

# 汞在活性污泥處理過程中之動力平衡現象

吳知行\*

## 一、前　　言

汞是最具毒性之重金屬污染物。早在數世紀以前，由於缺乏對含汞廢水排放法規之制定，導致大量含汞廢水之排放，污染河川，使魚貝類累積過量的汞，而引起對人體健康之嚴重危害。汞在工業廢水中，主要是以二價無機汞化物狀態存在，在適當的反應條件下，二價汞會接受生物還原作用，變成具有揮發性之汞元素，或經由甲基化（Methylation）而轉變成更具毒性之甲基汞（Methyl Mercury）。因此在過去之二十多年中，環境科學家非常重視汞在自然生態界中之各種轉化與累積現象。

排放到河川中的汞化合物，可以被懸浮物吸附，或經甲基化而轉變成甲基汞。甲基化主要依賴微生物合成某些輔助酵素（coenzyme）的能力。Methylcobalamin 是一種最通常的 coenzyme。另外一種重要的化學動力現象，是細菌還原作用，使無機汞轉變成汞元素。在自然界中，還原與揮發，乃是微生物用以減低毒性汞之手段，以允許微生物的繼續生長。

汞在自然界中的各種化學動力現象，亦可以在活性污泥處理法的各項單元程序中顯現出來。在這些處理單元中，綜合了大量的微生物，以及有利的 pH 和氧化原條件，因此汞就很容易改變本身的化學價數，參予還原化，烷基化，或脫烷基化等反應。此外活性污泥對於汞來說，是具有相當程度的容忍與適應能力，和良好的吸附作用。本研究的目的，乃是探討在活性污泥處理法中，有關汞的生化與物理反應的動力平衡問題，並利用質量平衡數學模型，計算汞在各項反應現象中的分配情形。

## 二、參考文獻

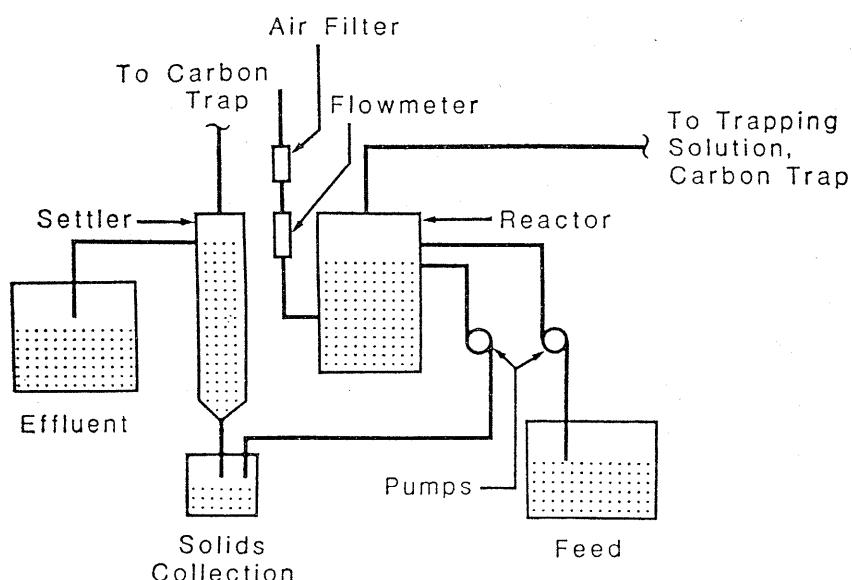
一個利用小規模的培養基實驗，發現汞的濃度在 2.5 至 5.0mg/l 之間，可以發生抑制活性污泥對有機物的轉化作用。但是這種抑制現象，可以利用延長污泥的平均年齡（sludge age），予以克服。實驗同時發現，污泥的最大生長速率，在汞濃度高達 1000mg/l 以下，並不受到很大的影響。活性污泥對汞的吸附平衡飽和值，在汞含量為 0.1 至 1500mg/l 的範圍內，可以高達 0.1251bsHg/lb sludge。另外一個在 Cornell 大學所作的動力實驗，使用半連續流動式（batch）的活性污泥對於無機汞的處理研究，顯示 0.1 至 16% 的汞，被轉變成甲基汞，71 至 96% 挥發成金屬汞，只有 1 至 2% 保持為二價無機汞，遺留在反應器中。

\* 美國北卡羅來納大學土木工程系副教授

以上的文獻資料，皆是經由半連續流動式實驗所得的結果，這些研究心得，恐怕未能適用於完全混合與連續流動式（completely mixed and continuous flow）的活性污泥處理過程。如果具有大量的汞蒸氣可以從處理池中揮發出來，將會造成嚴重的空氣污染。因此文獻中的半連續流動式的研究結論，尚有待進一步的求證。

### 三、實驗方法

圖一為本實驗所用的完全混合與連續流動式的活性污泥處理系統。系統中所有管路的終端都裝有活性碳過濾器，以防止汞蒸氣外洩。從容量 3.0 liters 的反應器中所排出來的含汞氣體，經過二個液體收集器，一個活性碳過濾器，然後排至室外。每個收集器裝有200ml 收集溶液，其成份為 3% (w/v) 重鉻酸鉀和14% (v/v) 的硫酸。在同一操作情況下的預試實驗，反應器中裝有蒸餾水和 Stannous Chloride，加入 25ppb 的氯化汞，並加以曝氣，經過 8 至12天的連續操作，收集溶液可以有效回收80%的汞蒸氣，其餘20%的損失，歸因於反應器及連接管的吸附作用。



圖一 完全混合與連續流動式活性污泥處理系統

加入反應器的合成養液 (Synthetic feed)，其成份如表一所示。汞在養液中的添加濃度分別為 23ppb 和 230ppb 兩級。此濃度範圍，適合於一般遭受中級程度的汞污染的都市廢水。活性污泥的操作條件則如表二所示。

### 四、分析方法

收集水樣的分析，除了汞的測定以外，其他各項目的測量，如 pH, D.O., MLSS,

表一、合成養液成分

Constituents	Concentrations (mg/l)
Bacto-Peptone	250 as COD
NH <sub>4</sub> Cl	94
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	38
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	3
CaCl <sub>2</sub>	2
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.19
Buffer	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.005M
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.01M

表二、活性污泥之操作條件

Run	Feed		Daily Hg <sup>++</sup> Input ( $\mu\text{g}/\text{d}^{-1}$ of Reactor)	COD Loading g COD/d <sup>-1</sup> of Reactor)	Sludge Age (Days)	Hydraulic Retention Time (Hours)
	COD (mg/l)	Hg <sup>++</sup> ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )				
Control	250	—	—	1.0	12	6
No. 1	250	23	92	1.0	12	6
No. 2	250	230	920	1.0	12	6

Note: All runs were at room temperature

SVI 及 COD，都是依據 Standard Methods 的分析方法。此外並對活性污泥作定期性的微生物檢查。

汞元素的分析是採用冷蒸氣原子吸光法。汞含量在 2 至 10 ppb 的範圍內，標準濃度校正曲線，呈直線式關係。

A. 二價無機汞的分析步驟如下：

(一)取 10ml 的樣本，放置於 50ml 的玻璃注射器中 (syringe)。

(二)加入 2ml 含有 20% (w/v) 氯化錫的 1M 硫酸濃液。

(三)搖動 Syringe 約 30 秒。

(四)注射 38ml 的蒸氣到原子吸光譜儀中，並在 10 秒中，紀錄在 257nm 波長下的最大吸收數據。

(五)參照標準濃度校正曲線，求出汞的濃度。

B. 總含汞 (total mercury) 之測定法。

(一)置入 BOD bottle 中，50ml 的樣本，同時加入 2.5ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1ml HNO<sub>3</sub>, 1gram potassium dichromate, 和 0.2 gram potassium persulfate.

- (二)用錫箔紙封閉瓶口，置於 90-95°C 之水槽中，進行消化約二小時。
- (三)待冷卻至室溫後，取出 10ml 的溶液，依照 A. 法中之二價無機汞測定法進行。
- C. 甲基汞 (Methylmercury) 之測定法。
- (一)於 50ml 的樣本中加入 15ml HCl, 50ml analytical grade benzene，經過 5 分鐘之激烈搖動後，去掉水層並用離心分離苯層。
- (二)用 6ml cysteine Acetate 萃取 40ml 的苯層，然後用離心分離。
- (三)從水層中取出 5ml 樣本，依照 B. 法中的總含汞測定法進行。
- 採用以上所述的汞分析法，進行標準汞溶液的控制測定結果，列舉於表三與表四。

表三、總汞分析結果 (by Cold Vapor Technique)

Aqueous Solution	Concentration ( $\mu\text{g/l}$ as Hg)	Absorbance Reading at 253.7nm <sup>1</sup>
1	0Hg <sup>++</sup> +0.25MM <sup>2</sup>	0.014
2	2Hg <sup>++</sup> +0MM	0.067
3	0Hg <sup>++</sup> +2MM	0.075
4	2Hg <sup>++</sup> +0.25MM	0.086
5	2Hg <sup>++</sup> +2MM	0.131

1. Absorbance reading corrected for blank

2. MM stands for Methylmercury Chloride

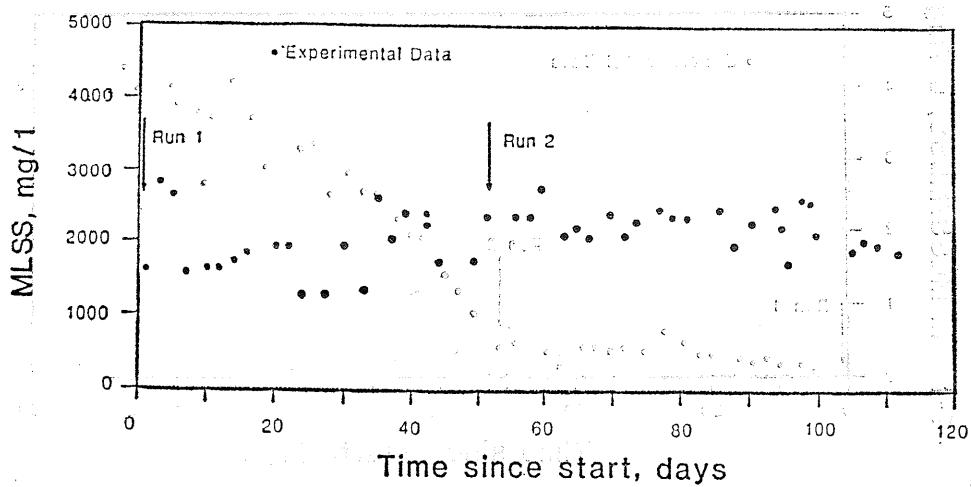
表四、有機汞分析結果 (With and Without Benzene-Cysteine Extraction)

CH <sub>3</sub> HgCl	Concentration ( $\mu\text{g/l}$ as Hg)	Number of Samples	Mean Absorbance Reading at 253.7nm <sup>1</sup>		Recovery (%)
			Extracted	Unextracted	
Aqueous	2	2	.069	.082	84.0+4.2
Aqueous	6	4	.215	.250	85.8+1.6
Aqueous	10	5	.331	.395	84.4+1.2
Spiked Mixed Liquor	10	3	.357	.417	85.7+1.3

1. Absorbance reading corrected for blank and dilution

## 五、實驗結果

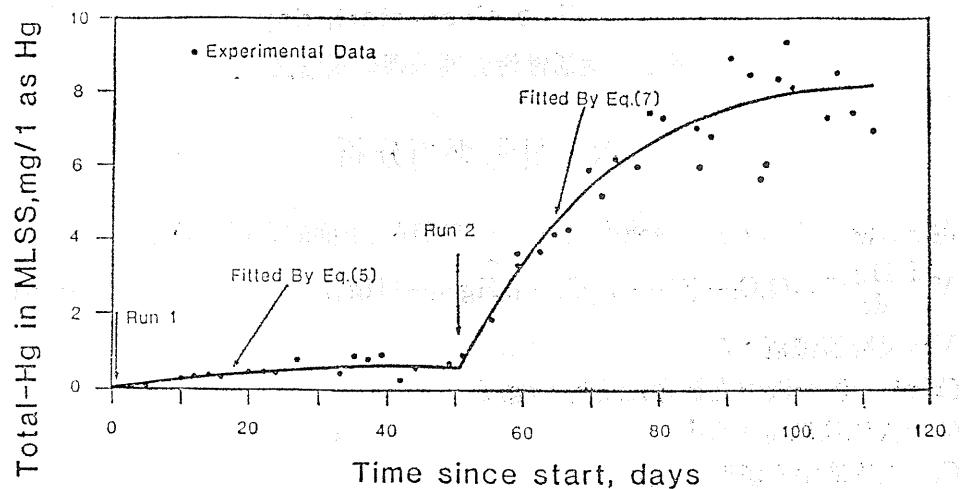
本實驗結果見於表五。圖 2 顯示 MLSS 在整個實驗過程中之變化情形。MLSS 的濃度只有在加入汞以後，略呈下降，但其濃度均能維持穩定。pH 值保持 6 至 7.5 之間，SVI 值低於 100，出流液之 COD 值低於 40mg/l，D.O 含量高於 4mg/l。這些結果說明了活性污泥的處理效能，並不受到汞污染的影響。



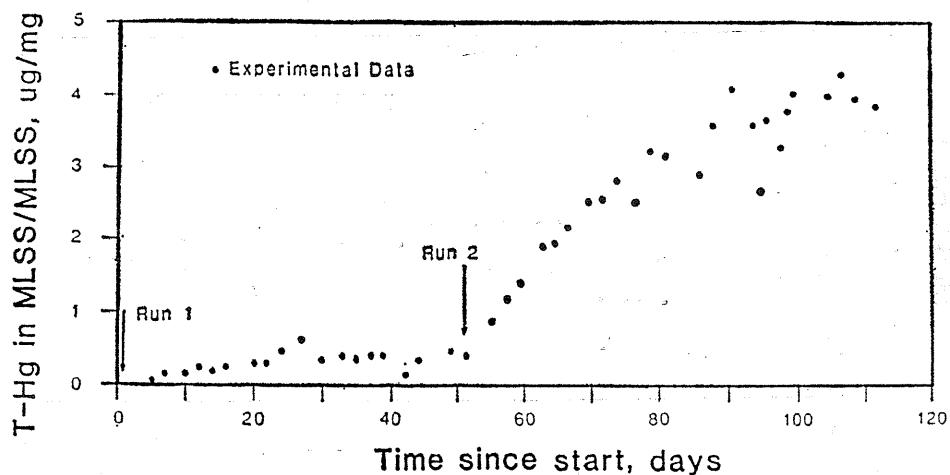
圖二 MLSS 對時間之變化

圖 3，圖 4 與圖 5 總結了活性汚泥對汞的吸附和揮發實驗數據。在引進初級汞濃度 (23ppb) 的實驗期間，活性汚泥對汞的吸附平衡值為  $0.4\mu\text{gHg}/\text{mg MLSS}$ ，汞的揮發量為  $16.5\mu\text{gHg/day}$ 。當汞濃度增至 230ppb，活性汚泥對汞的吸附平衡值增至  $3.8\mu\text{gHg}/\text{mg MLSS}$ 。汞的揮發量高達  $108\mu\text{gHg/day}$ ，然後當活性汚泥對汞的累積量增加後，汞的揮發率很快的減低至  $16\mu\text{gHg/day}$ 。

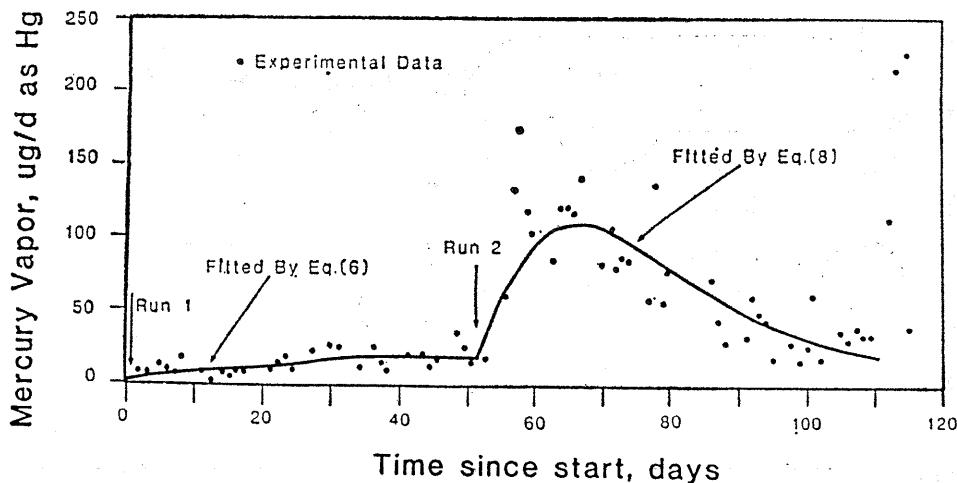
混合液 (Mixed Liquor) 中的甲基汞含量，在整個實驗過程中很不規律，並顯示了某種週期性之變化。甲基汞在混合液中的含量均低於 2ppb。因此在混合液中的總含汞量與無機汞含量，幾乎相等。在 Supernatant 中，甲基汞的含量幾乎無法測出，無機汞的含量則低於 1ppb。



圖三 MLSS 中總汞含量



圖四 總汞在污泥中之累積量



圖五 從活性污泥系統揮發汞含量

## 六、質量平衡分析

汞在混合液、蒸氣，和出流液中之分配，可以利用下面的方程式計算：

$$V \frac{d[Hg]_m}{dt} = Q_i C_i - (Q_i - q) C_o - q [Hg]_m - [Hg]_v \quad \dots\dots(1)$$

$V$ =反應器體積， $\ell$

$[Hg]_m$ =混合液中之總含汞濃度， $\mu\text{g}/\ell$

$Q_i$ =入流液流量， $\ell/\text{d}$

$C_i$ =入流液中汞濃度， $\mu\text{g}/\ell$

$C_o$ =出流液中汞濃度， $\mu\text{g}/\ell$

$q$ =廢棄污泥， $\ell/\text{d}$

$[Hg]_v$ =汞蒸氣收集量， $\mu g/d$

$t$ =時間， $d$

汞在污泥中之累積現象，可以用下式表示：

$$\frac{d[Hg]_m}{dt} = k_1 \{ [Hg]_{m,0} - [Hg]_m \} \quad \dots\dots(2)$$

$[Hg]_{m,0}$ =混合液中總含汞之平衡濃度， $\mu g/\ell$

$k_1$ =速率常數， $d^{-1}$

對方式程(2)積分，得下面方程式：

$$[Hg]_m = [Hg]_{m,0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad \dots\dots(3)$$

反應器中汞之揮發現象，也可以用下面數學公式表示：

$$[Hg]_v = k_2 t e^{-k_3 t} \quad \dots\dots(4)$$

$k_2$ =揮發系數， $\mu g/d^2$

$k_3$ =速率常數， $d^{-1}$

將實驗數據代入方程式(3)和(4)，即發展出下列方程式：

(a)  $23\mu g/\ell$  的汞濃度實驗條件：

$$[Hg]_m = 860.0 (1 - e^{-0.04t}) \quad \dots\dots(5)$$

$$[Hg]_v = 1.29 \cdot t \cdot e^{-0.028t} \quad \dots\dots(6)$$

(b)  $230\mu g/\ell$  的汞濃度實驗條件：

$$[Hg]_m = 7717.0 (1 - e^{-0.05t}) \quad \dots\dots(7)$$

$$[Hg]_v = 21.59 \cdot t \cdot e^{-0.078t} \quad \dots\dots(8)$$

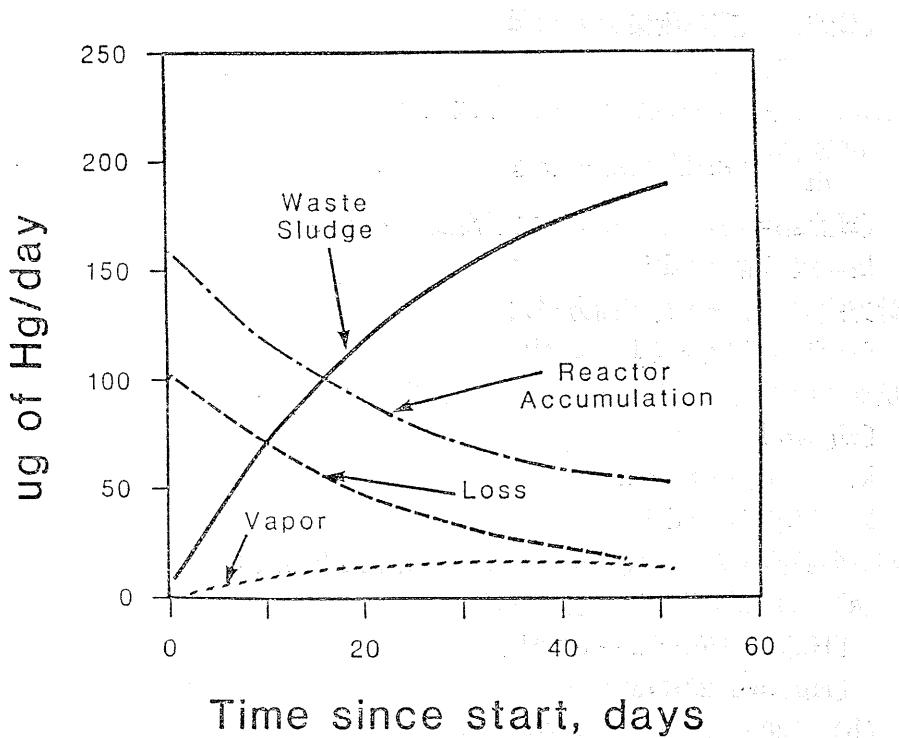
把方程式(5)至(8)代入(1)，可以計算出汞在混合液，蒸氣和出流液中之分配情形。計算結果如表格 5，圖六與圖七所示。

表五 活性污泥在穩定狀態之濃度

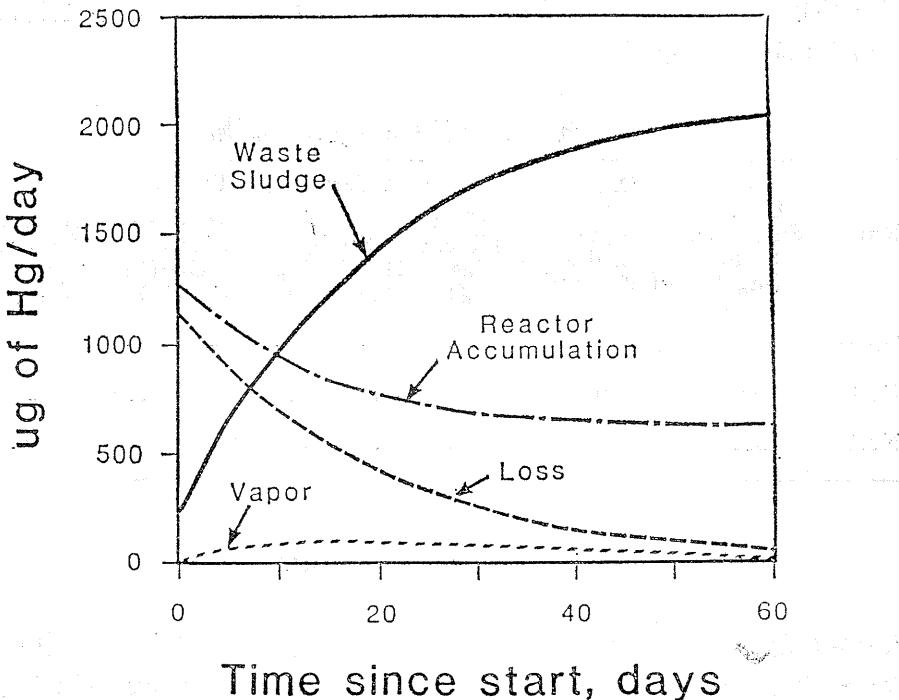
Run	Mixed Liquor Suspended Solids (mg/l)	Daily Hg <sup>++</sup> Input ( $\mu g/d^{-1}$ of Reactor)	Weight Percentage Transformed to					Recovery of All Forms (%)
			Hg <sup>0</sup> in Effluent Gas (%)	Wasted Sludge Hg CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> (%)	Retained in Reactor Hg CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> (%)	Treated Effluent Hg (%)		
Control	2230	—	—	—	—	—	—	—
No.1	2000	92	5.8	67.3 <0.1	5.5 <0.1	2.2	80.8	
No.2	2110	920	0.6	74.9 <0.1	2.0 <0.1	0.5	78.0	

## 七、結論

1. 本實驗發現入流液中之汞，極大部份為活性污泥所吸附。如果入流液中之汞濃度有高於本實驗的  $230\mu g/\ell$ ，則污泥的吸附平衡值將會高於  $4\mu g Hg/mg MLSS$ 。對於含有高濃度汞的污泥，將會帶來污泥再處理過程上的嚴重問題。例如含汞的污泥，不適合用於掩



圖六 Daily Mercury Balance in Various Phases for Run No. 1



圖七 Daily Mercury Balance in Various Phases for Run No. 2

埋處理。

2. 在氣相中的汞蒸氣，只佔入流液中之汞含量的極少部份。本實驗結果與 Cornell 大學所報導的大量揮發現象，有顯著的出入。本實驗採用連續操作方式，故實驗結果應與一般都市廢水處理廠，情形相似。
3. 本實驗並發現，吸附與還原乃是活性污泥用以降低毒性汞的互輔作用，在剛引進汞之過渡期間，生物還原乃是污泥用以減低汞濃度的主要手段。然而當細菌經過一段適應期間，吸附作用乃是污泥用以去除汞含量的重要物理反應。
4. 甲基化在本實驗所採用的入流汞濃度範圍內，並無顯著之反應現象。

附註：本文作者吳知行博士，任職 University of North Carolira at Charlotte，土木工程系副教授。此文之英文原著，刊登於1985年美國化工學會出版之論文專集“Separation of Heavy Metals and Trace Contaminants”。

通信地址：Dr. Jy S. Wu Dept. of Civil Engineering Univ of N. C. at

Charlotte Charlotte, N. C. 28223 U. S. A.

Tel. 704-597-4178