

天然濁水混凝最適加藥量與顆粒表面界達電位之關係研究

研究生：賴建宏

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

在水處理單元中，混凝後顆粒的界達電位常被使用來做為衡量混凝劑之最適加藥量的指標，然而淨水廠中採集自地表水的原水，其水質條件變化幅度相當大，導致不同天然原水達到最適加藥時的界達電位範圍亦有所不同，故以界達電位作為最適加藥量決定之指標仍存有許多爭議。本論文之目的為研究天然原水的混凝過程中，最適加藥量與混凝加藥後顆粒的界達電位之間的關係；本研究之天然原水採集自新竹給水廠，使用之混凝劑為 PACl，藉由瓶杯試驗求得最適混凝加藥量及利用界達電位儀量測快混後水樣之界達電位，同時量測此時混沉後之殘餘濁度；另外，個別分析原水的水質項目以探討其對混凝最適加藥量之影響。

研究結果顯示，原水的濁度及鹼度影響最適加藥量及界達電位最甚，而最適加藥量幾乎都出現在中性 pH 時，且最適混凝劑量隨濁度升高而增加，此時顆粒的界達電位偏正電荷。此外，原水濁度影響原水鹼度與最適加藥量之間的關係相當顯著；在低濁度(0~50 NTU)時，最適混凝加藥量隨鹼度升高而增加，但在高濁度(300~2700 NTU)時，最適混凝加藥量隨鹼度升高而減少。

關鍵字：水處理、混凝、界達電位、濁度

Relationship between optimal coagulant dosage and zeta potential of colloids for Coagulation of Natural Turbid Water

Student : Chenhon Lai

Advisor : Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The zeta potential of coagulated particles is commonly used as an index to evaluate the optimal dosage of coagulation in water treatment. However, the qualities of raw water taken from surface turbid water by water treatment plant (WTP) fluctuates immensely, resulting in variation of optimal zeta potential zone for coagulation of different natural turbid water. Therefore, there are still many debates on determination of the optimal dosage through the indication of zeta potential. The goal of this study is to investigate the relationship between optimal dosage and zeta potential of coagulated particles for coagulation of natural turbid water. Various natural turbid water samples were collected from HsinChu WTP, and then each coagulation test was conducted by PACl coagulant through jar test to determine the optimal coagulant dosage and corresponding zeta potential by a zeta meter, in which the residual turbidity of supernatant after sedimentation was measured. Various parameters of raw water quality were further measured independently to study their effect on determination of the optimal dosage.

The results showed that turbidity and alkalinity of raw water governs the optimal dosage and corresponding zeta potential. The optimal dosage almost occurred at neutral pH and increases with increase in turbidity of raw water, in which the optimal zeta potential for turbidity removal was rather positive. Furthermore, the relationship between alkalinity of raw water and the optimal dosage is strongly affected by turbidity of raw water. The optimal dosage increases with increase in alkalinity for coagulation of low turbidity water (0~50 NTU). By contrast, the optimal dosage decreases with increasing alkalinity for coagulation of high turbidity water (300~2700 NTU).

Key words : water treatment, coagulation, zeta potential, turbidity

誌謝

這碩班真的是念太久了，期間發生很多事，所以感觸真的頗多，不是三言兩語就能完整表達出真實的心境，所以在此簡短的感謝這段時間內對我而言非常重要的人。

最感謝的當然是黃志彬老師，老師很忙，我卻還惹過麻煩，最後還是老師幫我處理，真的對老師很抱歉又很感激，若沒跟到老師的話，我想恐怕畢不了業，再次感謝老師。另外也感謝袁老師，雖然我的課業跟研究方面沒有給您教導過，但仍承蒙您平時的照顧以及口試時的指導。接著再感謝口試時鼎力相助的 OK 及學妹們，因為妳們的幫忙，讓當時毫無頭緒準備布置的我，沒在這方面突槌，謝謝妳們。

最後感謝在這三年多，出現在我生活中，幫助過我、與我一起打球、相聚排遣無聊時光...的人們，因為有你們，我的回憶增添了許多色彩，雖然大多時間都是孤單的，但我知道，仍還有一些人、一些朋友，是值得交陪的。

建宏 Jan 2010

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 混凝過程.....	3
2.1.1 顆粒的去穩定.....	4
2.1.2 顆粒去穩定的機制.....	6
2.2 聚氯化鋁的化學性質與混凝機制.....	8
2.2.1 化學性質.....	9
2.2.2 水質參數對聚氯化鋁之混凝機制的影響.....	14

2.3	界達電位與顆粒去穩定效果的關係.....	21
2.4	影響顆粒界達電位的因素.....	25
2.4.1	pH 值.....	25
2.4.2	離子強度.....	29
第三章	研究方法及步驟.....	31
3.1	材料與設備.....	33
3.1.1	天然原水.....	33
3.1.2	聚氯化鋁.....	33
3.1.3	實驗設備及分析儀器.....	33
3.2	研究方法.....	35
3.2.1	水質分析項目.....	35
3.2.2	瓶杯試驗.....	35
第四章	結果與討論.....	38
4.1	不同原水濁度的水質與顆粒特性.....	38
4.1.1	pH/鹼度.....	38
4.1.2	導電度.....	39
4.3.1	界達電位.....	39
4.2	顆粒快混後界達電位與混凝機制之關係.....	41

4.3 原水水質參數與最適加藥量的相關性.....	48
4.3.1 濁度.....	48
4.3.2 pH/鹼度.....	51
第五章 結論.....	55
第六章 建議.....	56
參考文獻.....	57



表目錄

表4.1 不同原水濁度的水質參數及顆粒特性.....40



圖目錄

圖 3.1	研究架構.....	32
圖 3.2	瓶杯試驗之混凝槽示意圖.....	36
圖 4.1	不同濁度時加藥量與殘餘濁度及快混後顆粒表面 ζ 的關係.....	45
圖 4.2	加藥量與殘餘濁度及快混後顆粒表面 ζ 的關係.....	47
圖 4.3	最適加藥量時,不同濁度的快混後 pH 與顆粒表面 ζ 之關係.....	50
圖 4.4	不同濁度之下的最適加藥量與原水鹼度之關係.....	54



第一章 前言

1.1 研究緣起

在台灣的自來水製造相關設施當中，混凝/膠凝程序可說是最重要的處理單元，處理效果的好壞會對其後的去除單元，如沉澱、過濾等過程，造成顯著的影響；由於環境因素使然，台灣的淨水廠所處理的原水濁度，會因天氣而產生劇烈變動，這種現象在梅雨季節及颱風來臨之後尤其明顯。淨水廠的混凝劑加藥量通常是靠瓶杯試驗的結果，或是操作人員依照以往作瓶杯試驗的經驗值來做決定，而在做此試驗時所初步選擇加藥量的依據，其中一項便是量測加藥後的界達電位。

水中大部分的顆粒表面帶負電荷，所以可藉由檢視顆粒表面的界達電位來評估水樣是否呈現靜電穩定；加入混凝劑後，因混凝劑含有許多帶正電的金屬離子，它們可與原本帶負電的顆粒產生電性中和現象，壓縮顆粒的電雙層，使顆粒去除穩定狀態，有助於原本懸浮的顆粒聚集並形成膠羽，進而導致沉澱掃除等等去除濁度的機制。由於瓶杯試驗相當冗長耗時，所以界達電位可用來評估顆粒的狀態是否去穩定，但是用它替代瓶杯試驗來評估混凝效率的好壞卻是有爭議的。

地表原水的界達電位較之地下水，呈現出非常不穩定，數值變化相當大的現象，且因降雨種種因素，地表水的各項水質條件，如 pH 值、濁度、鹼度及導電度等等參數，變動程度均相當大，而這些變動的水

質因素也會影響界達電位以及混凝機制，進而使最適加藥量產生差異。在不同狀況下，由哪種水質條件可主導混凝效率的好壞亦無權威性的說法，各家學者莫衷一是；另外，大多數的學者以人工原水作為實驗材料，少見研究天然原水的資料，而不添加藥劑來控制水質條件的學術研究更少，所以本研究重點在於，探討地表原水在混凝前不添加其他藥劑的狀況下，混凝加藥後的界達電位值與其他水質參數之間的關係，並推論各種狀況下的混凝機制，判斷出最適加藥量。

1.2 研究目的

本研究主要分為三部分，一為測量實場採得之原水的水質參數，並做瓶杯試驗，找出最適加藥量，並記錄水質參數以及不同加藥量之下所對應的界達電位；二為探討最適加藥量之下的界達電位及殘餘濁度之間的關係；三為探討界達電位與加藥前後水質參數及最適加藥量的關係。

本研究內容包括：

1. 探討最適加藥量與當時之界達電位的關係
2. 探討不同水質參數之原水的最適加藥量與其主要混凝機制
3. 探討水質參數與最適加藥量的關係

第二章 文獻回顧

2.1 混凝過程

原水來源相當多樣化，其內含微生物、礦物質、有機物及懸浮微粒等等的雜質；在處理原水的前段作業當中，首先便是將濁度值降低至標準範圍，以利後續的過濾及消毒等程序，而降低濁度即意味著去除造成濁度的懸浮微粒，方式為藉由加入混凝劑使其與懸浮微粒產生一連串的物理化學作用而凝聚成較大的顆粒，能因不同的機制藉重力沉降並去除之。

混凝大致可分成三個階段；首先快混加藥後，混凝劑會先水解形成有作用性的混凝作用基，接著再與水中呈現穩定狀態的微粒結合，並使較大的膠體顆粒去穩定，此時混凝劑的金屬離子會藉由電性中和，跟濁度顆粒結合產生微膠羽，而微膠羽就是混凝作用的第一個產物。

在快混過程中，微膠羽會在已經去穩定的膠體與微粒之間進行有效碰撞，形成粒徑較大的聚合體，也就是膠羽(Floc)沉降，以利在後續沉澱與過濾單元中去除之。

2.1.1 顆粒的去穩定

在水中的膠體粒子，表面通常帶負電荷，當兩個帶有相同電性之表面電荷的膠體粒子逐漸靠近，至兩膠體的電雙層開始重疊時，此時的作用力除了原本的凡得瓦爾吸引力之外，還會新增兩電雙層之間的斥力。引力與斥力結合時會形成兩膠體粒子間凝聚的勢能障礙，如果兩膠體顆粒之間互相吸引的動能無法超越此能量障礙，則懸浮溶液會呈現穩定狀態，也就是說膠體粒子之間不會發生聚集；簡言之，因表面之負電性使顆粒之間產生斥力，無法自然凝聚，會懸浮於溶液之中，這就是顆粒之間的穩定狀態，所以為了讓顆粒間產生凝聚，必須先去除它們之間的穩定性，此過程即為“去穩定” (Reynolds and Richards, 1995)。

不同的化學混凝劑去除膠體穩定性的方式有所不同，也就是說和混凝劑的成分、去穩定機制及使用的狀況有關；有些物質能作為混凝劑，也可作為助凝劑，但大部份混凝劑藉由兩種以上的機制來達到膠體之去穩定 (陳, 2002)。

巨觀來說，整個懸浮溶液應該要保持電中性，因此接近顆粒表面的水中電荷，必須要與顆粒的表面電荷等量而電性相反。靜電引力會誘使主體溶液中的正電荷向顆粒表面移動，移動之結果會造成溶液中顆粒之外的正電荷產生濃度差，發生 thermal motion，使其再向主體溶液擴散，兩者平衡後累積在顆粒表面附近的平衡電荷便形成了電荷的

擴散層。部分正電荷會緊密地附著在顆粒表面，形成一層固定層，稱為 Stern layer(或 fixed layer)；隨著離膠體表面的距離遞增，其餘正電荷的濃度會遞減，稱為 Gouy layer 或 diffuse layer (擴散層)；Stern layer 及 Gouy layer 合稱“電雙層”，在其剪力面上所具有的電位即稱界達電位(zeta potential, ZP or ζ) (Sawyer *et al.*, 1994)。

界達電位值可約略表現出膠體顆粒的穩定性； ζ 值為負，且其絕對值高表示顆粒表面帶有強烈的負電荷，代表顆粒之間的分離力強，較不容易聚集，整個懸浮液的狀態較為穩定；反之則表示顆粒的表面負電荷微弱，容易被陽離子或帶正電荷的物質吸附並使表面電荷趨於電中性，此時膠體顆粒容易碰撞聚集，則系統較不穩定 (Billica and Gertig, 2006)。



2.1.2 顆粒去穩定的機制

膠體顆粒主要可藉由以下四種機制來進行去穩定 (Amirtharajah and O'Melia, 1990)，簡述如下：

1. DLVO理論(壓縮電雙層)

加入混凝劑增加溶液中的反離子濃度後，膠體表面上的電雙層厚度會隨著電解質濃度之增加而減少，顆粒之間的斥力會降低，膠體粒子因此可相互接近，克服能量障礙而凝聚在一起。

2. 吸附-電性中和作用

混凝劑產生的水解產物多為帶正電的粒子或物質，會吸附帶負電的膠體，降低顆粒的界達電位及穩定性。當達到最佳劑量後，若持續增加劑量，膠體則會因超量吸附正電荷而達到新的穩定狀態，造成顆粒電性逆轉而形成再穩定(re-destabilization)現象，此時混凝效果反而降低。

3. 沉澱掃除

加入較多的混凝劑，使顆粒超量吸附正電荷形成再穩定，若持續加入，混凝劑中的高價金屬離子可水解成氫氧化物的固體，此種物質大多以聚合物的形式存在，比重較重，會自行沉降，並在過程中跟原本無法自行沉降的顆粒結合，形成絮凝物沉降，減少懸浮的膠體粒子。

4. 架橋作用

高分子聚合物的結構含有能與顆粒表面某一位置發生吸附作用的官

能基，其鍊狀結構相當長，可利用來同時吸附眾多的膠體顆粒，形成型態為”顆粒-高分子-顆粒”的複合物；在此高分子聚合物的作用就如同橋樑一樣，使顆粒與聚合物產生鍵結而沉降，所以稱為架橋作用。



2.2 聚氯化鋁的化學性質與混凝機制

目前使用最為普遍的預水解鹽類混凝劑為聚氯化鋁(polyaluminum chloride, PACl)，影響其生成之水解鋁種類的因素很多，單就不同的製備方法，或是製備過程中的各項物理化學條件即會使其生成結構發生變化。有使用電化學法，以濃 AlCl_3 溶液為電解液，製造出鹽基度及 Al_{13}^{7+} 含量較高的高純度 PACl^(路, 1998)，也有以氫氧化鋁為主原料，添加鹽酸、硫酸及水所製造出的 PACl，以及只加鹽酸所產生的 PACl，其 Al_2O_3 含量及鹽基比均有所不同，進而水解出不同型態的鋁鹽種類，反應出不同的混凝機制。

PACl 的水解過程相當複雜，會形成許多不同的物種，這些物種無法全面檢測，因此至今仍沒有一套完整的水解聚合理論，所以大致將其水解產物，以 Al-Ferron 逐時整合比色法區分成單體鋁型態的 Al_a 、聚合態的 Al_b 及惰性型態的 Al_c 。

三者加總即為總鋁濃度：

$$\text{Al}_T = \text{Al}_a + \text{Al}_b + \text{Al}_c$$

Al_b 代表 PACl 當中聚集能力較強的 Al_{13}^{7+} ，其特性為帶極大的正電荷，易吸附在帶負電荷的膠體顆粒，機制主要為電荷吸附作用，而 Al_c 則代表 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固體或是膠體鋁^(Smith et al., 1971)。

2.2.1 化學性質

PACl的化學性質主要受不同的生產原料及組成的鹽基比(γ)影響。 γ 即為PACl當中的氫氧根與三價鋁的比值： $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ ，分別代表製造過程中所添加鹼的種類和濃度，以及總鋁濃度； γ 值高低代表PACl的水解聚合度，數值低表示其水解聚合度較差。

當 $\gamma < 1$ 時，其鋁型態大多以單體鋁如 Al^{3+} 存在； $1.25 < \gamma < 2.5$ 時，PACl成分當中大多形成 Al_{13}^{7+} 聚合物，它的混凝機制為電性中和，尤其 γ 值介於2.2~2.4時，PACl會水解出最多的 Al_{13}^{7+} 生成量，而 $\gamma > 2.5$ 時會形成過多的固體鋁。

PACl的鋁型態受pH影響，其中以 Al_a 為最； Al_a 在低pH值時維持單體鋁的型態，隨著pH值升高會轉化為 Al_b 或 Al_c ，而在中性pH範圍時PACl以 Al_b 為主要成份，且其性質穩定，即使pH值持續升高，也僅有少量轉化為 Al_c ，顯示 Al_b 是較不受pH影響的水解鋁物種^(Wang et al., 2004)。

跟其他種類的混凝劑比起來，PACl本身的 γ 值比較高，所以投藥後消耗的鹼度較少；比較其中的鋁物種， Al_a 會消耗鹼度，但 Al_b 不會。PACl的適溫性好，絮凝效果不會受水溫影響，相當適用於處理低溫水，只是水溫超過 40°C 時會呈現不穩定狀態。

另外，PACl在儲存狀態時，溶液中的單體 Al_{13}^{7+} 會產生自行聚集的

現象，其聚集程度與 γ 值有關，聚集體的大小、外型及表面電性則受 pH 值的影響^(杭, 2002)。

許多研究顯示， Al_{13}^{7+} 在淨水處理上是最有效率的 PACl 水解物種，由於投藥後 Al_{13}^{7+} 與其聚合體在一定時間內仍能保有原始型態並快速地被吸附於顆粒表面，且其分子量較大，電荷值也較高，因此 Al_{13}^{7+} 的吸附-電性中和及架橋作用能力較強，所以 PACl 當中的 Al_b 成分含量越高，對顆粒的電性中和能力就越強，能提升顆粒之間的碰撞效率，故去除濁度的能力較好^(Hu et al., 2005; Gao et al., 2005)。

Wang et al. (2004) 指出 PACl 投藥後的水解鋁物種變化及穩定性，結果顯示 PACl 之中的 Al_a 在酸性條件下較穩定，但隨著 pH 值增加， Al_a 會快速減少並轉化為 Al_b ，在接近中性時 Al_a 降至最低，但隨著 pH 值持續增加到達鹼性條件時， Al_a 又會快速增加回復；至於 Al_b 物種，它在酸性時便已存在，接近中性 pH 時含量最高；而 Al_c 的分佈與 Al_b 類似，但變化範圍較小。PACl 的 γ 值能左右其他水質因素對水解鋁物種的影響， γ 值越低，影響越大，反之若 γ 值越高則 PACl 的鋁物種越穩定，較不易再水解轉化成其他的物種；另外， γ 值增加則 Al_a 減少地越快，也就是說 Al_a 轉化成 Al_b 的速度越快，最終再轉化成 Al_c 。

Gao et al. (2005) 提出以三種混凝劑，包括 $AlCl_3$ 、PACl 及因純化過而 Al_{13}^{7+} 含量較高的 PACl (或稱 PACl- Al_{13}) 之試驗得結果，顯示

PACl-Al₁₃ 對於濁度、色度及腐植酸的去除效果均優於其他二種混凝劑，且在聚合鋁物種當中，Al₁₃⁷⁺ 帶有較多的正電荷，所以能發揮最佳的吸附-電性中和能力。

陳 (2005)指出，以一般的 PACl 及高純度 PACl 對天然原水及人工原水進行試驗，結果顯示 PACl 純度越高，即當中的 Al_b 成分越多，其最適操作條件為接近鹼性範圍；同時證實在處理高濁水時，若混凝劑中的 Al_b 含量越高，則僅需少量加藥即有良好效果，此時的混凝機制以電性中和為主，但低濁度時因水中顆粒數量少，在相同混凝狀況下，顆粒雖然被電性中和而去穩定，但卻無法產生有效碰撞，聚集成更大的顆粒沉降，所以此時的電性中和機制效果反而不彰。

Wang & Tang (2006)研究指出，以 PACl 做為混凝劑，探討在不同 γ 值、劑量及水體的 pH 之下，混凝劑的水解鋁物種及其機制對混凝效果的影響。其實驗結果為，PACl 的 γ 值越高，電性中和的能力就越強；在混凝劑量少，鋁含量低時， γ 值越高的 PACl 能造成越低的殘餘濁度值(residual turbidity, RT)。

Yan et al. (2007)指出，使用 AlCl₃ 及多種不同鹽基比的 PACl 為混凝劑，對天然水體進行試驗，其結果則是顯示，在低劑量時的濁度去除機制以電性中和為主，所以 PACl 當中的 Al_b 含量越高其濁度去除效率越好，但隨著劑量增加，Al_b 吸附顆粒形成膠羽後，顆粒之間有可

能形成再穩定狀態；雖然 Al_b 本身擁有強大的正電荷，對顆粒去穩定的效果以電性中和最為顯著，但是 Al_b 吸附顆粒所聚集而成的膠羽大小卻不如 Al_c 所形成的，影響了膠羽在沉降過程中的效率，又因高劑量時的濁度去除機制以沉澱掃除最為有效，所以在膠羽形成後，此時以 Al_c 所形成的沉澱掃除為最佳機制；而投藥後立即形成的 Al_b 也會在短時間內轉化為 Al_c ，因此這種型態的 Al_b 也對濁度的去除效率有顯著影響。

Wu et al. (2009) 將混凝的條件控制在 pH 為 6.5，並以 Al^{3+} 及 3 種不同 γ 值的 PACl 為混凝劑，對含矽的人工原水進行試驗。剛開始 4 種藥劑都是以電性中和為主要混凝機制，之後隨著混凝劑的水解鋁物種陸續產生， Al^{3+} 的機制會轉變為以其與顆粒作用結合之沉澱物進行沉澱掃除，而 PACl 則是產生了 polycation patch 和架橋作用；且其結果顯示， Al_b 含量最多之 PACl 的電性中和能力最強，所以其相對應的 ζ 最高，藥劑增加時其 ζ 值上升的趨勢也最明顯；在低混凝劑量 ($Al_T=10^{-6}$ mol/L) 時，促使膠羽生長速度最快之 PACl 為 Al_c 含量最高的，但劑量上升到 $Al_T=10^{-5}$ mol/L 時，膠羽生長速度最快的物種卻是 Al^{3+} 。這現象同時也反映到殘餘濁度，在劑量均為 $Al_T=10^{-5}$ mol/L 時，以 Al^{3+} 為混凝劑所對照的 RT 值最低，不過整個實驗結果所出現的最低 RT 值，是劑量約為 $Al_T=10^{-5.55}$ mol/L 時，由 Al_c 含量最高之 PACl 所形成

的；推測當下的混凝機制，除了 PACl 當中的 Al_b 產生電性中和及沉澱掃除外， Al_b 和 Al_c 也出現了 polycation patch 和架橋作用，才會產生最佳的濁度去除效果。

總結以上研究，PACl 之中對於顆粒的去穩定最為有效的成份仍為 Al_{13}^{7+} ，然而此物質會因製備方法及製程的差異，反應在 PACl 當中的鹽基比，進而決定 Al_{13}^{7+} 在 PACl 當中所占有的比例；加上使用 PACl 當混凝劑時，各種不同的水解條件下會產生不同的鋁物種，而這些物種亦會隨混凝進行時的物理化學條件而發生轉變，影響混凝作用，產生不同的機制，因此需探討 PACl 在不同物化條件之下所生成的水解鋁物種及混凝機制。



2.2.2 水質參數對聚氯化鋁之混凝機制的影響

使用 PACl 當混凝劑時有三個特性^(Dentel, 1991)：(1)多核鋁鹽物種的形成不受 pH 及溫度的限制(2)多核鋁鹽狀態穩定不易再水解(3)比固體物有更大的比表面積，用於吸附表面帶負電的顆粒時，其電性中和效果相當良好。

Annadurai et al. (2003)指出，2001 年 9 月侵襲台灣的納莉颱風所造成之高濁度原水，其實驗結果顯示，加入 PACl 之後，最低的殘餘濁度值出現在 pH 為 6.7~7.2 之間；而在原水濁度為 100 及 200 NTU 時，最佳的混凝劑量範圍分別是 92~102 ppm 及 103~113 ppm，且此時最佳混凝劑量與原水濁度成線性正相關。此研究同時指出，原水的 pH、濁度及鹼度，與 PACl 的劑量是做實驗時最需考量的因素。

而實際的混凝過程中，PACl 會受各種水質因素影響，生成不同的水解鋁物種並導致不同的混凝機制，其中以 pH 及鹼度影響最為顯著。

(1) pH

PACl 在酸性環境下作用時，其中的優勢物種為單體鋁 Al^{3+} ，它產生的聚集體較小，混凝機制主要以 Al^{3+} 與少量的 Al_{13}^{7+} 來進行吸附及電性中和；隨著 pH 值增加， Al^{3+} 水解成 $AlOH^{2+}$ 及 $Al(OH)_2^+$ 的比例會越來越高，而混凝機制會轉變成以 Al_{13}^{7+} 的電性中和及稍後生成的 Al_c 進行沉澱掃除^(Wang et al., 2004)。

在鹼性環境下的優勢物種亦為 Al_a ，但在高 pH 下會形成 $Al(OH)_4^-$

的顆粒，雖然它仍有沉澱掃除的作用，但因其帶負電荷，所以若無足夠的 Al_{13}^{7+} 使其電位成中性的話，則顆粒表面會呈現靜電穩定，不易聚集，反而降低了混凝效果^(陳, 2005)。

由以上可知，pH 能影響鋁鹽的水解狀況，產生不同的物種，進而影響顆粒去穩定的機制，因此需就 pH 值的變化所導致鋁鹽混凝劑產生不同的水解物種作進一步探討。

Hu et al. (2006)提出，以 $AlCl_3$ 及 2 種不同 Al_{13}^{7+} 比例的 PACl 為混凝劑處理含有營養源的天然水體，實驗結果顯示，在最佳加藥量時，3 種混凝劑均以沉澱掃除為最有效的機制，且在酸性及鹼性的水質條件之下，PACl 當中的 Al_{13}^{7+} 含量越高則其去除效率越好，然而在中性 pH 範圍時， $AlCl_3$ 對於濁度及溶解性有機物的去除效率較 PACl 佳，原因為 $AlCl_3$ 投藥後尚可控制 pH 值在最佳混凝條件之下，在 $5 < pH < 7$ 時， $AlCl_3$ 當中的 Al_a 能轉化成最多的 Al_{13}^{7+} ，所以此時形成最適混凝情況的因素不是混凝劑種類，而是投藥後所造成的 pH 值。

Yan et al. (2007)則提出，以 $AlCl_3$ 及多種不同鹽基比的 PACl 為混凝劑，對天然水體進行試驗，結果顯示，PACl 當中的 γ 值越高則能預先生成越穩定的水解鋁物種，而此水解過程受水體的 pH 影響。在中性及鹼性環境之下，PACl 當中的 γ 值越高則能預先生成越多的 Al_b ，有助於去除濁度；在酸性環境下，則 γ 值要越低才能預先生成較多的 Al_b 。

Xiao et al. (2008)指出，在中性 pH 範圍內，混凝機制除了 Al_b 的電性中和之外，PACl 水解後會迅速形成 $Al(OH)_3$ 的膠體，此時優勢物種為 Al_c 並形成沉澱掃除，而電性中和及顆粒再穩定現象是有可能會在沉澱掃除的過程中同時存在的，所以主張 $Al(OH)_3$ 是最佳的水解鋁物種，其操作條件接近 pH 中性時的效果較好。

Lin (2008)指出各種 PACl 的鋁型態分佈，及其水解物種在不同 pH 與加藥量之下，對 PACl 混凝行為的影響；其實驗使用 3 種不同的 PACl，以 Al_a (單體鋁)及 $Al_c(Al(OH)_3)$ 為主成分的 PACl-C、 Al_b 含量高的 PACl-E 以及幾乎都是 Al_b 的高純度聚氯化鋁(PACl- Al_{13})。結果顯示，在 pH 為中性時，以 PACl-C 進行混凝作用，不論加藥量高低，主要以沉澱的 $Al(OH)_3$ 來形成膠羽。在鹼性環境之下，因 PACl-E 的 Al_{13}^{7+} 含量高，所以混凝機制主要是靠 Al_{13}^{7+} 的聚集體進行電性中和及電性補釘(electrostatic patch)。另外，在鹼性的作用環境之下，若加藥量低，則 PACl- Al_{13} 對顆粒的去穩定機制以電性補釘最為明顯，加藥量足夠的話，由於 Al_{13}^{7+} 吸附顆粒，會形成帶有電中性的聚集體，而使顆粒間產生以架橋作用為主的混凝機制。

Yan et al. (2008)亦指出，PACl 在中性或鹼性範圍內的濁度去除效率較好，且在此 pH 條件下， γ 值越高，去除效率就越好；但在酸性環境之下，使用高 γ 值的 PACl，當 pH 值降到 5.8~6.5 時，殘濁值會升高，

此時意味著顆粒發生再穩定現象，所以使用此種類的PACl會發現，當pH降低，RT值反而會升高，此時需調降 γ 值才有助於在酸性環境中去除濁度。

簡而言之，不管是在中性或鹼性pH值下，只要PACl具有高鹽基比，能產生大量 Al_b ，則其濁度去除效率會較好，但是若在酸性條件下，則需降低 γ 值才有助於PACl水解生成 Al_b (Yan *et al.*, 2007)，增加濁度去除效率。所以PACl在顆粒去穩定及混凝過程中所扮演的角色不只受預水解物種影響，包括物種的形成過程也會干擾PACl的濁度去除能力。

另外，在許多文獻中，鹼度常同時與 pH 值被提出來討論混凝機制及去除效率，而以上研究均顯示，原水中要有適當的鹼度才能使PACl 產生最佳的水解狀態，進而發揮最大的沉澱功效，因此也須就鹼度進行探討。

(2) 鹼度

鹼度能影響多種混凝劑的水解過程及混凝效率，原水的鹼度越高代表其 $[\text{OH}^-]$ 越多，而混凝劑水解出的金屬離子會消耗原水的鹼度，所以隨著混凝劑量的增加，其 pH 值下降的趨勢越明顯。

鹼度的消耗也跟 PACl 的 γ 值有關，高 γ 值的 PACl 消耗較少的鹼度，所以投藥的 PACl 之 γ 值越低，則水體的 pH 值下降得越多。

傳統的鋁鹽混凝劑以電性中和為主要機制，增加鹼度有助其形成沉澱掃除，雖然 PACl 相較於傳統的鋁鹽混凝劑而言，在高 γ 值的條件下較不易受鹼度影響，但提高鹼度仍有助於增進混凝的效果，因為此時能以 Al_6 的電性中和能力來消耗混凝劑，當 $\gamma > 2$ 時其電性中和的能力更好，去穩定的效果更佳，可使其發揮最大效用。

Hu et al. (2006) 提出，以 AlCl_3 及 2 種不同 Al_{13}^{7+} 比例的 PACl 為混凝劑，處理含有營養源的天然水體，實驗結果顯示，對於 PACl 來說，水體中鹼度越高則需越多混凝劑量，使加藥後的 pH 能下降到適當範圍，產生最佳混凝效果。

Ye et al. (2007) 提出，PACl 在適當的鹽基比條件下會水解出大量 Al_{13}^{7+} ，它的電性中和能力很強，這些預先水解出的鋁物種在混凝加藥後仍相當穩定，所以還能形成電性補釘的機制，而增加鹼度能提升電性中和及電性補釘的混凝效果。鹼度較低時，PACl 之中的 Al_6 會產

生電性補釘機制，其濁度去除效率較電性中和為優，所以此研究認為電性補釘機制更適用於混凝過程。

劉 (2008)引用台灣自來水公司研究報告，指出因台灣各淨水廠使用之PACl的聚合鋁含量普遍不高， Al_b 只佔15%至20%上下，而 Al_a 大多佔40%至55%左右，剩下的就是 Al_c ，所以混凝機制仍以沉澱掃除為主，其最適pH條件為中性；高純度PACl在鹼性環境下能產生較多的 Al_{13}^{7+} 聚合體，此時混凝機制以電性中和為佳，不過因原水濁度低，所以電性中和的機制並不顯著，若要以高純度PACl來處理則需足夠鹼度及混凝劑量，而使用一般的PACl則主要是藉由單體鋁在pH中性之下，水解成 $Al(OH)_3$ ，與顆粒結合形成膠羽，以沉澱掃除來去除濁度。其結論為，不論劑量多寡，在pH值為7，使顆粒表面達到電中性時的混凝效果最好。

Yan et al. (2008)提出，以 $AlCl_3$ 和不同 γ 值的PACl當混凝劑，與不同鹼度及pH的天然原水進行試驗，所得的結果顯示，處理高鹼度原水時，PACl中的 γ 值越高則其濁度去除效率越好，尤其在低劑量時就會有立即且良好的混凝效果；在鹼度適中時，低劑量的PACl之 γ 值越高，其濁度去除效率越好；原水鹼度低且pH值為7.0時， γ 值越高的PACl對濁度的去除效率最好，此結果與高鹼度的原水大致相同，然而兩者有所不同的是，在混凝作用上所需PACl劑量的多寡。

由於低鹼度原水中的顆粒在添加混凝劑超過某一濃度之後，容易發生再穩定現象，因此同劑量之下，PACl 的 γ 值越高則其殘餘濁度值反而越高；在原水呈現酸性，pH 為 5.5 時，使用適量或稍多之低 γ 值的 PACl，其濁度去除效率比較好，但此時效果最好的混凝劑並非為 PACl，而是 AlCl_3 (或稱 Al^{3+})。

以上可知， Al_{13}^{7+} 在水解過程中受 pH 的影響較輕微，能呈現較高的穩定性，不易再轉化成其他型態的水解鋁物種，且具有強大的電性中和能力，是 PACl 當中對於顆粒去穩定較為有效的鋁物種。提高鹼度有助於 PACl 水解出較多的 Al_{13}^{7+} ，能增強混凝劑的電性中和及沉澱掃除機制。

另外，若 PACl 的鹽基比低，則會產生較多的單體鋁，適用於 pH 中性偏酸的水體；而鹽基比高的 PACl 會水解生成較多的 Al_{13}^{7+} ，適用於鹼性的 pH 環境，但一般來說高鹽基比的 PACl 在鹼性環境之下的混凝效果較好。



2.3 界達電位與顆粒去穩定效果的關係

由前2.2.1章節已述，界達電位值可約略表現出膠體顆粒的穩定性： ζ 的絕對值高代表顆粒之間的分離力高，較不容易聚集，整個懸浮液的系統狀態較為穩定；反之則系統較不穩定。

水中大部分的膠體顆粒表面帶負電荷，其所帶電荷之多寡及負電性受pH值影響；在中性pH狀態下，大多數顆粒表面的 ζ 為負值，介於-15至-30 mV之間^(Ongerth and Pecoraro, 1996)；當兩個帶有相同電性之表面電荷的膠體粒子逐漸靠近，至兩者的電雙層開始重疊時，此時的作用力除了原本的凡得瓦吸引力之外，還會新增兩電雙層之間的斥力。引力與斥力結合時會形成兩膠體粒子間凝聚的勢能障礙，如果兩膠體顆粒的動能均無法超越此能量障礙，則懸浮溶液會呈現穩定狀態，也就是說膠體粒子之間不會發生聚集；為了讓顆粒之間產生凝聚，首先必須去除膠體顆粒之間的穩定性，而加入混凝劑能藉由電性中和來壓縮電雙層，降低 ζ ，縮小顆粒之間聚集所要克服的能量障礙，減輕顆粒間的穩定狀態進而去除之，使其產生有效碰撞而聚集，形成較大的膠體顆粒沉降，增進混凝效果，以及促進之後的膠凝現象，有助於隨後的沉澱及過濾單元操作。

因此在壓縮電雙層的過程中，能用電位勢(electrophoretic mobility, EM)或界達電位來當作衡量顆粒表面電位的指標，以評估顆粒之間

的穩定性，並且可能以它來評估混凝劑與顆粒之間的相互作用及顆粒的去除效率(Holt *et al.*, 2002; Narong *et al.*, 2006; El Samrani *et al.*, 2008; Sansalone *et al.*, 2008)。

在水及廢水處理過程中，測量 ζ 值來作為其後水處理單元的品管控制指標已是常例，尤其是測量快混後顆粒的表面 ζ 值更是個有效且明顯的評估項目，其值代表了顆粒之間的斥力強弱；許多文獻顯示，顆粒表面達到電性中和，即 ζ 值為零，稱為等電位點(isoelectric point, IEP)時的加藥量為最適加藥量，此時顆粒的聚集狀態最佳(Holt *et al.*, 2002; Narong *et al.*, 2006; Sansalone *et al.*, 2008; Morfesis *et al.*, 2009)。

一般而言，以顆粒的去穩定效果來說，PACl 中的 Al_{13}^{7+} 是最佳的水解鋁物種，其機制主要以強大的正電性對表面帶負電荷的顆粒進行電性中和，進而有機會在適當條件下再產生其他的混凝機制，提高濁度去除效率，所以測量加藥後的顆粒表面電荷有助於了解整個系統的去穩定狀態。

Hu *et al.* (2006)指出，以 $AlCl_3$ 及 2 種不同 Al_{13}^{7+} 比例的 PACl 為混凝劑處理含有營養源的天然水體，實驗結果顯示，在低劑量的狀況下，投藥後的 ζ 值可以代表混凝劑的電性中和能力，即越快水解轉化出最多 Al_{13}^{7+} 的混凝劑其電性中和能力越強。

Wang & Tang (2006)指出，以 PACl 做為混凝劑，對 EM 值及 RT 值作圖比較，結果與部分文獻之結果相同；加藥後 EM 值一開始上升得

相當快，而後趨緩，相對應的 RT 值初期亦是下降地非常快速，然則到達最低值之後，水體系統因持續加藥形成再穩定狀態，所以後續的 RT 值反而升高。然而，此研究與其他文獻不同點在於，該論文利用 modified precipitation neutralization model 來模擬 PACl 在不同 pH 之下，加藥後的顆粒 ζ 值變化趨勢；此模式可解釋某些與正常狀況相異的混凝現象，它提供了一些不同於傳統混凝機制的想法，主要為該論文指出 PACl 之中的 Al_b 及 Al_c 在投藥後形成的氫氧化鋁，其型態不同一般，可以同時在沉澱過程中進行電性中和，增加去除濁度的能力。

Morfesis et al. (2009)指出，當加藥使 ζ 值為零時，可看出水中的 RT 值低於原始濁度值的，但加藥量超過此一劑量時，RT 值升高；此現象很明顯地導因於過量加藥，致使顆粒表面電性逆轉，因此 ζ 值為零時，代表水中顆粒達到最佳的聚集狀態。此篇文獻探討之原水的 ζ 及 RT 值是取自於實廠的沉澱池，其結論認為，沉澱池中的水體， ζ 值介於 -5~5 mV 時，再經接續的淨水程序後，能使產出的飲用水達到最佳的水質。所以作者們認為量測 ζ 值來控制加藥量及濃度是相當重要的； ζ 值及其所對應的濁度可做為評估混凝劑效能的指標，同時應用在淨水過程中，找出最適化的操作條件，以符合水質要求及經濟效率，甚至認為藉由頻繁地記錄 ζ 值及其所對應的濁度及加藥量，可以取代瓶杯試驗，經由計算得出最適加藥量。

未經處理的原水，因其濁度顆粒所帶之負電荷，使顆粒之間產生斥力，系統呈現靜電穩定狀態，此時的 ζ 值偏負；加入混凝劑去穩定後，顆粒表面能因去除靜電穩定狀態而有機會互相凝聚，進而沉降並去除之，此時的 ζ 值會增加，由負趨零，而有許多文獻認為其值接近零時的混凝劑量為最適加藥量，所以界達電位值可用來評估濁度顆粒之間去穩定的狀態，進而作為混凝加藥之依據。



2.4 影響顆粒界達電位的因素

水中顆粒的界達電位受許多水質條件，如溫度、pH 值、離子強度、電解質種類及濃度影響^(Ntalikwa et al., 2001)，但討論最為廣泛的因素為 pH 值及離子強度。

2.4.1 pH 值

pH 對無機氧化物顆粒之 ζ 值的影響已經被證實^(Elimelech et al., 2006)；通常水中 pH 值越低，顆粒表面的 ζ 會越偏向正值，而越高的 pH 值則會促使 ζ 值偏負，主要原因為酸性環境下水中所含的 H^+ 離子較多，能與膠體表面的氫氧根離子作用，減少顆粒表面的負電荷所致^(Vergouw et al., 1998)。



Hsu & Huang (2002)指出，除了無機的膠體粒子之外，微生物如 *Giardia* 及 *Cryptosporidium* 的表面在中性 pH 時，也帶有強烈的負電荷，其表面電荷主要受 pH 影響，pH 值降低則 ζ 值會趨向零；在混凝加藥過程中可藉由增加 H^+ 濃度或含正電荷的電解質鹽類，促使其 ζ 趨向零，減少斥力，此方式有助於去除微生物，其機制與濁度雷同。

Wu et al. (2007)提出，使用傳統的鋁鹽混凝劑及含有大量 Al_b 的 PACl，對含二氧化矽的人工原水進行試驗。結果顯示，原水加入 PACl 後在 pH 為 10.2 時會達到 IEP，而加入傳統鋁鹽要達到 IEP 的 pH 為 8.5；以 PACl 當混凝劑時， ζ 值在酸性範圍內隨著 pH 值增加而升高，

達到 pH 6.5 時為最高值，之後 pH 值持續增加，但已進入鹼性範圍， ζ 值會保持下降的趨勢。然而，以 PACl 當混凝劑時的最佳加藥量發生在 IEP 之前，推測此時是因為混凝劑量少，加上水體系統還在鹼性範圍內，所以發生了電性補釘的機制，也可能同時產生了架橋作用，才會導致最低的殘餘濁度。

Sansalone & Kim (2008)指出，隨著 PACl 混凝劑的增加，顆粒表面的負電荷會因水解鋁所產生的吸附-電性中和作用而減弱，使原本為負的 ζ 值趨正，其實驗結果顯示最適加藥量發生在 IEP 之前，主要因為 ζ 值達到 IEP 時的 pH 值過低，可能釋放過多 H^+ 離子，使顆粒發生電性逆轉，或是此時溶液中產生之水質條件不利於混凝劑的最佳解離狀態；歸納其結論為：形成最佳加藥量之混凝機制主要是由沉澱掃除所形成的，而加藥後達到最適加藥量的 pH 範圍為 6.8 至 8.3。

Lin et al. (2008)也指出，pH 除了影響顆粒的 ζ 值之外，也會影響 PACl 水解後產生的鋁物種，進而主導不同的混凝機制，使混凝效率產生差異。以上的研究顯示，即使在不同的原水條件下， ζ 值與水質參數的變化是有一致性的，只是變化幅度不同。

Lee et al. (2008)提出，以南韓漢江的河水為原水來源，並使用 $FeCl_3$ 、PACl 以及 3 種不同比例的 $FeCl_3$ 和 PACl 調配而成的混凝劑，在不同溫度(5°C、20°C 及 35°C)及 pH 值(5、6、7 及 8)之下進行試驗。

結果顯示，單就 PACl 來說，溫度升高，其對濁度的去除效率也會增加，而最好的濁度去除效率出現在溫度為 35°C 且 pH 為 6 時，但此時的效率與 pH 為 5 及 7 的數值相差無幾；而在較低溫時，不同 pH 值所對應的濁度去除效率差異較大，甚至在 5°C，pH 為 7 時的濁度去除效率還較 pH 為 6 時的數據為高；歸納其對 PACl 的研究，溫度升高有助於 PACl 去除濁度，但一般原水的水溫不會高至 35°C，所以現實狀況下，pH 值對濁度去除效率的影響大於溫度

Yan et al. (2008) 提出，pH 會影響 ζ 值及 PACl 當中的水解鋁物種組成。pH 值降低則 ζ 值升高，且隨著 PACl 水解出越多的 Al_b ， ζ 值會增加；雖然在中性及鹼性範圍之內， ζ 值隨 PACl 的 γ 值增加而升高，在 pH 為 7.0 時， γ 值越高會形成越多的 Al_b ，但當 pH 值降到 5.5 時， ζ 值會發生逆轉，此時即使 γ 值偏低仍能測得較高的 ζ 值，這是因為此狀況下也會生成較多的 Al_b 。另外，若 γ 值低，則 PACl 會形成較多的單體鋁，只生成少許 Al_b ，且在加藥後大多數單體鋁是溶解狀態，因此 ζ 值也不高；即使 PACl 的劑量也少，但只要其 γ 值高，則其 ζ 值仍然相當高。

Chen et al. (2009) 探討混凝過程中， $AlCl_3$ 、PACl- Al_{13} 及 PACl- Al_{30} 等 3 種混凝劑的水解沉澱行為之差異。結果顯示，最佳的 PACl- Al_{13} 水解 pH 條件為 8.5~9.5，且此時隨著劑量的增加，水解沉澱物的形成效率也隨之提高，有利於沉澱掃除；pH 值上升，則 3 種混凝劑形成

之水解產物的 ζ 值都會降低，而 PACl- Al_{13} 的 IEP 為 pH 9.6。在不控制 pH 值的條件下，提高混凝劑量會增加 ζ 值，此現象導因於加入混凝劑後會降低水體系統的 pH 值。

所以在各種 pH 狀況下，只要 PACl 的 γ 值夠高，能生成足夠的 Al_b ，加藥後就越容易使顆粒去除穩定狀態；但若水體的 pH 值過低，則容易加藥過量而形成再穩定狀態，此時可以降低 PACl 的 γ 值以減少水解形成過多的 Al_b ，或是增加水體的鹼度以消耗過多的 Al_b 。



2.4.2 離子強度

離子強度對顆粒 ζ 值的影響則是，若混凝劑解離出的金屬離子價數越高或濃度越高，離子強度越大，則加藥後的 ζ 值會增加。這些現象反映了 ζ 值的變化，說明了在壓縮顆粒電雙層的過程中，藉由增加水中陽離子的濃度可以使顆粒表面原本為負的 ζ 值趨向正值，所以由 ζ 值預測無機顆粒的去除是有效的。

Sansalone & Kim (2008)顯示都市逕流水當中的顆粒化學性質，發現即使濁度並不直接影響膠體顆粒的靜電特性，但靜電特性是由離子強度來影響電雙層所造成的，而逕流水濁度的高低與其離子強度的增減有一致的趨勢，濁度越低則離子強度越低，所以其顆粒表面的 ζ 會偏向負值。

然而許多學者認為這些研究依然無法明確解釋界達電位在混凝過程中所扮演的角色；雖然 ζ 值可以顯示顆粒在系統中的穩定狀態，卻不見得能與達到去穩定效果的加藥量成正比關係 (Letterman *et al.*, 1999; Pefferkorn, 2006)。

Le Corre *et al.* (2007)指出，在結晶聚集時，EM 或界達電位只有在以電性中和機制為主的混凝過程中才與混凝效率有關。

Xiao *et al.* (2008)則指出，pH 8左右時會使顆粒表面電位發生電性逆轉；在加入PACl混凝劑後，即使EM值相當高或低，都能測得相當低

的殘餘濁度值，其主因在於混凝過程中，若無水解鋁物種沉澱及形成膠羽，只靠電性中和的機制是很慢的，而良好的混凝機制主要是由沉澱掃除所形成；實驗結果顯示，不管其 ζ 為高正電或高負電性，只要pH的條件及水解出的鋁物種適當，有助於形成膠羽，產生沉澱掃除機制，系統就有機會能出現相當好的混凝效率，也就是說其濁度的去除率取決於系統當中的膠羽生長速率，而膠羽生長速率與pH及加藥量較有關，並非受EM值控制；反之即使EM=0，但如果pH條件及水解鋁物種不能增進膠羽的生長，則此時的混凝效率仍舊不彰。

界達電位常用來評估顆粒的狀態是否穩定，但是它在混凝過程中會受到許多因素的交互影響，有些學者的研究顯示等電位點時的加藥量為最適加藥量，也有些學者的研究結論認為過量加藥形成沉澱掃除時的加藥量才是最適加藥量，而以上研究文獻所使用的水體各不相同，有些是人工原水，有些是天然原水，其中的水質條件也不一樣，且有些添加藥劑來控制水質條件如pH等，有些沒有，所以使用界達電位來評估混凝效能是有爭議的。

第三章 研究方法及步驟

本研究自 2009 年 3 月至 9 月不定期於新竹淨水廠採集原水，其來源為頭前溪，採集完成後帶回實驗室；研究架構如圖 3.1，首先分析原水水質(包括 pH、濁度、鹼度、導電度)及測量顆粒表面界達電位，接著進行瓶杯試驗(Jar Test)。

藉由 Jar Test，探討快混加藥後的水樣，其界達電位與混沉後殘餘濁度之間的相對應關係，研判出最適加藥量，所以我們在此定義：能使殘餘濁度值降至相對低點的最少加藥量為最適加藥量，並將最適加藥量與加藥前後的各項水質參數作相關性分析，推論出其中相關性較高的水質參數，並整理這些參數對最適加藥量及其界達電位的影響，探討不同水質條件下，達到最適加藥量的界達電位以及混凝機制的關係，接著討論水質條件與最適加藥量的相關性，由影響最適加藥量的水質參數探究其與界達電位的關係。

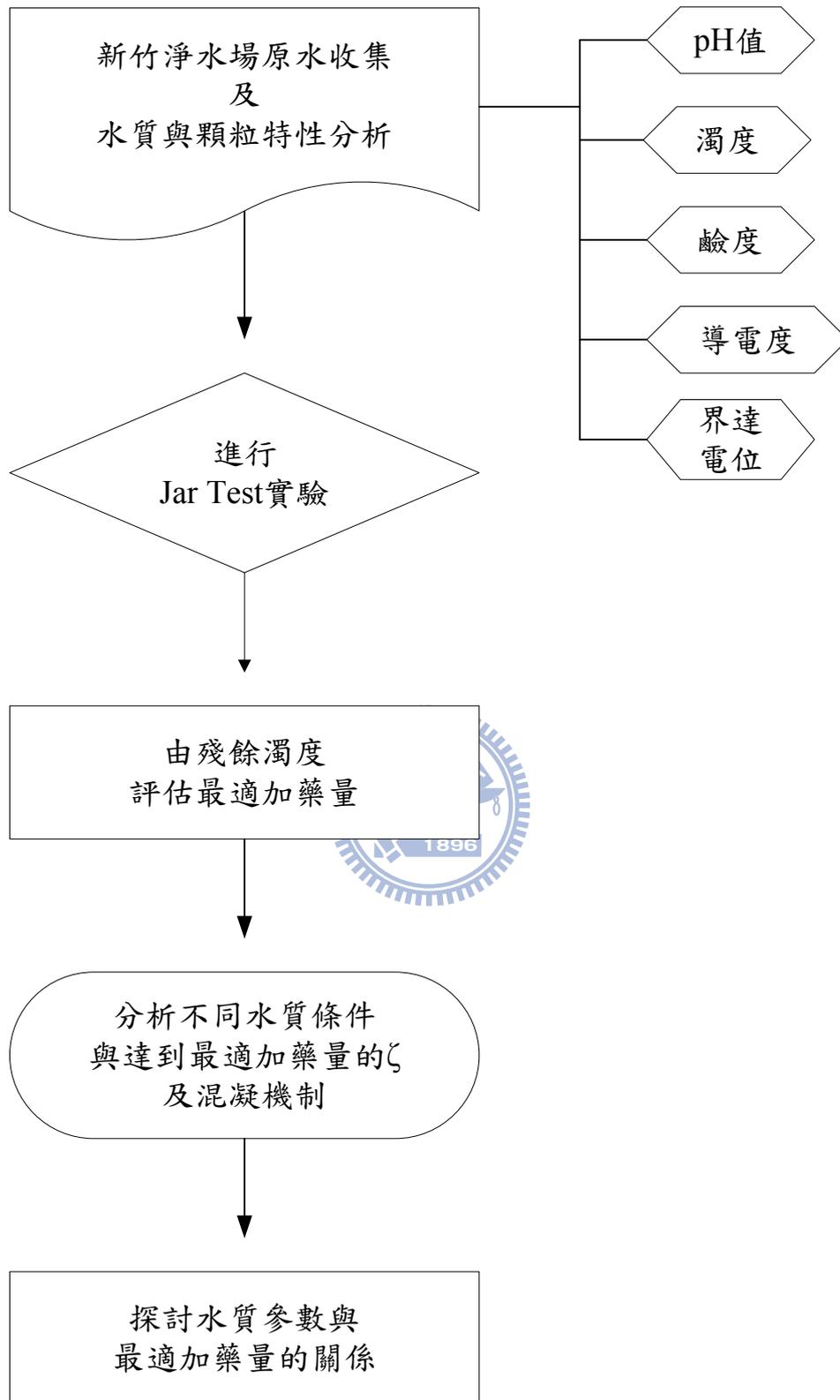


圖 3.1 研究架構

3.1 材料與設備

3.1.1 天然原水

於 2009 年 3 月至 9 月不定期於新竹淨水場採集原水，此原水來源為頭前溪水，採集回實驗室後放置陰涼處，3 天內分析其水質與顆粒特性及進行瓶杯試驗。

3.1.2 聚氯化鋁

採取淨水廠現場使用之聚氯化鋁(PACl)溶液，標定濃度，並稀釋至適當濃度；本實驗室稀釋至 $1 \text{ mL} = 1 \text{ mg/L as Al}$ 。

3.1.3 實驗設備及分析儀器



1. pH meter 及導電度計

由 WTW 公司製造，型號為 InoLab Multi Level 1，可同時偵測 pH 值及導電度；導電度的意義為表示液體的導電性質，一般水中導電度數值愈高者代表其水體中的電解質含量愈多，單位為 $\mu\text{S/cm}$ 。

2. 濁度計

使用 HACH 公司生產，型號為 2100 P 的濁度計，光源為鎢絲燈，量測水樣顆粒對光線的散射程度，藉此得到濁度值；其適用的濁度量測範圍為 0 至 1000 NTU。

3. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)

型號為 Jobin-Yvon JY24，以通入 Ar 氣體(6 L/min)來連續式量測 PACl 之中的總鋁濃度(Al_T)。

4. 瓶杯試驗機

攪拌器為以微電腦控制轉速的單槳式攪拌器，其槳葉是長方形，長*寬為 7.6*2.8(cm)；使用之混凝槽為正方形，其長*寬*高為 11.5 *11.5 *21(cm)，並以一次一杯水樣的方式進行實驗。

5. 界達電位儀

由英國 Malvern 公司生產，型號為 Zetasizer nano ZS，此儀器能偵測粒徑介於 3 nm~10 nm 之顆粒的界達電位。其偵測原理為在充滿待測水樣之量測管兩側施以適當電壓，利用電場作用，樣品中粒子會向其相反極性的方向移動，產生一電泳速度。偵測出之電泳速度後，再以 Henry Equation 換算成界達電位。其算式如下：

$$\zeta (mV) = \frac{3U_E \times \eta}{2\varepsilon \times f(Ka)}$$

式中：

ζ ：界達電位 (zeta potential)

U_E ：電泳速度(或稱電位勢：electrophoretic mobility)

η ：黏滯係數 (viscosity)

ε ：電解常數 (dielectric constant)

$f(Ka)$ ：Huckel Approximation (一般水溶液 ≈ 1.5)

3.2 研究方法

3.2.1 水質及顆粒特性分析項目

本研究先使用儀器分析新竹淨水廠之原水水質與顆粒特性(包括 pH、濁度、鹼度、導電度、溫度、顆粒表面界達電位)，接著進行瓶杯試驗。

3.2.2 瓶杯試驗

瓶杯試驗之功用，在於從實驗室模擬淨水廠之快混、慢混、沉澱單元的操作；此試驗使用正方形混凝槽模擬淨水廠的實際槽體，如圖 3.2，以攪拌器模擬快混及慢混情形，實驗參數由步驟詳述於后，目的是為了找出最適加藥量，並同時記錄此加藥量之下的加藥後水質參數。

本實驗室使用單槳式攪拌器以一次一杯水樣的方式進行試驗，此方式有別於一般能同時進行多組試驗的瓶杯試驗機，原因在於為避免因測量時間的延宕，使得水質參數的數值觀測上(ex: pH、殘餘濁度...等)發生誤差，導致誤判混凝劑的最適加藥量，才以此方式進行試驗。

步驟：

1. 以定量瓶取 1 L 原水置於混凝槽中，將攪拌器轉速調整至 240 rpm 的速度，此時 G 值約為 604 s^{-1} ，準備加藥進行快混階段。
2. 使用 pipe 吸取混凝劑，於槽中心點附近水面上 1cm 處加藥，並記錄加藥前及加藥後 75 秒時的 pH 值，同時在加藥後 75 秒，即快混階段結束時，量測水樣的顆粒表面之界達電位值。
3. 快混結束後，將攪拌器轉速調降至 30 rpm 的速度運轉 20 分鐘，此時系統即進入慢混階段。
4. 將混凝槽靜置 20 分鐘，進入沉澱階段；沉澱結束後，打開混凝槽的出流閥以收集混沉後水樣之上層液，以濁度計量測其殘餘濁度。
5. 選擇不同加藥量進行試驗，步驟以此類推。

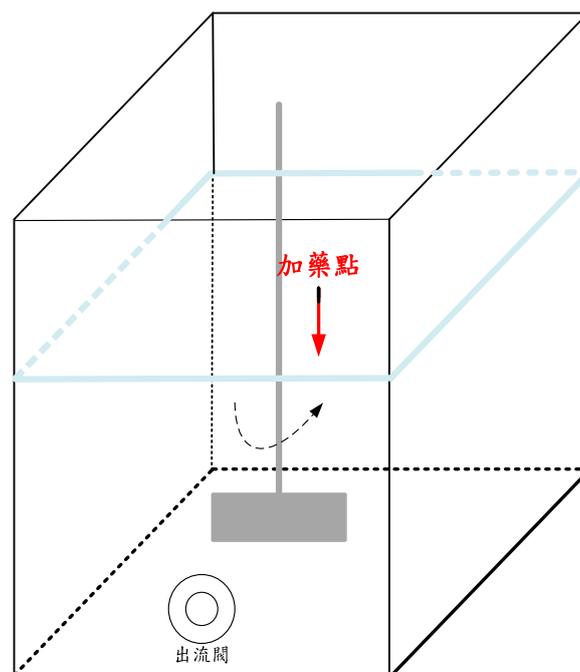


圖 3.2 瓶杯試驗之混凝槽示意圖

眾多文獻顯示，快混後水樣之顆粒表面界達電位達到等電位點時的劑量為最適加藥量，所以初步決定混凝劑量之依據為快混後 ζ 值，以界達電位儀量測， ζ 值 ≈ 0 即為 IEP；選擇劑量差異的策略為，同一批數據的加藥劑量盡可能以快混後 ζ 值為 IEP 時的劑量值為最初依據，依此劑量作增減，同時記錄不同加藥量之下，快混加藥後之懸浮液中的顆粒表面 ζ 值，以及經過慢混及沉澱後之上層液的殘餘濁度，評估不同加藥量對混凝效率的影響，並由殘餘濁度最低值所對應的加藥量為最適加藥量，以利稍後與加藥前後的水質參數進行相關性分析。



第四章 結果與討論

由於採集自頭前溪之天然原水濁度變化相當大，即使原水濁度相差不多的情況下也有可能測得不同之水質，且不同濁度範圍的樣本數量不一，因此無法就單一濁度之下的水質條件作個別比較，所以將原水濁度數據分成 3 個範圍，來分析比較。

4.1 不同原水濁度的水質與顆粒特性

表 4.1 顯示原水的水質，如 pH、濁度、鹼度與導電度，及其數據範圍及平均值；由此表可知，原水濁度越高，原水參數如 pH、鹼度與導電度有下降的趨勢。表 4.2 則顯示不同原水濁度範圍的顆粒表面界達電位，由此可約略看出，原水濁度升高則其顆粒表面界達電位相對降低。濁度對水質特性及界達電位的探討細分如下：

4.1.1 pH/鹼度

在 pH 的變化趨勢上，如前所述，原水濁度升高導因於降雨，而降下的雨水因 pH 值較低或是在逕流入河川時夾帶了酸性物質，所以使原水的 pH 值下降；另一方面，由於從河川取得的原水中，其鹼度主要是碳酸氫根、碳酸根及氫氧根所產生的，而雨水所含氫離子的量比較多，會跟以上這些離子產生酸鹼中和的反應，因此導致鹼度降低，pH 值下降。

4.1.2 導電度

導電度值可代表離子強度，實驗結果符合多數文獻所示，它變化的趨勢為隨著濁度升高而降低，同時界達電位亦隨之降低。水蒸氣在凝結為液態水的降雨過程中，自大氣中夾帶沉降的物質多非電解質，且降雨沖刷地表進入河川的物質，也大多不是帶正電的物質，而是表面帶負電的微粒，因此稀釋及降低原本水體的導電度，是故濁度升高，但導電度降低，此現象與 Sansalone & Kim (2008)的研究結果剛好相反，原因亦同前述，此研究的水體濁度會上升肇因於降雨沖刷都市建築表面，而建築多為水泥構成，所以其表面多為帶正電荷的離子或物質，如 Ca^{2+} ，所以其導電度才會隨之升高。



4.1.3 界達電位

由於濁度升高肇因於降雨，而雨水沖刷地表，會增加水體中的懸浮微粒，所以濁度升高則 ζ 值降低，此結果與 Sansalone & Kim (2008)的研究結論相左，主要原因在於上述學者研究的水體為都市逕流，而降雨沖刷都市建築表面，會夾帶大量含正電荷的物質，所以其濁度升高反而降低都市逕流水的 ζ 值。

表4.1 不同原水濁度的水質參數及顆粒特性

水質及顆粒特性 分析項目	低濁度(0~50 NTU)		高濁度(300~2700 NTU)	
	範圍	平均值	範圍	平均值
pH	7.5~8.4	7.9	6.3~7.7	7.3
鹼度 (mg/L as CaCO ₃)	203~370	227	105~166	143
導電度 (μS/cm)	281~420	316	172~288	223
顆粒表面界達電位 (mV)	-- -18.8 ~ -12.8 --		-- -23.0 ~ -18.2 --	

4.2 顆粒快混後界達電位與混凝機制之關係

在快混階段加入混凝劑會改變懸浮液中顆粒的表面電性，使顆粒之間發生去穩定的機制，而有機會凝聚形成更大的顆粒，影響後續慢混階段當中，顆粒之間碰撞聚集的機率，進而增加濁度顆粒的沉澱能力，提高濁度顆粒的去除效率。

由於低濁度同時意味著水體裡的懸浮膠體粒子數目不足，雖然顆粒之間的斥力會被混凝劑水解後產生之離子抵消，當界達電位值為零，此時的混凝機制為電性中和，不過因粒子數目不足，所以顆粒之間碰撞機會不高，仍不易聚集形成較大的膠體顆粒沉降，也就是說低濁度原水產生的混凝機制以電性中和為主，但因加藥量低，所以很難再形成沉澱掃除。

隨著濁度增加，帶負電的顆粒增多，其膠體表面 ζ 值會降低，加入混凝劑後，理論上其達到電性中和的劑量應該也會隨之增加，其則不然，原因在於濁度增加往往也代表了其他影響加藥量的水質參數會有變化，這些因素會交互作用，因此不能只以單一的水質參數進行探討，稍後將有更詳盡的說明。

較高濁度的原水，其 $|\zeta|$ 值較高且為負值，理論上得加入較多混凝劑量才能令其 ζ 值由負趨向零，使混凝機制達到電性中和，但混凝機制如果只靠電性中和，則效果是相當慢且不理想的；以較高濁度的原水

做 Jar Test 有時能發現到，最適加藥量所對應的快混後 ζ 值為負，也就是說系統尚未達到電性中和，卻能使顆粒形成良好的聚集並沉降，其原因可能在於濁度升高，代表水體裡的懸浮膠體粒子增加，則其相互之間的碰撞效率也會隨之增加，有助於促進沉澱掃除及因電性中和或電性補釘^(林, 2008)所形成的顆粒聚集。

一般來說，不同濁度及水質條件會產生不同的混凝現象，所以如圖 4.1 所示，藉由三種不同且具有典型差異性的原水濁度，來探討加藥量與顆粒表面界達電位及快混後殘餘濁度之間的關係，並分析混凝機制與界達電位的相關性。而混凝機制中，沉澱掃除的濁度去除效率遠高於電性中和，所以此時所對應的 RT 值會低於達到等電位點時的 RT 值，再對照最佳加藥量的定義，可知大多數的最適加藥量是由沉澱掃除所形成的。

圖 4.1 (a) 的水樣為低濁度的原水，此圖顯示，加藥之前的顆粒表面 ζ 值相當低，而快混加藥後， ζ 值會隨著加藥量的增加而升高，其相對應之 RT 值也有逐漸下降的趨勢；但持續加藥後，顆粒發生電性逆轉， ζ 值由負轉為正，會使得顆粒間再度產生斥力，並使得系統趨於穩定，同時過量加藥也會產生過多的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠體懸浮於上層液，導致 RT 值反而增加。

但若是再持續加藥，使得加藥量遠高於達到 IEP 時的劑量，則顆粒

之間也有可能形成沉澱掃除，結果使得一度因加藥過量而上升的 RT 值再度下降。加藥量為 1.5 mg/L as Al 時，其所對應的上層液 RT 值最低， ζ 值達到電中性，剛好符合多數文獻所顯示，最適加藥量為顆粒達到電性中和，即為 IEP 時的加藥量，故判斷此次試驗的最適加藥量為 1.5 mg/L as Al。

當原水濁度增加，如圖 4.1 (b) 所示，達到 IEP 時的混凝劑量有隨之增加的趨勢；濁度增加代表水中顆粒數增加，且其加藥前的 ζ 值亦隨之降低，因此需要更多混凝劑才能使 ζ 值為零，使其達到電性中和及去穩定，然而其最適加藥量並非出現在 IEP 時。

當加藥量超過 IEP 時，水中的膠體顆粒有機會形成沉澱掃除，此機制去除濁度的效果遠大於電性中和，但如果水體濁度過低，水中顆粒數不夠，則最良好的濁度去除機制為電性中和，且很難形成沉澱掃除；所以圖 4.1 (a) 顯示了低濁度水體的濁度去除機制，以電性中和為主，IEP 時的混凝劑量即為最適加藥量，而圖 4.1 (b) 則說明，隨著濁度升高，水中顆粒數增加到某種程度時，有機會產生沉澱掃除，此機制對於濁度的去除較電性中和有效，且此時相對應的最適加藥量通常會稍微超過達到 IEP 時的劑量。

隨著原水濁度暴增，如圖 4.1 (c)，也可看出其最適加藥量並非顆粒達到電性中和時的加藥劑量，其達到 IEP 時的劑量上升到 4 mg/L as Al

以上。推測原因可能為原水濁度較高，水中顆粒數多， ζ 值較為偏負，所以需要較多混凝劑才能達到電性中和，且其在加藥 3 mg/L as Al 時的 RT 值還比在加藥 4 mg/L as Al 時的 RT 值低，原因可能在於高濁度原水的鹼度偏低，所以很容易使得加藥後的 pH 值低於 7，而前者較後者接近中性，所以有較好的去除效果；或因高濁度原水中的顆粒數相當多，加藥後即使未達 IEP 也可能發生沉澱掃除現象。

圖 4.1 (c) 的最適加藥量落在 5 mg/L as Al，推測此結果乃因沉澱掃除作用所致，接著再增加藥量就會形成過量加藥，顆粒之間斥力增加，此時的 RT 值就又升高了。

由以上結果可知，最適加藥量是有隨著原水濁度上升而增加的趨勢，但在原水濁度較高的狀況下，濁度的去除機制以沉澱掃除作用為主，而低濁度原水雖然也有沉澱掃除的現象，但跟電性中和的機制比較起來並不明顯。對照先前文獻回顧所述，界達電位值為零，即為等電位點時，膠體顆粒混凝的機制為電性中和；而加藥量超過等電位點之後，顆粒之間有可能形成再穩定現象，此時殘餘濁度值反而升高；但若再持續加藥，界達電位值會升高到某種程度時，則顆粒之間也有可能形成沉澱掃除。

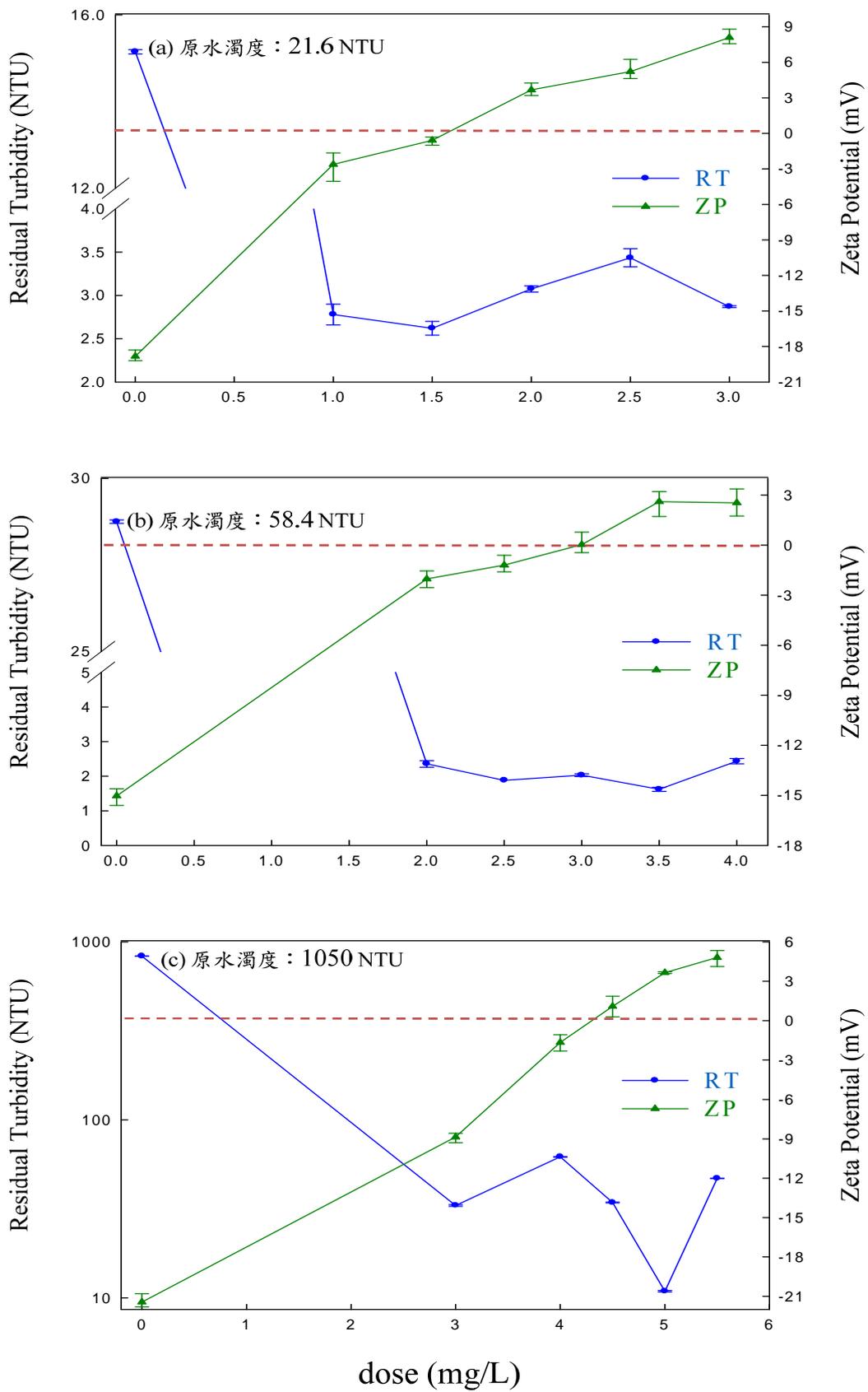


圖 4.1 不同濁度時加藥量與殘餘濁度及快混後顆粒表面 ζ 的關係

圖 4.2 顯示每批數據的最適加藥量與其所對應的 RT 值及 ζ 值；由此圖可知，加藥量越高，則 ζ 值有增加的趨勢，但所對應之 RT 值卻不一定是最低的。

雖然最適加藥量也稍微有隨著 ζ 值增加的趨勢，但其實並不明顯，且其對應之最低 RT 值的分佈也沒有一致性，僅能看出劑量在 2~3 mg/L 時出現最適加藥量的機會最高；而最適加藥量所對應之 ζ 值為 IEP 的比例不高，顯示較佳的混凝機制很少單獨由電性中和形成，大多數的最低 RT 值是由電性中和加沉澱掃除，甚至其它如架橋作用或電性補釘等機制所造成的。

然而圖 4.1 不過就眾多數據中舉例，說明不同混凝機制達到最適加藥量的狀況，實際上每批原水達到最適加藥量時的混凝機制不一，有些主要是靠電性中和，有些藉由沉澱掃除，有些二者兼具，也有可能發生電性補釘或架橋作用，即使已經先將濁度區分範圍，但同一濁度範圍之下的各批數據，其達到最佳加藥量的混凝機制依然沒有一致性，有些數據的最適加藥量剛好是 IEP 時，有些不是，所以有必要進一步就濁度、pH、鹼度等等不同水質條件來進行探討。

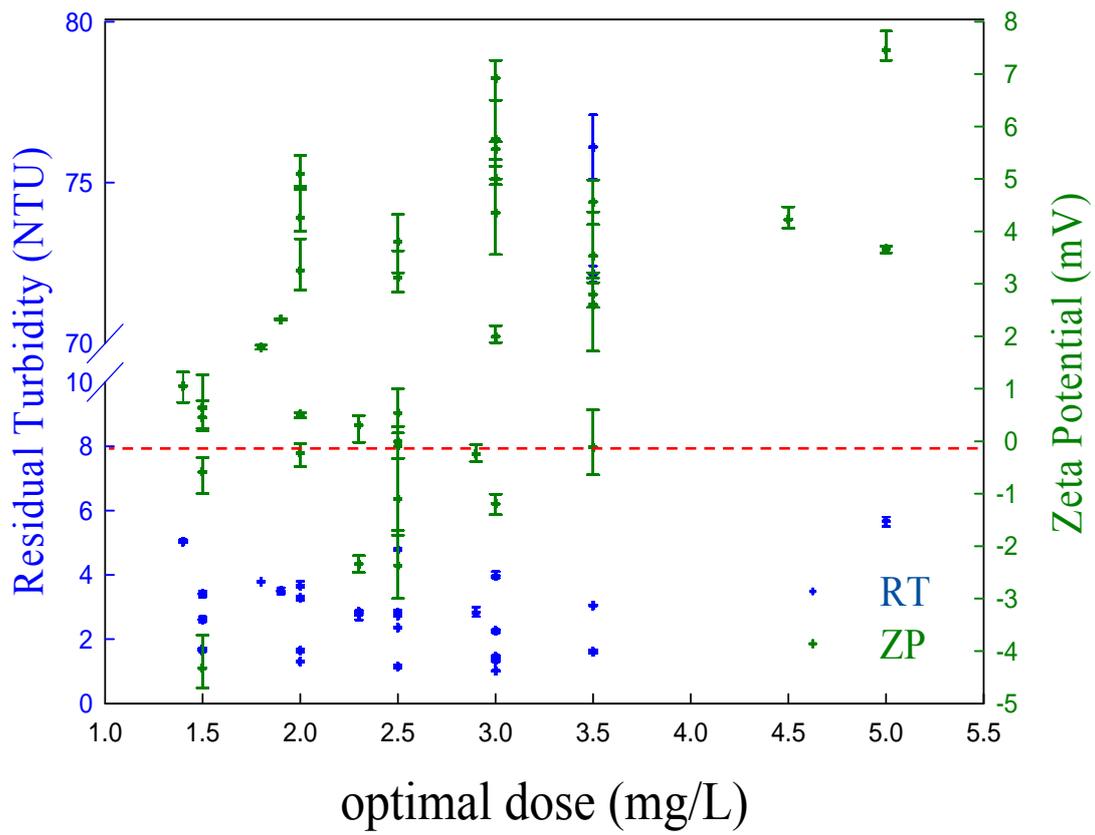


圖 4.2 加藥量與殘餘濁度及快混後顆粒表面 ζ 的關係

4.3 原水水質參數與最適加藥量的相關性

4.3.1 濁度

在混凝過程中，濁度的影響主要在於，其數值高低會影響表面帶有相異電荷的物質，它們之間的吸附及離子交換能力，以及顆粒之間聚集的情形；濁度增加，顆粒碰撞效率也會隨之增加，但並不表示其最適加藥量也必定會隨之增加，如圖 4.3 所示。

圖 4.3 顯示達到最適加藥量的狀況下，不同濁度的快混後 pH 與顆粒表面 ζ 之關係。

由圖 4.3 (a)可知，在低濁度(0~50 NTU)時，大多數的最適加藥量之 ζ 偏正值，且有將近半數水樣的最適加藥量發生在 IEP 時，去除機制為電性中和；其他數據的最適加藥量則是超過 IEP，此時的去除機制以沉澱掃除為主，推論此乃導因於殊異的水質條件，如 pH 值/鹼度... 等等因素，所以即使低濁度的原水仍有機會發生沉澱掃除。

同樣地，由圖 4.3 (b)可知，在中濁度(50~100 NTU)時也有近半數水樣的最適加藥量發生在 IEP 時，而其他數據之最適加藥量的 ζ 值均偏正，所以此時的濁度去除機制以沉澱掃除為主。

在高濁度(>100 NTU)時，濁度的去除機制以沉澱掃除為主，原因應該是此時所採集之原水鹼度均偏低，不足以供混凝劑水解消耗，以致於加入微量藥劑即可使 ζ 值由負轉正，所以此時最適加藥量之 ζ 均偏

正值，由圖 4.3 (c)可知。

總結看來，從圖 4.3 可確認的是，在最適加藥量之下，低濁度時，其加藥後 pH 值範圍約為 7.2~7.8，中濁度時的 final pH 值約為 7.1~7.4，而高濁度時的 final pH 值大多為 6~7，此結果顯示因應濁度升高所伴隨而來的鹼度降低現象，達到最適加藥量時的 pH 值有下降的趨勢，若鹼度過低，則 final pH 值未達中性，也就是甚至在弱酸性時就能達到最適加藥量。圖 4.3 亦顯示，達到最適加藥量的混凝機制有電性中和也有沉澱掃除，其加藥後 pH 值大多介於 7~8，但電性中和時的 final pH 都接近 pH 中性，由此可知，除了高濁度的部分數據之外，混凝加藥後的 pH 接近中性偏鹼時的效果最好。



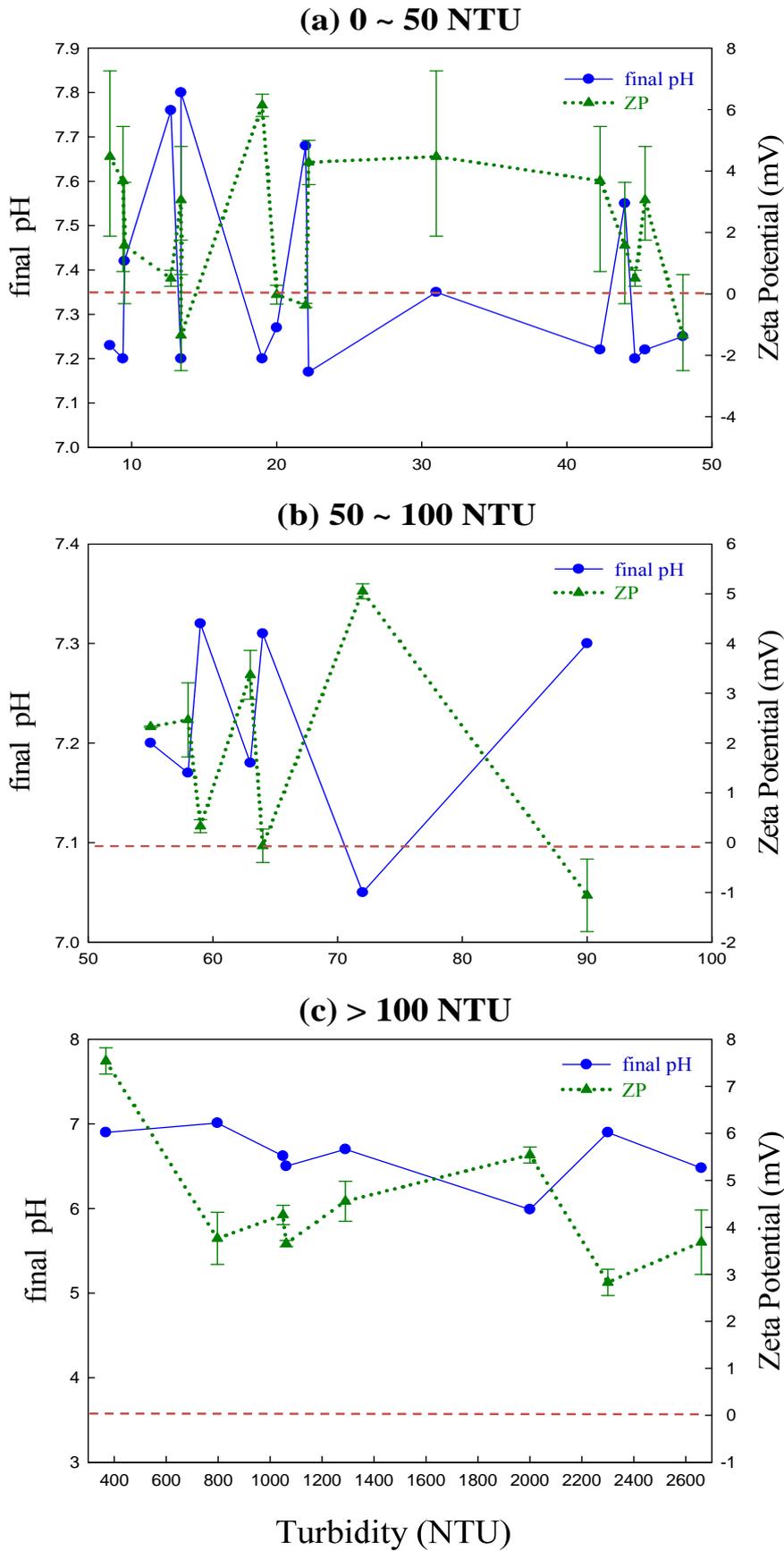


圖 4.3 最適加藥量時，不同濁度的快混後 pH 與顆粒表面 ζ 之關係

4.3.2 pH/鹼度

最適加藥量與原水pH值無相關性，且原水鹼度與原水pH值亦無相關性，但它卻與快混加藥後的pH值有部分關連，主要原因為，PACl加藥水解後會消耗水中的氫氧根離子，導致鹼度被消耗而使pH值下降，而pH下降的趨勢代表原水中鹼度被混凝劑消耗的程度。

由先前探討快混後pH值可知，若有合適的鹼度條件，能讓加藥量在快混結束後使系統接近中性pH值的話，則此劑量被判定為最適加藥量的機會將較其他劑量為高，因此時可能同時產生電性中和及沉澱掃除機制，所以最適加藥量與原水鹼度之間是有某種相關性存在的，但多數文獻的實驗所使用之水樣為人工原水，而本實驗使用從淨水廠取得之天然原水，因每批原水數據之間的濁度差異頗大，所以將數據依濁度範圍做區分，以利後續的分析探討。

從先前表4.1看來，原水濁度與鹼度大致上呈現負相關的趨勢；即使水樣是天然原水，在某些濁度範圍之下，最適加藥量與原水鹼度之間仍舊有相當高的相關性，尤其在圖4.4 (a)低濁度(0~50 NTU)及圖4.4 (b)高濁度(>100 NTU)時所得之相關性更是分別高達0.77與0.86，所以在探討天然原水的最佳加藥量時，鹼度是不可忽略的因素。

實驗結果亦發現，在低濁度時，其最適加藥量與原水鹼度呈現正相關性，這樣的結果是合理的；若原水鹼度越高，則需要越多混凝劑來

消耗鹼度，以達到最良好的混凝條件，也就是接近中性的pH值範圍，產生混凝效果較好的機制，例如沉澱掃除，所以最適加藥量也會隨之升高。

低濁度時，最適加藥量與原水鹼度的相關性可由圖4.4 (a)所看出，最適加藥量隨原水鹼度之變化的增減，大略呈現正相關性；在低濁度時，鹼度較高，可被PACl消耗，所以加藥後達到最適加藥量的pH範圍較大，也較容易使final pH值落在中性範圍，產生混凝效果較好的機制，令RT值更為理想，因此鹼度越高，消耗的混凝劑量越多，PACl會水解生成越多的 $Al(OH)_3$ ，此時的混凝機制以沉澱掃除為主，最適加藥量與原水鹼度呈現正相關性。

然而在高濁度的原水條件之下，最適加藥量與原水鹼度卻呈現高度的負相關性；先前討論水質特性時已述，原水來源為河川水，它的鹼度來源主要是碳酸氫根、碳酸根及氫氧根所產生的，而降雨導致原水濁度升高，且因雨水pH值較低或是夾帶酸性物質逕流入河川，又雨水所含氫離子的量比較多，會跟以上這些物質產生酸鹼中和的反應，導致鹼度降低，pH值下降，所以高濁度原水的鹼度普遍會偏低。

從圖4.4 (b)可知，高濁度時的最適加藥量與原水鹼度之間的相關性相當高，但為負相關，推論因此時的原水鹼度相當低，pH值也不高，所以PACl在尚未水解至最佳狀態前就已經將鹼度消耗殆盡，致使此範

圍數據的final pH幾乎都低於7；但若溶液pH值過低，則不利於生成最佳的PACl水解物種以及形成最好的混凝機制，導致在此狀態下，若鹼度越低，則反而需要越多混凝劑量才能達到最適加藥量；另一種推論則是，因濁度越高本來就需越多混凝劑量，又剛好在此濁度範圍時，濁度越高其鹼度通常越低，所以在此相關性分析上才會出現鹼度越低，最適加藥量反而越高的現象。

由上述可知，就混凝機制來說，因高濁度原水的鹼度偏低，加藥後水體之pH很容易便降到酸性範圍，不利PACl水解出適當的物種，產生最好的混凝機制，所以此時主要藉由單體鋁 Al^{3+} 及 Al_{13}^{7+} ，以其電性中和能力來進行混凝作用^(陳 2005)，達到最適加藥量時的 ζ 值易因過多之正電荷而高於IEP。



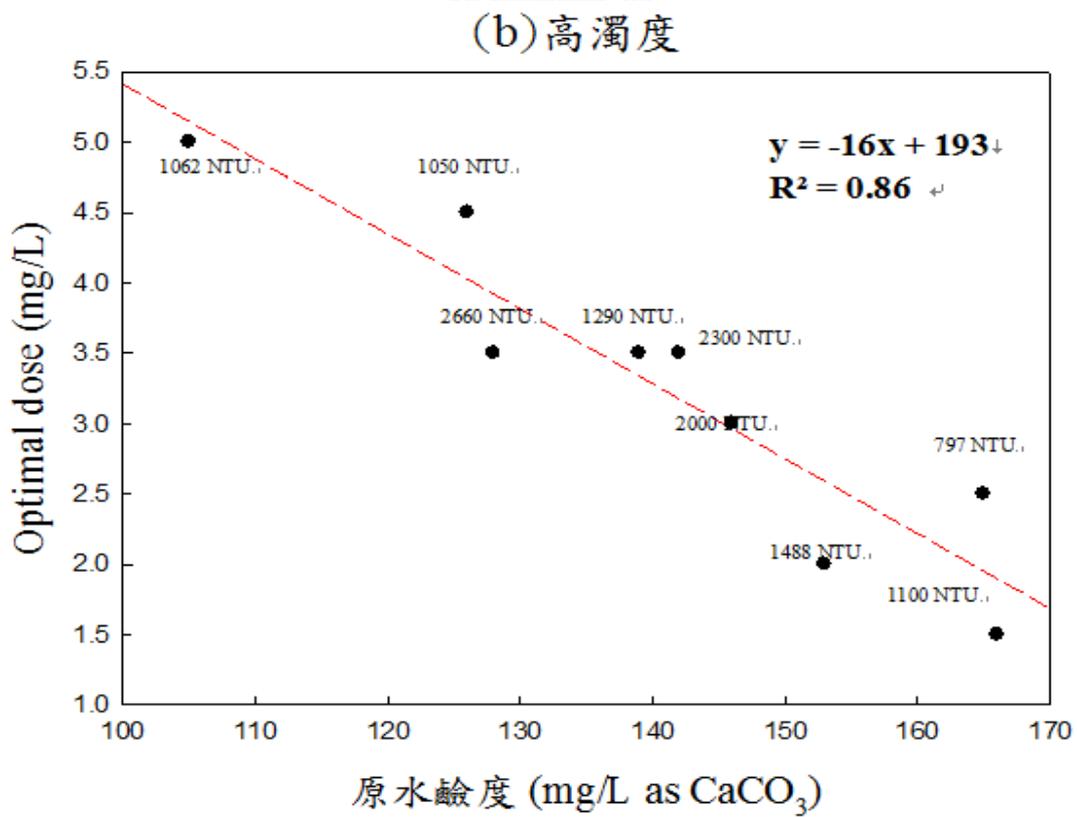
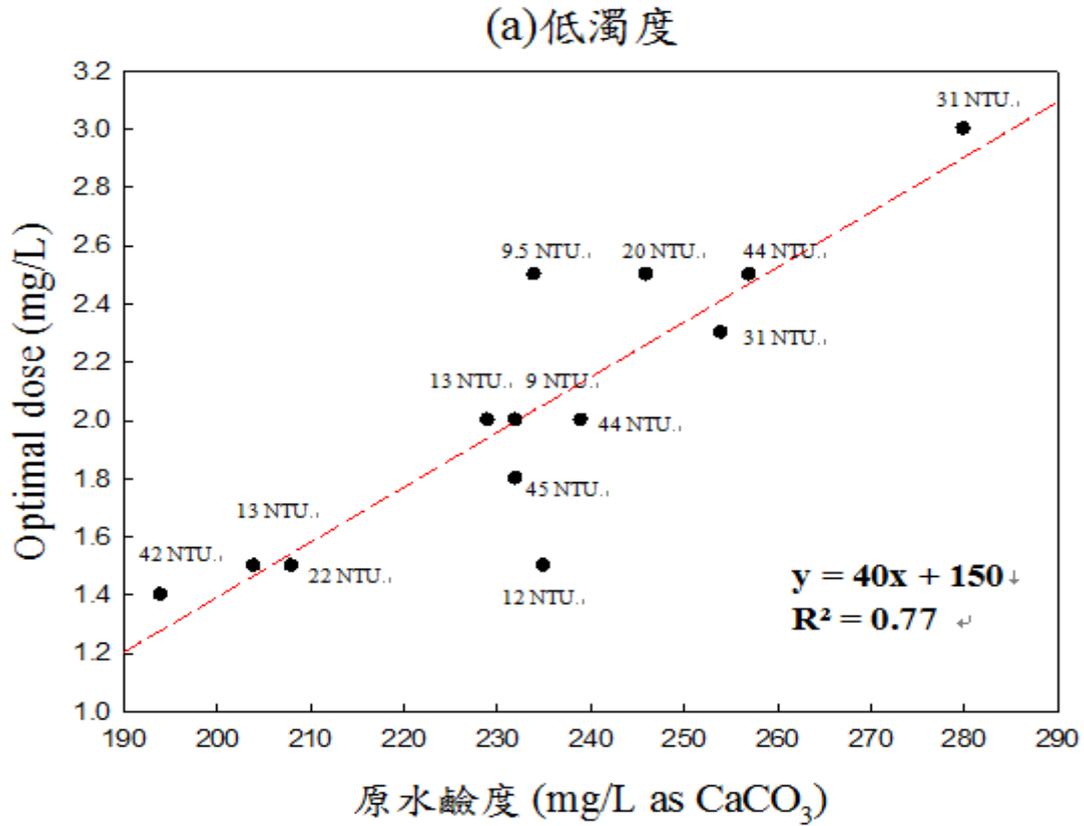


圖4.4 不同濁度之下的最適加藥量與原水鹼度之關係

第五章 結論

1. 原水濁度越高，其pH、鹼度與導電度有下降的趨勢，且濁度升高則其顆粒表面 ζ 值會降低。
2. 最適加藥量大多發生在快混後顆粒 ζ 值偏正的劑量，而此時的 ζ 值依原水水質及顆粒特性的狀況不同，因此有所差異，但大略落在2~6 mV之間，此時的混凝機制以沉澱掃除為主；一般濁度原水之快混後pH以接近中性偏鹼時的混凝效果最好，混凝機制同樣依靠沉澱掃除。
3. 原水參數當中以鹼度影響最適加藥量最為明顯。在原水低濁度時，最適加藥量與原水鹼度呈現正相關；在原水高濁度時，最適加藥量與鹼度呈現負相關。

第六章 建議

因最適加藥量與天然原水鹼度的相關性不低，所以可嘗試配製濁度相同，但控制鹼度條件的人工原水來進行試驗，進一步探討最適加藥量與鹼度的相關性。



參考文獻

- Annadurai, G., Sung, S.S. and Lee, D.J (2004) "Simultaneous removal of turbidity and humic acid from high turbidity stormwater" *Advances in Environmental Research*, 8, 713-725.
- Chen, Z., Luan, Z., Jia, Z. and Li, X. (2009) "Study on the hydrolysis/precipitation behavior of Keggin Al_{13} and Al_{30} polymers in polyaluminum solutions" *Journal of Environmental Management*, 90, 2831-2840.
- Duan, J. and Gregory, J. (2003) "Coagulation by hydrolysing metal salts" *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475-502.
- Gao, B.Y., Yue, Q.Y., Wang, B.J. and Chu, Y.B. (2003) "Poly-aluminum-silicate-chloride (PASiC)-a new type of composite inorganic polymer coagulant" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229, 121-127.
- Gao, B.Y., Chu, Y.B., Yue, Q.Y., Wang, B.J. and Wang, S.G. (2005) "Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al_{13} content" *Journal of Environmental Management*, 76, 143-147.
- Gao, B., Chu, Y., Yue, Q. and Wang, Y. (2009) "Purification and characterization of Al_{13} species in coagulant polyaluminum chloride" *Journal of Environmental Sciences*, 21, 18-22.
- Hsu, B.M. and Huang, C. P. (2001) "Influence of ionic strength and pH on hydrophobicity and zeta potential of *Giardia* and *Cryptosporidium*" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201, 201-206.
- Hu, C., Liu, H. and Qu, J. (2005) "Preparation and characterization of polyaluminum chloride containing high content of Al_{13} and active chlorine" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260, 109-117.
- Hu, C., Liu, H., Qu, J., Wang, D. and Ru, J. (2006) "Coagulation Behavior of Aluminum Salts in Eutrophic Water: Significance of Al_{13} Species and pH Control" *Environmental Science & Technology*, 40, 325-331.

Kretzschmar, R., Holthoff, H. and Sticher, H. (1998) "Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study" *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 95-103

Lee, S.J., Lee, Y.J. and Nam, S.H. (2008) "Improvement in the coagulation performance by combining Al and Fe coagulants in water purification" *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 505-512

Lin, J.R., Chin, C. J., Huang, C. P., Pan, J. R. and Wang, D. (2008) "Coagulation behavior of Al₁₃ aggregates" *Water Research*, 42, 4281-4290.

Lin, J. R., Huang, C. P., Pan, J. R. and Wang, D. (2008) "Effect of Al(III) speciation on coagulation of highly turbid water" *Chemosphere*, 72, 189-196.

Morfesis, A., Jacobson, A. M., Frollini, R., Helgeson, M., Billica, J. and Gertig, K. R. (2009) "Role of Zeta (ζ) Potential in the Optimization of Water Treatment Facility Operations" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2305-2308.

Sansalone, J.J. and Kim, J.Y. (2008) "Zeta potential of clay-size particles in urban rainfall-runoff during hydrologic transport" *Journal of Hydrology*, 356, 163-173.

Sansalone, J.J. and Kim, J.Y. (2008) "Suspended particle destabilization in retained urban stormwater as a function of coagulant dosage and redox conditions" *Water Research*, 42, 909-922.

Wang, D., Sun W., Xu.Y., Tang, H. and Gregory, J. (2004) "Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACI" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 243, 1-10.

Wang, D. and Tang, H. (2006) "Quantitative model of coagulation with inorganic polymer flocculant PACI : Application of the PCNM". *Journal of Environmental Engineering.*, 132, 434-441.

Wu, X., Ge, X., Wang, D. and Tang, H. (2007) "Coagulation of silica microspheres with hydrolyzed Al(III)-Significance of Al₁₃ and Al₁₃ aggregates" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330, 72-79.

Wu, X., Wang, D., Ge, X. and Tang, H. (2008) "Distinct coagulation mechanism and

model between alum and high Al₁₃-PACl” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 305, 89-96.

Wu, X., Ge, X., Wang, D. and Tang, H. (2009) “Distinct mechanisms of particle aggregation induced by alum and PACl: Floc structure and DLVO evaluation” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347, 56-63.

Xiao, F., Ma, J., Yi, P. and Huang, H. J. C. (2008) “Effects of low temperature on coagulation of kaolinite suspensions” *Water Research*, 42, 2983-2992.

Xiao, F., Zhang, X. and Lee, C. (2008) “Is electrophoretic mobility determination meaningful for aluminum(III) coagulation of kaolinite suspension?” *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, 348-353.

Ye, C., Wang, D., Shi, B., Yu, J., Qu, J., Edwards, M. and Tang, H. (2007) “Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch ” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294, 163-173.

Yan, M., Wang, D., Qu, J., He, W. and Chow, C. (2007) “Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Ala, Alb, and Alc) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters” *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 482-489.

Yan, M., Wang, D., Yu, J., Ni, J., Edwards, M. and Qu, J. (2008) “Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/Alkalinity and speciation” *Chemosphere*, 71, 1665-1673.

李坤峰 (2000) “飲用水處理程序二階段添加PAC與污泥毯穩定度提昇之研究”，元智大學化學工程研究所碩士論文。

李文善 (2007) “預先混凝處理之截留式微過濾薄膜回收淨水場砂濾反洗水之研究：膠羽特性影響”，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

林志麟 (2008) “聚氯化鋁水解物種之混凝行為：膠體去穩定機制及膠羽形成分析”，國立交通大學環境工程研究所博士論文。

陳俞蓁 (2002) “混凝對表面水濁度去除之研究”，國立成功大學環境工程研究所

碩士論文。

陳韋弘 (2005) “混凝劑 Al 型態對高濁水混凝行為之影響”，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

莊竣皓 (2007) “淡水河流域鹼度、酸鹼值與主要離子之時空變化”，國立中央大學水文科學研究所碩士論文。

劉奕甫 (2007) “低濁原水處理策略評估：實驗室及現場診斷”，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

陳曼莉 (2008) “自來水設施維護管理指南 第七篇 淨水設施”，中華民國自來水協會技術報告。

黃志彬、袁如馨 (2007) “高純度 Al_{13} 混凝劑之混凝特性及製備研究”，台灣自來水公司研究報告十月。

黃志彬 (2008) “水公司淨水場低濁度難處理原水處理最適化之研究”，台灣自來水公司研究報告七月。

