃度 $\mu\text{g}/\ell$	進流水	放流水				
			LO-C	LO-CF	LWS-C	LWS-CF	LSPF
鎘	45		15	8	11	7	20
總 鉻	163,000		3,660	250	1,660	68	159
銅	4,700		135	33	82	18	3
鎳	185		30	38	33	31	18
鋅	2,800		44	10	26	2	11
鉛	119		119	88	104	59	120

數據二

金屬種類	濃度 $\mu\text{g}/\ell$	進流水	放流水				
			LO-C	LO-CF	LWS-C	LWS-CF	LSPF
鎘	58		7	12	<5	<5	<5
總 鉻	6,300		4	2	5	7	3
六價鉻	<5		<1	<1	<1	<1	<1
銅	1,100		860	848	13	13	132
鎳	160		30	34	33	23	34
鋅	650,000		2,800	2,300	104	19	242

數據三

金屬種類	濃度 $\mu\text{g}/\ell$	進流水	放流水				
			LO-C	LO-CF	LWS-C	LWS-CF	LSPF
鎘	34		21	21	1	1	1
銅	20		7	8	2	1	4
鎳	64		29	29	72	34	31
鋅	440,000	37,000		29,000	730	600	2,000
鉛	45		13	14	9	11	13
銀	61		4	4	1	3	4
錫	200		<10	<10	<10	<10	<10

數據四

金屬種類	濃度 $\mu\text{g}/\ell$	進流水	放流水				
			LO-C	LO-CF	LWS-C	LWS-CF	LSPF
鎘	58,000		1,130	923	26	<10	<10
總 鉻	5,000		138	103	49	50	37
銅	2,000		909	943	60	160	929
鎳	3,000		2,200	2,300	1,800	1,900	2,600
鋅	290,000		1,200	510	216	38	12
鐵	740,000		2,000	334	563	229	305
錳	<0.3		<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
銀	14		14	10	7	7	8
錫	5,000		129	81	71	71	71

數據五

金屬種類	濃度 $\mu\text{g}/\ell$	進流水	放流水				
			LO-C	LO-CF	LWS-C	LWS-CF	LSPF
鎘	<40		<1	<1	<1	<1	<1
總 鉻	1,700		109	39	187	17	20
銅	21,000		1,300	367	2,250	169	11
鎳	119,000		12,000	9,400	11,000	3,500	5,300
鋅	13,000		625	10	192	8	5
鉛	13		7	5	4	3	3

數據一原廢水含高濃度鉻之金屬表面處理或電鍍水洗水。

數據二原廢水含鉻、銅、鋅之電鍍水洗水。

數據三原廢水含高濃度鋅之電鍍水洗水。

數據四} 原廢水含各種金屬之電鍍水洗水。  
數據五}

### 三、結果討論

→數據一的廢水，含高濃度的鉻及中等濃度的銅、鋅，由 LO-CF 處理過程之放流水得知，以氫氧化物沈澱處理後，其金屬含量已很低，並無採用硫化物法之需要。鉻經過濾過程所減少之量，可由比較 LO-CF 之放流水得知，固體物沈降不良，將大大影響了重金屬之去除效果。

- (二) 數據二、三的廢水，不容易為氫氧化物沈澱去除。實驗發現以硫化物沈澱却有良好的去除效果。數據二之廢水經LO-CF處理過程仍含很高濃度的銅(2.3 mg/l)、鋅(0.8 mg/l)，但若採硫化物沈澱後，該二類金屬含量迅速減少。數據三之鋅有相似的結果。
- (三) 若廢水中所含之各類金屬均維持相當高的濃度，試驗結果顯示，(數據四及數據五) 氢氧化物及硫化物沈澱法均無法獲得低濃度之放流水。數據四的廢水，以硫化物沈澱法可得較低之含鎘、銅、鋅之放流水，但二種處理方法放流水鎳含量仍偏高。數據五亦同。
- (四) 在LWS處理過程中，理論需要量為根據廢水中金屬總量算得。試驗時所加的藥劑量為此值1.0到2.5倍，由此可得知，原先以氫氧化物沈澱的金屬，被轉變成硫化物的形式，而增加了藥量的消耗。
- (五) LSPF處理過程，加硫化物前先將由石灰形成的金屬氫氧化物經沈澱去除。理論需要量可由LO-C的放流水中所含的金屬含量算得。試驗結果知，加藥量為理論值的2到6倍，為何需如此高的藥量，其原因仍有待進一步研究。

## 伍、結論

- 一、硫化物法所產生金屬硫化物的溶解度積較金屬氫氧化物的為低，且不受廢水中錯合物存在的影響，更能有效的去除廢水中的重金屬，提高處理後放流水水質。一般而言，氫氧化物法可將金屬去除至——除非有錯合物存在—— $0.1\sim 2 \text{ mg/l}$ ，而硫化物法可達 $0.05 \text{ mg/l}$ 或更好的程度。
- 二、硫化物沈澱法去除廢水中重金屬依所加硫化藥劑不同，有溶解性硫化法(加入 $\text{Na}_2\text{S}$ 或 $\text{NaHS}$ )與不溶性硫化法( $\text{FeS}$ 泥漿)二種。
- 三、硫化物法在操作上宜注意 $\text{H}_2\text{S}$ 氣體產生與外溢，這一困難可藉嚴格pH與加藥量控制，及反應槽改為密閉式並抽成真空，以克服之。
- 四、硫化物與氫氧化物沈澱法欲將金屬去除至低於 $1 \text{ mg/l}$ ，需經過濾程序。
- 五、硫化物法亦有用為氫氧化物法之後處理，以節省硫化藥劑用量與減少污泥產生量，且由於經沈澱後溢流水金屬含量變化較原廢水為小，利於加藥量之控制，更能確保放流水水質，甚值推廣採用。
- 六、硫化物法具有低溶解度，不受廢水中錯合物存在的影響與可直接還原六價鉻為三價鉻之能力等優點，然而亦有操作所需藥品費高，產生 $\text{H}_2\text{S}$ 氣體與外溢，操作控制複雜性等之缺點。

## 參考文獻

1. EPA, Waste Treatment: Upgrading Metal Finishing Facilities To Reduce Pollution, EPA 625/3-73-002, July 1973.
2. 李公哲，臺灣省電鍍廢水低成本處理法之研究，臺大土研所研究編號衛工 6502，民國 65 年。
3. Freedman and Shannon, "Modern Alkaline Cooling Water Treatment," Industrial Water Engineering, Jan. Feb. 1973.

4. Robert C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 50th Edition, The Chemical Rubber Company, 1969.
5. Louis Meites (ed.), Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, 1963.
6. Michael R. Watson, Pollution Control in Metal Finishing, Noyes Data Corporation, 1973.
7. EPA, Treatment of Metal Finishing Wastes by Sulfide Precipitation, EPA-600/2-77-049, 1977.
8. EPA, Control and Treatment Technology For the Metal Finishing Industry: Sulfide Precipitation, EPA 625/8-80-03, 1980.
9. 水污染防治法規彙編，臺灣省水污染防治所，民國66年。