

毒性物質污染防治

汞之污染特性及處理技術

阮國棟*

汞為全球性第一級之污染物質，美國環境保護署亦將之列為 129 種優先管制之毒性污染物之一。歷年來汞中毒事件在日本的 Minamata 及 Nigata，伊拉克，巴基斯坦，以及美國新墨西哥等地均會發生過，人類受有機汞及無機汞的累積性中毒傷害，是公害污染中極重要的部分。本文僅就有關文獻資料做一綜合整理，旨在說明汞的性質、污染途徑、生物轉換（bioconversion）及生物擴大（bioamplification）等特性，對於經由工業廢水為媒介的污染控制方法，則為本文之重點。

一、汞之性質及污染特性

1. 汞之特質及污染特性

汞為唯一在室溫下的液態金屬，具有銀色光澤又稱水銀，有明顯之蒸氣壓，不溶於水，在無空氣的水中， 30°C 之溶解度約 $20\sim 30\text{ppb}$ ，有空氣，氯化物及鹼存在時，溶解度會增加。有關汞性質的一些基本數據如下：分子量 200.6，沸點 356.9°C ，冰點 -38.9°C ， 20°C 時的密度為 13.546。自然界中的背景濃度，地殼中平均濃度約 0.1ppm ($0.08\sim 0.2$)，上層土壤 $0.01\sim 2.0\text{ppm}$ ，海水很少高出 0.3ppb ，雨水約為 $0.045\sim 0.48\text{ppb}$ ，地下水約為 $0.01\sim 0.07\text{ppb}$ ，河川底泥濃度較高，平均約 0.2ppm ，人體頭髮約 $4\sim 5\text{ppm}$ ，人體血液中約 $5\sim 50\text{ppb}$ 。

除了上述金屬汞以外，汞的存在形態尚有：

- (1)無機汞：氯化汞 (HgCl_2 ，昇汞，每 13.5ml 水能溶解 1 克)，氯化亞汞 (Hg_2Cl_2 ，甘汞)，氧化汞 (HgO)，硫化汞 (HgS)，硫酸汞 (HgSO_4)，硫酸亞汞 [$\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_2$]，硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]，硝酸亞汞 ($\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，氰化汞 [$\text{Hg}(\text{CN})_2$] 等。
- (2)有機汞：烷基汞 (RHg)，二烷基汞 (R_2Hg)，苯汞 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$)，苯甲酸汞 [$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]，以及 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (每 2.5ml 水能溶解 1 克)。
- (3)汞齊 (Amalgam)：鈉汞齊，金、銀、鋅、錫、鎘、鉛等汞齊。

水中的汞以金屬汞，一價亞汞，二價汞形式存在，在自然界中（河川淤泥等）無機汞可經由生物作用轉化為甲基汞。一般亞汞鹽的溶解度較汞鹽為小，其毒性亦較小，有機汞多半由汞取代有機物中的氫、氮、鹵素或其他金屬原子而形成。汞在水中之量與汞化合物之溶解

* 工業技術研究院化學工業研究所工程師

度有關，而溶解度又與水中是否有氯、硫之存在，pH 值及汞化合物氯化性有關。

除汞、亞汞之鹽類外，汞尚以複鹽形式存在，例如 $K_2[Hg(CN)_4]$ 及 $K_2[Hg(SCN)_4]$ 等，在微生物、植物、動物體內發現的有機汞（Organomercurials）主要有：烷基汞（Alkyl-Hg），甲基汞（Methyl-Hg），乙基汞（Ethyl-Hg），芳香族烴基汞（Aryl-Hg）等。

元素汞及硫化汞均極易揮發，亞汞離子為一價汞，為雙原子 Hg_2^{+2} 一價汞沒有傾向形成共價鍵，二價汞則主要由共價鍵形成，而且與多種無機及有機的配位基（ligand）結合而複雜化，例如 HgS_2^{-2} , $Hg(CN)_4^{-2}$, $HgCl_4^{-2}$ 等。二價汞形成有機汞化合物，其中至少有一個—C—Hg 鍵（此與有機酸的汞鹽及有機複合物的汞鹽有別），此有機汞鍵相當安定，這些化合物則不溶於水，但可被水解或氧化所分解。金屬汞及其無機汞化合物能經由生化（biochemical）或地球化學（geochemical）過程而互相轉換。

2. 汞之生物轉換現象

由於發現許多水生物，例如鮪魚、旗魚的汞濃度很高，開始研究汞的自然循環的複雜性以及其對人類環境生態的衝擊。因為汞易於接近且易於吸附在礦物及有機物上，所以地球化學及毒物學均以汞化合物為錯鹽，所有化學行為及汞的毒性由於生物轉換無機汞為有機汞而更形複雜。許多觀察研究人員^(1,2,3) 發現有許多微生物能轉換某些無機汞為單甲基或二甲基汞，此一現象也發生在自然汙泥中⁽⁴⁾，對魚及其他水生物的分析顯示在組織中累積的汞幾乎均為甲基汞⁽⁴⁾，所以儘管沒有大量將甲基汞排入天然水域，這些被汞污染的水生物仍大量累積甲基汞，這證明微生物將汞甲基化的程序在自然系中相當重要。如此甲基化可能為增加毒性及在水域中水銀地球化學移動的原因。

汞的甲基化決定於溫度，pH，氧化還原電位、微生物活性、汞的濃度、有機沉澱物等因素⁽³⁾。根據汞甲基化動力學研究⁽⁵⁾提出的結論如下：

- (1)微生物汞甲基化能發生在喜氣及厭氣狀態中。
- (2)在喜氣及厭氣狀態下汞的生物甲基化決定於甲基化微生物的生長速率或代謝活性，總汞離子濃度及可利用之汞離子濃度。
- (3)在中性 pH 時，微生物轉換汞的甲基化的主要產物是單甲基汞，二甲基汞僅少量形成。
- (4)在一完全混合系統中，單甲基汞之生成率為：

$$NSMR = \gamma \beta^n (Hg_{total})^n$$

其中 NSMR : Net Specific Methylation Rate。

n : 反應次數，喜氣狀態為 0.28，厭氣狀態為 0.15。

γ : 生物活性係數。

β : 水銀離子可利用係數。

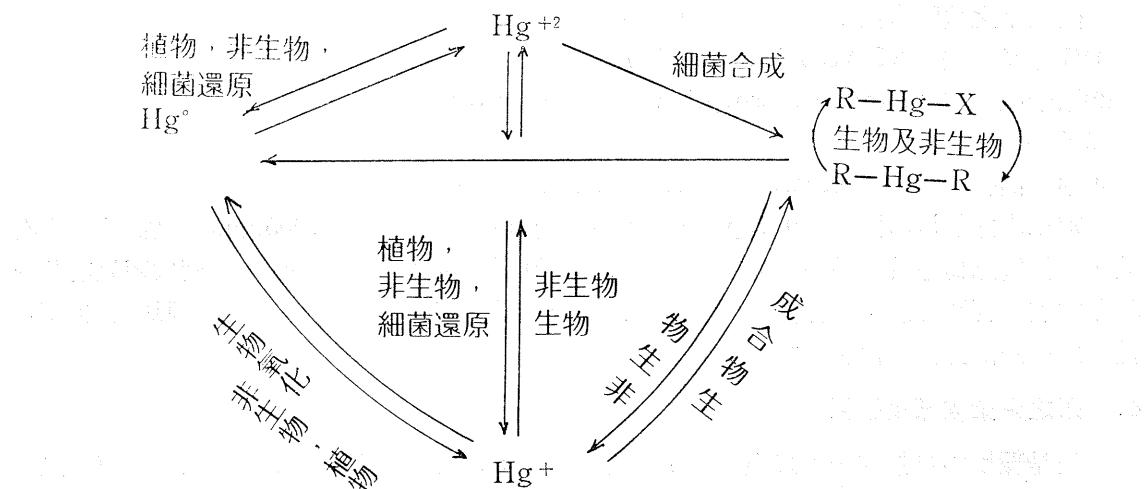
- (5)溫度影響甲基化速率僅為影響甲基化微生物的活性。

水域中由於細菌及黴菌的作用形成甲基及二甲基汞。腐敗的魚（rotting fish）、湖底汙泥酵素系統、某些厭氣菌 Clostridium Species（尤其是 C. cochlearium）以及甲烷生成黴菌。

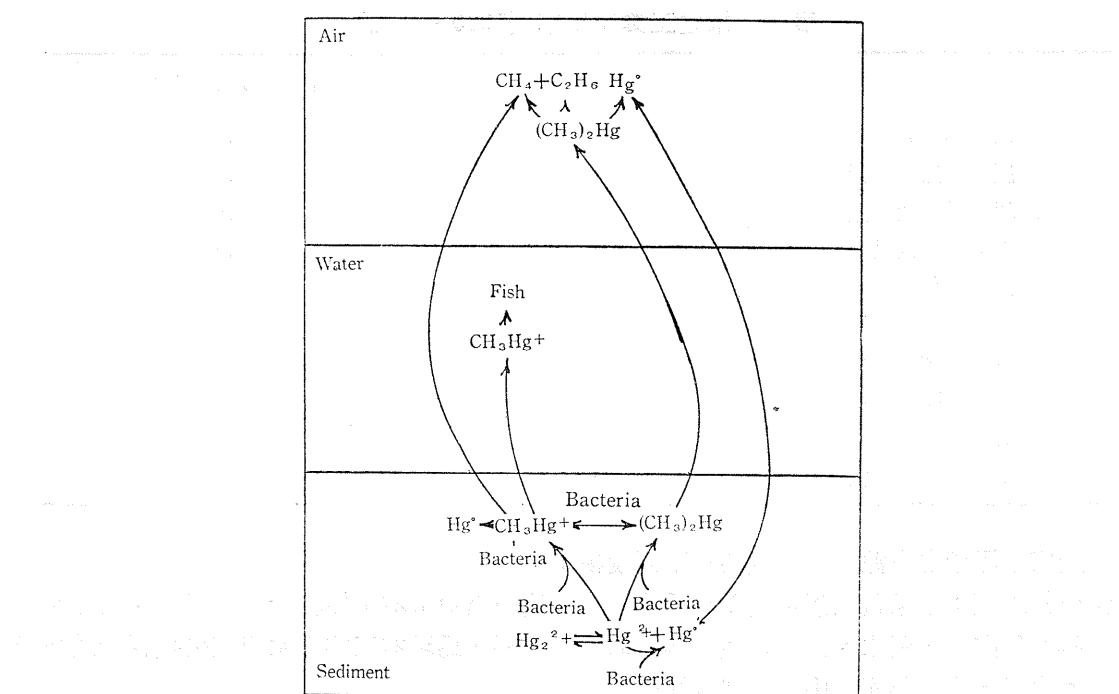
Neurospora crassa、喜氣菌 genus Pseudomonas 的喜氣作用，導致甲基化作用。微

生物（特別是細菌）同時具有以下作用：

- (1) 將苯汞、甲基汞、乙基汞還原為元素汞及苯、乙烷、甲烷等。
- (2) 將醋酸苯汞（phenyl mercuric acetate, PMA）經喜氣作用轉化為元素汞及二苯汞（diphenyl mercury）。
- (3) 將 Hg^{+2} 離子還原為元素汞（Pseudomonas, enteric bacteria 以及 *Staphylococcus aureus*）。

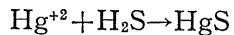


圖一：汞之轉換圖

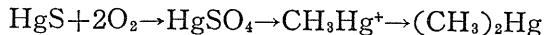


圖二：汞之生物循環圖⁽⁵¹⁾

(4)在厭氣狀態下，汞離子可與微生物產生的硫化氫形成不溶性的硫化汞：



經曝氣後（喜氣狀態）， HgS 能轉換為可溶性的硫酸汞，再經生物甲基化及二甲基化：



根據上述生物轉換的現象，汞的轉換路徑可以圖 1 及圖 2 表示。

3. 汞之檢驗法

微量汞之檢驗方法依使用儀器不同而有：

- (1)分光光譜法 (AOAC Dithizone 法)
- (2)原子吸光法 (Atomic Absorption Spectrophotometry)
- (3)X—線螢光法
- (4)中子活化分析法 (Neutron Activation Analysis)

前三者之偵測境限均在 0.1ppm 之譜，而(4)於測定特低汞量 (0.005ppm) 之樣品特別有效，其他優點為適於樣品多，方法簡單、迅速，但價錢昂貴⁽⁶⁾。用(1)法，其回收率只有 $40\sim 50\%$ 左右，再現性差，操作繁。②法除精確性及靈敏度不及④法外，④法之優點②法也都具備。所採用的方法須由試驗之要求而定。

4. 汞之污染來源及途徑

汞是環境中自然成分，以金屬汞及硫化汞存在，造成污染之主要來源是工業上使用之汞，以美國為例，1970年的排行列於表一。

表一 汞之工業使用率 (1970, 美國)

使 用 者	所佔百分比 (%)
電 器 設 備	26.5
碱 氯 廠	25.2
顏 料 油 漆	15.0
工 業 及 控 制 設 備	6.8
催 化 劑	3.4
牙 醫 用	3.0
農 業 用	3.0
實 驗 室	2.5
製 藥	1.0
造 紙	0.5

造成汞污染之來源及途徑主要有下列幾種：

- (1)碱氯工廠：水銀電槽以金屬 Hg 為陰極。製造過程中常有汞伴隨產品（燒碱、氯氣、氯氣、鹽酸）、廢水、污泥及空氣排除而流失損耗，為現有工業中水銀流失損耗量最多者。表二，表三為產品中汞之濃度範圍。
- (2)電器工廠：水銀燈、溫度計、壓力計、水銀電池、螢光燈、殺菌燈、電器組件（繼電器

表二 碱氯廠苛性鈉 (NaOH) 的汞含量

汞 (mg/ℓ)	參考資料
0.2-13.6	(7)
125-150	(8)
7.0	(9)
10.0-42.0	(9)

表三 瑞典碱氯廠苛性鈉的汞含量

工 廠	汞 (mg/ℓ)	平均
	範 圍	
A	1.8-3.3	2.2
B	2.1-3.2	2.6
C	0.6-1.1	0.8
D	0.07-0.33	0.2
E	4.7-9.8	6.4
F	0.9-2.1	1.5
G	4.1-18.8	12.2
H	0.15-0.34	0.24
總範圍／平均	0.07-18.8	3.26

) 等在使用後破損及廢棄而污染環境。

(3)汞催化劑：汞可作為化學反應的催化劑，以加速反應的進行。一般利用汞催化劑使乙炔 (C_2H_2) 變成乙醛 (CH_3CHO)，其反應後常有汞的流失。汞也用在塑膠製造業 (Urethane Plastic)。其催化作用包括水解、去氫、礦化、氧化、氯化及酸解等反應^(10,11)。

(4)紙漿與造紙廠：紙廠需要大量的燒碱，或為防止紙漿生長微生物，以前常用乙酸苯汞 (PMA) 作為殺黴劑，去除粘質物 slime，此類有機汞常隨着廢液排出而流入河川。

(5)電力工業：燃燒化石燃料的火力發電，常因燃料中含有汞而於燃燒時排入空氣中。如美國產的煤，其汞含量約有幾個 ppb 到數個 ppm。

(6)農業：為了增加農作物產量，而使用有機汞農藥為殺蟲劑，尤其是易受黴菌侵蝕的種子，事先都用液態烷基汞化合物來處理種子，以防止長期枯萎。亦有使用苯基汞噴洒作物葉部，以消滅害蟲。然其殘餘量將遺留於作物上，或由灌溉水排出。農業上用的有機汞及無機汞很多，例如 $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $RHgX$ (其中 R 為 aryl, aryloxy, alkyl, alkyloxyethyl 等，X 為 chloride, acetate, lactate, urea of hydroxyl 等，如： $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl$; $Cl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot HgOH$; $C_6H_5Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$; C_2H_5HgCl 等。)

(7)化工廠及農藥工廠：製造 $HgCl_2$, HgO , 紅汞，有機汞劑等，由原料、成品的流失以

及洗槽廢水排出。

(8)醫院與實驗室：藥用汞化物及實驗室對含汞化學藥劑的配製，使用廢棄，常為人類所忽視，此亦為汞污染的另一來源。例如水質分析項目中化學需氧量（COD）的廢水。詳問題研究第3題)

工業廢水中含汞濃度的範圍列於表四。

表四 工業廢水汞的含量⁽⁷⁾

廢水	溶解性汞 (mg/l)	懸浮固體汞 (mg/kg 乾固體重)
紙廠沉澱池	0.00008	10
紙廠放流水	0.002-0.0034	5.6
肥料廠	0.00026-0.004	32.0
熔融廠	0.002-0.004	—
碱氯廠	0.080-2.0	14.0

根據臺灣省水污染防治所的調查報告⁽¹²⁾，臺灣各類汞使用工廠均使用元素汞。碱氯製造廠在臺灣地區共有八家使用汞，平均年使用量每家約3,432公斤，較其他類別工廠高。日光燈、水銀燈製造廠共有四家，平均年使用量每家約858公斤。其他類別如紅汞水製造廠年使用量較高。而電鍍廠使用量則僅數公斤而已，如表五所示。

表五 汞使用型態及平均年使用量

工廠類別	使用型態	平均年使用量(公斤)
1.碱氯製造廠	元素汞	3,432(600-6,989)
2.日光燈、水銀燈製造廠	元素汞	858(12-1,800)
3.其他製造廠	元素汞	1,051(2-2,100)

使用汞之各類工廠中，以碱氯製造廠排放廢水中汞殘餘量為最高，平均殘餘量為0.276 ppm。臺灣省轄區內之五家碱氯工廠，一家已於1982年停工歇業外，其餘四家均已建有水銀回收密閉系統，不讓含汞廢水流到外界。可是由於汞蒸汽經由空氣落到地面，以及操作管理不慎，致使工廠排放廢水含汞量只有一家尚符合「臺灣省工礦放流水標準」汞含量0.05ppm之限值，其餘各家均會超過此限。

日光燈、水銀燈、紅汞水製造等工業，在其製程上幾乎不會造成汞污染，排放水汞含量均<0.001ppm，符合工礦放流水標準。

以汞為銀電鍍打底浴之電鍍廠，由於汞使用量極微，且愛惜使用不輕易浪費，故排放水汞含量極微，均符合放流水標準。詳表六所示。

表六 工業廢水中汞殘餘量 (ppm)

工 廠 類 別	最 低 最 高 殘 餘 量	平 均 殘 餘 量
1. 碱氯製造廠	0.001~0.691	0.276
2. 日光燈、水銀燈製造廠	—	<0.001
3. 其他製造廠	0.001~0.020	0.008

5. 汞之病例

1953年在日本九州熊本縣之水俣市 (Minamata) 附近一家乙醛製造工廠以有機汞為催化劑，每年都排出少量之 $\text{CH}_3\text{—Hg—Cl}$ (Chloromethylmercury II) 入水俣河及 Yatsushiro 灣中。自 1953~1960間即有 116 個病例，至 1963 年此種現象才被認為是一種「病症」稱之為水俣病。在 1953~1960 年間在伊拉克亦有上百人發生汞中毒，其原因為當地農民食用汞殺菌劑處理過的穀物。在 1960 年瑞典也發生鳥類及野生動物因食用含汞之殺真菌劑 (fungicides) 處理之種子而死亡，此種例子在 1966 年美國新墨西哥州也發生過。因上述事件之連續出現，汞中毒之嚴重性才逐漸受人們的重視。在前面所提汞之甲基化中，不論以任何形式存在之汞或汞化合物大都可由不同途徑及媒介轉化成毒性最烈之甲基汞，而各種中毒事件也是因甲基汞之作用而產生。

根據流行學上的記載自 1964 年 8 月至 1965 年在日本新潟市 (Nigata) 阿賀野川河口附近之漁村也發生了與水俣病同樣之病症，患者當時為 26 人，至 1972 年 12 月止生存患者 262 人，死亡 7 人，未認定死亡數 5 人。此種主要因ソブイ魚含汞量 4ppm，而其上游地區有使用汞為催化劑之乙醛合成工廠，此症狀稱為第二水俣病。

6. 汞之毒性及生物累積

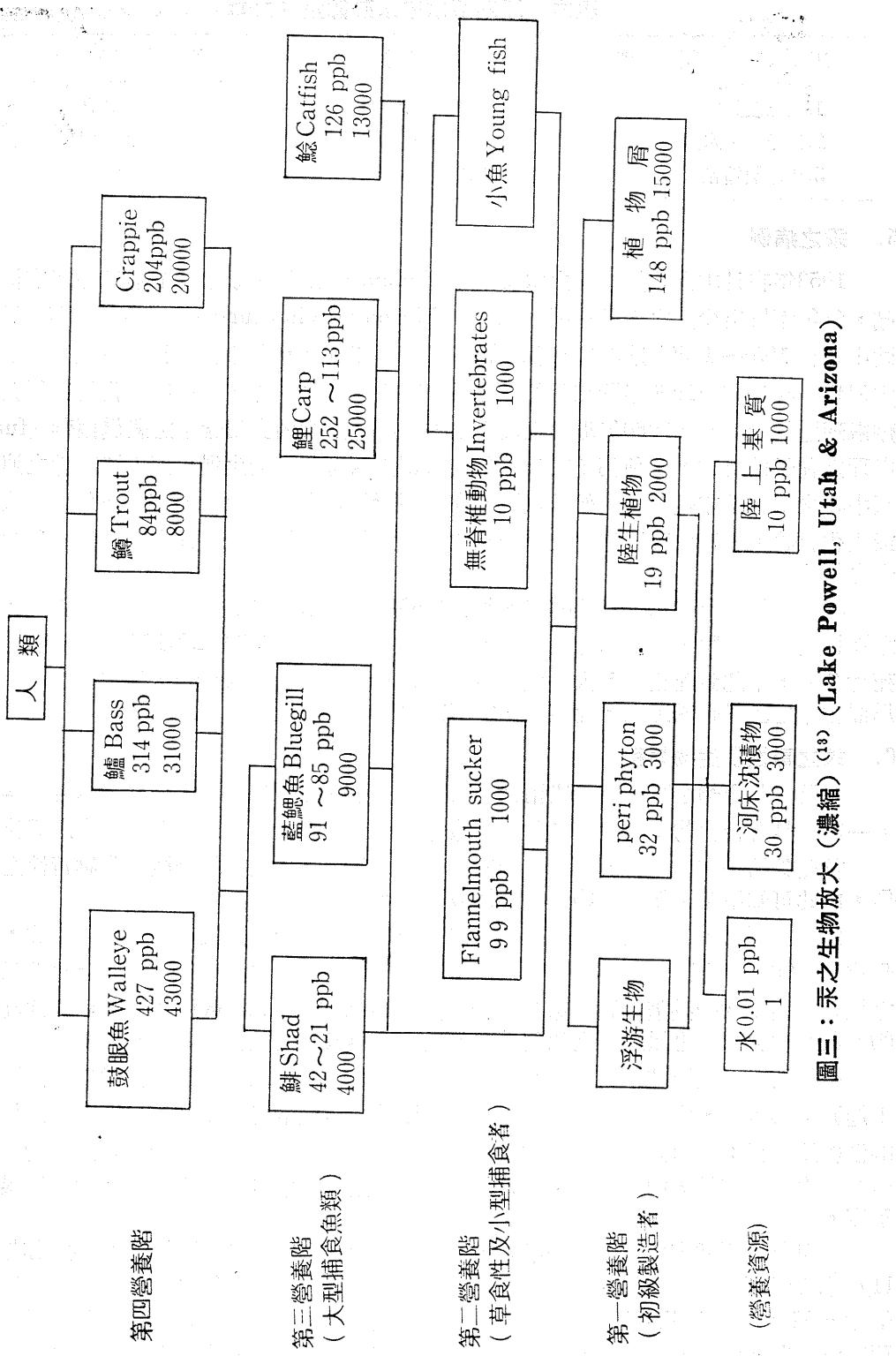
汞及其化合物之毒性可分成兩部分討論之，第一是對於汞及汞化合物本身之毒性而言，另一部分是各種生物體根據許多相似的條件來討論其承受汞及汞化合物毒害之規律性。

首先就第一部份而言，由實證證明苯汞，甲基汞之毒性各為無機汞化合物毒性之 40 及 500 倍，由此可知甲基汞乃汞類物質中毒性最烈者。

由另一觀點，汞劑之毒害程度和其被生物體吸收之難易程度有關。根據實驗，小腸極易吸收，達 90% 以上而且不易被分解排泄出來，所以甲基汞可因生態上之食物鏈關係在長時間之累積及因生物營養階的關係產生生物擴大 (Bioamplification) 之現象，即愈高級次之生物，其體中含汞量也以顯著之比例增加，最高者與最低者往往有數萬倍之差。

一般飲水中之甲基汞含量極微。理論上，不應長年攝取而增加體內濃度（詳問題研究第 1 題）。事實上，由於自然界生物能從水中濃縮極微量的元素至數千倍乃至數萬倍之鉅。汞的濃縮途徑為：汞由微生物 → 浮游生物 → 小蝦 → 小魚 → 大魚 → 水鳥或人類之食物連鎖而濃縮至原來之數十萬倍，如圖 3 所示。人是食物連鎖之最後階段，但由於雜食性，可累積至某一定程度。

汞可能以兩種方式進入食用植物或食物鏈中，第一種是在土壤中之汞轉化成甲基汞或 Hg^0 後進入植物根部。另一種是葉面撒佈用之汞或空氣中塵埃內之汞，由植物葉面進入組織中。 Hg^0 可由植物氣孔吸入或排出，由此種狀態排出之汞可能是存於根部吸收之農藥中而轉到葉部。水稻、胡蘿蔔、馬鈴薯等皆由根部吸取汞，水稻若吸入過量汞則顯著地影響根部之生長。



圖三：汞之生物放大（濃縮）(13) (Lake Powell, Utah & Arizona)

研究指出⁽⁶⁾，相同種類之魚由其肌肉中之汞劑量得到魚筋肉組織中汞含量僅與魚胴長具有密切的關係，即魚胴較長者含汞量亦較高，且魚體中汞之累積速度快而排出慢，所以汞含量亦與魚之年齡有關。

水銀之急性中毒症狀為嘔吐、口腔炎，慢性中毒則由食物鏈而進入人體累積，引起中樞神經障礙。

由上面所述食物鏈的關係以致於人體中之甲基汞量有一定程度，以水俣病為例，人體的毛髮中含汞量極高（最低 37ppm，最高 570ppm），其中絕大多數為甲基汞，因無機汞只有極少量以蒸氣形態由體外吸附而進入毛髮中。另外由調查之資料顯示因魚肉攝取量的多寡，日本人毛髮中平均汞含量為 6~8ppm，而歐美人約為 2ppm 左右。甲基汞中毒之症狀為手腕、下肢、口之周圍有麻木感、運動有障礙、聽力不良、向心性、視覺狹窄、顫抖，重者精神障礙，最嚴重者為懷孕中經胎盤使得胎兒發生有機汞中毒造成腦性麻痺及白癡。甲基汞中毒生理病變的位置，因生物種類而不同，在高級靈長類，病變位置是大腦皮層、視丘、運動中樞，而在貓狗鼠等動物則病變位置不同，其中毒症狀亦不同。小孩與成人亦有差異，小孩的汞中毒對腦部影響是分散性的，不若成人集中部分地區，因此症狀亦與大人不同。此外，人體各器官的排毒能力不同，因此各器官的中毒病症也不一。汞在組織之分佈是：腎>肝>腸>脾>腦>心>肺>肌肉、骨骼，因此，食用肉類時，避免攝取內臟部分，應可減少汞的攝取量。

無機汞之中毒症狀為(1)口腔障礙，如口內炎、牙齒脫落及不尋常之流口水。(2)消化器障礙，如噁心、嘔吐及慢性下痢。(3)肝、腎發生障礙等。

苯基汞或其他長鏈之甲基汞（如消毒種子之 methoxyethyl 汞）較易分解且很難進入腦中故不會產生定型的中樞性中毒，但局部刺激作用是比甲基汞為強。

汞蒸汽會引起：

- (1)急性中毒——胃腸症狀（嘔吐、痢疾），蛋白尿，血尿（腎炎），口腔炎。
- (2)慢性中毒——神經質（不眠、精神不集中、記憶力不良），味覺異常，手顫，情緒不定，及齒齦邊緣帶線狀顏色。

7. 汞之容許限值規定

- (1)美國 FDA 在1970年根據每人每天平均吃魚量，決定最高容許量為0.5ppm。（魚蝦類）
- (2)美國 BWH 在1971年訂定飲用水最高容許量為 0.005ppm。
- (3)我國水污染防治施行細則規定甲、乙、丙、丁四類的河川、及湖潭，其水質標準汞總含量在 0.005ppm 以下。
- (4)臺灣省、市放流水標準均為 0.05ppm。
- (5)魚肉中汞含量限值，各國之規定為⁽¹⁴⁾：美國、加拿大不得超過 0.5ppm，瑞典超過 1 ppm 時不准捕魚，義大利 0.7ppm，日本則超過 1ppm 汞含量之魚類佔20%以上之水域禁止捕魚。
- (6)罐頭食品類：0.5ppm。
- (7)食用油脂類：0.05mg/kg。
- (8)化粧品類：不得檢出。

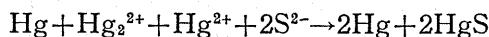
(9) 對於污水系統中汞含量，以不超過0.5ppb 為佳，避免危害生物處理廠之效率。

二、處理技術

現存的水銀處理技術已有多種，每一方法之效率及經濟性決定於水銀本性，起始濃度，廢水中其他干擾物質，及須達到之去除率。常用的方法有硫化物沉澱、離子交換法、活性碳吸附法、混凝、還原法……等，並有一些附加處理，以便得到更好的處理效果。上述之方法，將一一詳加討論。

1. 硫化物沉澱法

此為最普遍的方法，其原理乃是加入硫化物產生極大不溶性硫化汞沉澱，此方法可與膠凝、重力沉降、過濾或溶解空氣上浮法等附加處理併用以增加沉澱物之去除。含汞廢水與硫化物反應如下：

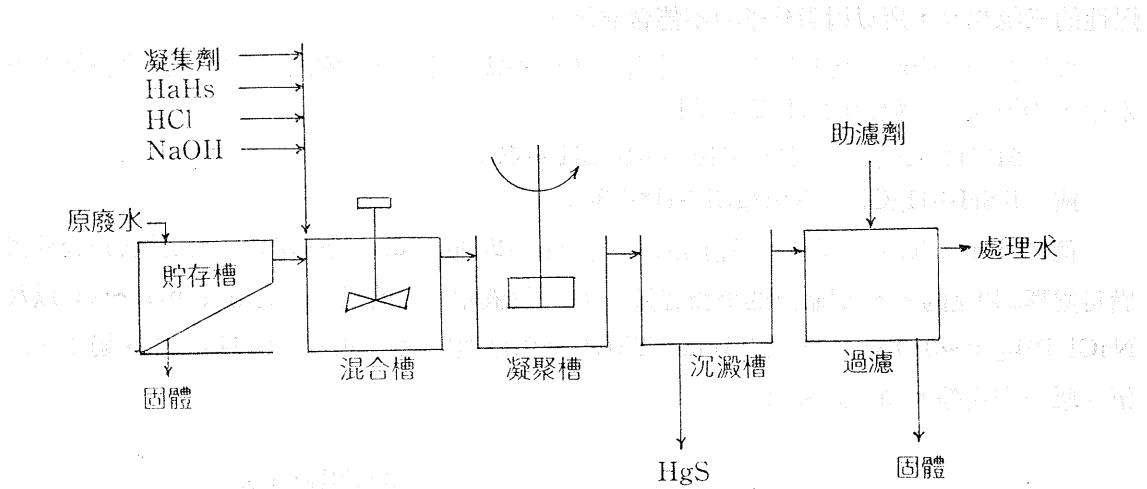


汞及硫化汞能以沉降及過濾法去除。表 7 列出硫化物沉澱的數據。廢水濃度（汞）高時，在鹼性狀態下，去除率可達99.9%，若使用過濾或活性碳吸附處理，放流水最低汞值在 $10 \sim 20 \mu\text{g/l}$ ，通常使用的硫化物為硫化氫鈉（NaHS, Sodium hydrosulfide）或硫化鈉（Na₂S），並與凝聚劑合用，可作為碱氯廠做為廢水的初級處理，如圖四所示⁽²³⁾。對於碱氯工廠汞之污染防治，詳參考資料⁽⁵⁴⁾，有很詳盡系統的說明。

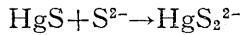
表四 汞之沈澱處理

處理化學品	汞濃度 ($\mu\text{g/l}$)		處理 pH	附加處理	參考資料
	初	終			
Na ₂ S	na.	<3	na.	真空過濾	(15)
Na ₂ S	300~6000	10~125	na.	壓力過濾	(15)
NaHS	131500	20	3.0	過濾	(16)
MgS	5000~10000	10~50	10~11	—	(17)
MgS	1000~50000	10	na.	膠凝+活性炭	(18)
硫化物	na.	<1000	>9	—	(19)
硫化物	na.	100~300	na.	—	(20)
硫化物	na.	10~20	na.	—	(21)
硫化物	300~6000	10~125	5.1~8.2	—	(22)

用最少之硫化物劑量在接近中性之 pH 範圍時有最大之沉澱效率，另外 Bouveng 建議最佳 pH 為 8.5，例如：含汞 16.1ppm 之廢水在 pH=9.0，加 Na₂S 100ppm 反應 1~2min 可去除90%以上，實際應用時，於上述反應 10min 後加入 FeCl₂, FeSO₄ 混凝劑100ppm 以上則可使去除率提高至97~99%。處理水含汞量在 0.1~0.5ppm 以下，如經過濾即可降至0.01~0.05ppm。因硫化汞 (HgS) 不溶，而過量之硫化物卻形成溶解性之複合物：



圖四：碱氯廠之廢水初級處理



形成干擾，此情形在高 pH 時更嚴重，故 pH 應調至 7~7.5。用硫酸鈉 (Na_2SO_4) 2g/l 做緩衝劑有助於改正廢水流量之變化。有效操作放流水汞濃度可達 $50\sim 60\text{ppb}$ ，但因干擾則增至 $200\sim 500\text{ppb}$ ，此方法之放流水中汞濃度不可能低於 $10\mu\text{g/l}$ ，故其缺點為：

- ①硫化物過量時，有可溶性硫化汞複合物產生。
- ②很難測出超量硫化物的程度。
- ③殘留在放流水中硫化物之毒性問題。

2

離子交換法

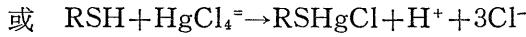
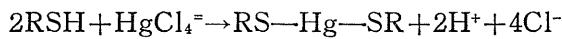
應用離子交換法處理水銀槽碱氯廠之廢水、廢鹽泥等報告很多。基本上，在選擇回收或處理程序時，須符合：

- (1)使二次污染問題最少。
- (2)汞能回收使用。
- (3)處理後排放水殘留汞的濃度須在預期的最嚴格標準以下。
- (4)殘留汞濃度應不受廢水組成變化之影響（例如 NaCl 濃度，水中 HgS 溶解度積為 $3 \times 10^{-52}\text{mol/l}$ ，但在鹽水中為 $9 \times 10^{-6}\text{mol/l}$ ）。
- (5)經濟上可以被接受

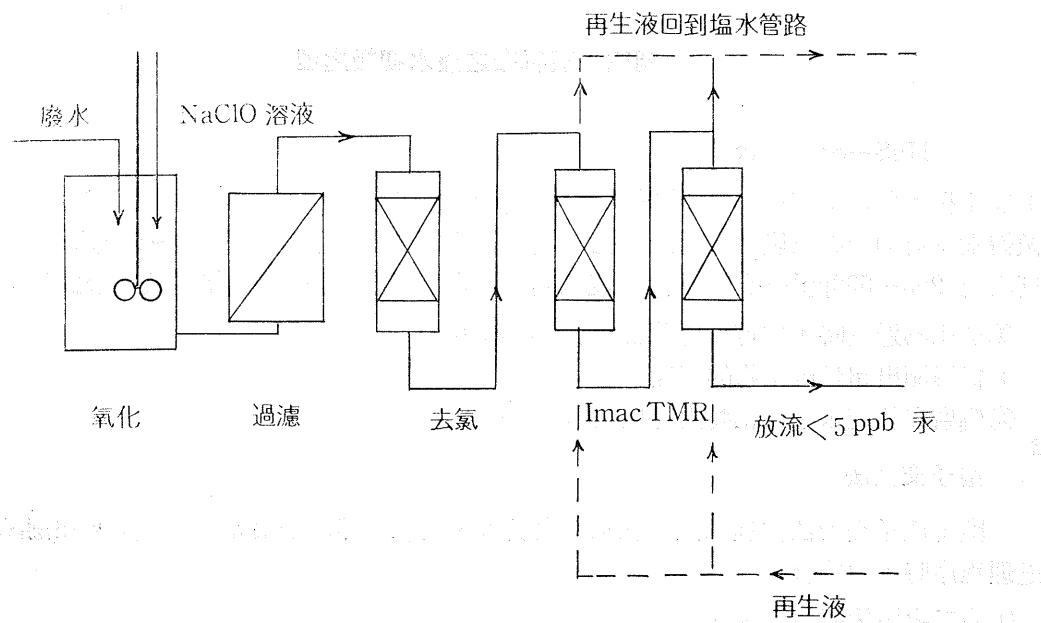
沉降法將汞轉換成爲固體廢棄物，須要再處理，離子交換法則通常符合上述(1)、(2)之條件，但要做到再生液能送至電解槽中再用，方不造成二次污染且直接將汞回收再用，此一情況，並非每種離子交換樹脂均適合，因爲處理水汞濃度要降低到 ppb 程度，而且其性能要不受 pH、Temp • SO_4^{2-} , ClO_2^- , Cl^- 等變動的影響，同時再生液須能再引到電解槽，須對汞有非常的特異性，才能避免將不純物（雜質）引到電解槽。另外，樹脂本身必須不含有會傷害到電解系統的化合物，例如氮化合物。氮化合物在碱氯工業中非常危險，因爲會形成高

爆性的三氯化氮，所以樹脂分子中不能含有氮。

根據荷蘭 Akzo 之資料⁽²⁴⁾，硫醇樹脂 (S—SH) 對汞有很強之親和力，即使在飽和鹽水中，仍能與非常穩定的 HgCl_4^- 相抗衡：



例如 Imac TMR 樹脂，聲稱至少每公升有 1200mequiv 的—SH基，相當於每公升樹脂可處理240克的汞。樹脂上的平衡容量，取決於液相中汞的濃度，適用於 pH1~14 以及 NaCl 濃度 0~310 克／升。以 Imac TMR 樹脂處理碱氯廠的流程，包括氧化、過濾、去氯、離子交換等，如圖五所示。



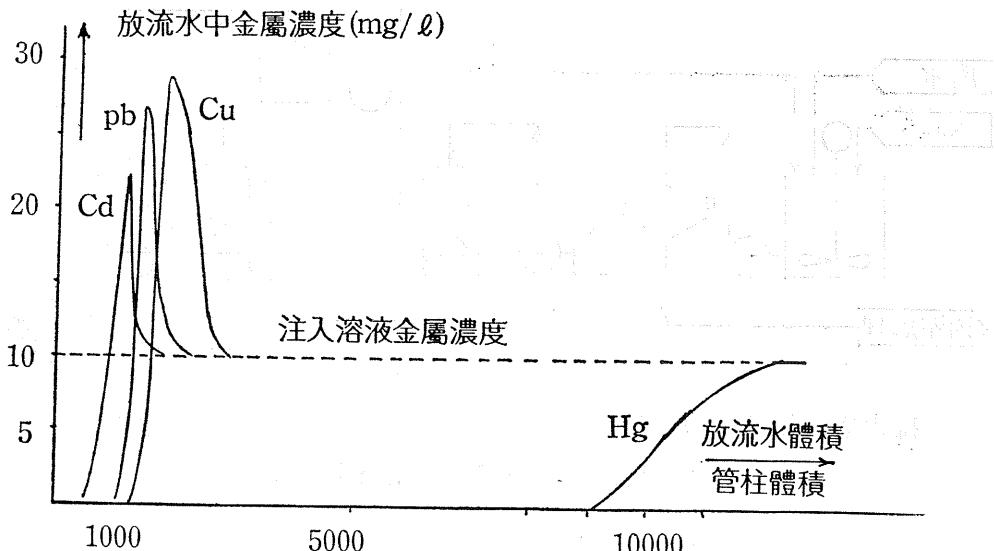
圖五：Akzo Imac TMR 處理汞之流程⁽²⁴⁾

流程中，氧化單元目的是利用氯或次氯酸氧化金屬汞使成離子汞，才能與樹脂作用。為了避免氫氧化物及碳酸鹽沉澱引起離子交換樹脂管柱的阻塞。pH 控制在 3 左右。過濾的目的在避免阻塞，以延長操作周期，另一目的在捕捉通過氧化槽來不及被氧化的汞粒，可以在過濾器中被氧化。由於硫醇樹脂對氧化相當敏感，所以多餘的氧化劑必須予以去除。所以利用二段式去氯法，前段加 NaHSO_3 ， Na_2SO_3 或 SO_2 等除氯，後段再加上活性碳。離子交換管柱中的流速，每小時約為 10 倍的廢水流經 1 倍體積的樹脂，只要管柱長度足夠，排出水汞濃度可以降到 $0.005\text{mg}/\ell$ 。一般使用二個管柱串聯，使第一個管柱能操作在與進流水汞濃度平衡下的全負荷狀況下，第二個管柱則做為再淨化 (polishing) 之用，當再生操作後，則第二個管柱與第一個管柱交替，如此循環使用。再生時，能用鹽酸：



含有汞的再生鹽酸溶液則送到電解廠中用來酸化鹽水，所以汞又回到碱氯廠中再用。比起用鹽酸來調整鹽水所須之量而論，用於再生之鹽酸之量實可忽略。再生的頻率視樹脂負荷及使用齡而定，自二星期一次至半年一次。

如前所述，選擇性對避免引進不純物很重要。硫醇樹脂對金屬離子的親和力與金屬硫化物的溶解度積有關。對硫化物有最低溶解度積的金屬，對樹脂的親和力最大。試驗顯示某些樹脂能以汞取代原先留在樹脂上的其他金屬，如圖六所示。



圖六：以汞離子取代Cd, Pb, Cu等離子
(注入溶液各離子濃度均為10ppm)

樹脂的污染可分物理性及化學性二種，物理性污染例如由物質被樹脂吸附在表面上，產生物理阻礙，化學性污染則可能是SH基被氧化劑氧化（殘留氯、氧或廢水中存在有鐵離子等），例如：

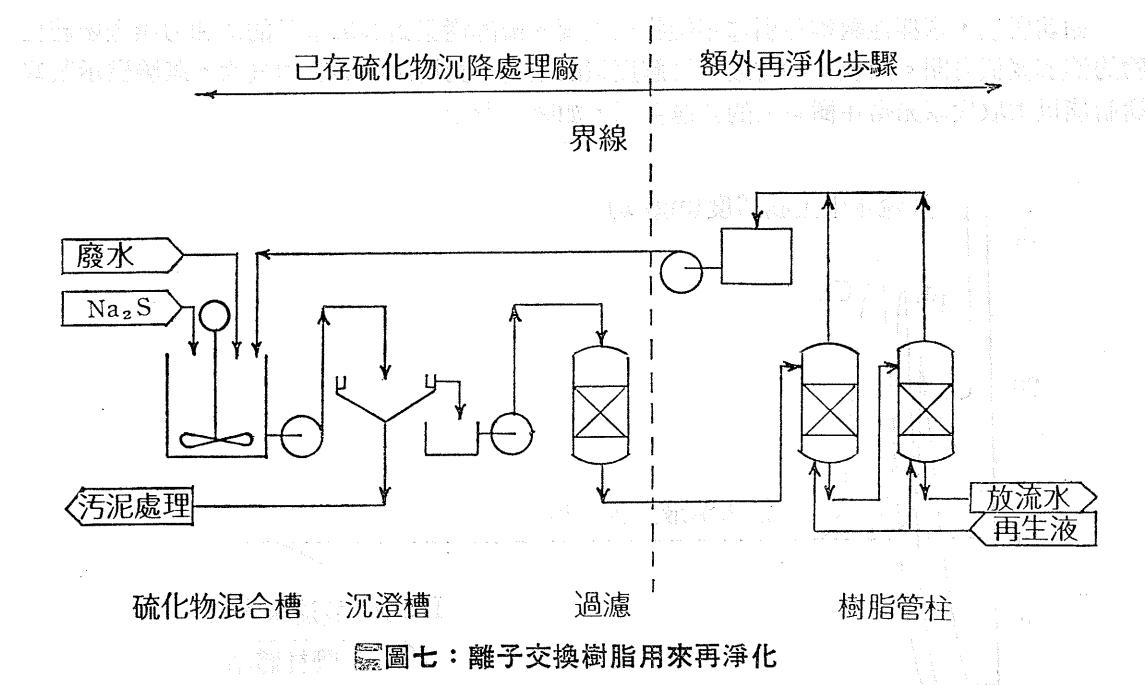
- (1) $2R-SH + \text{oxidant} \rightarrow RS-SR + 2H^+$
- (2) $RS-SR + \text{oxidant} \rightarrow 2RSOH \text{ or } 2RSO_2H \text{ or } 2RSO_2H$

反應(1)為可逆反應，反應(2)為不可逆反應，故在操作過程中尚須有再活化程序 (Reactivation procedure)，才能長時間連續操作。

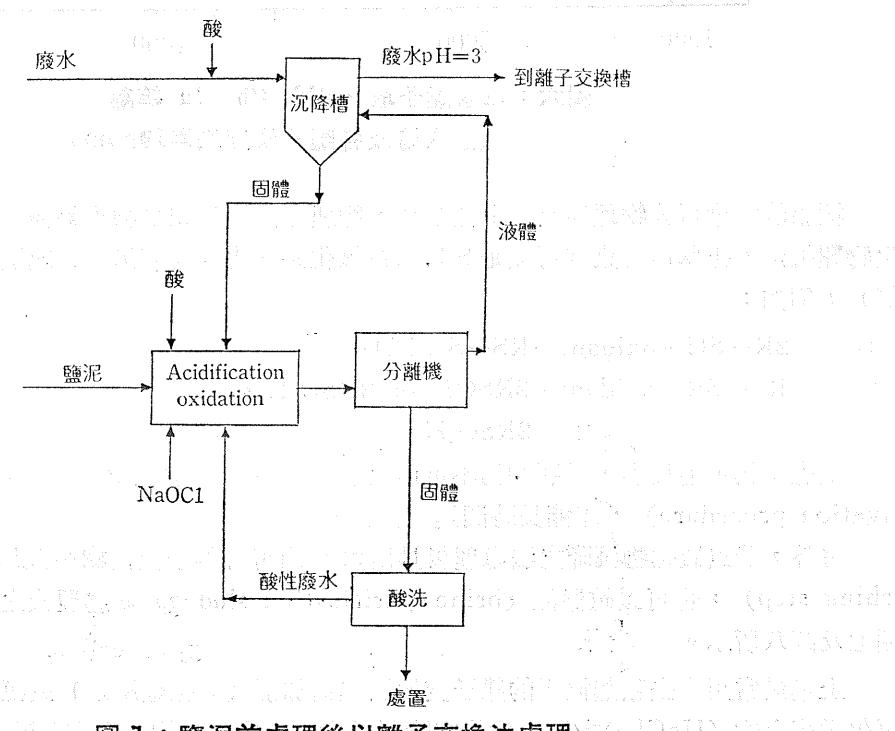
另外，若以硫化物沉降之法處理後排出水，尚可經離子交換樹脂做為再淨化處理 (polishing step)，也可以做鹽泥 (brine purification sludge) 前處理後之處理方法，分別如圖七及圖八所示。

上述最常用來去除無機汞的離子交換法包括加氯 (氧化金屬汞) 或氯鹽以形成帶負電的氯化汞複合物 ($HgCl_x^{(x-2)}$)，然後在陰離子樹脂上去除，樹脂含有硫醇基，例如聚硫苯乙

烯 (polythiostyrene) 對汞離子有很好的特異選擇性⁽²⁵⁾。Dowex A-1、Chelete⁽²⁶⁾ 及 Ionac SRXL 樹脂⁽²⁷⁾去除有報告出現，目前又以 Srafrin NMRR 代替 Ionac SRXL⁽²⁷⁾。



圖七：離子交換樹脂用來再淨化



圖八：鹽泥前處理後以離子交換法處理

廢水中若氯化物含量不高，則陽離子交換樹脂有效，Amberlite IR-120 及 Dowex-50W-X8 均有效。

不論以陰離子樹脂去除氯化汞複合物或以陽離子樹脂去汞離子，最佳離子交換處理無機汞的放流水為 $1 \sim 5 \mu\text{g}/\ell$ 。二段在微偏酸之情況下處理最有效。表五為各種樹脂除汞之效果。

表五 離子交換處理無機汞

樹脂型式	處理時 pH	汞 ($\mu\text{g}/\ell$)		其他處理	參考文獻
		初	終		
Mtylon-T	5-6	5000-25000	1	-	(29)
Anion ^a	7	850	2.5	-	(30)
Macroreticular	-	10,000	<10	-	(31)
Anion ^a	-	470	30	-	(32)
Osaka IE ^a	酸	3000-10,000	100-150	前過濾	(28)
Osaka MR ^a	-	100-150	2-5	Osaka IE Resin	(28)
Imac-TMR	3	-	5	碳前過濾	(25)
Anion ^a	5-7	-	100	-	(20)
Ajinomoto	1.5	60	5	-	(22)
	6.0	87	3	-	
	11.0	1800	990	-	
Billingsfors	6.5	35	1	-	(22)
Langed Q ¹³	-	-	10-20	吸附過濾	(21)

^a 汞以 $\text{HgCl}_{x(2)}$ 之氯化汞複合物形式去除含

陰離子交換及蟄形結合樹脂在日本及瑞典商業化使用於鹼氯廠⁽²⁸⁾。陰離子交換樹脂可去汞至 $100 \sim 200 \text{ ppb}$ 放流水濃度，接着以蟄形樹脂能再降至 2 ppb ，二者均能再生，例如用 Na_2S , NaHS ，或 HCl 。如圖九所示。

3. 活性碳吸附法

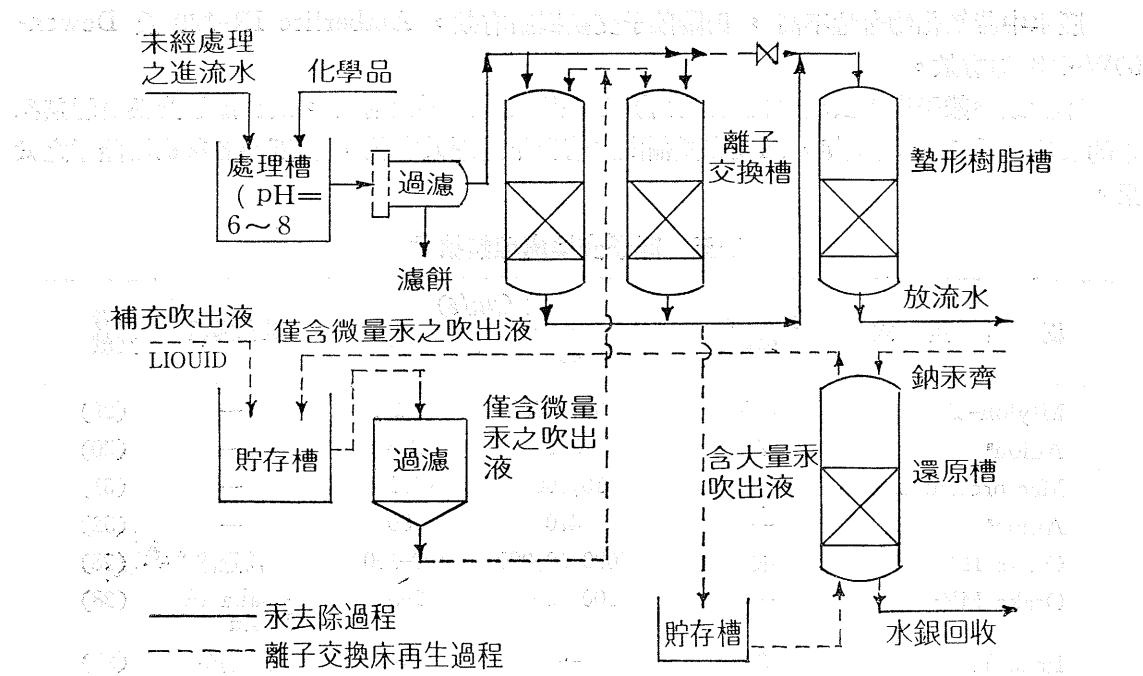
活性碳之處理效率因水銀最初濃度及形式，活性碳之劑量及形態，含汞廢水與活性碳接觸時間等而定。

增加碳劑量及接觸時間對無機及有機汞均有改善之去除效果，其中以有機汞更有效⁽³³⁾，如表六所示：

活性碳所吸附的汞可用蒸餾法回收。

4. 混凝處理

混凝劑包括明礬（硫酸鋁）、鐵鹽及石灰，可同時用在去除無機汞及有機汞。模擬試驗用明礬及鐵鹽處理無機汞及甲基汞結果顯示，僅鐵鹽才可有效去除無機汞，二者對甲基汞之去除均有效。其他報告也有相同之結果。但劑量增至 $100 \sim 150 \text{ mg}/\ell$ 時並不能改善汞之去除⁽³³⁾，綜合數據如表七所示。

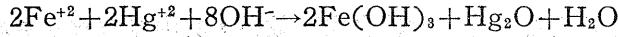


圖九：以離子交換及螯形結合樹脂床去除汞

表六 活性炭處理含汞廢水結果

汞濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	其他處理		參考
	初	終	
—	<100	預先沈澱	(34)
12~46	<0.5	—	(34)
—	0.8	—	(33)
—	0.2	—	(33)
100	10~20	沈澱	(21)
60~87	4.5~6.0	—	(22)

由表七可知鐵鹽之處理效果較佳



亞鐵離子可以在廢水調整 pH=9~9.5 左右加入 FeCl_2 而得到。

5. 還原法

無機離子汞能還原轉換成金屬形態。所使用之還原劑有鋁、鋅，聯氨 ($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$)，氯化亞錫 (SnCl_2)⁽⁴¹⁾，Sodium borohydride⁽⁴¹⁾，甲醛 (formaldehyde)，hydroxylamine 等。此方法適用於小體積高濃度之排液。另外尚可用電析 (electro lysis) 還原之，汞在特殊電解槽的陰極上以相當純的形態回收，而金屬還原劑如銅、鐵、鋅⁽⁴²⁾、鋁、鈉汞齊 (Sodium amalgam) 可還原汞形成汞齊或附在金屬表面之汞滴回收，以蒸餾法可得純汞，如

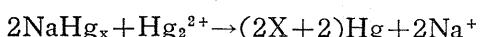
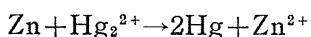
表七 用明礬及鐵鹽混凝處理含汞廢水結果

混凝劑	劑量 (mg/l)	處理 pH	汞濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)		其他 處理	參考
			初	終		
明礬	1000	3	11300	102	過濾	(35)
明礬	100	—	90	11	—	(36)
明礬	100	—	—	10	—	(36)
明礬	21-41	6.7-7.2	5.9-8.0	5.3-7.4	過濾	(37)
明礬	—	7.0	50	26.5	過濾	(38)
明礬	20-30	—	3-8	1.5-6.4	—	(33)
明礬	20-30	—	3-16	2.3-21.3	—	(33)
鐵鹽	34-72	6.9-7.4	4.0-5.0	1.5-2.5	過濾	(37)
鐵鹽	—	8.0	50	3.5	過濾	(38)
鐵鹽	20-30	—	1-17	0.5-6.8	—	(33)
鐵鹽	20-30	—	2-17	1.2-12.8	—	(33)

表八 還原法處理含汞廢水之結果

還原劑	汞濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)		處理 pH	參考
	初	終		
鋅	5000-10000	5-10	—	(39)
鋅	1800	140	11.5	(22)
鋅	12500	830	10.0	—
鋅	12500	750	6.0	—
鋅	12500	470	2.5	—
鋅	—	600	—	(21)
SnCl_2	2800	500	—	(22)
Sodium borohydride	10000	220	—	(22)
Sodium borohydride	4000	420	—	—
Sodium borohydride	26000	820	—	—
Sodium borohydride	4700	200	—	(40)
Sodium borohydride	—	< 10	9-11	(20)

下列之反應式所示，表八為還原法之結果。



6. 生物處理⁽⁴⁹⁾

通常下水道排放水的含汞濃度較承受水體高，靠近污水處理廠之海洋排出口沉積物，較距同樣距離但不靠近污水處理廠之排出口沉積物的含汞量要高出 8 ~ 10 倍。污水處理廠放流

水汞濃度為 0.1~240ppb，雖然高出承受水體，但相當大量的汞被活性污泥吸收去除，在廢棄污泥中，含 1~35ppm 乾基的汞，所以污水處理廠在降低汞排放在環境水域中扮演一重要角色。

7. 泡沫分離法⁽⁵²⁾：

泡沫分離技術可將廢水中之汞離子以數種方式有效地去除：(1)將汞離子形成硫化汞，並與硫化銅產生共沉澱，以溴化十六烷基三甲基銨為捕集劑及起泡劑，可將初濃度為 10ppm 之汞廢水處理至含汞僅 5ppb。本方法在極高離子強度下（2 M 之硝酸鈉）效果仍然很好，且不受溶液酸鹼值之影響。(2)以氫氧化鐵為共沉劑，硬脂酸鈉及十二烷基硫酸鈉為捕集劑及起泡劑，可將含 5 ppm 之汞廢水，處理至 20ppb。若配合鈣離子可處理至 2ppb。本方法可適用於離子強度為 0.5M（硝酸鈉）以下之廢水。(3)以氫氧化鐵為共沉劑，以硬脂酸鈉及十二烷基硫酸鈉為捕集劑及起泡劑，並配合鋁離子或三聚磷酸鈉等活性劑可將 5ppm 之汞廢水處理至 13ppb，並可提高分離之速率，本方法可適用於離子強度為 0.5M 之廢水。

8. 其他方法

其他各種方法在文獻上提及，但處理效率的數據則有限。包括：用高分子量的胺類做溶劑萃取^(15,43)；用矽合金還元素汞⁽⁴⁴⁾；用不溶性澱粉 Xanthate —陽性高分子複合體去除^(45,46)；吸附在 ground rubber⁽⁴⁷⁾ 的 sulfhydryl sites 上；以及其他專利的方法⁽²¹⁾。許多方法僅在實驗階段，未在模型廠或整廠應用。

表九 處理汞的其他方法

方 法	汞 ($\mu\text{g}/\ell$)		說 明	文 獻
	初	終		
用高分子量胺類萃取	—	—	99.9%去除	(43)
矽合金	9,900	0.8~2.6	Mg, Fe Si 合金	(44)
	9,900	3.6~75.6	Ca Si 合金	
Starch Xanthate —陽性高分子複合物	100,000	3.8	pH 7.0	(45)(46)
Ground Vulcanized Rubber	1,800~11,000	10	170 bed vol. throughput	(47)
陽性高分子凝聚劑	—	2.5~15	—	(21)
專利法—Terraneers, Ltd.	—	10	—	(21)

三、結論

有許多處理技術可用來控制水銀污染。較有效的方法，歸納如表十。在這些方法中，離子交換、鐵或明礬混凝以及活性碳吸附，均能使汞降至 $10\mu\text{g}/\ell$ ，傳統用硫化物及膠凝助劑能達到 $10\sim 20\mu\text{g}/\ell$ 。

表十 水銀的處理技術綜合

方法	能達到的較低限度 Hg ($\mu\text{g}/\ell$)
硫化物沉澱	10~20
離子交換	1~5
明礬混凝	1~10
鐵鹽混凝	0.5~5
活性炭	—
汞高濃度	20 (COD)
汞中濃度	2.0 (COD)
汞低濃度	0.25 (COD)

四、問題研究

1. 決定甲基汞標準的方法有二：一為美國現有的飲用水標準 $2.0 \mu\text{g}/\ell$ ，一為利用最低可觀察的影響濃度 (Lowest Observable Effect Level, LOEL) 來決定安全的範圍⁽⁴⁸⁾。已知：每人每天魚貝類消耗量 = 0.0187 公斤

$$\text{甲基汞之生物濃縮倍數} : 6,200 \frac{\text{mg Hg}}{\text{公升水}} / \frac{\text{mg Hg}}{\text{公斤魚}}$$

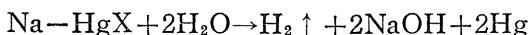
$$\text{每人每天飲水消耗量} = 2 \text{ 公升}$$

(1) 試根據現行 $2 \mu\text{g}/\ell$ 之標準，計算每人每天之暴露量？由飲水攝取的汞約佔多少百分比？

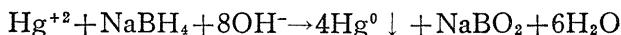
(2) $\text{LOEL} = 200 \sim 500 \mu\text{g Hg/day}$ ，選用最低值以確保邊界安全，則每天攝取可接受量 (Acceptable Daily Intake, ADI) 應為 $200 \mu\text{g Hg/day}$ ，試求在此情況下，飲用水的設定標準應為若干？若再考慮不確定因素（例如為使長期間不致於使人引起癌症等）為 10 時，飲用水的設定標準又為若干？

(答案：本題之目的在說明將標準設在 $2 \mu\text{g}/\ell$ ，當人類攝取食物的來源不僅是魚貝類時，就沒有安全邊界可言。(i) $235.8 \mu\text{g}/\text{day}$, 1~2%，以毒物學觀點言，可忽略。(ii) $1.7 \mu\text{g}/\ell$; $0.17 \div 0.2 \mu\text{g}/\ell$)

2. 美國 IMC Chemical Group, Inc⁽⁴⁹⁾ 的水銀槽鹼氯廠生產過程與一般無異，代表式為：



廢水汞之初濃度為 $10 \sim 50 \mu\text{g}/\ell$ ，以氫硼化鈉 (sodium borohydride) 處理如下：

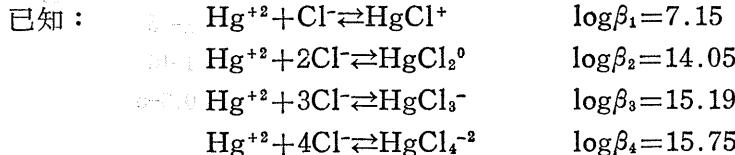


(1) 已知原子量如下： $\text{Hg} = 200.6$ ； $\text{B} : 10.8$ ； $\text{Na} : 23$ 試計算汞離子及亞汞離子利用硼氫化鈉 (SBH) 還原時的理論重量比（即每公斤 SBH 能還原金屬的最大公斤量）。

(2) 此方法中副產品硼酸鈉 (NaBO_2) 導致排水中硼的污染，假設 NaBO_2 完全解離，及使用 NaBH_4 沒有超量，原水中含 $\text{Hg}^{+2} 20 \mu\text{g}/\ell$ ，試計算放流水中 B^{+3} 的濃度？

佔原來 Hg^{2+} 濃度的百分比？)

3. 在分析 COD 中，加入 $HgSO_4$ 的目的在提供 Hg^{2+} 與 Cl^- 複合以防止 Cl^- 被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化為 $Cl_{2(aq)}$ 。通常在 20ml 的樣品中加入 0.4g 的 $HgSO_4$ 及其他試劑。若樣品含有 $1,000mg/\ell$ 的 Cl^- ，試問在溶液中游離的 Cl^- 及氯化汞複合物的濃度為若干？



(COD 分析廢液為汞之污染源之一，處理方法詳參考資料⁽⁵³⁾。)

解題：未知數： $[Hg^{2+}]$, $[Cl^-]$, $[HgCl^+]$, $[HgCl_2^0]$, $[HgCl_3^-]$, $[HgCl_4^{2-}]$

(註： $[H^+]$ 在 $[OH^-]$ 在 COD 測定的狀況中，因未與 Hg^{2+} 或 Cl^- 作用，故不重要)

有六個未知數，須有六個方程式，此可由 Hg 及 Cl 的二個質量平衡式及四個化學平衡關係式得之：

$$(1) C_{T,Hg} = \frac{0.4gHgSO_4}{60ml/1,000ml/\ell} \times \frac{1}{297gHgSO_4/mole} \\ = 2.24 \times 10^{-2}M (= 10^{-1.65}M) \\ = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2^0] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]$$

$$(2) C_{T,Cl} = \frac{1,000mg/\ell \times (20ml sample/1,000ml/\ell)}{(60ml/1,000ml/\ell) \times 35,500mgCl^-/mole} \\ = 9.39 \times 10^{-3}M (= 10^{-2.02}M) \\ = [Cl^-] + [HgCl^+] + 2[HgCl_2^0] + 3[HgCl_3^-] + 4[HgCl_4^{2-}]$$

$$(3) \beta_1 = 10^{7.15} = \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}][Cl^-]}$$

$$(4) \beta_2 = 10^{14.05} = \frac{[HgCl_2^0]_{(aq)}}{[Hg^{2+}][Cl^-]^2}$$

$$(5) \beta_3 = 10^{15.05} = \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}][Cl^-]^3}$$

$$(6) \beta_4 = 10^{15.75} = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}][Cl^-]^4}$$

用試誤法解此六種方程式：

（一）假設在質量平衡之(1)(2)二式的所有複合物均不重要，則

$$[Cl^-] = C_{T,Cl} = 10^{-2.02}$$

$$[Hg^{2+}] = C_{T,Hg} = 10^{-1.65}$$

由(3)~(6)式求得：

$$[HgCl^+] = (10^{+7.15})(10^{-2.02})(10^{-1.65}) = 10^{+8.48}$$

$$[HgCl_2^0]_{(aq)} = (10^{+14.05})(10^{-1.65})(10^{-2.02})^2 = 10^{+8.38}$$

$$[HgCl_3^-] = (10^{+15.05})(10^{-1.65})(10^{-2.02})^3 = 10^{+7.34}$$

$$[HgCl_4^{2-}] = (10^{+15.75})(10^{-1.65})(10^{-2.02})^4 = 10^{+6.02}$$

因為每一個複合物濃度均超出總值 $C_{T,Hg}$ 及 C_{T,c_1} 很明顯地，假設不合理。雖然結果不合理，我們仍能發現 $[HgCl_2^0]_{(aq)}$ 的濃度最高，而且 $[Cl^-]$ 遠小於其他所有的複合物濃度。利用此一資料，假設 $HgCl_2^0$ 為唯一重要的含 Cl 複合物，運算如下。

(二) 假設 $HgCl_2^0$ 為唯一考慮的複合物，

$$C_{T,c_1} = 10^{-2.02} = 2[HgCl_2^0]_{(aq)}$$

$$\text{即 } [HgCl_2^0]_{(aq)} = 10^{-2.02}$$

因為 $C_{T,Hg} > \frac{1}{2} C_{T,c_1}$ ，我們必須假設某些游離的 $[Hg^{2+}]$ 存在，因此繼續假設重要的

含 Hg 物為 Hg^{2+} 及 $HgCl_2^0$

$$\text{由(2)式: } C_{T,Hg} = 10^{-1.65} = [Hg^{2+}] + [HgCl_2^0]_{(aq)}$$

$$\therefore [Hg^{2+}] = 10^{-1.65} - 10^{-2.02} = 10^{-1.75}$$

$$\text{由(4)式: } [Cl^-]^2 = \frac{[HgCl_2^0]}{10^{14.05}[Hg^{2+}]} = 10^{-14.62}$$

$$\therefore [Cl^-] = 10^{-7.31}$$

由(3), (5), (6)式:

$$[HgCl^+] = 10^{7.15}[Hg^{2+}][Cl^-] = 10^{-1.91}$$

$$[HgCl_3^-] = 10^{15.05}[Hg^{2+}][Cl^-]^3 = 10^{-8.68}$$

$$[HgCl_4^{2-}] = 10^{15.75}[Hg^{2+}][Cl^-]^4 = 10^{-15.24}$$

將這些結果代入(1)(2)式，求出的 $C_{T,Hg}$ 及 C_{T,c_1} 仍然偏高。雖然結果仍不合理，但我們發現一新的有用數值，即 $[HgCl^+]$ 很接近 $[HgCl_2^0]$ ，所以不能忽略 $HgCl^+$ 的存在。重新考慮計算如下：

$$(二)(1') C_{T,Hg} = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2^0] = 10^{-1.65}$$

$$(2') C_{T,c_1} = [HgCl^+] + 2[HgCl_2^0] = 10^{-2.02}$$

由(1')(2')及(3')(4')得：

$$(3') 10^{-1.65} = [Hg^{2+}](1 + 10^{7.15}[Cl^-] + 10^{14.05}[Cl^-]^2)$$

$$(4') [Hg^{2+}] = \frac{10^{-1.65}}{1 + 10^{7.15}[Cl^-] + 10^{14.05}[Cl^-]^2}$$

由(2')(3')及(4')得：

$$(5') 10^{-2.02} = [Hg^{2+}](10^{7.15}[Cl^-] + 2 \times 10^{14.05}[Cl^-]^2)$$

$$(6') [Hg^{2+}] = \frac{10^{-2.02}}{10^{7.15}[Cl^-] + 2 \times 10^{14.05}[Cl^-]^2}$$

合併(4')及(6')消除 $[Hg^{2+}]$ 解得 $[Cl^-] = 3 \times 10^{-8} M$ 代入(5')解出 $[Hg^{2+}] = 1.42 \times 10^{-2} M$ 代入(3)(4)(5)(6)：

$$[HgCl^+] = 6 \times 10^{-3}$$

$$[HgCl_2^0]_{(aq)} = 1.59 \times 10^{-3}$$

$$[HgCl_3^-] = 4.8 \times 10^{-10}$$

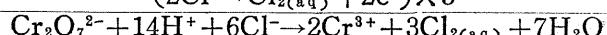
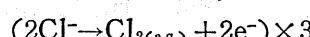
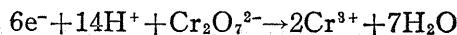
$$[HgCl_4^{2-}] = 8 \times 10^{-17}$$

檢核(1)及(2)式，得到在此一假設下的誤差在 3 % 左右。

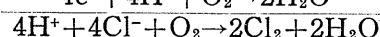
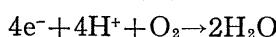
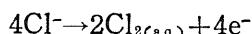
討論：1.此例顯示大部份的氯被汞結合為 HgCl^+ 及 $\text{HgCl}_2^{(aq)}$ ，僅極少部份為其他複合物及游離氯離子。

2.因為 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不能氧化任何汞氯複合物，故在 COD 分析上，氯被氧化而產生的 COD 可以完全被排除。

3.若不加 HgSO_4 ，則 $1,000\text{mgCl/l}$ 的溶液，依下列反應將產生 225mg/l 的 COD 值。

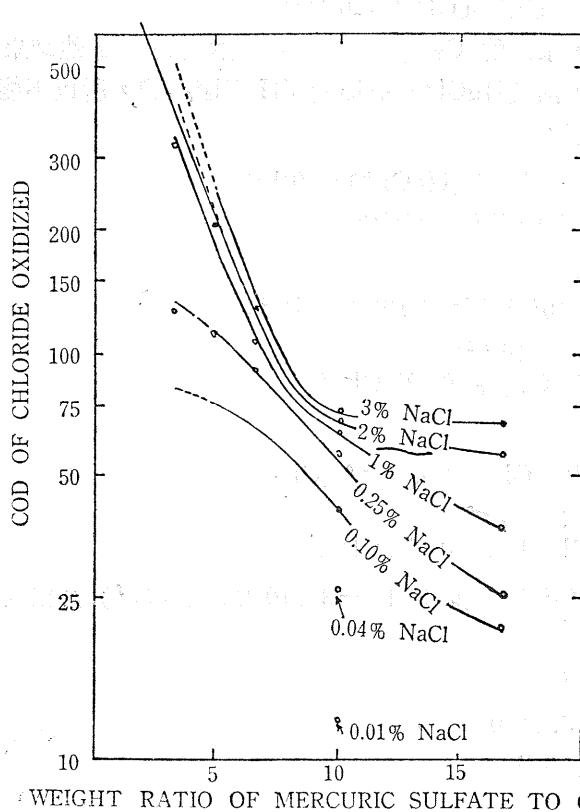


由於 COD 係以 “ mgO_2/ℓ ” 表示，改寫如下：



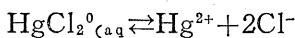
32mgO_2 能氧化 $4 \times 35.5 = 142\text{mg}$ 的 Cl^- 所以 1000mg/l 的 Cl^- 將消耗掉 225mg/l 的 O_2 即 COD 值為 225mg/l 。

4. 1000mg/l 的 Cl^- 在足量的 HgSO_4 下測定 COD，其值非常小，但不為零，因為仍然須考慮 Cl^- 與氯汞複合物達平衡時 Cl^- 的濃度。此種將 Cl^- 氧化，迫使複



圖十：不同 HgTO 及 NaCl 量下由氯化物引起的 COD⁽⁵⁰⁾

合物再解離以達到新的平衡的過程，持續進行，例如：



所以此種氧化的程度，隨 COD 分析中消化的時間而定。消化時間越長，氯汞複合物解離越多，由 Cl^- 氧化所產生的 COD 值也越多。關於“氯化物修正因數”的經驗公式為：

$$\text{COD}_{\text{Cl}^- \text{, oxidation}} = 0.0041 \times \text{mgCl}^- / \ell \times \text{消化時數}$$

參 考 資 料

1. "Mercury: Anatomy of a Pollution Problem." Chem. Eng. News, 22 (1971).
2. Bishop, P. L. and Kirsch, E. J., "Biological Generation of Methylmercury in Anaerobic Pond Sediment." 27th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. (1972).
3. Langley, D. G., "Mercury Methylation in an Aquatic Environment." Jour. Water Poll. Control Fed., 45, 44(1973).
4. Jensen, S. and Jernelov, A., "Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms." Nature, 223, 753 (1969).
5. J. J. Bisogni, Jr., and A. W. Lawrence, "Kinetics of Mercury Methylation in Aerobic and Anaerobic Aquatic Environments." J. W. P. C. F. vol. 47, No. 1, p. 135-152 (1975).
6. 葉錫濬等“以中子活化分析法定量魚肉中汞含量” Chemistry (The Chinese Chem. Soc., Taiwan, China), No. 2 p.33-37 (1973).
7. Bouveng, H. O. "Control of Mercury in Effluents from Chlorine Plants," J. Pure Appl. Chem. 29, 3:75-91.
8. Newell, I. L. "Mercury and Other Heavy Metals in Water Supplies," J. New Engl. Water Works Assoc. 85(3), 289.
9. Bouveng, H. O. "The Chlorine Industry and the Mercury Problem," Modern Kemi (Sweden) 3, 45 (1968).
10. "Mercury Pollution: Interest in it Now on the Upswing," Water Wastes Eng. 8, A13-A16 (1971).
11. Cheremisinoff, P. N. et. al., "Cadmium, Chromium, Lead, Mercury: A Plenary Account for Water Pollution Part 1." Occurrence, Toxicity and Detection, Water Sewage Works 119, 73-85 (1972).
12. 臺灣省污染防治所，毒性污染物使用量及殘餘量調查報告，1980。
13. Moore, J. W. Environmental Chemistry, Chap. 16.

14. K. Ljunggren, et. al., Nuclear Tech. in Environmental Pollution IAEA-SM-142 a/22, International Atomic Energy Agency VIENNA (1971).
15. Immartino, N. R. "Mercury Cleanup Routes-II," Chem. Eng. 82(3), 36-37 (1975).
16. Sato, Y., et. al. "Recovery Method for Mercury," Chem. Abstr. 77, 295 (1972).
17. Ishida, T. and K. Aiba. "Recovery Method for Mercury," Chem. Abstr. 77, 295 (1972).
18. Fuji, M. "Treatment of Mercury in Waste Water," Chem. Abstr. 78, 256 (1973).
19. Dean, W. E., et. al. "Mercury Removal from a Brine Solution," Chem. Abstr. 77, 242 (1972).
20. Cheremisinoff, P. N. and Y. H. Habib, "Cadmium, Chromium, Lead, Mercury: A Plenary Account for Water Pollution, Part 2-Removal Techniques," Water Sewage Works 119, 46-51 (1972).
21. "Industrial Waste Study-Mercury Using Industries," U. S. EPA Report 805/25-18,000HIP 07/71 (1971).
22. Perry, R. "Mercury Recovery from Contaminated Waste Water and Sludges," U. S. EPA Report 660/2-74-086 (1974).
23. Bouveng, H. O., and Ullman, P., "Reduction of Mercury in waste Waters from Chlorine Plants," Purdue Univ. Indus. Wastes Conf. (1969).
24. Akzo Zout Chemie Nederland bV, Recent Developments in Mercury Recovery From Waste Streams, (1980).
25. Rosenzweig, M. D. "Mercury Cleanup Routes-I," Chem. Eng. 82 (2) 60-61 (1975)
26. Mazzarelli, R. and A. Isolati. "Methyl Mercury Acetate Removal from Water by Chromatography on Chelating Polymers, Water Air Soil Poll 1, 65-71 (1971).
27. Law, S. L. "Methyl Mercury and Inorganic Mercury Collection by a Selective Chelating Resin," Science 174, 285-287 (1971).
28. Gardiner, W. C. and Munoz F. "Mercury removed from Waste effluent via ion exchange," Chem. Eng. 78:57, (1971).
29. Fedonina, V. F., et al. "Removal of Mercury from Industrial Wastes Waters," Chem. Abstr. 76, 267 (1972).
30. Yokota, N. "Removal of Mercury from Waste Water," Chem. Abstr.

76, 222 (1972).

31. Egawa, H. "Selective Absorption Resins. 3. Recovery and Removal of Mercury Ion with Macroreticular Chelate Resins Containing Polyethylenepolyamino Groups," Chem. Abstr. 75, 252-253 (1971).
32. Oehme, C., et al., "Removal of Mercury from Industrial Wastes," Chem. Abstr. 77, 271 (1972).
33. Logsdon, G. S. and J. M. Symons. "Mercury Removal by Conventional Water Treatment Techniques," J. Amer. Water Works Assoc. 651, 554-562 (1973).
34. Sujuki, G. et al. "Mercury Pollution Control at Mercury-Process Sodium Chloride Electrolysis Plants. 2. Removal of Mercury from the Solution," Chem. Abstr. 78, 216 (1973).
35. Honda, A., et al. "Mercury Treatment in the Wastes and Waste Water from the Fluorescent Lamp Industry," Chem. Abstr. 78, 220 (1973).
36. Hellestan, C. J. S., et al. "Compositions and Method for Precipitating or Binding Various Forms of Mercury Occurring in Contaminated Water, Such as Lakes," Chem. Abstr. 77, 296 (1972).
37. Logsdon, G. S., et al. "Removal of Heavy Metals by Conventional Treatment" In Proc. 16th Water Qual., Univ. of Illinois, (1974).
38. O'Connor, J. T. "Removal of Trace Inorgainc Constituents by Conventional Water Treatment Processes," Proc. 16th Water Qual. Conf. Univ. of Illinois (1974).
39. Waltrich, P. F. "Apparatus for the Removal of Mercury from Effluent Streams," Chem. Abstr. 78, 235 (1973).
40. Coulter, M. O. "Removal of Mercury from Spent Brine," Chem. Abstr. 78, 226 (1973).
41. "Process Removes Mercury in Plant Wastes," Chem. Eng. News, 48 (1970).
42. New Jersey Zinc Co. Chem. Eng. 78:63 (1971).
43. "Mercury Dynamics in a Warmwater Stream" 29th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. (1974).
44. McKaveney, J. P., et. al. "Removal of Heavy Metals from Water and Brine Using Silicon Alloys," Environ. Sci. Technol. 6 (13), 1109-1113 (1972).
45. Swanson, C. L., et al. "Mercury Removal from Wastewater with Starch-Xanthate Cationic Polymer Complex," Enviorn. Sci. Technol. 7 (7),

614-618 (1973).

614-618

46. Winz, R. E., et al. "Heavy Metal Removal with Sarch Xanthate-Cationic Polymer Complex," J. Water Poll. Cont. Fed. 46 (8), 2043-2047 (1974).
47. Freeland, G. N., et. al. "Adsorption of Mercury from Aqueous Solutions by Polyethylenimine-Modified Wool Fibers," Environ. Sci. Technol. 8 (10), 943-946 (1974).
48. Marshall Sittig, Priority Toxic Pollutants, Noyes Data Corporation, p. 266-271 (1980).
49. Michael M. Cook, et. al., "Case Histories: Reviewing the Use of Sodium Borohydride for control of the Heavy Metal Discharge in Industrial Wastewaters." Proc. of the 34th Industrial Waste Conf. Purdue Univ. (1979).
50. E. R. Burns and C. Marshall, "Correction for Chloride interference in the COD Test." J. WPCF 37, p.1916 (1965).
51. J. M. Wood, "Biological cycles for elements in the environmental, and the neutotoxicity of metal alkyls." U. S. Public Health Service AM-12599 & National Science Foundation GB-26593X.
52. 黃賢達, 「含汞離子廢水之泡沫分離處理之研究」, 汞污染防治專題研討會論文摘要, 行政院環境保護局, 1984年12月。
53. 丁振文, 「由實驗室產生之各種含汞廢液處理技術研究報告」, 同上, 1984年12月。
54. 林志森, 「碱氯工廠水銀污染防治」, 工業污染防治, 第四卷第一期, 1984年。