

國立交通大學  
環境工程研究所

碩士論文

鋁水解物種對腐植酸混凝行為之影響

Effects of Hydrolyzed Al Species on Coagulation  
of Humic Acid



研究生：胡靖宜

指導教授：黃志彬 博士

中華民國九十七年一月

鋁水解物種對腐植酸混凝行為之影響

**Effects of Hydrolyzed Al Species on Coagulation of Humic Acid**

研究生：胡靖宜

Student : Jingyi Hu

指導教授：黃志彬

Advisor : Chihpin Huang

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

January 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 七 年 一 月

# 鋁水解物種對腐植酸混凝行為之影響

研究生：胡靖宜

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

混凝劑中鋁水解物種受溶液pH之影響極大，且鋁水解物種型態分佈會影響混沉移除有機物之效能。本研究中以人工配製之腐植酸溶液進行混凝試驗，探討二種不同聚合鋁( $Al_{13}$ )含量為 7% 及 96% 之聚氯化鋁(PACl)混凝劑對腐植酸之混沉移除成效，並使用傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)及固態鋁核磁共振光譜(Solid-state  $^{27}Al$  NMR)分析混凝過程中形成之膠羽，了解腐植酸表面官能基與鋁物種間相互作用之特性，同時以溼式SEM (Wet SEM)觀察形成膠羽之構造型態。

研究結果顯示，在不控制pH條件下，PACl- $Al_{13}$ 混凝移除腐植酸所需之加藥量較 PACl-1 少。在酸性條件下(pH 4~6)，混沉移除腐植酸之效能為最佳，此時腐植酸與單體鋁或聚合鋁進行錯合作用及電性中和反應；在中性偏酸性條件下(pH 6)，高聚合鋁含量之PACl混凝劑達到最佳混凝效能所需之加藥量較少，此時之混凝機制以電性中和為主，且參與反應之鋁物種主要是與腐植酸上之羧基(-COOH)反應，低聚合鋁含量之PACl其膠羽呈線狀，而高聚合鋁含量PACl之膠羽同樣成線狀但彎曲度較大；當在鹼性條件(pH 8)時，兩種PACl之混凝效能均低落，此時需增加高聚合鋁含量之PACl加藥量，才能增加腐植酸之移除，而此時腐植酸與鋁物種作用之官能基主要為酚基(-OH)，同時亦有少量羧基(-COOH)參與反應，此時因有強大的電性中和作用導致混凝之膠羽結構緊密近似球狀。此外，Solid-state  $^{27}Al$  NMR分析混凝後膠羽結果顯示，PACl-1 及PACl- $Al_{13}$ 中部份 $Al_{13}$ 會與腐植酸反應而被裂解成寡聚體鋁。

**關鍵字：**混凝、天然有機物、PACl、 $Al_{13}$ 、Wet SEM

# Effects of Hydrolyzed Al Species on Coagulation of Humic Acid

Student : Jingyi Hu

Advisor : Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

The hydrolyzed Al species of coagulants is significantly affected by pH and further governs the coagulation mechanisms that affect the removal efficiency of natural organic matter (NOM). The aim of this study is to investigate the effects of Al species on the coagulation of humic substances. Two polyaluminum chlorides (PACl) containing different contents of  $Al_{13}$  were applied on the coagulation of humic acid (HA) at various dosages and pH values. One commercial PACl (termed as PACl-1) and another PACl (designated as PACl- $Al_{13}$ ) contain  $Al_{13}$  with 7% and 96% of total Al concentration, respectively. The Al-HA flocs formed after coagulation at various pH values were identified by fourier transform infrared (FTIR) and solid-state  $^{27}Al$  nuclear magnetic resonance ( $^{27}Al$  NMR) to verify the reaction mechanisms between the functional groups of HA and Al species. Furthermore, the morphology of Al-HA flocs was observed by wet scanning electron microscopy (SEM).

The results show that less dosage is required for PACl- $Al_{13}$  coagulation than that for PACl-1 coagulation at acidic pH ranging from 4 to 6, where the optimum dosages of PACl-1 and PACl- $Al_{13}$  were found due to Al-HA complexation as well as charge neutralization by monomeric Al and  $Al_{13}$ . At pH 6, the optimum dosage for PACl- $Al_{13}$  is lower than for PACl-1, which indicates charge neutralization is the predominant mechanism at acidic pH. On the other hand, the coagulation efficiency of both PACl-1 and PACl- $Al_{13}$  substantially decrease at pH 8, but the coagulation efficiency of PACl- $Al_{13}$  can be improved by increasing dosage at which the zeta potential is around zero. Moreover, the FTIR spectra reveals that carboxylic groups (-COOH) of HA complexes with monomeric Al and polymeric  $Al_{13}$  at pH 6. For PACl- $Al_{13}$  coagulation at pH 8, numbers of phenolic groups (-OH) are bound with  $Al_{13}$  as well as a small amount of carboxylic groups. The results of wet SEM show that the PACl-1 floc becomes linear-shaped structure and the PACl- $Al_{13}$  floc is slightly curled at pH 6. In contrast, the PACl- $Al_{13}$  floc formed at pH 8 is more compact and becomes sphere-like structure due to strong charge neutralization at relatively high dosage. In addition, the results of  $^{27}Al$  NMR analysis with Al-HA floc have indicated that a few number of oligomeric Al has been generated due to the depolymerization of  $Al_{13}$  in the PACl-1 and PACl- $Al_{13}$  coagulations.

Key words : **Coagulation** 、 **NOM** 、 **PACl** 、  **$Al_{13}$**  、 **Wet SEM**

## 誌 謝

提筆寫到這裡心中真是百感交集，回想在交大經歷過的一點一滴，心中不禁感慨也有些不捨，雖然在這些日子以來發生了許多事，讓我嚐到無法言喻的喜悅快樂、不知所措的迷惘與親人離別的難過悲傷，使我的心境不停地轉變，但這些仍是我生命中難忘的回憶，也是促使我成長茁壯的開始，感謝這段期間陪伴我創造回憶的所有人，所有的喜怒哀樂都將收藏在我的記憶裡，陪我迎接未來的人生。

在此感謝指導我多年的黃志彬教授與不時關懷我的袁如馨教授，以及研究上親切的給予我建議的周珊珊學姐，您們的教導均讓我受惠良多。謝謝學長 志麟、學弟 文善、奕甫、靜逸及學妹 淑芬、嘉玲，在我最煎熬與迷失自我的日子裡陪伴我、照顧我，讓我在沮喪的時候有溫暖的依靠，也感謝文彬、育俊、惠玲及實驗室學弟妹們，謝謝你們平日對我的協助與幫忙。

最後要感激我生命中最重要的家人及不斷關心我的楊媽媽、楊爸爸、哲夫及哲豪，有你們的支持與包容，任性的我才能無後顧之憂的完成我的學業，在此將我生命中獲得的喜悅分享給每位關懷我的天使。

胡靖宜 謹致

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌 謝.....	III
目 錄.....	IV
圖 目 錄.....	VI
表 目 錄.....	VIII
第一章 前言.....	- 1 -
1-1 研究背景.....	- 1 -
1-2 研究目的.....	- 3 -
第二章 文獻回顧.....	- 4 -
2-1 水中有機物之特性及分類.....	- 4 -
2-1-1 水中有機物之來源.....	- 4 -
2-1-2 天然有機物之分類.....	- 5 -
2-2 鋁之水解化學.....	- 12 -
2-2-1 鋁水解聚合特性.....	- 12 -
2-2-2 $Al_{13}$ 之生成機制.....	- 15 -
2-2-3 $Al_{13}$ 之穩定性.....	- 17 -
2-3 有機物之鋁化學混凝.....	- 21 -
2-3-1 化學混凝機制.....	- 21 -
2-3-2 有機物混凝之影響因子.....	- 23 -
2-3-3 $Al_{13}$ 與有機物之混凝作用.....	- 26 -

第三章	實驗材料、方法及流程.....	30 -
3-1	實驗材料.....	30 -
3-2	實驗設備及分析儀器.....	34 -
3-3	研究架構.....	37 -
3-4	實驗方法與步驟.....	39 -
3-4-1	混凝劑之鋁型態分析.....	39 -
3-4-2	混凝試驗.....	41 -
3-4-3	鋁物種與腐植酸分子間之作用分析.....	42 -
3-4-4	膠羽型態觀察.....	43 -
第四章	結果與討論.....	44 -
4-1	不同純度 PACl 混凝劑對腐植酸混凝效能之影響.....	44 -
4-1-1	pH 對不同純度 PACl 混凝效能之影響.....	44 -
4-1-2	加藥量對不同純度 PACl 混凝效能之影響.....	47 -
4-2	pH 對鋁物種與腐植酸作用之影響.....	59 -
4-3	不同純度 PACl 混凝腐植酸之膠羽結構.....	61 -
4-4	PACl 混凝處理腐植酸之混凝機制.....	65 -
第五章	結論.....	68 -
	參考文獻.....	69 -

## 圖 目 錄

圖 2-1	腐植質之分類方式.....	- 7 -
圖 2-2	腐植酸推測構造.....	- 11 -
圖 2-3	$\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 型態結構圖.....	- 13 -
圖 2-4	Al(III)在不同 pH 條件之水解形態分佈.....	- 14 -
圖 2-5	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ 的核環結構模型.....	- 15 -
圖 2-6	Al <sub>13</sub> 的缺陷結構模型: (a)具有 Al <sub>13</sub> 缺陷結構的 Al <sub>P1</sub> 模型、 (b)兩個 Al <sub>P1</sub> 型態構成的 Al <sub>P2</sub> 模型.....	- 19 -
圖 2-7	Al <sub>13</sub> 藉由陰離子架橋而聚集的結構模型.....	- 20 -
圖 3-1	研究架構.....	- 38 -
圖 3-2	PACl之 <sup>27</sup> Al-NMR圖譜.....	- 41 -
圖 4-1	pH 值對各混凝劑混凝後(a)快混後顆粒界達電位、上層 液(b)殘餘DOC濃度及(c)殘餘UV <sub>254</sub> 之影響.....	- 46 -
圖 4-2	混凝劑量對人工腐植酸原水混凝後(a)快混後顆粒界達 電位、(b)殘餘 DOC 濃度及(c)最終 pH 值之影響.....	- 49 -
圖 4-3	PACl-1 及PACl-Al <sub>13</sub> 在不同加藥量下(a)快混後顆粒表面 界達電位及(b)上層液殘餘 DOC 濃度.....	- 53 -
圖 4-4	PACl-Al <sub>13</sub> 及PACl-1 在最適加藥量下與腐植酸(5±0.1 mg DOC L <sup>-1</sup> )混凝形成膠羽之Solid-state <sup>27</sup> Al NMR光譜.....	- 55 -
圖 4-5	PACl-1 及PACl- Al <sub>13</sub> 在不同加藥量下(a)快混後顆粒表 面界達電位及(b)上層液殘餘 DOC 濃度.....	- 58 -
圖 4-6	不同純度 PACl 混凝後腐植酸膠羽之 FTIR 圖譜 (a)PACl-1 (b)PACl-Al <sub>13</sub> .....	- 60 -
圖 4-7	不同純度 PACl 混凝後腐植酸膠羽之外觀.....	- 62 -



圖 4-8 PACl-1 凝腐植酸之凝機制圖.....- 66 -

圖 4-9 PACl-Al<sub>13</sub>凝腐植酸之凝機制圖.....- 67 -



## 表 目 錄

表 2-1 腐植酸與黃酸之物化特性.....	- 8 -
表 2-2 水體有機物之紅外線光譜特性.....	- 9 -
表 2-3 腐植質中一些重要官能基.....	- 10 -
表 2-4 鋁離子的水解-聚合反應及平衡常數.....	- 14 -
表 3-1 混凝劑種類及基本特性.....	- 31 -
表 4-1 水溶液中各種鋁物種的 <sup>27</sup> Al化學位移.....	- 54 -



# 第一章 前言

## 1-1 研究背景

天然水體中存在之有機物質種類繁多，天然有機物(natural organic matter, NOM)的來源大部分為環境中動植物生長代謝產物或經微生物腐植化作用(humification)產生之有機物，如碳水化合物(carbohydrates)、蛋白質(proteins)及腐植質(humic substances)等。NOM除了造成水中臭味與色度的問題外，在淨水加氯過程中會與氯反應生成致癌性消毒副產物(如三鹵甲烷)，故有機物之移除對淨水程序而言相當重要。

化學混凝沉澱為移除水中無機濁度顆粒及有機物質不可或缺之程序，但混凝程序對天然有機物之去除效果不佳。有機物混凝效能不易掌控之主要原因在於有機物與混凝劑之反應過程相當複雜，混凝劑種類及有機物特性(如分子量大小及親疏水性)均會影響有機物混凝的作用。聚氯化鋁(Polyaluminum Chloride, PACl)為淨水場常用之預水解混凝劑，其聚合鋁物種如 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ )因帶有高正電荷，可有效中和膠體顆粒表面的負電荷(Tang and Luan, 1996)，且不易受pH及溫度改變而影響其混凝作用(Exall and Vanloon, 2000; Wang et al., 2004)。然而，PACl對於NOM中溶解性有機物(DOM)混凝移除效能的許多研究卻產生矛盾的結果。許多學者提出PACl可與黃酸(Fulvic acid)直接作用形成沉澱物，且在偏酸性及鹼性條件下，混凝效能可優於傳統混凝劑(如硫酸鋁)(Dempsey et al., 1984; Zouboulis and Traskas, 2005)；但有其他學者則提出了PACl移除DOM的成效不如硫酸鋁的研究結果(Rizzo et al., 2005; O'Melia et al., 1999)。對DOM混凝

成效的不一致結果可歸因於DOM本身的複雜性與 PACl產品的多樣化，其中PACl之組成成份對於有機物混凝的作用影響最大。過去研究所使用之PACl中聚鋁含量不一，在投加入水中後PACl組成中之單體鋁仍會水解，並有可能在一段時間後轉化形成氫氧化鋁膠體沉澱，增加混凝行為的複雜性。目前PACl混凝劑製備技術已可以電解法及化學法製備出高純度 $Al_{13}$ 含量之PACl混凝劑(Lu et al., 1999; Shi et al., 2007a)。許多研究亦指出PACl之聚鋁含量及投入水中後所形成之聚鋁含量均會影響有機物混凝之效能(Hu et al., 2006; Shi et al., 2007b)。

然而，許多研究均發現有機物會與 $Al_{13}$ 發生錯合反應，然後 $Al_{13}$ 會迅速的裂解成單體鋁或其他物種(Edzwald, 1993; Masion et al., 2000)。腐植酸(Humic acid, HA)會以某種比例與 $Al_{13}$ 反應(Yamaguchi et al., 2004)，且HA的存在會加速鋁溶液中 $Al_{13}$ 的消失(Hiradate and Yamaguchi, 2003)，但HA如何與 $Al_{13}$ 作用卻尚未得到進一步的了解。由於有機物會與PACl中聚鋁物種發生反應且改變 $Al_{13}$ 之結構，更增加PACl混凝移除有機物之複雜程度。

綜合上述，淨水程序中以PACl混凝去除有機物之過程，會因PACl中之 $Al_{13}$ 與有機物錯合反應、裂解及其鋁物種之水解轉化特性而影響有機物混凝效能。因此，為了進一步了解 $Al_{13}$ 在有機物混凝過程中之角色及其作用機制，本研究將使用不同純度之PACl，以探討PACl混凝劑混凝移除有機物之機制及應用特性。

## 1-2 研究目的

爲了更深入探討PACl混凝劑混凝移除有機物時，鋁物種與有機物間相互的作用關係及混凝機制，本研究將以不同純度 $Al_{13}$ 之PACl混凝劑進行有機物混凝試驗，並以傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)、固態核磁共振儀(Solid-state  $^{27}Al$  NMR)及濕式掃描式電子顯微鏡(Wet SEM)等儀器進行混凝膠羽之分析，期透過有機物的官能基變化及鋁物種的型態分佈特性，推論出鋁物種分佈對有機物混凝效能及混凝機制的影響。本研究之研究目的如下：

1. 探討不同純度聚氯化鋁混凝劑對有機物混凝效能之影響。
2. 探討鋁物種對有機物混凝作用及混凝膠羽特性之影響。
3. 探討不同純度聚氯化鋁混凝劑對有機物混凝之作用機制。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 水中有機物之特性及分類

#### 2-1-1 水中有機物之來源

天然水體中存在之有機物質種類繁多，其物種與特性會隨地域不同、季節變化及人類活動行為而有所不同。在一般未受污染的水體中，天然有機物(natural organic matter, NOM)的來源大部分為環境中動植物生長代謝產物或經微生物腐植化作用(humification)產生之有機物，如碳水化合物(carbohydrates)、蛋白質(proteins)及腐植質(humic substances)等；另一方面，人為活動所產生的人工合成有機物(synthetic organic chemicals, SOC<sub>s</sub>)，如有機溶劑、農藥與殺蟲劑等，都會以各種途徑進入水體中。

由於過去人們對水中有機物的特性瞭解不深，對於有機物在水體所造成的影響較不為人知，但隨著分析技術的發展及消費者對飲用水安全及品質的要求提升，水體中之有機物質對環境及人體健康的負面影響才漸漸被發覺。有機物對淨水及供水系統之影響包括：(1)引起黃褐色之色度與臭味問題、(2)提供配水管路內微生物的營養基質，反助於微生物之滋長、(3)有機物的存在干擾到高級淨水程序之效能，如造成薄膜處理之生物性與有機物積垢(fouling)問題，增加操作成本(Jarusutthirak et al., 2002; Kimura et al., 2006; Howe and Clark, 2002; Katsoufidou et al., 2005)、(4)有機物會與某些重金屬行水化錯合反應，形成有機金屬錯合物，此種錯合的反應往往降低了重金屬之毒性，並影響著重金屬離子於環境間遷移及轉化的過程，及(5)在加氯消毒過程中產生致癌性之消毒副

產物，如：三鹵甲烷(trihalomethanes, THMs)。此外，過去淨水場常為了要將過多的有機物移除，一味地提高混凝劑的使用量，此舉除浪費藥劑成本外，同時也產生混凝劑使用過量所衍生出的問題，如增加污泥量及殘餘混凝劑濃度。

## 2-1-2 天然有機物之分類

水體中之天然有機物來源多且組成成份複雜，為非均質性化合物(heterogeneous compounds)，故在分類時常依其表現出之各種物化性質(如極性、揮發性及分子量大小)歸類出類似特性之天然有機物。依基本定義上之分類常將其分為溶解、膠體及粒狀有機物等三部份(AWWARF, 1993)：

NOM = DOM + COM + POM

DOM：粒徑小於 0.22  $\mu\text{m}$  之有機物

COM：粒徑界於 0.22~1  $\mu\text{m}$  之有機物

POM：粒徑大於 1  $\mu\text{m}$  之有機物

另外，Thurman and Malcolm (1981)曾利用有機物對 XAD-8 樹脂之吸附作用力的不同，將之分為腐植質(humic substance)與非腐植質(nonhumic)部份，其中非腐植質部份由親水酸、醣類、氨基酸與蛋白質等較小分子所組成，為主要的可生物降解部份；腐植質為水體中含量最多的物質，且為原水中主要的色度來源，約有 50%以上的溶解性有機碳(DOC)由腐植質所提供，其分子量範圍可由數百至三十萬以上(陳，1993)，依溶解度的不同可再劃分腐植質成三大類如圖 2-1 所示(Hinrich et al., 1985; Stevenson, 1994)，依次為：(1)腐植酸(humic acid, HA)，可溶於稀鹼，但強酸(pH < 2)中不溶的部份、(2)黃酸(fulvic acid, FA)，可溶於稀

酸與稀鹼的部份，及(3)腐植素(humin)，在酸或鹼溶液中均不溶解的部份，是帶電最少的物質。三者當中腐質素的分子量較黃酸與腐植酸高，而黃酸分子量最小，約在 200~2000 之間，腐植酸則約在 1000~10000 之間，關於腐植酸與黃酸的物化特性比較，詳見表 2-1。





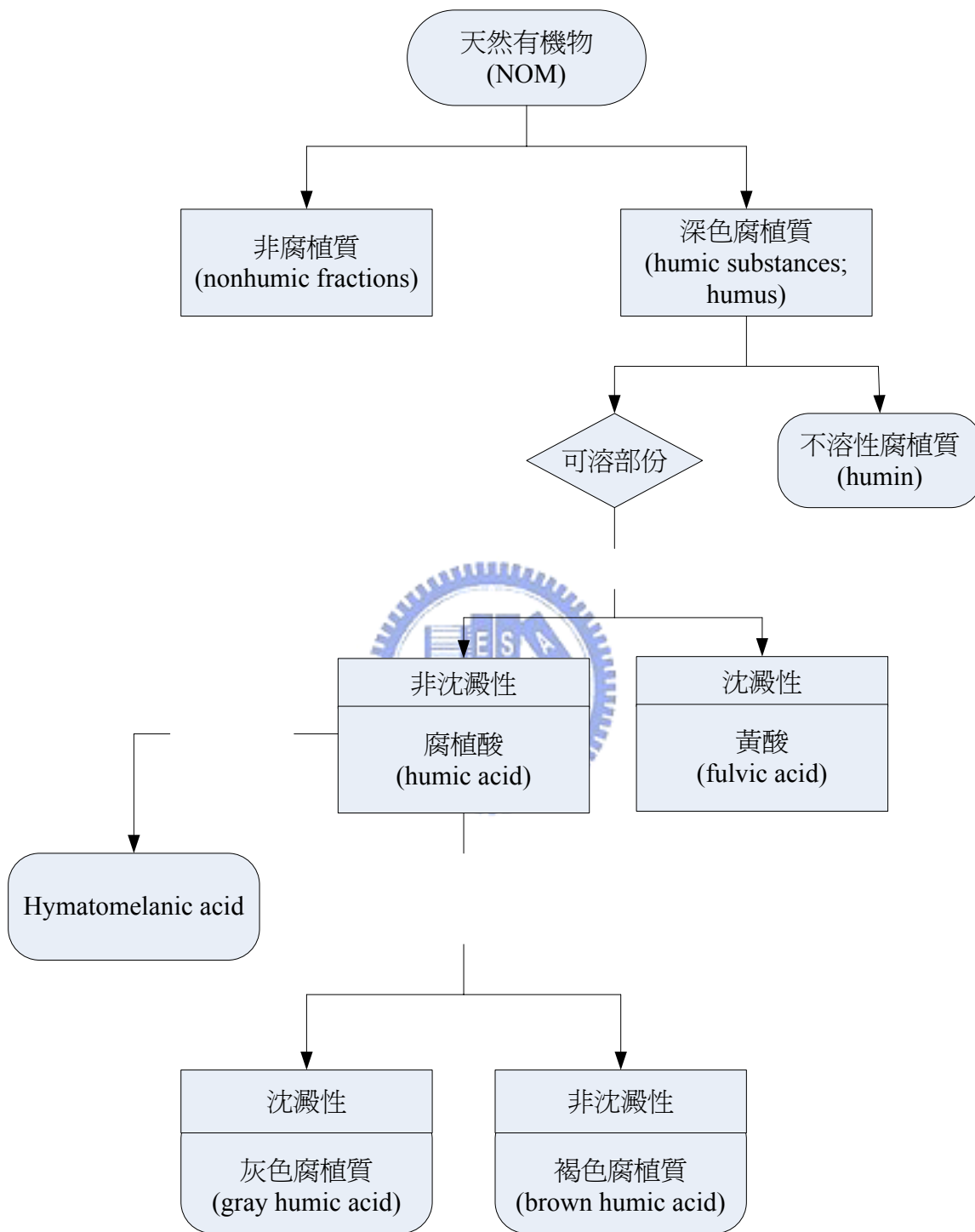


圖 2-1 腐植質之分類方式

表 2-1 腐植酸與黃酸之物化特性

性質	腐植酸	黃酸
組成元素(重量比%)		
C	53.8-58.7	40.7-50.6
H	3.2-6.2	3.8-7.0
O	32.8-38.3	39.7-49.8
N	0.8-4.3	0.9-3.3
S	0.1-1.5	0.1-3.6
強酸溶解度(pH=1)	不溶	可溶
分子量範圍	數百到數十萬	180-1000
官能基	官能基中氧所佔百分比	
羧基	14-45	58-65
酚基	10-38	9-19
醇基	13-15	11-16
酮基	4-23	4-11
甲氧基	1-5	1-2

腐植質在水體中是屬一非定型(amorphous)且偏酸性化合物，主體結構為多環的芳香族構造，再鍵結一些支鏈物質如醣類、酚類、蛋白質及甞類等，由於分子結構巨大，完整的構造仍無法確定，但隨著分析技術的進步，許多應用光譜學發展出的儀器，如傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier transform spectroscopy, FTIR)、碳 13 核磁共振光譜(<sup>13</sup>C-NMR)及熱解式氣相層析-質譜儀(Pyrolysis-GC/MS)，都曾被應用來輔助有機物結構鑑定(Lu et al., 2000)。傅立葉轉換紅外線光譜廣泛的應用在分子定性及定量上，可用之波長介於 4000~600 cm<sup>-1</sup>，有機化合物中各原子間如果發生振動，可以產生共振吸收，若有機分子中含有特定的官能基並具有

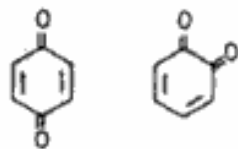
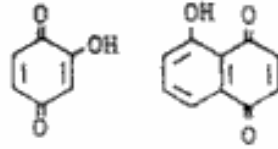
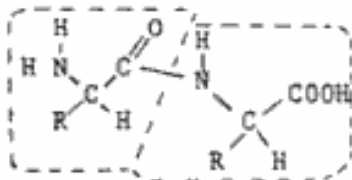
net dipole moment時，則官能基分子會吸收特殊波長之紅外光，就可推知特定之官能基。表 2-2 為水體有機物之紅外線光譜特性；碳 13 核磁共振光譜( $^{13}\text{C-NMR}$ )，則是利用在無線電波區的電磁輻射吸收量測，推論有機物之組成成分及官能基；而熱解式氣相層析-質譜儀則是將待測物以氣相層析分離後，以質譜儀作為偵測器，同樣可進行有機物種的定性及定量分析(Nilge-Ritter et al., 1999)。

表 2-2 水體有機物之紅外線光譜特性

Type of Compound	Bond	Characteristic Absorptions ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity
Alkanes	C-H (stretch)	2850-2970	Strong
	-C-H (bending)	1340-1470	Strong
		1350-1480	Variable
Alkenes	C-H (stretch)	3010-3095	Medium
	=C-H (bending)	675-1000	Strong
	C=C (stretch)	1610-1680	Variable
Alkynes	C-H (stretch)	3300	Strong
	C $\equiv$ C (stretch)	2100-2260	Variable
Alcohols	O-H (stretch, H-bonded)	3200-3600	Variable
	O-H (stretch, free)	3590-3650	Variable
	C-O (stretch)	1050-1300	Strong
Alkyl Halide	C-F (stretch)	1000-1400	Strong
	C-Cl (stretch)	600-800	Strong
	C-Br (stretch)	500-600	Strong
	C-I (stretch)	500	Strong
Amines, Amides	N-H (stretch)	3300-3500	Medium
	C-N (stretch)	1180-1360	Strong
Aromatic rings	C-H (stretch)	3010-3100	Medium
	C=C (stretch)	690-900	Strong
		1500-1600	Variable
Carboxylic acids	C-O (stretch)	1050-1300	Strong
	O-H (Stretch)	3500-3600	Medium
	O-H (stretch, H-bonded)	2500-2700	Borad
	C=O (stretch)	1690-1760	Strong
Ether	C-O (stretch)	1050-1300	Strong
Ester	C-O (stretch)	1050-1300	Strong
	C=O (stretch)	1690-1760	Strong
Aldehydes, Ketones	C=O (stretch)	1500-1570	Strong

藉由上述之儀器分析，已知腐植質具有一些重要官能基(functional groups)，包含酚基(phenolic)、羧基(carboxylic)及酚性羥基等，如表 2-3 中所列，其中羧基在黃酸中佔有較大的比例，故其溶解性較腐植酸佳(陳，1993)。此外，先前已有學者根據實驗的結果，推論出腐植酸的化學結構(圖 2-2)，同樣的在腐植酸的結構上具有一些重要的活性官能基，如羧基與酚基，由於這些官能基在水體中易解離，形成帶負電之聚陰離子，因此會影響水體中許多的物化反應，如與金屬離子形成穩定錯合物。

表 2-3 腐植質中一些重要官能基(Stevenson, 1994)

Amino	$-\text{NH}_2$	Anhydride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
Amine	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	Imine	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{NH} \end{array}, \text{R}-\text{CH}=\text{NH}$
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Imino	$=\text{NH}$
Alcohol	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	Ether	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}'$
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}, \text{R}-\text{CHO}$	Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}, \text{R}-\text{COOR}'$
Carboxyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}, \text{R}-\text{COOH}$	Quinone	
Carboxylate ion	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \end{array} \left. \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right\}^{\ominus}, \text{R}-\text{COO}^{-}$	Hydroxyquinone	
Enol	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	Peptide	
Ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}, \text{R}-\text{CO}-\text{R}'$		
Keto acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		
Unsaturated carbonyl	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$		

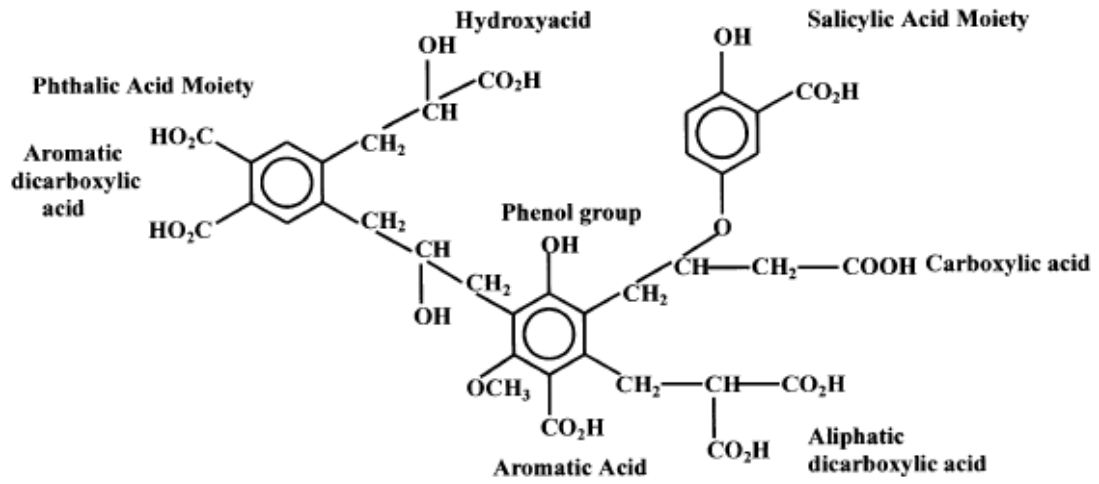


圖 2-2 腐植酸推測構造 (Stumm and Morgan, 1996)



## 2-2 鋁之水解化學

鋁的水化學反應主要涉及高價金屬離子在水中發生的一系列水解-聚合-沉澱反應，透過水解聚合反應生成各種羥基多核鋁離子，最終則產生氫氧化鋁沉澱物。但鋁的水化學特徵有別於其他金屬離子，主要原因為它的兩性化學特徵及強烈的趨向水解聚合反應。

### 2-2-1 鋁水解聚合特性

鋁離子在水溶液中通常以水合離子的形式存在，在酸性(pH < 3)水溶液中，鋁與六個水分子配位結合而生成水合鋁離子 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，pH > 4時水合鋁離子將發生一系列的逐級水解反應，並釋出 $\text{H}^+$ 離子導致水溶液的pH值下降。在鋁水解反應的過程中，由於所生成的各種水合鋁離子的羥基配位數尚未達到飽和，還有剩餘的孤對電子，因此各個單核鋁離子彼此間會發生架橋結合稱為羥基架橋作用。如下式：



聚合反應是在兩相鄰單核羥基鋁離子的羥基之間架橋形成一對具有共用邊的八面體結構，二聚體鋁物種的結構如圖 2-3 所示(Baes and Mesmer, 1976)，隨著溶液pH值的升高或鹽基比/鹼化度(Degree of neutralization,  $r = [\text{OH}]/[\text{Al}_T]$ ; Basicity,  $B = (\gamma/3) \times 100\%$ )比例的增加，水中鋁離子的水解聚合反應會不斷發生並生成各種複雜的羥基多核鋁物種，這些錯合物可視為無機的高分子聚合物。水中鋁離子的一系列水解、聚合直至沉澱的化學反應可綜合表示為：



平衡常數式 $K_{x,y}$ 則為：

$$K_{xy} = \frac{[\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}][\text{H}^+]^y}{[\text{Al}^{3+}]^x} \frac{f_{xy} f_{\text{H}^+}^y}{f_{\text{Al}^{3+}}^x \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^y} \quad (2-3)$$

式中  $f$  值表示溶液中各個離子的活性係數。

由上式可知，鋁水解所生成的鋁物種型態取決於溶液的總鋁濃度 ( $\text{Al}_T$ ) 及 pH 值。由文獻中整理所得之鋁離子水解-聚合反應及水解平衡常數如表 2-4 所示，可由表 2-4 數據整理求得圖 2-4 Al(III) 在不同 pH 條件下，水解的形態分佈。當 pH = 3~5 時，鋁水解形態主要以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  為主；而 pH = 6~8 時鋁水解形態則以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  膠體沉澱物為主；當 pH > 8 時，鋁水解形態大都以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  存在。

由上述可知，Al(III) 的水解物種可分為單體鋁、聚合鋁及膠體鋁或沉澱物。過去的許多研究亦提出了更多的鋁水解物種型態，包括單核物種為  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  及  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ；多核鋁物種為  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 、 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$  及  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ；還有  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$  氫氧化鋁膠體或沉澱物 (Stumm and Morgan, 1996; Latterman, 1999)。

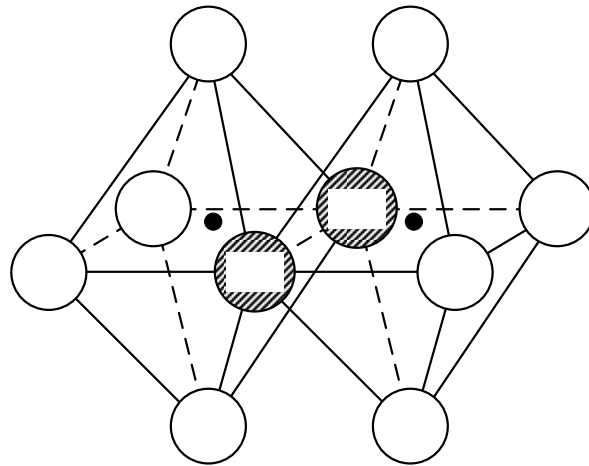


圖 2-3  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  型態結構圖 (Baes and Mesmer, 1976)

表 2-4 鋁離子的水解-聚合反應及平衡常數

反應類型	化學反應	pK
單體鋁水解	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	4.95
	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	10.1
	$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	22.9
水解聚合	$2 \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	6.27
	$6\text{Al}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	47.0
	$8 \text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	68.7
	$13 \text{Al}^{3+} + 32\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+} + 32\text{H}^+$	98.7
水解沉澱	$\text{Al}(\text{OH})_{(\text{am})} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	31.5
	$\text{Al}(\text{OH})_{(\text{s})} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	33.5

資料來源：Rubin and Kovac (1974), Nordstrom and May (1989), Van Benschoten and Edzwald (1990a), Palmer and Wesolowski(1992)

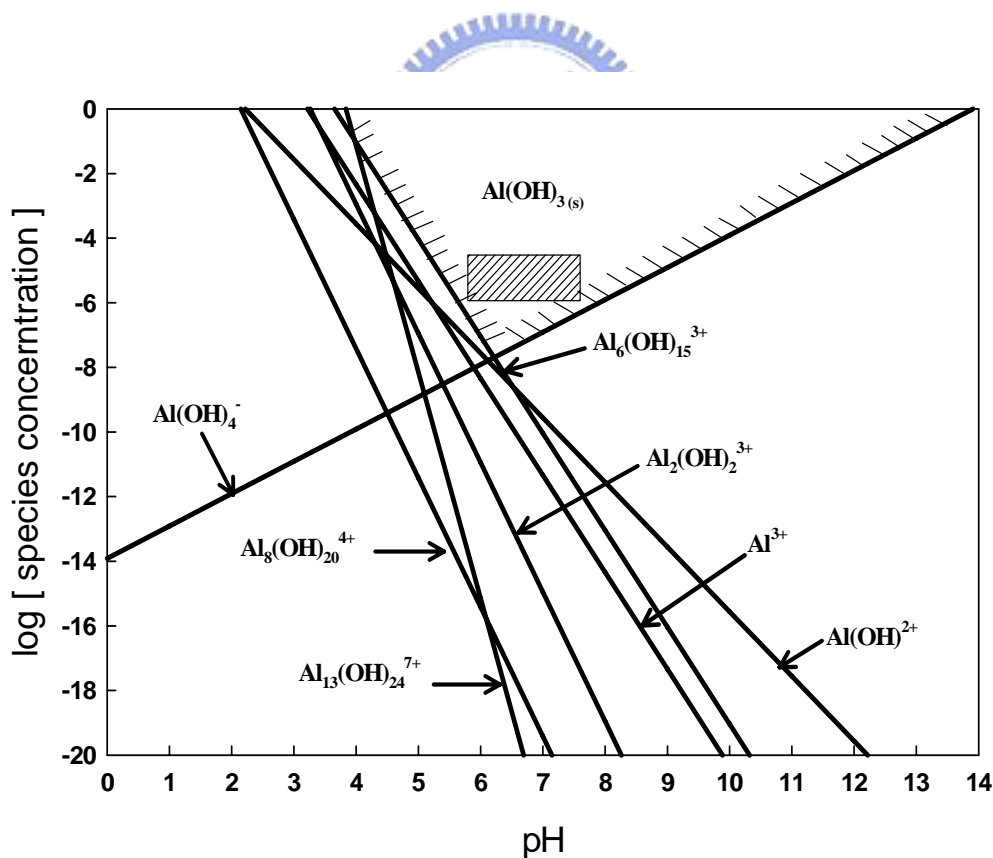


圖 2-4 Al(III)在不同 pH 條件之水解形態分佈



### 2-2-2 Al<sub>13</sub>之生成機制

Johansson (1960)首次提出Al(III)水溶液中存在Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub><sup>7+</sup>的多核鋁物種，如圖 2-5 所示。現今該物種已被學者們利用<sup>27</sup>Al NMR核磁共振法(Akitt et al., 1972; Bertsch et al., 1986a, b; Bertsch, 1987; Akitt and Elders, 1988)、小角度X-ray散射法(Rausch and Bale, 1964)及拉曼光譜法(Water and Heely, 1977)所證實。近年來對Al<sub>13</sub>的生成機制也有新的重要進展，由於Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub><sup>7+</sup>的“核環”結構中是以鋁的四面體為核心，周圍則被十二個鋁的八面體所圍繞，而Akitt and Farthing (1978, 1981)的研究中發現在加入強鹼與酸性鋁溶液的界面上有pH值的局部突增現象發生，有可能因此產生Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>並隨後生成Al<sub>13</sub>，因此認為Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>為Al<sub>13</sub>生成所需的前驅物。

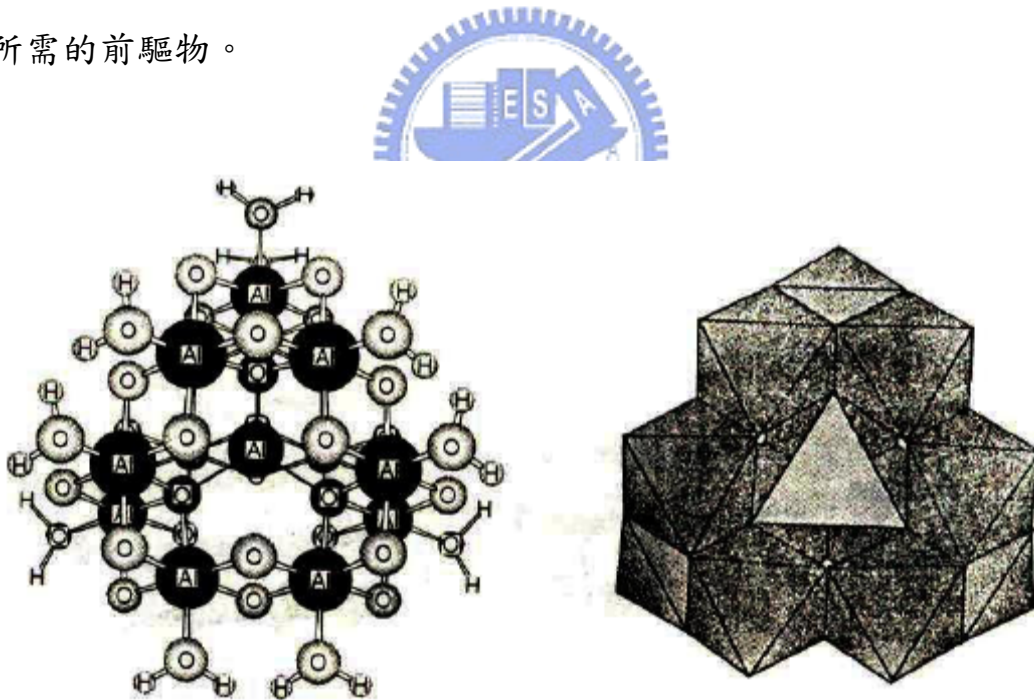


圖 2-5 Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub><sup>7+</sup>的核環結構模型(Sposito, 1996)

由於Al<sub>13</sub>聚合物是鋁離子水解-聚合-沉澱過程中的動力學中間產物，於實驗室環境下製備Al<sub>13</sub>時，容易因為實驗條件的不同而導致溶液

中 $Al_{13}$ 含量會有所差異。其中，總鋁濃度、鹽基比、加鹼速度、加鹼方式、攪拌速度、反應溫度、混合條件及無機離子等等，都會影響 $Al_{13}$ 的含量。這些條件彼此間會相互影響、相互制約，必須視反應系統整體的狀況才能決定最佳的合成條件。

Bertsch et al. (1986a, b)於製備 $Al_{13}$ 之過程發現，鹽基比對 $Al_{13}$ 的生成有很大的影響，鹽基比較低時，溶液中以單體鋁為優勢型態；在中等鹽基比時 $Al_{13}$ 為主要的物種；當鹽基比較高時會導致大量的 $Al(OH)_{3(s)}$ 沉澱物產生。此外Bertsch (1987)發現當加鹼速度過低時會造成 $Al(OH)_4^-$ 的形成速度過慢，以致於提供生成 $Al_{13}$ 的前驅物含量不足，造成 $Al_{13}$ 的生成量減少；反之，若加鹼速度過快時，過量的 $Al(OH)_4^-$ 會造成 $Al(OH)_{3(s)}$ 沉澱物的發生。該研究也發現，使用錐形燒瓶取代燒杯進行 $Al_{13}$ 的合成時， $Al_{13}$ 的含量會相對減少許多，Bertsch認為是由於混合條件的改變才會造成此一現象。

Parker and Bertsch (1992b)利用不同的加鹼方式進行 $Al_{13}$ 的合成，研究中發現較低的總鋁濃度會導致 $Al_{13}$ 含量的降低，並且認為對於沒有經過熟化的水解鋁溶液而言，鹽基比是影響 $Al_{13}$ 含量的一個非常重要的因素。此外，該研究中使用正向(滴加 $NaHCO_3$ 溶液至 $AlCl_3$ 溶液中)、反向(滴加 $AlCl_3$ 溶液至 $NaHCO_3$ 溶液中)和同時(將 $AlCl_3$ 和 $NaHCO_3$ 兩種溶液同速加入反應槽中)等三種加鹼方式對 $Al_{13}$ 含量的影響進行探討，研究結果顯示，以正向方式產生的 $Al_{13}$ 較多，而反向時則最少，顯示反應初始的pH值對 $Al_{13}$ 的生成有很大的影響。

Kloprogge et al. (1992a)利用 $^{27}Al$  NMR對合成 $Al_{13}$ 的最佳條件進行探討，結果顯示鹽基比由 1.2 逐步增加至 2.6 時，溶液中 $Al_{13}$ 的含量會跟著

增加，並且採用連續注入法的方式所獲得的 $Al_{13}$ 含量會高於滴定方式，另外攪拌速度越快則 $Al_{13}$ 含量也會相對的增加。此外，Kloprogge亦探討了溫度對 $Al_{13}$ 生成量的影響，結果顯示在低於  $85^{\circ}C$  的條件下溫度對 $Al_{13}$ 生成的影響不大，但溫度高於  $85^{\circ}C$  時，溶液中的 $Al_{13}$ 單體則會開始聚集而轉換為 $Al_{13}$ 的聚集體(Kloprogge et al., 1992b)。

Kerven et al. (1995)研究了 $SO_4^{2-}$ 對 $Al_{13}$ 生成的影響，研究發現無論採用 $^{27}Al$  NMR或是Al-Ferron法進行鋁型態的測定，隨著 $SO_4^{2-}/Al$ 比值的增加，溶液中單體鋁型態含量逐漸升高，而總鋁以及 $Al_{13}$ 或 $Al_6$ 含量則顯著下降，此一結果被認為是 $SO_4^{2-}$ 會與鋁離子形成 $Al-SO_4^{2-}$ 的螯合離子，並且影響 $Al(OH)_4^-$ 的形成，而 $SO_4^{2-}$ 在多核鋁物種之間具有架橋作用，產生 $Al(OH)_3(s)$ 沉澱使總鋁濃度下降。



### 2-2-3 $Al_{13}$ 之穩定性

研究 $Al_{13}$ 聚合態的穩定性對水處理中混凝劑的開發與應用而言是極具重要性的，且關於 $Al_{13}$ 穩定性的研究結果一直以來也是富有爭議性的話題，主要還是在於各學者在進行相關研究時使用之實驗參數不同。Wang and Hsu (1994)認為 $Al_{13}$ 僅僅在實驗室條件下，立即水解聚合製備完的鋁溶液中佔有主要部份，在 $Al(III)$ 溶液的鹽基比(B)大於或等於 1.8 時，聚合態的 $Al_{13}$ 會慢慢轉化為更穩定的 $Al(OH)_3$ 無定形沉澱物沉澱。而Bertsch等(1995)認為鹽基比為 2.5 左右，pH在 4.5~5.5 時的 $Al_{13}$ 比較穩定，當鹽基比增大，pH值隨之升高(>6)， $Al_{13}$ 則轉化成更大的聚合態。Parthasarathy等(1985)則認為在濃度 0.01 M的溶液中，如果鹼化度不超過 2.5，則 $Al_{13}$ 可存在的時間達一年之久。此外，Furrer et al. (1992)利用 $^{27}Al$  NMR分析得到相似的結果，發現在 $Al_T = 1 \times 10^{-3}$  mol/L、 $OH/Al = 2.46$  及

pH趨近 5 的實驗條件下， $Al_{13}$ 在室溫下可保存至少六個月，無任何明顯的形態轉化；一旦OH/Al高於 2.5，則可溶的 $Al_{13}$ 聚合態逐漸沉澱，當OH/Al高達 2.8，NMR依然測得有少量 $Al_{13}$ 聚合態存在，多數之 $Al_{13}$ 則聚集在一起，而這些少量的 $Al_{13}$ 在經過十天後會慢慢消失。Furrer等實驗中還發現，在pH < 6 特別是趨近 5 時， $Al_{13}$ 非常穩定，pH 6~7 時 $Al_{13}$ 幾乎完全轉化為其他型態，且總鋁濃度越高，熟化時間越長， $Al_{13}$ 越易聚集沉澱。

梁等(1997)分析聚合鋁在不同pH值和不同時間內的含量變化，研究結果顯示，按照一定的人工預製備方法獲得的聚氯化鋁(PACl)，其型態分佈中含有大量的 $Al_{13}$ 聚合體，投加入水中後對水解反應有一定的惰性，在相當的時間內與不同的pH環境中，可保持其型態不變。然而，此種水解穩定性亦非絕對不變，最終仍會水解轉化並沈澱，但與傳統鋁鹽混凝劑的自發水解相比較，預製備所得的 $Al_{13}$ 在一定時間內保持其原有的最佳有效型態，並可立即與膠體顆粒進行作用。由於其分子量較大且所帶正電荷值較高，因而趨向吸附的能力很強，將會優先結合到顆粒物上，在表面上繼續水解而轉化為膠體物並沈澱。因此可認為此種 $Al_{13}$ 在水溶液中有一定時間內保持其型態而不繼續水解的穩定特性，促使在水處理混凝過程中可發揮更高的電中和及架橋絮凝作用，而較傳統鋁鹽混凝劑具有更高的混凝效能。

此外，許多學者認為 $Al_{13}$ 的型態穩定性可能與其結構有關，一方面由於 $Al_{13}$ 特有的Keggin結構，中間為四面體核心的 $AlO_4$ ，四周由 12 個八面體包圍，質子不易接近核心 $AlO_4$ ；另一方面由於此種結構，造成結構內的Al原子與水溶液中Al原子間電荷轉換非常緩慢，故繼續水解和結構重組都會受到一定阻礙，因而可保持一定的穩定性而存在。

然而，有些研究結果指出，在較高濃度或較高鹽基比的水解鋁溶液中，以及在高溫合成或熟化(aging)條件下的聚氯化鋁溶液(>0.1 M)，存在一些比 $Al_{13}$ 聚合型態更大的擬 $Al_{13}$ 聚合物，如 $Al_{P1}$ 、 $Al_{P2}$ 及 $Al_{P3}$ 等多核鋁物種，並認為這些聚合物是經由 $Al_{13}$ 縮聚作用所形成(Bertch, 1987; Fitzgerald et al., 1989; Thomas et al., 1993)。結構分析結果顯示， $Al_{P1}$ 是屬於 $Al_{13}$ 的缺陷結構( $Al_{13}$  defect)，即失去一個鋁的八面體而形成 $Al_{12}O_{39}$ 的結構單元；而 $Al_{P2}$  ( $Al_{24}O_{72}$ )則是由兩個 $Al_{P1}$ 單元所組成，其結構如圖 2-6 所示。

此外，Akitt等人則提出 $Al_{13}$ 的聚集體是經由 $Al_{13}$ 單元間的陰離子架橋作用所形成，當加快鋁的水解速度時，這種聚集體會大量產生並成為溶液中的優勢型態(Akitt et al., 1972)，其結構如圖 2-7 所示。

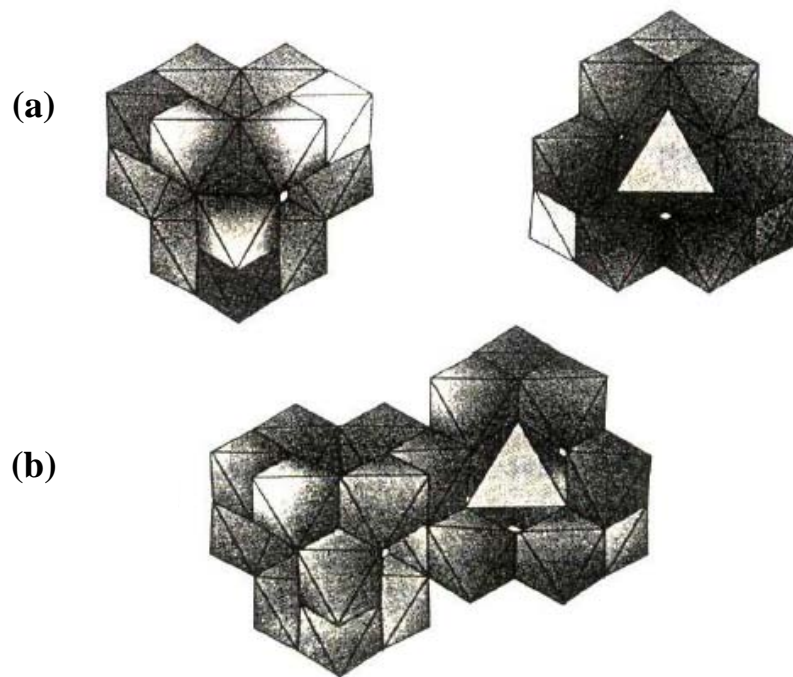


圖 2-6  $Al_{13}$ 的缺陷結構模型(Sposito, 1996)

(a)具有 $Al_{13}$ 缺陷結構的 $Al_{P1}$ 模型

(b)兩個 $Al_{P1}$ 型態構成的 $Al_{P2}$ 模型

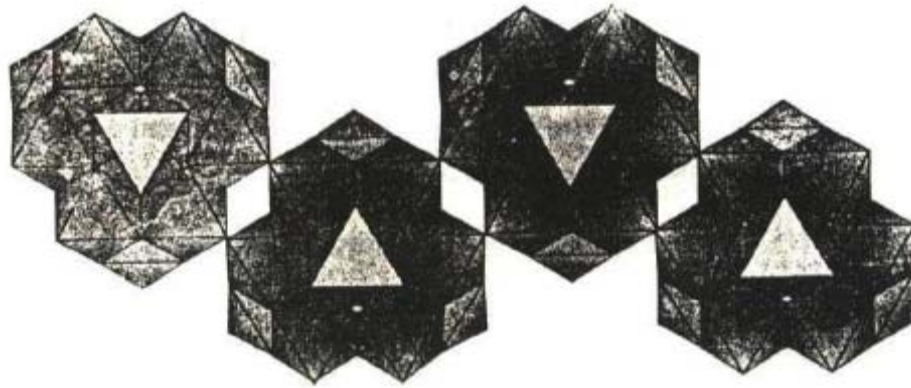


圖 2-7  $Al_{13}$ 藉由陰離子架橋而聚集的結構模型(Sposito, 1996)

Axelos et al. (1986)利用小角度X-ray散射測定 $Al_{13}$ 聚集體的碎形維度(fractal dimension,  $D_f$ )，發現當 $[Al_T]$ 為 0.1 M、 $\gamma$ 為 2.5 且pH為 4.5 時， $Al_{13}$ 單體之間會發生二維線型的直鏈聚集現象，其 $D_f$ 為 1.43；而 $\gamma$ 為 2.6 或pH大於 6 時，則形成 $D_f$ 為 1.86 的緊實三維聚集體。湯氏(1998)也根據水溶液中Al(III)的水解-聚合-沉澱機制，提出 $Al(OH)_4^-$ 做為 $Al_{13}$ 生成前驅物的論點。近年來，許多研究已經證實PACl中 $Al_{13}$ 含量在混攪拌的過程中不易隨pH值變化而改變(Wang et al., 2004; Hu et al., 2006)。

綜合上述，水溶液中 $Al_{13}$ 型態生成、轉化的過程及 $Al_{13}$ 的型態結構均會受pH值、熟化時間、濃度、溫度及加鹼速度之影響，但若經過預先水解所生成之 $Al_{13}$ 分子會以穩定的狀態存在，不易轉化成其他物種。因此，對於在探討 $Al_{13}$ 與其他物種反應的過程中，需特別考量 $Al_{13}$ 的穩定性。

## 2-3 有機物之鋁化學混凝

混凝機制發展至今已大致抵定，其中以 O'Melia (1978)綜合相關研究所提出之混凝理論最具代表性，包括電雙層壓縮、吸附與電性中和、沉澱掃除及吸附上架橋，這些理論也被廣泛地用來解釋後續許多混凝研究中的實驗結果。然而，以往的研究中多是針對水中的膠體顆粒，對於分子物化特性迥異之溶解性有機物，其混凝原理是否仍適用此四大機制，為現今許多研究有機物混凝特性之學者所感到好奇的。

利用混凝去除天然有機物的相關研究並不少，但過去的研究中多偏重於比較不同混凝劑去除有機物效率的好壞，如硫酸鋁(Alum)、硫酸鐵及聚氯化鋁(PACl)混凝劑等，對於真正去除有機物之主要機制尚未完全闡明，加上近年來新式混凝劑不斷的開發應用於水處理技術上，使得混凝劑與有機物間之反應更為複雜，使混凝移除有機物逐漸發展成一專業的研究領域。以下將分別說明化學混凝基本機制與影響有機物混凝的重要因子，以及眾多實驗中證實影響混凝機制極大之聚合鋁( $Al_{13}$ )與有機物間之混凝作用。

### 2-3-1 化學混凝機制

混凝/膠凝程序可概分為三個階段，混凝劑加入水中首先進行一連串的化學反應之後形成有作用性的混凝作用基，接下來混凝作用基與水中穩定的微粒結合，並進行膠體去穩定的作用，最後的階段為已經去穩定的膠體微粒進行有效碰撞之後，形成粒徑較大的聚集體，稱之為膠羽(Floc)，所形成的膠羽則可在後續的沉澱與過濾處理單元之中被去除(Benefield et al., 1982)。

O'Melia (1978)總結長期以來許多研究者所提出的混凝理論，認為混

凝過程主要存在以下四種作用機制：

#### 1. 壓縮電雙層理論(Electrical double layer compression)

壓縮電雙層理論是基於顆粒相互作用的 DLVO 理論(Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948)所提出的，強調顆粒的凝聚現象主要來自凡得瓦爾力與靜電排斥力的綜合作用結果。如果向水中投入混凝劑，增加水中反離子的濃度，將會壓縮膠體的擴散層並降低界達電位，排斥勢能便隨之降低，顆粒間則越容易因物理作用力而碰撞聚集。

#### 2. 吸附-電性中和理論(Adsorption and charge neutralization)

Hahn and Stumm (1968)指出鋁會在水中生成帶正電的水解聚合型態，會在負電荷的膠體顆粒表面發生專屬的化學吸附作用，如表面整合、離子交換吸附、形成共價鍵等，導致顆粒間因電性中和而碰撞聚集。吸附-電性中和理論可以解釋物理理論所不能解釋的現象，例如：鋁的水解聚合型態會在顆粒的表面發生超量吸附，造成凝聚的顆粒會發生再穩定作用，並且已經廣泛的用於解釋各種金屬鹽類混凝劑對膠體顆粒產生的凝聚脫穩作用。

#### 3. 吸附-架橋作用理論(Adsorption and inter-particle bridging)

吸附-架橋作用理論是建立在吸附-電性中和理論的基礎上，由Lamer (1963, 1964)所提出。其作用原理是長鏈狀聚合物的各個官能基可同時佔據膠體顆粒的一個或多個吸附位置，或同時吸附在兩個或更多的顆粒上，發生架橋作用而使膠體顆粒形成膠羽。

#### 4. 沉澱掃除理論(Sweep flocculation)



Packham (1965)提出當金屬鹽類混凝劑的投加劑量超過其水中的溶解度時，會產生帶有微正電的金屬氫氧化物沉澱，使膠體顆粒附著在上面而被去除。沉澱掃除作用主要是發生在高 pH 值或過高的混凝劑投加量的情況下，金屬鹽類混凝劑產生的氫氧化物沉澱物會與膠體顆粒發生異相混凝作用(Heterocoagulation)。

### 2-3-2 有機物混凝之影響因子

以下針對影響有機物混凝移除成效之因素作一簡要的整理：

#### (1) 混凝劑種類

關於混凝劑類型對有機物混凝影響的結論較具差異性，部份研究認為鐵鹽混凝劑的 TOC 去除率優於鋁鹽混凝劑(Edzwald and Tobiason, 1999)，有些則相反，但總體而言無機混凝劑的效果優於有機合成混凝劑。

Hundt and O'Melia (1988)以硫酸鋁及 PACl 為混凝劑，處理 3.5 mg TOC/L 的黃酸溶液，得到硫酸鋁的最佳去處效率約在 pH 5.0~5.5 之間，隨 pH 值漸增去除效率漸減。而 PACl 在較低 pH 值(約 pH 3.75)可有效去除黃酸，且較低劑量就可有 80% 的去除率，且有效 pH 範圍較硫酸鋁廣，顯然不同的混凝劑因特性不同，適用的混凝條件及劑量亦會因此而不同。

#### (2) 混凝劑加藥量

水中有機物的濃度最直接影響混凝劑的最適加藥量，然而，加藥量的多寡同樣會影響有機物的混凝成效，尤其是無機金屬混凝劑，因此類混凝劑具有水解特性，在不同劑量下的物種分佈型態不同，一般而言，低劑量下常形成帶不同正電荷之金屬離子或聚合物種，如： $Al_3^+$ 、

$\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 、 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$  與  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  等，但若是過量加藥下則易轉化形成氫氧化物膠體沉澱，均會影響有機物的混凝機制。

早期 Edzwald and Amirtharajah (1985) 曾使用瓶杯試驗進行腐植酸濃度與混凝最佳劑量間之化學計量(stoichiometry)關係實驗，結果發現硫酸鋁在 pH 5 條件下，最適劑量與腐植酸濃度呈線性關係，推論硫酸鋁混凝腐植酸為中和沉澱反應；而在 pH 7 時不為線性關係，所以為氫氧化鋁吸附腐植酸反應。

### (3)pH 值

pH 值對有機物混凝去除有很大的影響，因水溶液中的酸鹼值會改變有機物的解離程度，及混凝劑投加入水體後的水解產物分佈，而造成兩者間電性中和及吸附程度的改變。一般而言，在微酸性條件下去除效果較好，因此時有機物分子上的官能基質子解離程度低，所帶負電荷較少，不需多量之正電荷即可中和電性，且在低 pH 值環境下金屬混凝劑有較多帶正電荷的水解物種可形成。反之，pH 值越偏鹼性的條件下，有機物分子解離程度越高，所帶負電荷相對越多，且在 pH > 6 後，金屬混凝劑大多形成帶正電性弱之金屬氫氧化物(如  $\text{Al}(\text{OH})_3$  及  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )，甚至在 pH > 8 後轉化成以負電性為主的離子(如  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  及  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ )。由過去相關的研究中可知，氯化鐵混凝 NOM 之最佳 pH 操作範圍為 4~5，硫酸鋁為 5~6，而聚氯化鋁則為 4~6 且操作 pH 值範圍較硫酸鋁廣。

### (4)水質

關於無機離子影響有機物混凝的去除效果已有相當多之研究。陽離子(尤其是二價陽離子，如  $\text{Ca}^{2+}$ )可與腐植酸分子上的官能團結合，形成

溶解性的腐植酸鈣錯合物，而更難以吸附於 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 上被去除(Fetting and Ratnaweera, 1993)。氫氧根離子和硫酸根離子亦會減弱有機物的去除效果，主要是因此類離子會對 $\text{Al}_{13}$ 生成量造成影響，Kerven et al. (1995)研究中發現，無論採用 $^{27}\text{Al}$  NMR或是Al-Ferron法進行鋁型態的測定，隨著 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}$ 比值的增加，溶液中單體鋁型態含量逐漸升高，而總鋁濃度及混凝最有效之成份( $\text{Al}_{13}$ 或 $\text{Al}_6$ )則顯著下降，此一結果被認為是 $\text{SO}_4^{2-}$ 會與鋁離子形成 $\text{Al-SO}_4^{2-}$ 的螯合離子，影響 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的形成，且 $\text{SO}_4^{2-}$ 在多核鋁物種之間具有架橋作用，產生 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 沉澱使有機物混凝效能下降。此外，其他如溴離子及銨離子也會影響有機物的混凝去除(Joseph et al., 1995)。

#### (5) 無機顆粒

自然水體中常為有機物與濁度顆粒共存，此時有機物常會吸附於顆粒膠體上，增加了顆粒表面負電荷及立體阻礙作用力，使顆粒穩定性增加(Gregory, 1993)，促使所需之混凝劑劑量提高。然而，無機顆粒的存在對有機物混凝仍有其重要性，可使混凝後的膠羽較密實(Rebhun and Lurie, 1993)。

#### (6) 溫度

由於溫度會影響各個鋁水解物種的平衡常數，而改變各個鋁水解物種之分佈情形，進而對有機物混凝行為造成直接的影響。Van Beschoten and Edzwald (1990a, b)曾在 $25^\circ\text{C}$ 及 $4^\circ\text{C}$ 下進行黃酸混凝效能之比較，發現在低溫時黃酸去除效果差且殘餘鋁量較高，建議低溫時必須將pH提高至大於7以補救有機物混凝去除率。此外，低溫可能造成水的黏度上

升，阻礙混凝劑的擴散與絮凝體沉降，同時，低溫可能造成形成的膠羽密度較低且體積較小，而導致分離效果差。

### (7)天然有機物本質特性

天然有機物組成相當複雜，許多研究均表示其分子量大小與親疏水特性是影響處理成效的重要因素(Collins et al., 1986)。Gregor et al. (1997) 研究結果中顯示，大分子量 DOM 以極少加藥量即可達到不錯的去除效能，主要是因此類大分子 DOM (如 HA) 電荷密度較低，因此需要的加藥量較少。相較之下，低分子量 DOM (如 FA) 帶有許多羧基官能基，故電荷密度較高，因此混凝處理需要耗費較多加藥量，且鋁鹽去除效果更較鐵鹽類混凝劑差(Bell-Ajy et al., 2000)。以傳統鋁鹽混凝去除 DOM 的實驗結果顯示，大部分被去除的部份為疏水性大分子有機物，親水性小分子有機物較難被去除，且高加氯量將使疏水性轉生成親水性分子較大之 hydrophilic acid 及小分子 hydrophilic neutral，使混凝效能降低。

### 2-3-3 Al<sub>13</sub>與有機物之混凝作用

有關無機高分子混凝劑作為有機物混凝移除藥劑的相關研究發展已有一段時間，但對於混凝劑與有機物之間的作用機制，仍停留在假設基礎上，缺乏直接且具公信力的研究以證實，尤其是混凝劑投加後的型態轉化規律的問題，不過能確認的是投加後的無機混凝劑為各種型態並存的混合體系，其作用機制顯然應為各種型態協同作用後的結果，對於如何明確不同型態、粒度大小及電荷特性所相對應的混凝作用機制，仍有待深入的實驗研究來闡明。

關於腐植質的混凝機制研究最早可追溯到 1965 年，Hall and

Packham (1965)利用鋁/鐵鹽混凝劑混凝腐植酸及黃酸，在最佳 pH 值下，認為不管是腐植酸或黃酸皆藉著分子上的官能基與鋁/鐵水解產物形成不溶的腐植鹽類(如 aluminum humate、aluminum fulvate)而沈澱，其中最可能發生反應的官能基為羧基，然而當  $\text{pH} > 5$  時，酚基解離加入反應，與鋁/鐵鹽產生螯合物(chelate)。此外，他們並發現以硫酸鋁去除一般的懸浮固體物與有機物是有差異的，因兩者的混凝特性不同，現今淨水處理設計與操作程序雖可有效去除濁度顆粒，但未必亦能有效去除 DOM (Dempsey et al., 1984)。同樣的，Edward and Amirtharajah (1985)也提出類似的結果，認為濁度去除之去除條件與去除機制與有機物混凝去除雖類似且也不盡相同。濁度顆粒在  $\text{pH} 7\sim 8$  時的沉澱掃除是藉由顆粒物理性絆除與碰撞達到膠凝，而腐植酸在此 pH 條件下卻是經由吸附到氫氧化鋁膠體上而去穩定；至於在以電性中和機制為主的情形下，由於溶解態或固態鋁水解產物生成，使濁度顆粒表面的電雙層斥力減弱達到膠凝，而腐植酸的電性中和卻是加上官能基鉗合形成 aluminum humate 沉澱物共同作用的結果。由此可知，電性中和及沈澱掃除（不純物混入非結晶性的氫氧化物）被認定是無機顆粒移除的兩個最主要機制(Duan and Gregory, 2003)；對有機物而言，則是溶解性有機物與混凝劑物種間形成不溶性螯合物及 DOM 吸附在立即形成的氫氧化物上才是主要反應機制 (Lu et al., 1999)。

由上述可知，有機物的混凝受許多因素的綜合影響，由過去許多有機物混凝機制的研究發展至今，大致可歸納出大多數金屬鹽類混凝劑去除有機物的機制主要有兩種：(1)在低pH值時，金屬羥基絡合離子透過電中和作用與帶負電性的有機物鉗合形成不溶性化合物而沈降；(2)在高pH值時，及投加高劑量混凝劑時，水中形成多孔疏鬆狀結構之氫氧化物

(如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )絮凝體吸附捕捉有機物而沈降去除。對於第一個機制來說，天然有機物的去除效果主要受有機物酸度的影響，不同酸度的有機物解離程度不同，會引起金屬與天然有機物中配位基錯合位置不同。而對於第二個機制，氫氧化物膠體的表面電荷是影響有機物去除效果的主要因素，因為它直接影響了混凝劑吸附有機物的能力。一般認為，在較低pH條件和較低混凝劑加藥量下，有機物混凝將以第一個機制為主；而在較高pH條件和較高混凝劑加藥量下，有機物混凝將以第二個機制為主。

另一方面，曾有學者研究溶液中的 Al/C ratios 對形成的沉澱物量之影響，在 Al/C ratios  $< 0.03$  時，Al-OM complexes 為溶解性(Jansen et al., 2003)，而在 Al/C ratios  $> 0.03$  後 Al-OM complexes 開始沉澱，隨著 Al/C ratios 增加沉澱物量跟著增加(Nierop et al., 2002)；然而，只有部份的 DOM 會參與沉澱反應，因此，Al/C ratios 增加到一定程度後並不會增加 DOM 的沉澱量。另外值得一提的是，在研究有機物處理效能提昇的同時，關於無機混凝劑的開發與合成技術的改良亦有相當程度的進展，特別是預水解形式的聚合金屬混凝劑，實驗結果已證實可改善部份混凝效能並優於傳統混凝劑(Edzwald, 1993; Matsui et al., 1998; Cheng, 2002)，已是目前廣泛使用的混凝劑種類之一(Sinha et al., 2004)。

然而，PACl對於NOM中溶解性有機物(DOM)混凝移除效能的許多研究卻產生矛盾的結果。一些學者認為在廣泛的pH範圍內，PACl可與黃酸(Fulvic acid)直接作用形成沈澱物，且在偏酸性及鹼性條件下，混凝效能可優於傳統混凝劑(Alum)(Dempsey et al., 1984; Zouboulis and Traskas, 2005)；但有部份研究則認為PACl移除DOM的成效不如Alum (Rizzo et al., 2005; O'Melia et al., 1999)。此現象主要因為各研究中PACl之 $\text{Al}_{13}$ 成份與

有機物反應機制不同所造成。

此外，近來鋁混凝劑水解後產生的聚合鋁( $Al_{13}$ )含量及穩定性越來越受重視，除了混凝劑本身特有的形態轉化特性，當水體中存在有機物時亦會影響鋁型態之轉化。Masion et al. (2000)等人曾以NMR與SAXS分析混凝膠羽中的鋁物種，發現在低分子有機酸(如：醋酸、草酸、水楊酸及乳酸)的存在下，在pH 3~8 鋁物種多為單體鋁( $> 70\%$ )與低聚合鋁(dimers and trimers)，而聚合鋁(i.e.  $Al_{13}$ )，因有機配位鍵而去聚合作用，顯示與有機酸的錯合作用強烈的影響到膠羽的結構；許多學者也提出相同的看法，認為Al(III)水解成Al-OH反應與Al(III)與有機物之間的錯合反應是同時進行的，所以氫氧基會與有機物競爭水中的自由鋁(Edzwald, 1993; Van Benschoten and Edzwald, 1990a)。許多研究亦指出HA的存在會加速鋁溶液中聚合鋁( $Al_{13}$ )的消失，但HA與 $Al_{13}$ 間的作用卻尚未得到進一步的說明。Yamaguchi et al. (2004)的結果顯示，鋁溶液中加入HA後， $Al_{13}$ 與HA會立即聚集形成 $Al_{13}$ -HA錯合物而沈降下來，且推估大約腐植酸上十莫爾的羧基可與一莫爾的溶解性 $Al_{13}$ 聚合沈降。此外， $Al_{13}$ -HA錯合物中的中心四面體Al也會逐步轉化成八面體配位Al，顯示 $Al_{13}$ -HA錯合物中的 $Al_{13}$ 會隨時間崩解成Al-HA錯合物(Hiradate and Yamaguchi, 2003)。

綜合上述，混凝過程中，有機物與鋁水解物種之反應及作用過程主導了有 PACl 對有機物混凝移除成效之優劣，其中以聚合鋁物種與有機物之錯合反應及聚合鋁之裂解程度對有機物混凝之影響最為重要。

## 第三章 實驗材料、方法及流程

### 3-1 實驗材料

#### 1. 人工腐植酸原水

本研究所使用之有機物為Aldrich公司所生產之腐植酸粉末，因一般市售的腐植酸多含有黃酸、鐵離子及灰份等物質，故於配製成人工腐植酸原水前須先進行純化，純化步驟為取適量腐植酸粉末溶於去離子水中，加入鹽酸溶液調整pH值趨近於1，持續攪拌至完全溶解後靜置10分鐘，隨後將腐植酸溶液分裝至離心管中，以4000 rpm離心20分鐘，倒出上層液取其沉澱部分再溶於去離子水中，重複上述步驟五次，最後將清洗所得之沉澱物溶於去離子水中，以氫氧化鈉溶液調整pH值至10~11間，持續攪拌使其完全溶解，最後以鹽酸調整腐植酸溶液pH至中性，再以0.45 μm硝酸纖維濾紙過濾，所得溶液即為腐植酸儲備液。於每次混凝試驗前取適量儲備液稀釋測其TOC值，以便調整稀釋至實驗所需濃度，稀釋過程中均加入 $10^{-3}$  M之 $\text{NaClO}_4$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作為背景離子強度及鹼度。

#### 2. 混凝劑

本研究中使用之PACl混凝劑有傳統商用的PACl及實驗室自行製備之高純度PACl混凝劑，混凝劑之種類、鹼化度(B=OH/Al)及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量如表3-1所示。

其中高含量 $\text{Al}_{13}$ 之PACl混凝劑製備方法採用傳統的化學合成法(Gao et al., 2005)，於 $\text{AlCl}_3$ 溶液中加入鹼劑後劇烈攪拌，控制適當的鹼化度B比例，即可製備不同含量 $\text{Al}_{13}$ 之PACl，過程中將溫度維持固定在 $60^\circ\text{C}$ 。製備出之高 $\text{Al}_{13}$ 含量聚氯化鋁溶液B值為2.3，約含有80%



Al<sub>13</sub>。製備完成後仍須持續攪拌 2 小時，接著定量置入冰箱儲存，經熟化 24 小時後即可使用。

最後以硫酸鈉與硝酸鋇萃取法將B=2.3 之PACl純化成含有約 95% Al<sub>13</sub>之高純度的PACl混凝劑以進行混凝實驗。純化PACl之方法主要是利用PACl中不同OH-Al聚合形態與硫酸根回應的動力學差異，將 Al<sub>13</sub>從PACl溶液中以生成Al<sub>13</sub>硫酸鹽晶體的模式分離，在室溫攪拌條件下採用鋇離子將沉澱物中的硫酸根離子置換出來，以獲得高純度 PACl液體產品，隨後應用冷凍乾燥設備獲得純Al<sub>13</sub>固體產品後，可稱取適量粉末配製成不同濃度的純Al<sub>13</sub>溶液。

表 3-1 混凝劑種類及基本特性

混凝劑 種類	B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 含量	<sup>27</sup> Al NMR			備註
				Al <sub>m</sub> (%)	Al <sub>13</sub> (%)	Al <sub>c</sub> (%)	
PACl-1	1.4	10 %	≤3.5 %	38.4	6.8	54.8	試藥級(SHOWA) 為乳白色水溶液
*PACl-Al <sub>13</sub>	—	29 %	—	0	95.8	4.2	以化學法生產經 冷凍乾燥外觀為 白色粉末狀

\*：以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ba<sup>2+</sup>萃取法純化B=2.3 之PACl所得

配製的混凝劑儲備液濃度為 1,000 mg/L as Al，總鋁濃度以感應偶合電漿光譜儀(ICP-AES) (JY24, Jobin-Yvon, French)量測。PACl混凝劑之鋁型態分佈以液態鋁核磁共振儀(<sup>27</sup>Al NMR)(Uniytinova-500, Varian, USA)檢測，其操作控制參數包括共振頻率、溶劑及溫度，分別為 130.24 MHz，D<sub>2</sub>O及 298K。將 4.2 mm試管(Wilmad 507-pp, SP Industries Inc., USA)中裝入 1 mL之 0.05 M之標準液(Al(OD)<sub>4</sub><sup>-</sup>)後，插

入含有 3 mL 鋁溶液之 5 mm 試管(Wilmad WGS-5BL, SP Industries Inc., USA), 隨後進行<sup>27</sup>Al NMR分析。標準液Al(OD)<sub>4</sub><sup>-</sup>之化學位移為 80 ppm, 0 及 62.5 ppm分別為單體鋁(Al<sub>m</sub>)及聚合鋁(Al<sub>13</sub>), Al<sub>u</sub>為未能量測到之鋁物種, 混凝劑特性整理於表 3-1 中。其中PACI-1 的Al<sub>13</sub>含量約僅有 7%, 其他大多是Al<sub>m</sub>及膠體鋁(Al<sub>u</sub>), 而PACI-Al<sub>13</sub>則含有近 96%之Al<sub>13</sub>。標定濃度後之混凝劑儲備液冷藏於 4°C 冰箱中, 於每次混凝試驗開始前取出至恢復室溫後, 稀釋至所需濃度後使用。

### 3. 碳酸氫鈉

使用Riedel-de Haën所生產的NaHCO<sub>3</sub>, 於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 10,000 mg/L的儲備溶液, 以作為鹼度緩衝劑使用。

### 4. 硝酸鈉

使用J. T. Baker所生產的NaNO<sub>3</sub>, 於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 10,000 mg/L的儲備溶液, 以作為離子強度劑使用。

### 5. 鹽酸

使用和光純藥所生產的鹽酸, 配製濃度為 1 M 的鹽酸儲備溶液做為混凝實驗的酸鹼調整劑。

### 6. 氫氧化鈉

使用 Panreac 所生產的氫氧化鈉, 配製濃度為 1 M 的氫氧化鈉儲備溶液做為混凝實驗的酸鹼調整劑。

### 7. 濾紙

為 MFS 公司所生產的混合醋酸纖維薄膜, 於過濾腐植酸儲備溶液時使用, 其直徑為 47 mm、孔隙大小為 0.45 μm。

## 8. 鋁標準溶液(Aluminum standard solution)

為 High-Purity 公司所生產的鋁標準溶液，濃度為  $1,000 \pm 3 \mu\text{g/mL}$  並保存於 2% 的硝酸中，做為 ICP-OES 檢量線中各個鋁濃度的稀釋儲備溶液。



### 3-2 實驗設備及分析儀器

#### 1. pH 計及導電度計(pH and conductivity meter)

為 WTW 公司製造、型號為 InoLab Multi Level 1 的水質分析儀器，pH 計於每次使用前均以上泰公司出品的酸鹼度標準液 (pH 為 4.01、7.0 及 10.0，25 °C) 及儀器內建的 RSY 模式進行校正；導電度計則於每次使用前以 KCl 標準液 (1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，25 °C) 進行校正。

#### 2. 濁度計(Turbidimeter)

使用 WTW 公司生產、型號為 Turb 555 的濁度計，該濁度計是以鎢絲燈管做為光源，量測水中顆粒對光線的散射程度以求得濁度值，其適用的濁度偵測範圍為 0.02 ~ 1,750 NTU (標準品為 0.02、10、100 及 1,750 NTU)，於本研究中用以分析人工廢水的濁度及後續處理後水樣的上澄液殘餘濁度。

#### 3. 瓶杯試驗機(Jar tester)

為美國 Phipps & Birds 公司製造、型號 PB-700 之瓶杯試驗機，其最大轉速可至 400 rpm，最小轉速為 30 rpm，槳葉長 7.6 cm、寬 1.7 cm，每批次瓶杯試驗時使用 1 L 圓形玻璃燒杯進行單杯實驗。



#### 4. 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀(Zetasizer nano series)

為英國 Malvern 公司製造、型號 Zetasizer nano ZS 的顆粒粒徑/界達電位及分子量量測儀。主要用以量測水樣中顆粒的界達電位值及粒徑分佈情形，此量測儀適用於顆粒濃度較低的水樣，可偵測的顆粒粒徑範圍為 0.6 nm ~ 6  $\mu\text{m}$ ，而界達電位所能分析的粒徑範圍介於 3 nm ~ 10  $\mu\text{m}$ 。

#### 5. 分光光度計(UV-VIS spectrophotometer)

使用 HITACHI 公司生產、型號 U-3010 的 UV-VIS 分光光度計，

將波長設定為 366 nm，記錄所測得的樣品吸光值並用以計算混凝劑的鋁型態分佈情形。此外，並選定波長 254 nm 進行腐植酸吸光度分析。

#### 6. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)

水中總鋁及總矽的量測主要是使用ICP-OES。採用之機型係法國製造、臺灣昇航公司代理，型號為Jobin-Yvon JY24，以連續式(Sequential)偵測，通入的氣體為Ar (6 L/min)，使用氬氣氣體純度為99.99%。偵測鋁及矽的波長分別為 308.215 nm及 212.412 nm，分析時所配製的鋁濃度檢量線為 0~10 及 0~100 mg/L as Al；矽的濃度檢量線為 0~100 mg/L as Si，其 $R^2$ 值高於 0.995 以上。

#### 7. 總有機碳分析儀(Total organic carbon analyzer, TOC)

為日本Shimadzu公司製造、型號為TOC-5000A，偵測方法為非分散型紅外線測定方法，用以測定原水之TOC濃度。取適量水樣經 0.45  $\mu\text{m}$ 濾紙過濾後，利用HCl酸化使其pH值 $<2$ ，以高純度氮氣曝氣 12~15 分鐘用以去除水樣中無機碳類，再將水樣送入TOC分析儀分析。經高感度觸媒於 680°C 高溫下氧化水樣，使其中總有機碳成分轉化成 $\text{CO}_2$ 後，由合成空氣載送經IC反應器、除濕器冷卻並乾燥後進入偵測器，分析 $\text{CO}_2$ 濃度，此濃度即為TOC的濃度。

#### 8. 固態魔角旋轉核磁共振分析儀(Solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance)

腐植酸以 $\text{PACl-1}$  及 $\text{PACl-Al}_{13}$ 混凝劑在特定條件下混凝沉澱處理後，將形成之膠羽過濾收集後，送至清華大學化學系貴重儀器中心進行 $^{27}\text{Al}$ 元素的固態核磁共振分析。所使用的儀器為德國BRUKER公司製造的DSX-400WB NMR Spectrometer、NMR/Solid 400，主要附件為： $^1\text{H}/^{15}\text{N}-^{65}\text{Cu}$  MAS probe, 7 mm rotor； $^1\text{H}/^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$  MAS probe, 7 mm

rotor;  $^1\text{H}/^{59}\text{Co}-^{31}\text{P}$  MAS probe, 4 mm rotor; Multinuclei broad-band probe 及VT UNIT B-VT，儀器的主要性能為量測固態核磁共振光譜。

#### 9. 傅氏轉換紅外線光譜儀(FTIR)

腐植酸與凝劑凝後膠羽之官能基分析，利用清華大學貴重儀器中心之傅氏轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)進行分析，實驗時將乾燥後之樣品與溴化鉀粉末以1:100~200 比例混合，研磨混合均勻後利用壓片機將其加壓成一透明之鹽片，將此鹽片放入試料槽中進行光譜掃描，掃描波長範圍為 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，掃描所得結果利用軟體轉換後即得到吸收圖譜，再將光譜中顯示之主要吸收峰比對文獻中所列之波長位置，以研判主要之官能基。

#### 10. 濕式掃描式電子顯微鏡(Wet SEM)

將PACl-1 及PACl- $\text{Al}_3$ 與腐植酸快慢混結束後形成膠羽滴入密封之樣品槽(QX-102, Quantomix Co. Ltd, Israel)內，此樣品槽以可使電子穿透之薄膜與顯微鏡內真空環境隔絕，可使水樣保持在液態環境下被觀察，詳細樣品槽敘述可參閱其他相關文獻(Katz et al., 2007)。樣品置入後以傳統的掃描式電子顯微鏡(5136LS, Tescan, Czech)觀察微觀影像。

### 3-3 研究架構

依據本研究之目的規劃出之研究架構如圖 3-1 所示。為深入了解鋁物種型態對混凝去除腐植酸之相互作用關係及混凝機制，實驗中使用兩種不同 $Al_{13}$ 純度之PACl混凝劑進行試驗比較，架構中分三部份實驗進行。首先以瓶杯試驗進行兩種不同鋁型態分佈的PACl混凝劑混凝去除腐植酸時，pH值與混凝劑加藥量對混凝效能的影響。依據杯瓶實驗所得結果，收集兩種混凝劑在最佳操作pH值與混凝劑加藥量下混凝後之膠羽，以FTIR及固態 $^{27}Al$  NMR進行膠羽分析，以期能透過混凝後腐植酸的官能基變化及膠羽中鋁型態分佈，推論出鋁物種分佈對腐植酸混凝機制的影響。最後再利用光學顯微鏡觀察不同混凝機制下生成膠羽的構造型態，研究中使用wet SEM進行觀察，因wet SEM設備可在樣品為液態下進行顯微影像觀察，改善過去研究時為取得膠羽拍攝SEM，在乾燥過程對膠羽造成的形變，因此以wet SEM所得到的膠羽影像較具有真實性。



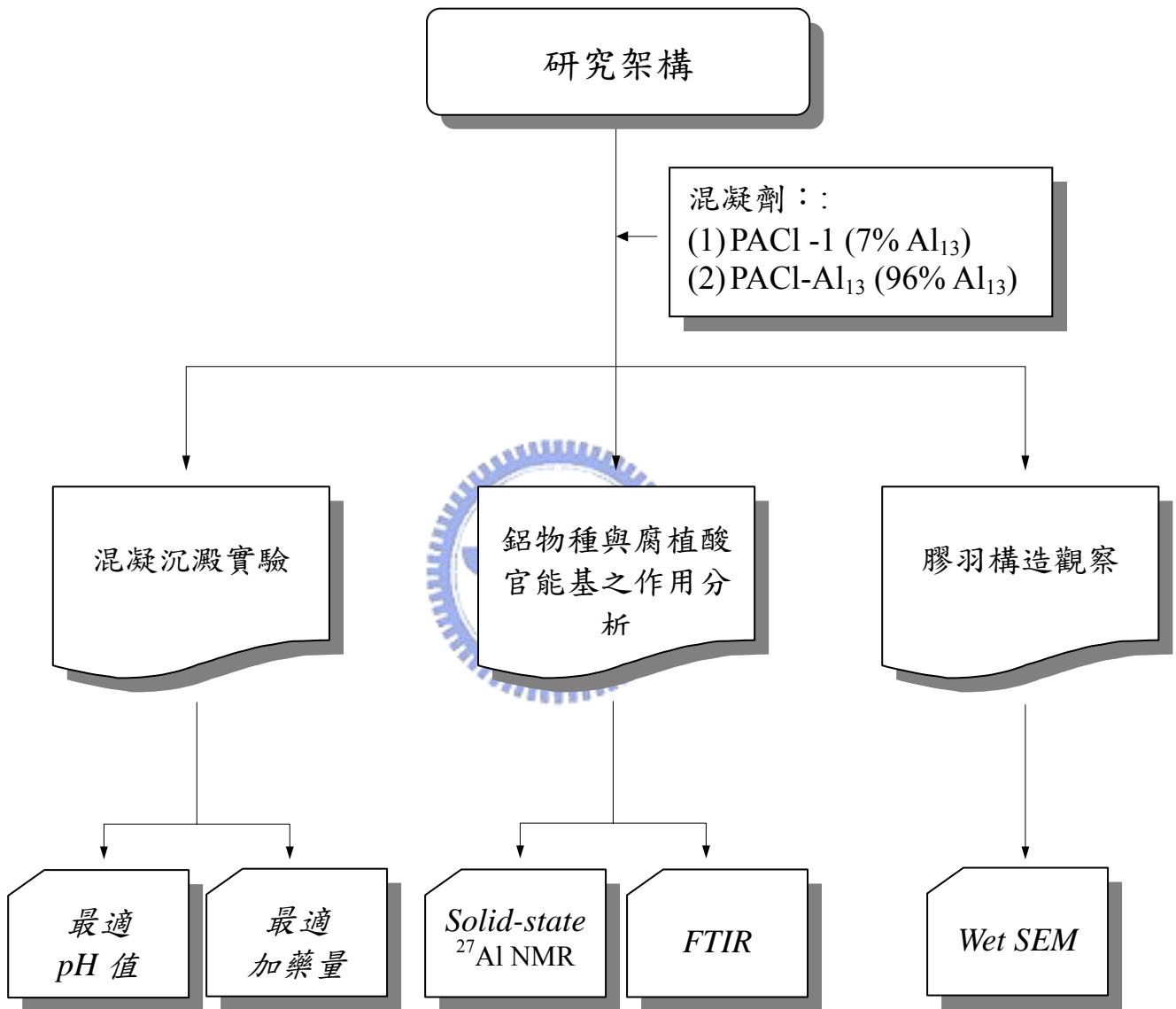


圖 3-1 研究架構



### 3-4 實驗方法與步驟

#### 3-4-1 混凝劑之鋁型態分析

##### (1) Al-Ferron 逐時錯合比色法

儀器：UV-VIS 分光光譜儀(U-3010, HITACHI, Japan)

感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES Jobin-Yvon JY24, France)

##### (一) 試劑配製

試劑 A 【0.2% (m/v) Ferron 溶液】：

在 1020 mL 煮沸過的去離子水中加入 2.0 g 的純 Ferron 試劑 (7-碘-8-羥基喹啉-5-磺酸)，攪拌使其溶解後，以 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾，隨後置入 1 L 容量瓶中，並保存於 4°C 冰箱中備用。

試劑 B 【20% (m/v) 醋酸鈉溶液】：

取 50 g 無水醋酸鈉 (Sodium Acetate) 溶解於適量去離子水中，以 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾後置入 250 mL 定量瓶中，加水稀釋至刻度線，隨後存儲於 250 mL 容量瓶中並冷藏於 4°C 冰箱中備用。

試劑 C 【1:9 稀鹽酸溶液】：

將 100 mL 濃鹽酸溶於適量去離子水中，隨後置入 1 L 定量瓶中並加水稀釋至刻度線。

Ferron 比色液：

最後將 A、B 及 C 試劑按照 2.5:2:1 的體積比例置入 1 L 定量瓶中混合後，即得 Ferron 比色液。配置好之比色液置入冰箱中 4°C 冷藏，經 4~5 天熟化後方可使用，宜在 1 個月內使用完畢。

##### (二) 檢量線製作

先配製濃度 10 mg/L as Al 之鋁標準液，準備 25 mL 容量瓶六個，

各容量瓶中均加入 5 mL Ferron 比色液，然後依序加入 0、1.35、2.7、4.05、5.4 及 6.75 mL 的鋁標準液，加水稀釋至 25 mL，配製出之鋁濃度分別為 0、0.02、0.04、0.06、0.08 及 0.10 mmol/L，搖晃均勻後以分光光度計於波長 366 nm 處測定吸光度，製出之檢量線如附錄 A 所示。

### (三) 鋁型態測定

將欲分析鋁型態之混凝劑先稀釋至 10 mg/L as Al，並經 ICP-OES 進行總鋁濃度的標定，吸取 5 mL 置於 25 mL 容量瓶中，加入 5 mL Ferron 比色液後迅速加入去離子水至刻度線，快速混合均勻後以分光光度計在波長 366 nm 處測定反應一分鐘及兩小時之吸光值。經檢量線換算後可得  $Al_a$  及  $Al_b$  濃度，再將 ICP-AES 所測得的總鋁濃度扣除二值後即可獲得  $Al_c$  之濃度。

### (2) $^{27}Al$ NMR 定量分析法

儀器： $^{27}Al$  NMR (Bruker DSX-400WB, German)

#### (一) 標準曲線製作

同樣需製備 NMR 測定的鋁檢量線，分別配製 0.0025、0.005、0.01 及 mole/L 的標準鋁溶液，並使其 pH < 1，以確保溶液中的鋁型態全部為單體鋁型態。首先將 80 ppm 處的內標峰面積設為 1，是以鋁酸鈉溶液用作內標液，對 0 ppm 處的峰面積進行積分，則可求得以鋁濃度為橫座標，相對應的峰面積為縱坐標之標準曲線圖。

#### (二) 定量分析

PACl 的  $^{27}Al$  NMR 圖譜如圖 3-2 所示，檢測後根據積分峰面積與標準曲線來計算出 0 ppm 及 63 ppm 處的峰所代表的鋁含量。63 ppm 處的峰，為中心四配位鋁原子產生的共振峰，而圍繞在外圍的 12 個非對

稱鋁原子，並不能產生峰，因此在定量計算時， $Al_{13}$ 聚合態的含量應為 63 ppm 處峰所代表之鋁含量的 13 倍。而一些未能被 $^{27}Al$  NMR 檢測出的鋁型態，如高聚物、氫氧化鋁膠體及低聚物等，則採用測定總鋁含量後，扣除單體鋁( $Al_m$ )及 $Al_{13}$ 濃度後，即可算出未被檢測出的鋁( $Al_u$ )含量。

$$Al_u(\%) = 1 - Al_m(\%) - Al_{13}(\%)$$

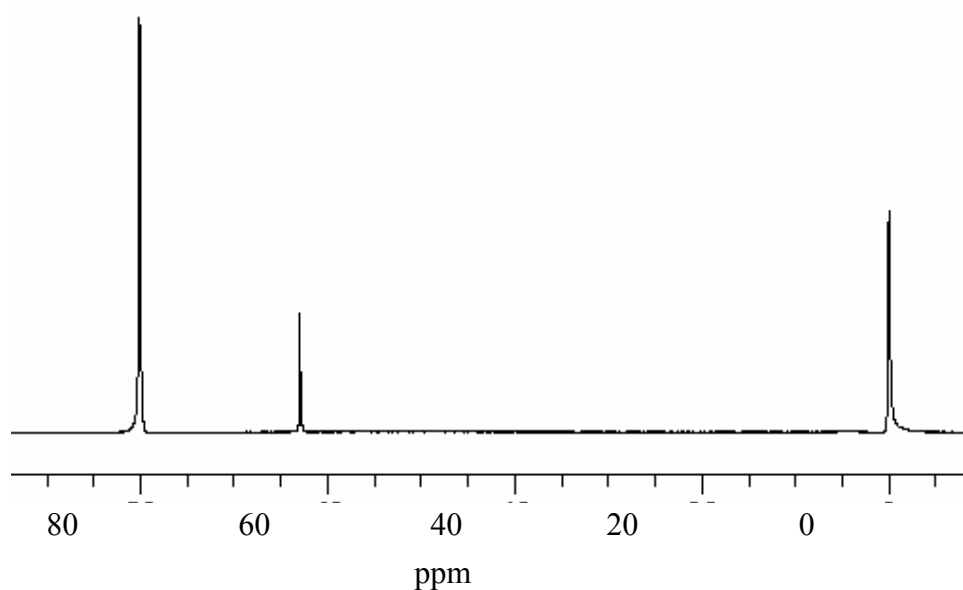


圖 3-2 PACl 之 $^{27}Al$ -NMR 圖譜

### 3-4-2 混凝試驗

混凝實驗於室溫下使用每批次六組槳葉同時攪拌之瓶杯試驗機 (Phipps & Birds, PB-700) 進行。每次混凝試驗前先取適量腐植酸儲備液稀釋後測其 TOC 值，再調整稀釋倍數配製濃度為 5 mg TOC/L 之腐植酸原水，並在稀釋過程中加入  $10^{-3}$  M 之  $NaClO_4$  及  $Na_2CO_3$  作為背景離子強度及鹼度。

每批次試驗均採用單杯進行快混、慢混及沉澱步驟。先將稀釋後之腐植酸溶液取 800 mL 置於 1 L 燒杯中，再以轉速 200 rpm 之快混條件攪拌 1 分鐘，快混結束後立即取樣測定界達電位(Zetasizer nano ZS, Malvern, UK)，之後再以轉速 30 rpm 之慢混條件攪拌 15 分鐘，最後沉澱 20 分鐘後，取其液面下 3 cm 處之上澄液，量測殘餘之溶解性有機物濃度(TOC-5000A, Shimadzu, Japan)。混凝操作時之 pH 值控制，均以 1 M HCl<sub>(aq)</sub> 及 1 M NaOH<sub>(aq)</sub> 以預先決定好之劑量加入溶液中，使混凝劑加入後自動調整溶液 pH 值至所需條件下。

關於腐植酸混凝移除試驗，將分別探討 pH 值及混凝劑加藥量對腐植酸移除之影響，實驗步驟概述如下：

#### (1) pH 值對不同純度 PACl 混凝效能之影響

在已加入預先決定好酸鹼劑量之腐植酸溶液中加入 2.5 mg/L as Al 固定劑量之 PACl-1 及 PACl-Al<sub>13</sub> 混凝劑，設定之最終 pH 值範圍介於 4~10。實驗中分析快混後形成膠羽之界達電位及混沉後上澄液之 DOC 濃度。

#### (2) 不同純度 PACl 加藥量對有機物混沉移除之影響

此部份實驗固定溶液最終 pH 值為 6 及 8 條件下，分別加入不同劑量之 PACl-1 及 PACl-Al<sub>13</sub> 混凝劑，混凝劑加藥量介於 2~12 mg/L as Al 間，同樣分析快混後形成膠羽之界達電位及混沉後上澄液之 DOC 濃度。

### 3-4-3 鋁物種與腐植酸分子間之作用分析

此部份實驗包含以固態核磁共振分析儀(Solid-state <sup>27</sup>Al NMR)鑑定不同混凝劑與腐植酸分子反應之鋁物種，以及使用傅氏轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析腐植酸分子結構中與鋁物種反應之主要官能基。兩

項實驗均過濾收集PACl-1 及PACl-Al<sub>13</sub>混凝劑在最適pH值及最適加藥劑量下與腐植酸混凝後之膠羽，後續試樣之製備及操作參數設定如3-2 節中所述。

#### 3-4-4 膠羽型態觀察

由於混凝後之膠羽呈多孔隙且為高透光性，故難以在一般光學顯微鏡下觀察，所以研究中利用濕式掃描式電子顯微鏡(Wet SEM)觀察，此項設備配有經特殊設計之樣品槽，可使電子穿透之薄膜與顯微鏡內真空環境隔絕，可使水樣保持在液態環境下被觀察，避免一般SEM 觀察時，膠羽經乾燥後因脫水造成型態上的改變。



## 第四章 結果與討論

本章節將說明以不同 $Al_{13}$ 純度之PACl混凝劑進行腐植酸混凝移除試驗中，pH值及混凝劑加藥量對腐植酸移除效能之影響，並藉由FTIR及固態 $^{27}Al$  NMR分析混凝後膠羽之結果，說明腐植酸的官能基變化及鋁物種的型態分佈特性，推論出鋁物種分佈對腐植酸混凝效能及混凝機制的影響，最後並顯示濕式SEM觀察混凝後膠羽之結果。

### 4-1 不同純度 PACl 混凝劑對腐植酸混凝效能之影響

#### 4-1-1 pH 對不同純度 PACl 混凝效能之影響

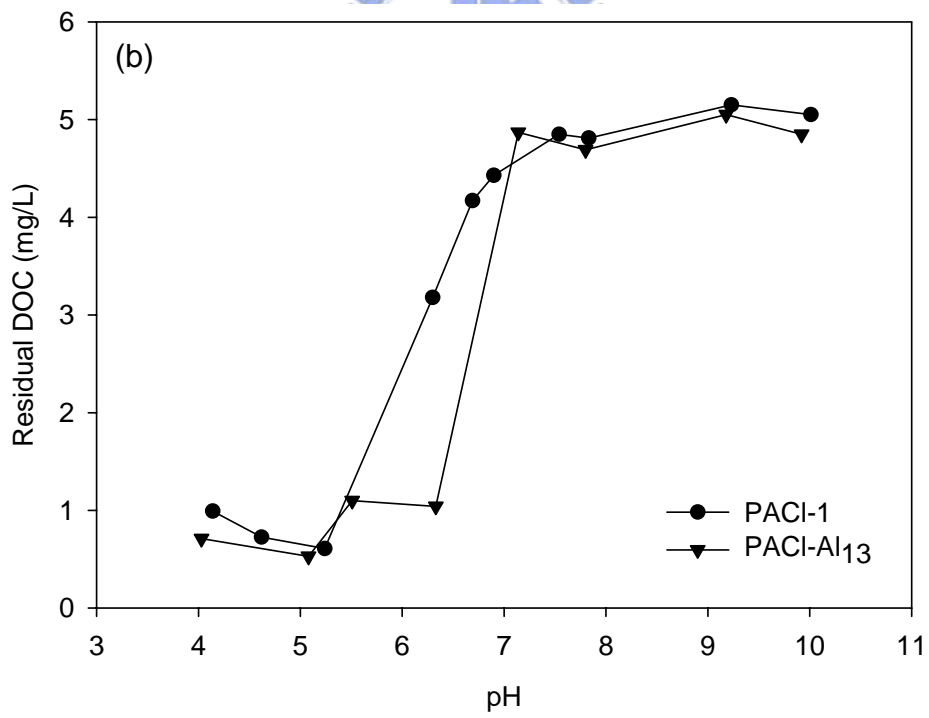
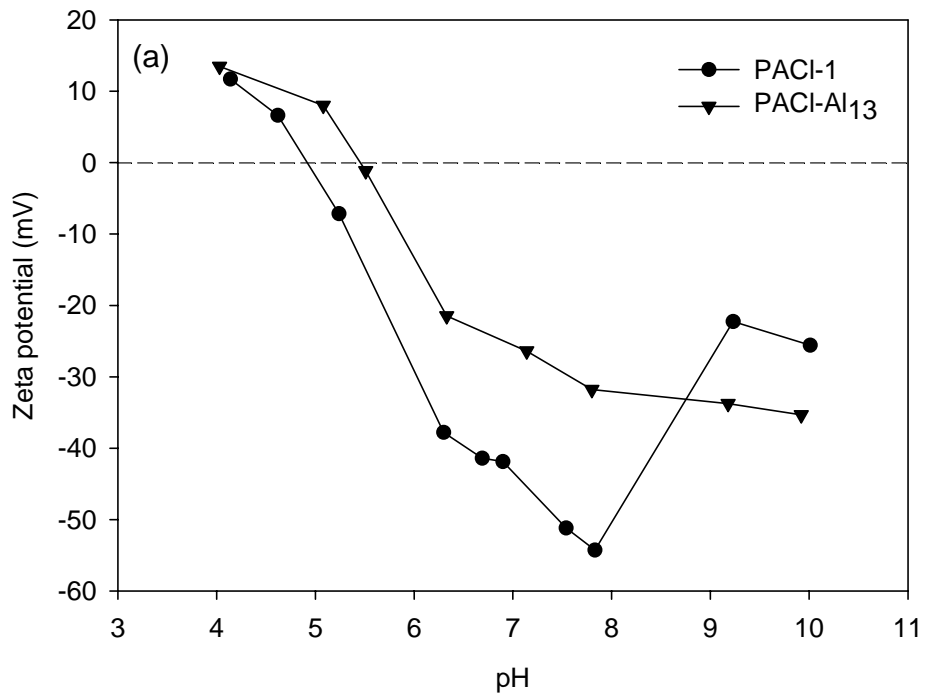
由於混凝過程中pH值會對顆粒表面電性及混凝劑的水解型態造成影響，進而影響混凝機制及混凝效能，因此本研究首先探討在添加固定劑量於預先加入酸鹼劑控制不同最終pH條件下，不同純度 $Al_{13}$ 混凝劑對腐植酸之去除成效。

圖 4-1 (a)~(c)為PACl-1 及PACl- $Al_{13}$ 在固定添加 2.5 mg/L as Al之混凝劑劑量，於不同pH條件下快混後顆粒界達電位、混沉後上層液殘餘DOC濃度及 $UV_{254}$ 之變化結果。由圖 4-1 (b)中可知，PACl-1 對腐植酸移除最適操作pH區間為 4~5，PACl- $Al_{13}$ 則在pH 4~6 之間，而在pH > 7 後兩種不同純度 $Al_{13}$ 混凝劑對腐植酸均無去除效果，圖 4-1 (c)中所示之 $UV_{254}$ 去除率變化則與殘餘DOC濃度結果一致，此與過去一些研究中指出，在偏酸性條件下，較有利於有機物移除之結果相同。然而，因腐植酸分子在不同pH條件下解離程度不同，pH值越高解離能力越強，故所帶負電荷越多，因此帶高正電荷物種( $Al_{13}$ )較多之PACl- $Al_{13}$ 混凝劑，其最適pH操作範圍可較PACl-1 為廣。

此外，溶液的pH值不只對腐植酸的分子特性造成改變，亦會對

投加入溶液中的混凝劑之水解行為造成影響，尤其此種水解反應後生成的最終產物僅在微秒內便已決定，故對後續整體之混凝行為具有莫大的影響力。在Lu et al. (1999) 混凝移除腐植質之研究中，以<sup>27</sup>Al-NMR 分析於不同pH值條件下與腐植質反應之鋁物種，其結果指出在pH < 4.5 時，腐植質易與單體鋁作用形成非穩態的錯合物(HS-Al complexes) 而共沈澱，而在pH > 5 後，此種非溶解態錯合物中的鋁與溶液中的鋁水解產物競爭，使HS-Al complexes 形成量逐漸減少，而氫氧化鋁固體物(Al(OH)<sub>3(s)</sub>) 逐漸增加，故在pH 5~7 時氫氧化鋁為主要物種，在此情形下腐植質移除機制為吸附於氫氧化鋁膠體上被沉澱掃除。

上述之混凝機制亦可用來解釋PACl-1 對腐植酸之混凝行為，因PACl-1 混凝劑的Al<sub>13</sub>含量極少，主要鋁物種仍是以單體鋁為主，故pH 值的改變仍會直接影響到鋁水解反應後的產物，而pH 5 時的處理效果優於pH 7，可解釋為隨著pH值的升高，腐植酸所帶之負電荷亦隨之增加，相對之下氫氧化鋁表面正電荷較為不足，無法中和吸附腐植酸所帶之大量負電荷，故混凝效能越來越差；而在pH > 7 後，氫氧化鋁膠體含量逐漸減少，轉化為溶解態且對腐植酸混凝無效之Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>。因此，對PACl-1 而言，在中性及偏鹼性之條件下較不利於腐植酸移除。至於Al<sub>13</sub>含量較多之PACl-Al<sub>13</sub> 混凝劑對腐植酸的混凝機制，因其中含有較穩定組成的高正電荷Al<sub>13</sub>物種，故在最適pH操作區間時，主要混凝機制為上述腐植酸與鋁的錯合作用與電性中和作用下的共同結果，而在pH 5.5 時之界達電位值接近 0 mV (圖 4-1 (a))。





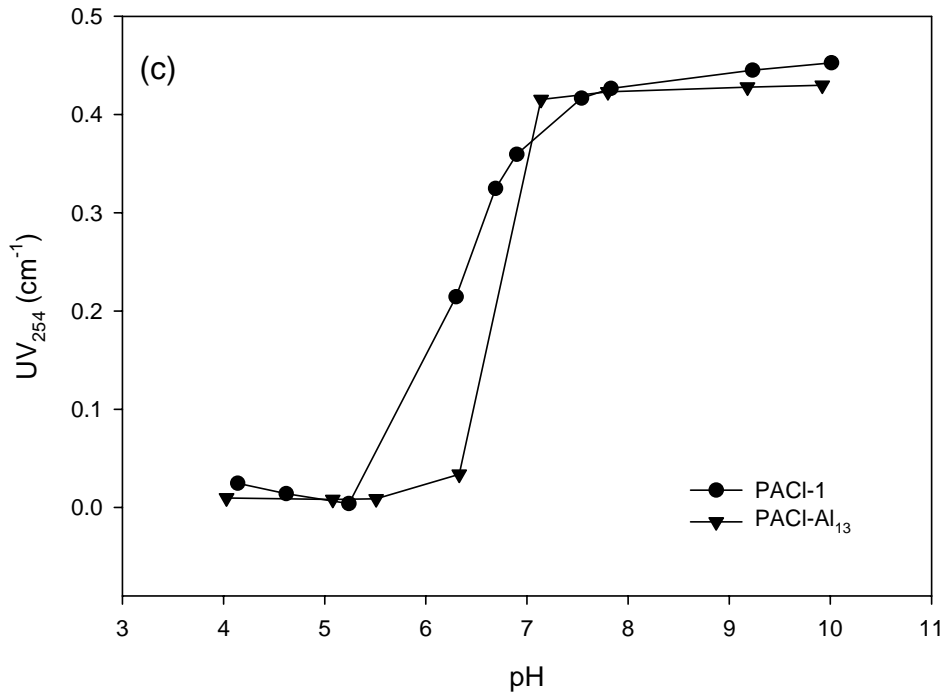


圖 4-1 pH值對各混凝劑混凝後(a)快混後顆粒界達電位、上層液(b)殘餘DOC濃度及(c)殘餘UV<sub>254</sub>之影響(原始DOC濃度：5±0.1 mg/L；加藥量：2.5 mg/L as Al)

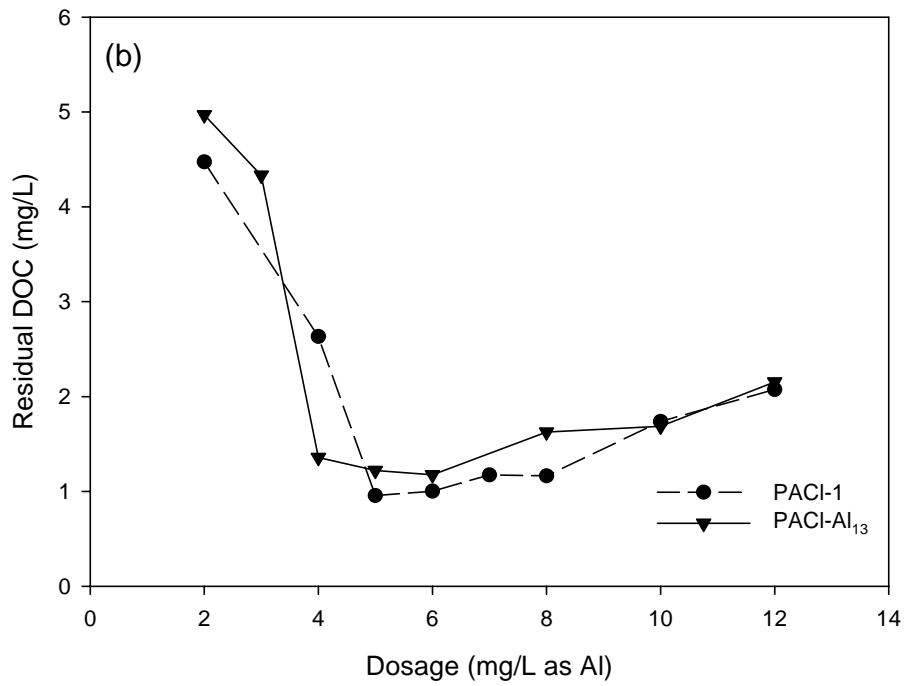
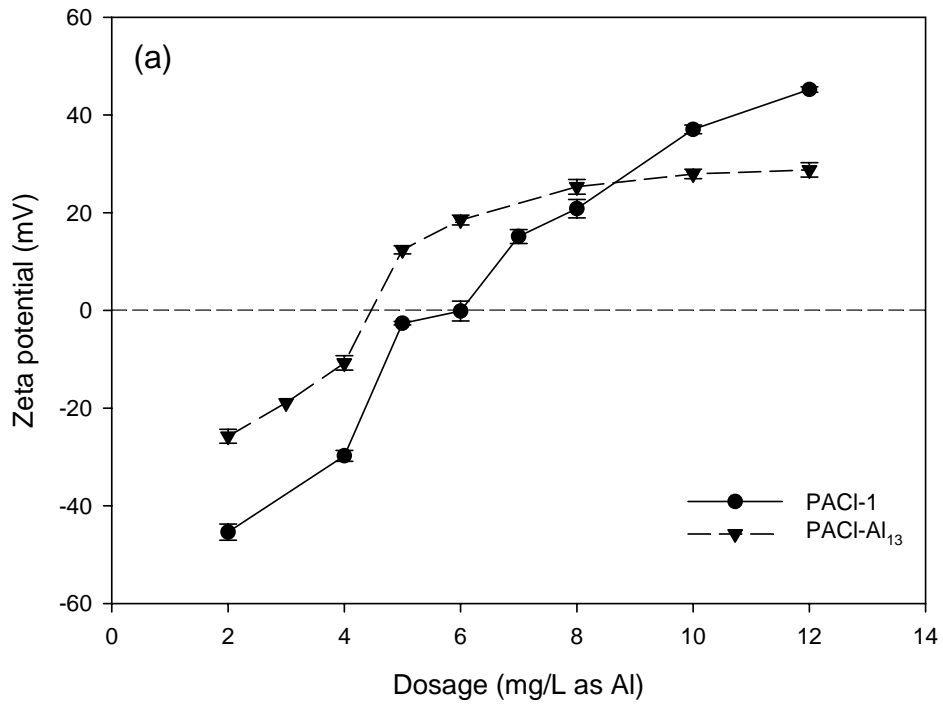
#### 4-1-2 加藥量對不同純度 PACI 混凝效能之影響

由研究中可得知，操作時之pH條件對混凝效能的差異是毋庸置疑的，除影響混凝劑中鋁水解產物的型態轉化，亦影響鋁物種及腐植酸分子所帶電性。此外，在混凝程序中加入的混凝劑種類及加藥量亦是重要的影響因子，因不同種類的混凝劑水解特性不同，鋁物種分布的穩定性會不一樣，而混凝劑加藥量與腐植質間的相對濃度更是直接影響混凝行為(Hu et al., 2006)，這些因素都會影響鋁物種與腐植質的混凝速率。因此，實驗中先利用兩種不同Al<sub>13</sub>含量之PACI混凝劑，在不控制最終pH值的情況下，直接投藥加入人工原水中進行混凝沈澱處理，實驗結果如圖 4-2 (a)~(c)所示。

圖 4-2 (a)~(c)為腐植酸原水在快混後顆粒表面之界達電位變

化、混沉後上層液殘餘DOC濃度及溶液最終pH值。由圖 4-2 (a)及(b)中可知，不同混凝劑混沉後殘餘DOC濃度最低時之加藥量及顆粒界達電位，PACl-1 約為 5 mg/L as Al，PACl-Al<sub>13</sub>則為 4 mg/L as Al，此時快混後顆粒表面之界達電位趨近於 0 mV，但PACl-Al<sub>13</sub>之界達電位則在 -10 mV附近。此外，由圖 4-2 (c)中可看出兩種不同Al<sub>13</sub>含量之PACl混凝劑因水解反應差異，耗鹼度明顯不同，即使同加藥量下最終pH值並不相同，其中Al<sub>13</sub>含量高之PACl-Al<sub>13</sub>因單體鋁較少，不易在水中發生水解反應，且Al<sub>13</sub>物種穩定性高，故pH下降變化不大。相對而言，PACl-1 因單體鋁含量高，投加入水中後會發生較激烈之水解反應，消耗水中之氫氧根離子，故pH變化幅度最大。

由上述結果可知，無論使用何種Al<sub>13</sub>含量之PACl混凝劑，當快混後顆粒界達電位接近於零時，可達到最佳之有機物混凝效率，此結果合乎Sharp et al. (2006)所提出，界達電位介於-10 mV~+3 mV時為混凝效能最佳條件範圍，此時電性中和為主要反應機制。



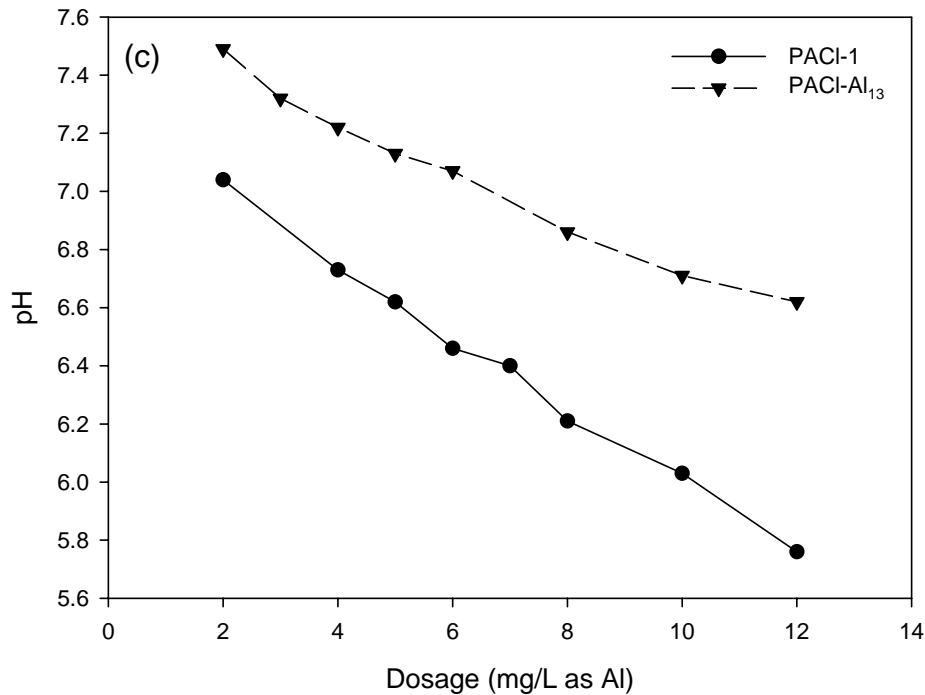


圖 4-2 混凝劑量對人工腐植酸原水混凝後(a)快混後顆粒界達電位、(b)殘餘 DOC 濃度及(c)最終 pH 值之影響(原始 DOC 濃度： $5\pm 0.1$  mg/L；初始 pH 值：7.55)

然而，一般天然水體的酸鹼度大都是在中性偏弱鹼的範圍內，加入鋁鹽系列的混凝劑因水解反應會消耗部份鹼度，導致 pH 值會下降至中性或偏酸之範圍內，且由先前實驗中已得知偏酸性環境較有利於腐植酸混凝處理，但腐植酸分子特性對混凝效能同樣具有絕對的影響力，因腐植酸為異質性之大分子複合物，構造並不單純，同樣易受溶液 pH 值等因素影響而改變結構及溶解度，進而影響鋁與腐植酸之間的鍵結與強度，而這些特性的改變主要來自於腐植酸分子上官能基改變。因此，本研究中將以傅氏轉換紅外線光譜儀(FTIR)進行分析，探討腐植酸在不同條件下與不同混凝劑作用之主要官能基。以下就不同加藥量，腐植酸溶液酸鹼度定為 pH 6 及 pH 8 條件下，各混凝劑對腐植酸混沉移除成效之影響，詳述如下：

## (1) pH 6

腐植酸溶液快混後顆粒表面界達電位及混沉後上層液殘餘DOC濃度之變化關係如圖 4-3 (a)及(b)所示，由圖 4-3 (b)的結果中可發現，在最終pH為 6 的條件下，具高含量 $Al_{13}$ 之PACl- $Al_{13}$ 在 2.5 mg/L as Al 的低加藥量下即有良好的DOC移除率，相對而言，低含量 $Al_{13}$ 之PACl-1 則需提高劑量到 4 mg/L as Al後，始有較佳的DOC移除率。此外值得注意的是，PACl- $Al_{13}$ 混凝劑劑量若增加到一定程度後，混凝效能反而降低，對於造成此種結果的原因，可由圖 4-3 (a)中界達電位的變化情形來加以解釋，因在固定pH值條件下，腐植酸所帶之負電荷一定，故以電性中和為主的PACl- $Al_{13}$ 即使增加加藥量，所能中和的負電荷固定，界達電位亦不再變化，反應出此時溶液中的平均電位，但過多的正電荷易導致電性逆轉，使溶液中之顆粒形成再穩定現象而懸浮於液相中，不易聚集沉澱下來。

相較於PACl- $Al_{13}$ 在過量加藥時的無效性，PACl-1 劑量持續增加時，仍具有一定程度的移除效果，原因應是PACl-1 含有較多的單體鋁，在弱酸性(pH 6)且高總鋁濃度條件下，迅速發生水解反應生成氫氧化鋁膠體物，藉由沈澱網除機制而將腐植酸吸附去除。針對此一現象曾有學者提出兩階段反應模式來解釋，首先在pH值大於 5.0 時，每一個腐植酸分子靠近 $Al(OH)_{3(s)}$ 晶體表面後，腐植酸分子上的羧基與其表面之鋁核藉由鉗合基或陰離子交換配位鍵結，之後隨著熟化時間增長，其餘的分子端逐步地以物理或化學鍵結力，如凡得瓦爾力與氫鍵吸引力，吸附到 $Al(OH)_{3(s)}$ 結晶表面(Hu et al., 2006; Scheel et al., 2007)。此時生成的 $Al(OH)_{3(s)}$ 膠體物大小即決定了所帶的正電荷量，隨著PACl-1 劑量增加，形成的 $Al(OH)_{3(s)}$ 膠體物越多且尺寸越大，此時的界達電位為電性中和吸附之腐植酸後之電位，但因其表面所帶電

性較弱，故界達電位緩慢上升。

由此可知，一般天然水體在進行混凝程序處理時，若操作pH在弱酸性情形下，高含量 $Al_{13}$ 之PACl因帶有穩定之高電荷聚陽離子 $Al_{13}$ ，可迅速以電性中和能力與腐植酸反應，使最佳加藥量少於低含量 $Al_{13}$ 之PACl，但高含量 $Al_{13}$ 之PACl使用時需注意加藥過量導致的電性逆轉，反而易使混凝效能降低的問題。



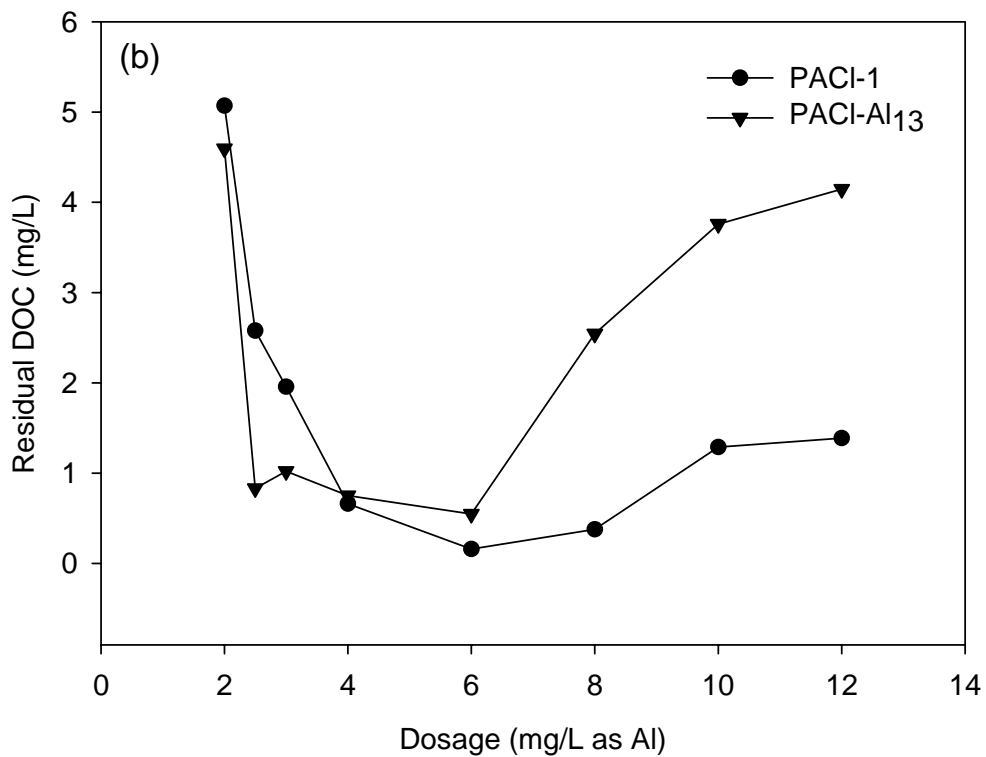
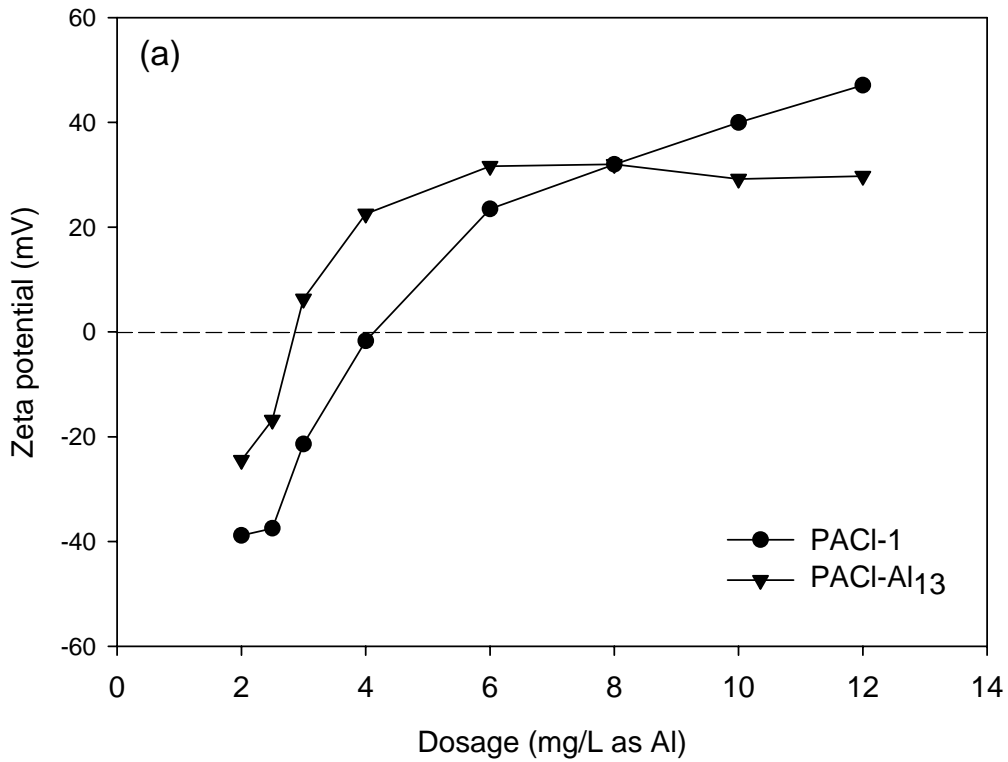


圖 4-3 PACI-1 及PACI-Al<sub>13</sub>在不同加藥量下(a)快混後顆粒表面界達電位及(b)上層液殘餘DOC濃度(原始DOC濃度：5±0.1 mg/L；最終pH值：6±0.2)

有鑑於PACl混凝移除腐植酸之機制受水體中鋁型態分布所影響(Howe et al., 1997; Wang et al., 2004)，因此有必要對不同混凝劑，在不同條件下水解產生的鋁物種與腐植酸間的反應行為作一確認，近年來已有許多相關研究陸續發表，而在這些研究當中固態鋁核磁共振光譜(Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR)最常被用來鑑定與有機物反應之鋁物種特性，表 4-1 整理了相關研究中常見的鋁物種之化學位移，已公認共振峰在  $63.0\pm 0.5$  ppm附近為聚合態 $\text{Al}_{13}$ 。本研究同樣以Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR來分析腐植酸經不同純度 $\text{Al}_{13}$ 混凝劑混凝後形成之膠羽，混凝條件選擇各混凝劑最適之加藥量且固定最終pH值為 6，Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR光譜分析結果如圖 4-4 所示。

表 4-1 水溶液中各種鋁物種的 $^{27}\text{Al}$ 化學位移

鋁 型 態	化學位移(ppm)
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	0
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	79.9
$\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	3.3
$\text{Al}_2$ complexes	4.5
$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$	4
$\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$	62.5, 62.9, 63.5
$\text{Al}_{\text{P}1}$	65
$\text{Al}_{\text{P}2}$	70
$\text{Al}_{\text{P}3}$	75
$\text{AlL}^+ *$	6.2
$\text{AlL}_2^-$	12.4
$\text{AlL}_3^{3-}$	16.5
Oligomer Al (five coordinated Al)	29.8, 35.8

\* : L 代表似草酸構造之螯合基



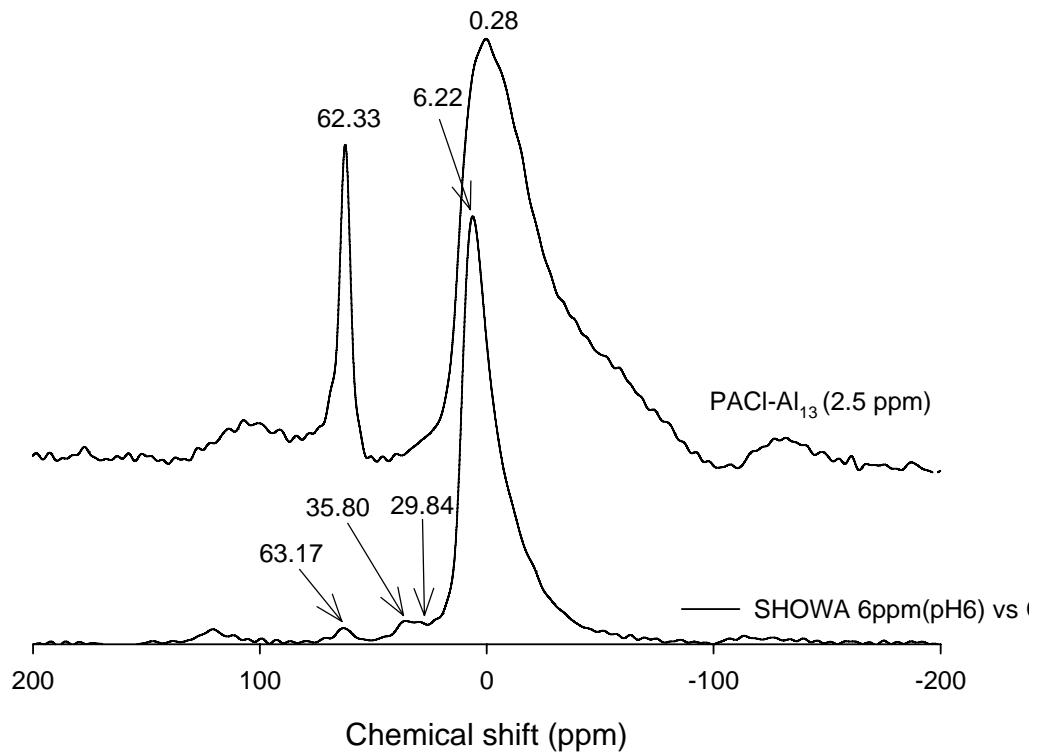


圖 4-4 PACI- $Al_{13}$ 及PACI-1 在最適加藥量下與腐植酸( $5\pm 0.1$  mg DOC  $L^{-1}$ )凝結形成膠羽之Solid-state  $^{27}Al$  NMR光譜 (最終 pH 值： $6\pm 0.2$ )

由圖 4-4 中可看出PACI-1 及PACI- $Al_{13}$  NMR光譜的特徵峰出現的位置明顯不同，PACI-1 所得光譜中，在化學遷移 63.2 ppm處有訊號出現，代表有聚合鋁( $Al_{13}$ )的存在，只不過訊號強度較弱，相對之下，在化學遷移 6.2 ppm處則有一較為顯著之波峰，在Lu et al. (1999)及Howe et al. (1997)的研究中認定此為單體鋁與腐植酸錯合後之物種( $AlL^+$  complex species，此處之L代表似草酸構造之螯合基)，此外，若在 12.4 及 16.5 ppm處出現波峰，則代表鋁與腐植酸間有兩個及三個螯合基作用，所代表之物種分別為 $AlL_2^-$  and  $AlL_3^{3-}$  complex species，而在本研究中並無此兩個波峰出現，因此類物種通常是在高濃度有機物情形下較易產生，亦即鋁鹽凝結劑之總鋁濃度與有機碳比值(Al/C ratio)低時較易出現(Jansen et al., 2003; Nierop et al., 2002; Yamaguchi

et al., 2004)。除此之外，PACl-1 光譜中還出現訊號在化學遷移 29.8 及 35.8 ppm 處，此訊號代表寡聚體鋁(oligomer Al，特別是 five coordinated Al)，對於此類物種的存在可能為 PACl-1 中的聚合鋁( $Al_{13}$ ) 產生裂解而形成低聚合度之鋁物種，此現象在許多研究中已得到證實，土壤或水體環境中存在的有機物會使聚合鋁裂解及阻礙單體鋁水解形成聚合鋁(Yamaguchi et al., 2004; Hiradate and Yamaguchi, 2003)；至於 PACl- $Al_{13}$  則有兩個主要的波峰出現在化學遷移 0 及 62.3 ppm 處，分別代表單體鋁( $Al^{3+}$ )與聚合鋁( $Al_{13}$ )的存在，顯示 PACl- $Al_{13}$  在此環境下仍是以聚合鋁( $Al_{13}$ )為主，而單體鋁可能為 PACl- $Al_{13}$  混凝劑中原始低含量的部份，亦有可能為腐植酸存在影響下聚合鋁( $Al_{13}$ )裂解的結果，此外，需要說明的是，在 0 ppm 的波峰有明顯加寬的現象，顯示此訊號反映出的訊息複雜，單體鋁可能不純粹只是以離子狀態存在，有可能同樣與腐植酸錯合形成  $AlL^+$  complex species，也有可能單體鋁水解形成氫氧化鋁膠體物，使腐植酸吸附到  $Al(OH)_{3(s)}$  晶體表面後，導致  $Al(OH)_{3(s)}$  結晶物的不對稱，因而引起光譜線寬加大(Lu et al., 1999; Sposito, 1989)。

綜合以上 Solid-state  $^{27}Al$  NMR 光譜分析及瓶杯試驗結果，可推論不同純度  $Al_{13}$  混凝劑混凝去除腐植酸之混凝行為及機制，對高含量  $Al_{13}$  之 PACl- $Al_{13}$  而言，迅速水解後之產物以聚合鋁( $Al_{13}$ )為主，及少量聚合鋁裂解後形成之單體鋁( $Al^{3+}$ )，二者都可以電性吸引帶負電之腐植酸分子而與之錯合鍵結，形成  $Al_{13}$ -HA 或  $Al^{3+}$ -HA 錯合物後沉澱(Lu et al., 1998)，故混凝機制以電性中和及錯合反應為主。至於低含量  $Al_{13}$  之 PACl-1，原始鋁物種以單體鋁含量最多，而  $Al_{13}$  含量極少，加上腐植酸的存在更是影響其水解聚合形成  $Al_{13}$  的能力，因此溶液中還是以形成  $Al^{3+}$ -HA 錯合物為主，至於腐植酸吸附於氫氧化鋁膠體表面的現

象，因 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 在 $^{27}\text{Al}$  NMR中顯示不出訊號，因此無法由光譜中得到證實，僅能以過去相關研究所得之結論及界達電位結果進行推論，因此PACl-1 混凝移除腐植酸是以錯合作用及沉澱掃除為主；除此之外，亦有強烈的證據顯示原始存在的 $\text{Al}_{13}$ 部份被裂解成寡聚體鋁，至於此種型態的鋁物種是否與腐植酸分子作用，則無法由光譜分析中得知。

## (2) pH 8

腐植酸溶液的酸鹼度快混後顆粒表面界達電位及混沉後上層液殘餘DOC濃度變化結果如圖 4-5 (a)及(b)所示。由圖中明顯的發現，PACl-1 對腐植酸去除效率不佳，即使增加加藥量至 12 mg/L as Al，DOC移除率也僅約有 46%，這與PACl-1 在偏酸性(pH 6)時之處理成效明顯不同，顯示低含量 $\text{Al}_{13}$ 混凝劑在偏鹼性條件下，對有機物的混凝效能是不佳的，原因應是在鹼性環境下可吸附腐植酸之氫氧化鋁膠體變少，逐漸溶解形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，因而減弱了沈澱網除機制的優勢。而對於PACl- $\text{Al}_{13}$ 在pH 8 時之混凝成效，顯然地需將劑量提高到大於 8 mg/L as Al後，DOC移除率始可達到近 80%左右，且此時之界達電位將趨近於 0 mV，顯然當溶液越偏鹼性腐植酸負電荷越多，需要增加PACl- $\text{Al}_{13}$ 混凝劑劑量才可達到電性中和。

綜合pH 6 及 8 時的混凝試驗結果可知，不同的pH操作條件會影響各混凝劑最佳劑量的決定，高含量 $\text{Al}_{13}$ 之PACl- $\text{Al}_{13}$ 無論在酸性或弱鹼性環境時，對腐植酸均有去除效果，尤其在弱酸性條件下以極少的加藥量就可達到最佳的有機物去除率(80%)，在弱鹼性條件下的話，則需增加加藥量才能提高有機物去除率；相較之下，低含量 $\text{Al}_{13}$ 之PACl-1 在弱酸性環境時較有利於混凝去除腐植酸，而弱鹼性條件下較難移除腐植酸。然而，不論在何種條件下，PACl- $\text{Al}_{13}$ 之最佳劑量始

終少於PACI-1 的最佳劑量。

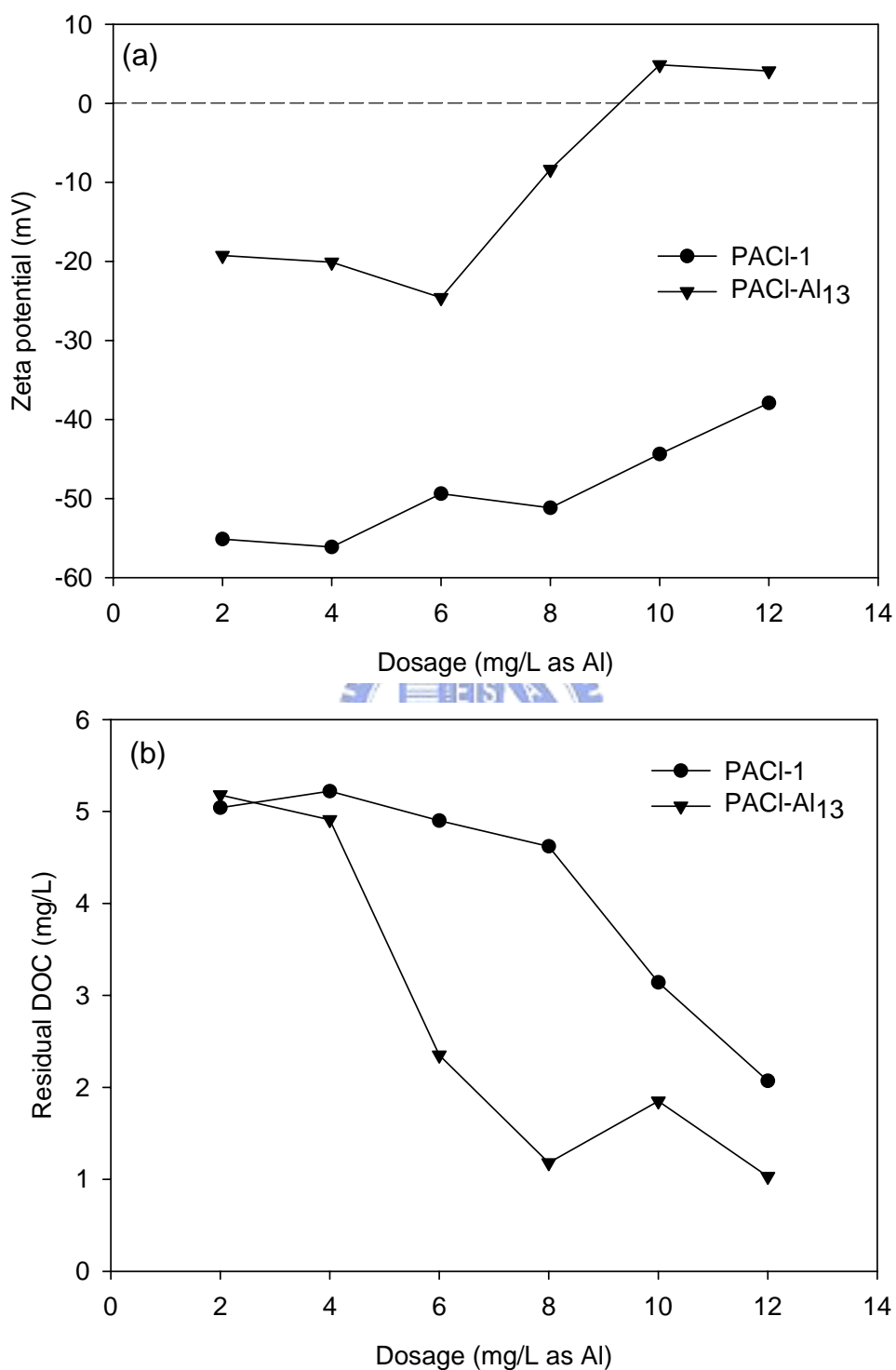


圖 4-5 PACI-1 及PACI-Al<sub>13</sub>在不同加藥量下(a)快混後顆粒表面界達電位及(b)上層液殘餘DOC濃度(原始DOC濃度：5±0.1 mg/L；最終pH值：8±0.2)

## 4-2 pH 對鋁物種與腐植酸作用之影響

腐植酸主要官能基為羧基與酚基，對於不同純度 $Al_3$ 混凝劑在最佳操作條件下，如何與腐植酸上之官能基作用仍需釐清，故本研究中收集各混凝劑於pH 6 及 8 條件時，各以最適加藥量混凝後所得之膠羽，經自然風乾後收集進行FTIR光譜分析，結果分別如圖 4-6 所示。

圖譜中最值得注意的是出現在波長  $1630\text{ cm}^{-1}$  及  $1385\text{ cm}^{-1}$  處之波峰，曾有學者提出腐植質上由羧基構造共振引起的特徵峰主要在波長  $1720\text{ cm}^{-1}$  (COOH上的C=O)與  $1200\text{ cm}^{-1}$  (COOH解離後之C-O與C-OH) 處，以及在  $1630\text{ cm}^{-1}$  及  $1385\text{ cm}^{-1}$  處的兩個訊號較弱之波峰，然而，若所得訊號強度相反，即  $1720\text{ cm}^{-1}$  與  $1200\text{ cm}^{-1}$  訊號減弱，而  $1630\text{ cm}^{-1}$  及  $1385\text{ cm}^{-1}$  訊號增強，即代表COOH解離成 $COO^-$ ，並與金屬離子鍵結(Lu et al., 1997; Lu et al., 1999; Lu et al., 1998)。事實上，許多的研究結果指出，腐植酸上之羧基與酚基均易與金屬鋁物種反應，只是因pH條件的不同使腐植酸分子上的官能基解離程度不同，溶液由酸性轉變到鹼性的過程中，最先解離出來之官能基為羧基，在pH 2.5 ~ 7 可逐步解離形成羧酸根離子( $COO^-$ )，此時的酚基雖有解離但量不多，在鹼性條件下解離程度增高，因此，在中性偏酸條件時，金屬離子主要是與解離量多之羧基反應，酚基僅是部份作用，若溶液pH持續升高，此時酚基加入鍵結反應中，成為主要之反應官能基(Kazpard et al., 2006)。此項結論在PACl-1 及PACl- $Al_3$ 的圖譜中均得到印證，在pH 6 時， $1630\text{ cm}^{-1}$  及  $1385\text{ cm}^{-1}$  訊號清楚，顯示鋁物種主要與羧基作用，在pH 8 時，酚基加入反應中使有機物解離增強，提供更多之鍵結位置與金屬離子作用，這也是在鹼性條件下混凝劑量需增加的原因。

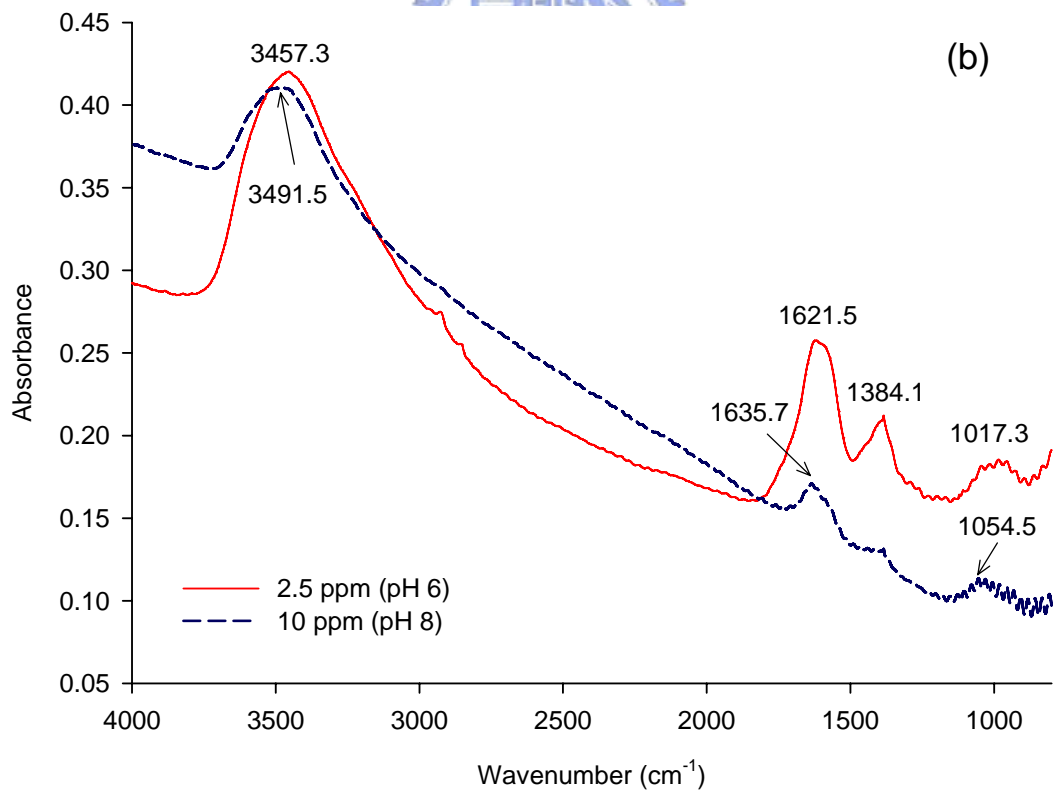
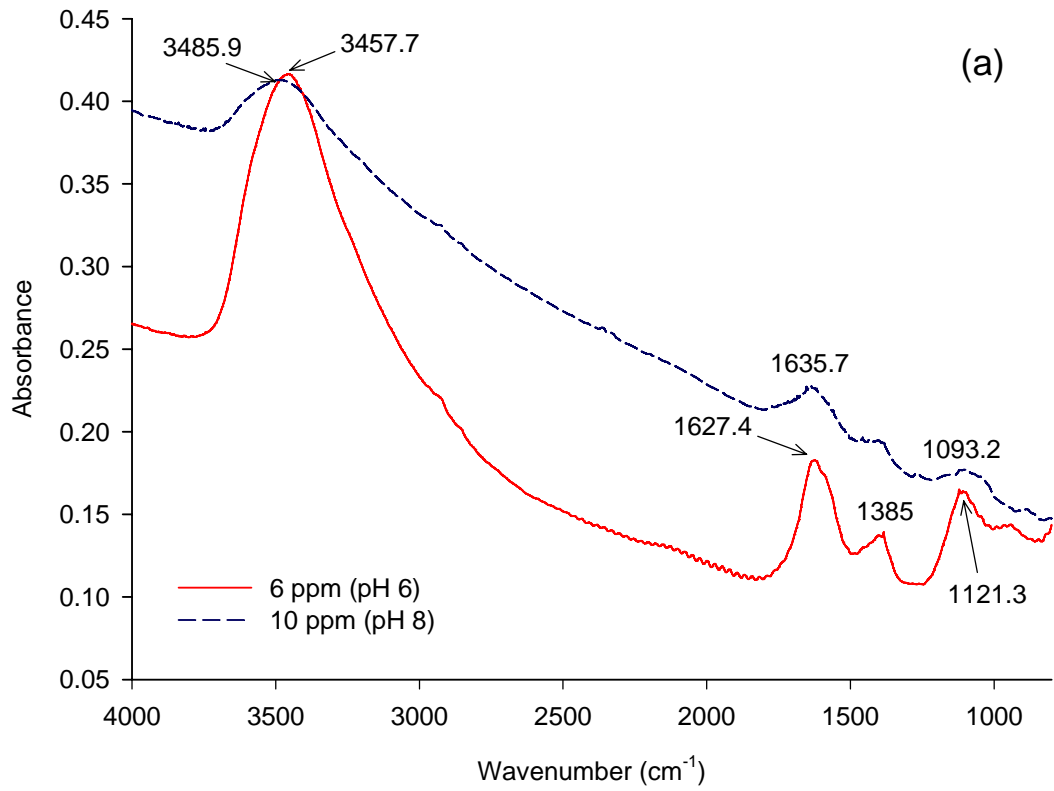


圖 4-6 不同純度PACl混凝後腐植酸膠羽之FTIR圖譜 (a) PACI-1 (b) PACI-Al<sub>13</sub>

### 4-3 不同純度 PACl 混凝腐植酸之膠羽結構

腐植質分子結構頗為龐雜，其中羧基和酚性羥基更是支配陽離子交換和錯合反應的活度，這些活性官能基在構造上的位置以及羧基與酚基的含量，均會影響腐植酸與金屬離子作用所形成的複合物構造。不同pH下，因混凝機制的不同，所以形成之膠羽結構亦產生明顯的差異，圖 4-7 為PACl-1 及PACl- $Al_{13}$ 混凝劑在酸性與鹼性pH值時，以濕式SEM觀察各混凝劑在最適加藥量條件下混凝生成之膠羽。

圖 4-7 (a)中由PACl-1 在pH 6 時混凝生成膠羽明顯呈現線狀，但由黑白深淺顏色的不同，顯示膠羽結構上有些彎曲，但彎曲程度不大尚未有捲曲的型態出現，相對之下，PACl- $Al_{13}$ 在pH 6 時所形成膠羽，型態上彎曲度較大且有些捲曲，結構似乎較為緊密，而在pH 8 時之膠羽捲曲情形更明顯，似乎已糾結成近似球狀之構造。對於這些膠羽結構的不同，可能是由於在pH 6 時，PACl-1 生成之水解產物是以氫氧化鋁為主，混凝機制主要是以腐植酸吸附後被沉澱網除，故在膠羽內可能較無因電性中和、鉗合或架橋等機制而造成的扭曲變形，而輕微彎曲則是因少量自由單體鋁在結構上的電中和作用造成。至於PACl- $Al_{13}$ 之膠羽均是在界達電位為 0 mV時所得，所以混凝機制是以電性中和為主，但在腐植酸與聚合鋁( $Al_{13}$ )因電性吸引相互接近後，腐植酸分子內會以離子交換、陽離子鍵橋、配位基交換、氫鍵及凡得瓦爾力等化學力作用與鋁物種形成穩定複合物，故在此種形式下形成之膠羽構造較立體捲曲。然而，腐植酸在pH 6 時主要為羧酸官能基解離，而在pH 8 時除解離更多羧酸官能基，同時酚基也開始解離，因此，在pH 8 時所形成之膠羽碎形維度較pH 6 時形成膠羽更近球形。

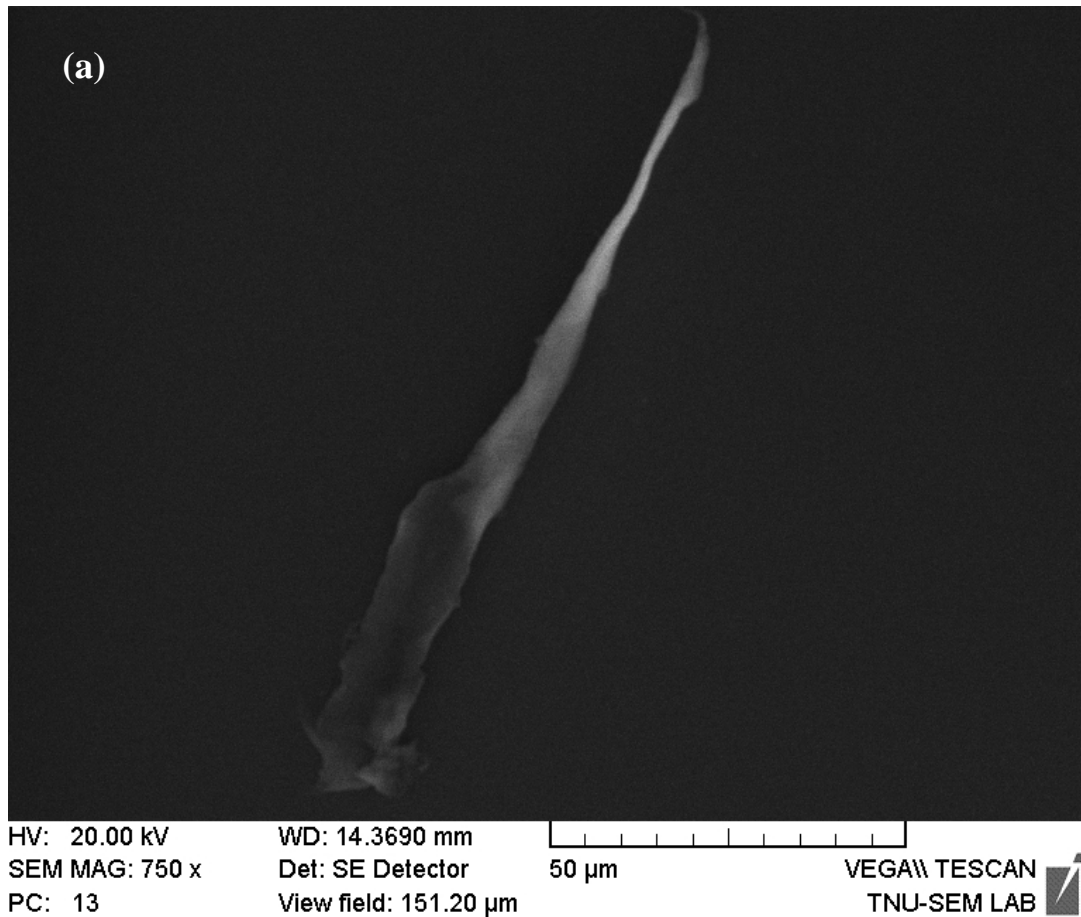


圖 4-7 不同純度 PACl 混凝後腐植酸膠羽之外觀

(a) PACl-1: 6 mg/L (pH 6)



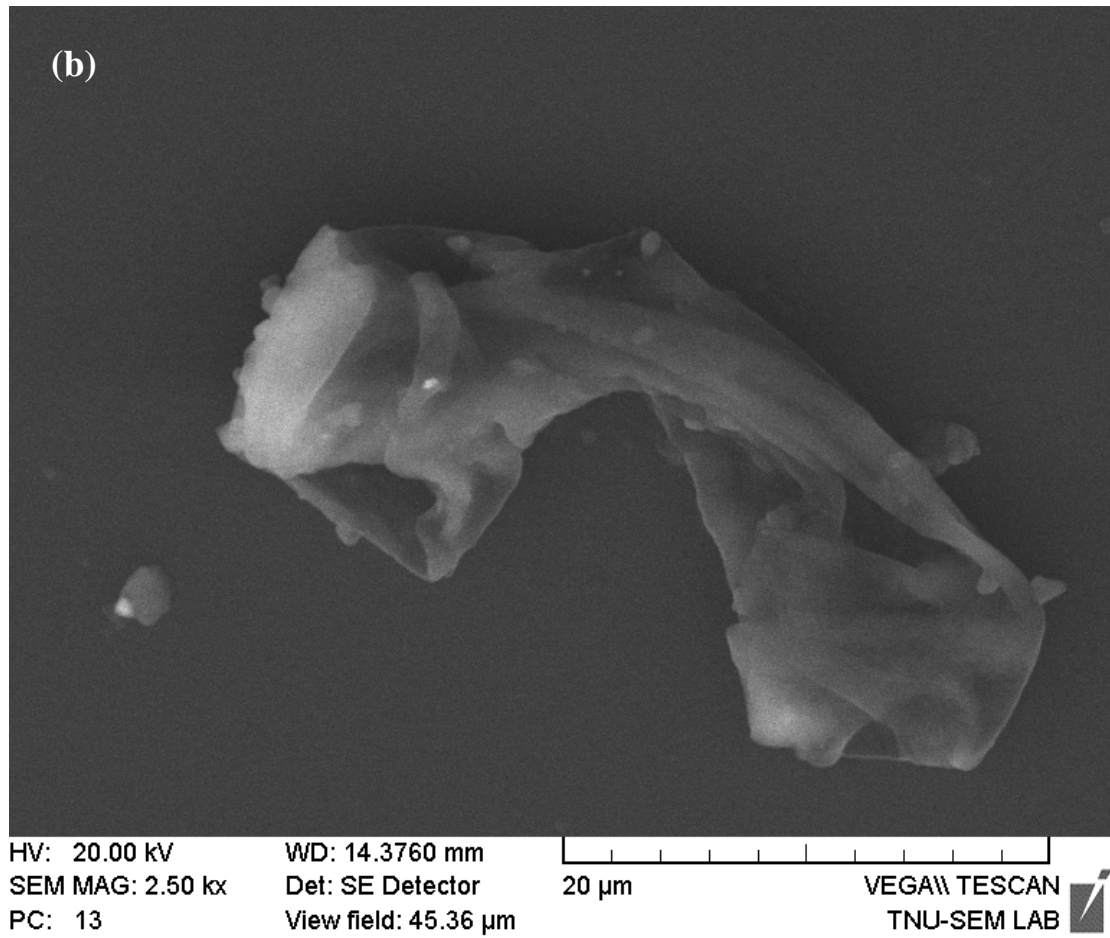


圖 4-7 不同純度 PACl 混凝後腐植酸膠羽之外觀

(b) PACl- $\text{Al}_{13}$  : 2.5 mg/L (pH 6)

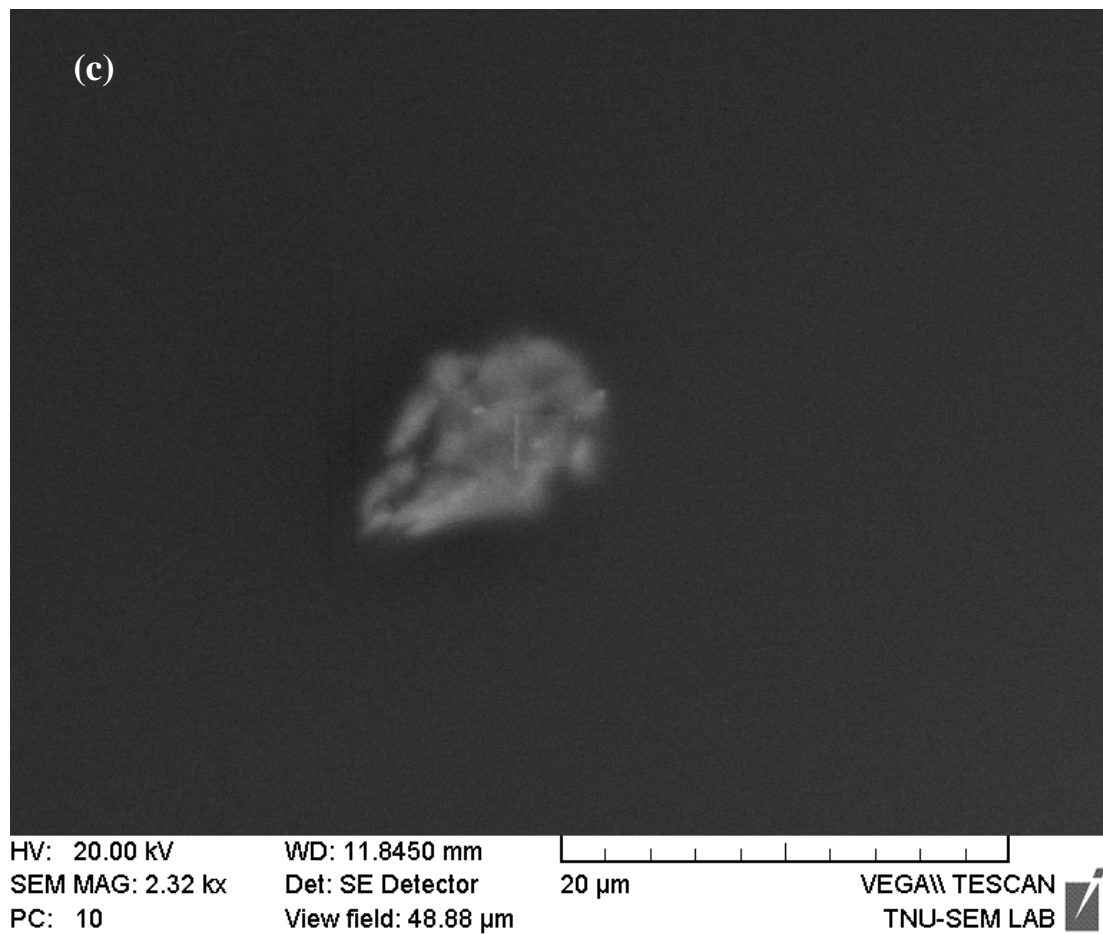


圖 4-7 不同純度 PACl 混凝後腐植酸膠羽之外觀  
(c) PACl-Al<sub>13</sub>: 10 mg/L (pH 8)

#### 4-4 PACl 混凝處理腐植酸之混凝機制

綜合以上所有實驗得到的結果，本研究中推論出不同純度PACl 混凝劑混凝去除腐植酸之混凝機制。圖 4-8 先說明PACl-1 混凝腐植酸時所有可能發生之混凝行為，因PACl-1 經<sup>27</sup>Al NMR分析後可知主要鋁物種是以Al<sup>3+</sup>及Al(OH)<sub>3</sub>為主，Al<sub>13</sub>所佔的含量極少，因此PACl-1 在投加入水中後極有可能會再繼續進行水解反應，但可能僅有部份的Al<sup>3+</sup>會繼續進行水解反應，因為此時水中已有腐植酸分子的存在，所以Al<sup>3+</sup>與Al<sub>13</sub>極易與腐植酸因電性吸引相互靠近，進行電性中和並與腐植酸分子上的羧基與酚基錯合，生成Al<sup>3+</sup>-HA與Al<sub>13</sub>-HA錯合物沉澱，而生成的錯合物表面也有可能再吸附水中自由的Al<sup>3+</sup>與Al<sub>13</sub>，可繼續與水中未被錯合的腐植酸電性中和而聚集成更大的膠羽沉澱，形成所謂的電性補釘(Electrostatic patch effect, EPE)混凝機制，但EPE混凝機制由本研究的實驗結果中尚無法驗證。然而，PACl-1 亦含有多量的Al(OH)<sub>3</sub>，因此腐植酸分子也可能吸附在Al(OH)<sub>3</sub>上，經由沉澱掃除而被移除。

此外，由<sup>27</sup>Al NMR的圖譜中可知，混凝後有寡聚體鋁的存在，這有可能來自於Al<sub>13</sub>裂解後所形成，顯示腐植酸存在確實會造成Al<sub>13</sub>的裂解成寡聚體鋁，甚至更小的Al<sup>3+</sup>離子，只是此種寡聚體鋁是否與腐植酸作用則無法得知。

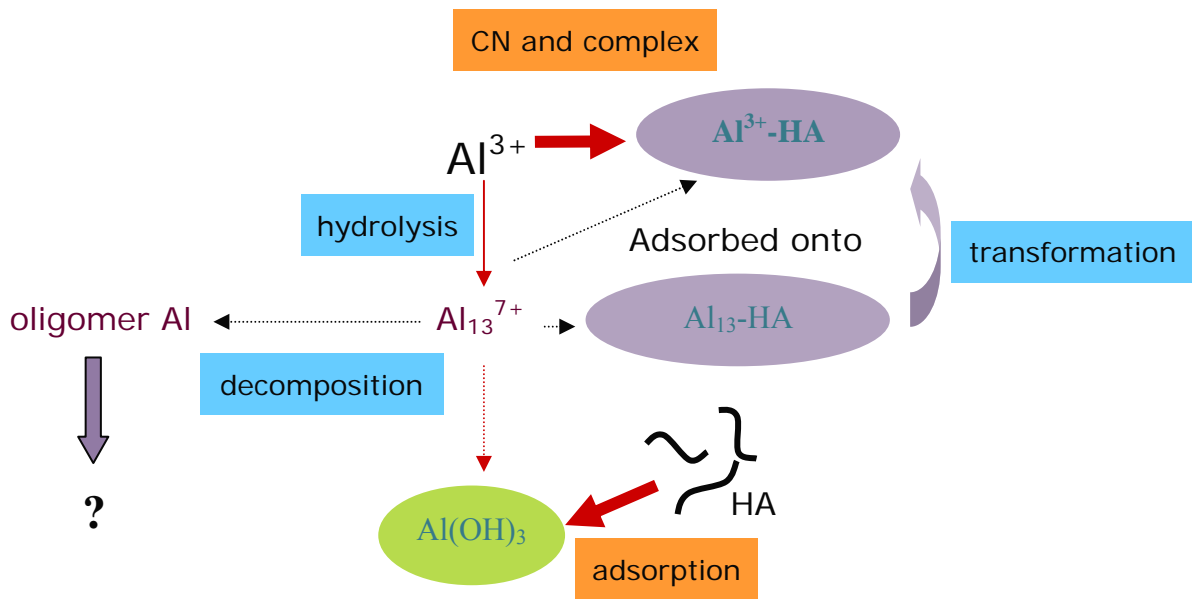


圖 4-8 PACI-1 混凝腐植酸之混凝機制圖

關於PACI- $Al_{13}$ 混凝處理腐植酸時的混凝機制整理如圖 4-9 所示。因PACI- $Al_{13}$ 組成中含有大量高正電荷的 $Al_{13}$ ，因此在投藥加入水中後，主要還是以電性中和與錯合機制與腐植酸進行反應。比較投藥前的PACI- $Al_{13}$ 混凝劑與混凝後膠羽中的鋁物種型態分析結果，發現投藥前的PACI- $Al_{13}$ 混凝劑中幾乎無 $Al^{3+}$ 的存在，但在混凝後的膠羽中卻有 $Al^{3+}$ 的特徵峰出現，由此可知混凝過程中形成的 $Al_{13}$ -HA錯合物，其中的 $Al_{13}$ 結構已被錯合的腐植酸破壞而轉變成 $Al^{3+}$ ，如果形成的 $Al^{3+}$ 被釋出到水中繼續水解，則可能生成 $Al(OH)_3$ 膠體物，並藉由沉澱掃除機制移除腐植酸，然而，生成的 $Al(OH)_3$ 膠體物在NMR圖譜中並無特徵峰可顯示出來，但是在FTIR的圖譜結果中，卻可由線譜加寬的現象說明有腐植酸吸附在 $Al(OH)_3$ 膠體物上得可能，因此能推論沉澱掃除亦是PACI- $Al_{13}$ 混凝移除腐植酸的混凝機制之一。

由此可知 PACI 混凝劑在混凝處理腐植酸時之混凝機制仍是以電性中和、配位基錯合及沉澱掃除為主，而且可說是三種機制綜合影響

下的結果，需強調的是當 PACl 混凝劑中的各鋁物種含量不同時，某種混凝機制會特別凸顯。

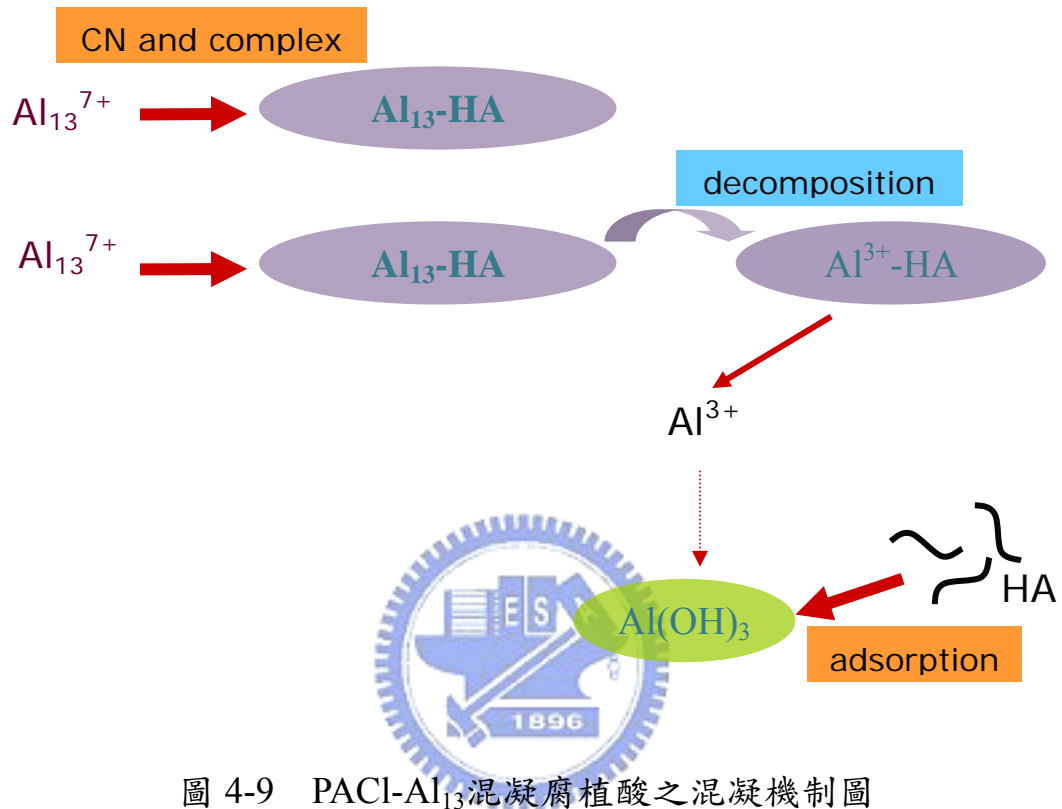


圖 4-9 PACl-Al<sub>13</sub> 混凝腐植酸之混凝機制圖

## 第五章 結論

本研究中以不同純度之PACl凝劑進行腐植酸凝膠去除效能評估，試驗中並以FTIR、Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR及Wet SEM分析凝膠後形成膠羽，以了解參與凝膠反應之腐植酸官能基、鋁水解物種及膠羽構造型態等。彙整上述研究結果，結論條列如下：

1. 在不控制pH條件下，PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠去除腐植酸所需之加藥量較PACl-1少，且最適加藥量之操作區間較寬。
2. 在酸性時(pH 4~6)均有利於PACl-1及PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠處理腐植酸。在pH 6時，PACl- $\text{Al}_{13}$ 對有機物之凝膠機制以螯合鍵結及電性中和為主，去除DOC所需之加藥量較少，而以膠體鋁為主成份之PACl-1，以沉澱掃除機制為主，去除DOC所需之加藥量較多。
3. PACl-1及PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠腐植酸所形成之膠羽經Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR分析結果顯示，PACl-1及PACl- $\text{Al}_{13}$ 中部份 $\text{Al}_{13}$ 會腐植酸反應，並被裂解成寡聚體鋁。
4. PACl-1及PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠腐植酸所形成之膠羽經FTIR分析結果顯示，在pH 6時，PACl-1及PACl- $\text{Al}_{13}$ 對腐植酸之凝膠去除效果佳，此時鋁物種主要與腐植酸之羧基反應；在pH 8時，酚基開始與鋁物種作用，此時需增加PACl- $\text{Al}_{13}$ 加藥量，才可有效地去除腐植酸。
5. PACl-1及PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠腐植酸所形成之膠羽經濕式SEM觀察發現，在pH 6時，PACl-1凝膠形成之膠羽呈長鏈狀，而PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠形成之膠羽較捲曲。在pH 8時，高PACl- $\text{Al}_{13}$ 凝膠劑量下所形成之膠羽結構更為密實且趨近球狀。

## 参考文献

Akitt, J. W. and Elders, J. M., Multinuclear magnetic resonances studies of the hydrolysis of aluminum (III). VIII. Base hydrolysis monitored at very high magnetic field, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 347-357, 1988.

Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L. and Lester, G. D.,  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerization of the hexa-aqua-aluminum (III) cation, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 604-608, 1972.

AWWARF, *Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability*, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, USA, 1993.

Axelos, M. A. V., Tchoubar, D. and Jullien, R., X-ray scattering functions of fractal structures: comparison between simulations and experiments, *J. Phys.*, 47 (10): 1843-1847, 1986.

Baes, C. F. and Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York, 1976.

Bell-Ajy, K., Abbaszadegan, M., Ibrahim, E., Verges, D. and LeChevallier, M., Conventional and optimized coagulation for NOM removal, *JAWWA.*, 92 (10): 44-58, 2000.

Benfield, L. D., Joseph, J. F. and Weand, B. L., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall Inc., N. J., 1982.

Bertsch, P. M., Conditions for  $\text{Al}_{13}$  polymer formation in partially neutralized aluminum solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51 (3): 825-828, 1987.

Bertsch, P. M., Layton, W. J. and Barnhisel, R. I., Speciation of hydroxyl-aluminum solutions by wet chemical and aluminum-27 NMR methods, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50 (6): 1449-1454, 1986b.

Bertsch, P. M., Thomas, G. W. and Barnhisel, R. I., Characterization of hydroxyl-aluminum solutions by aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50 (3): 825-830, 1986a.

Cheng, W. P., Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants, *Chemosphere*, 47: 963–969, 2002.

Collins, M. R., Amy, G. L. and Steelink, C., Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 20: 1028–1032, 1986.

Dempsey, B. A., Ganho, R. M. and O'Melia, C. R., The coagulation of humic substances by means of aluminum salts, *JAWWA.*, 76 (4): 141–150, 1984.

Derjaguin, B. V. and Landau, L. D., Theory of stability of strong charge lyophobic sols and of the adhesion of strong charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochimica URSS*, 14: 633-662, 1941.

Duan, J. and Gregory, J., Coagulation by hydrolyzing metal salts, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100–102: 475–502, 2003.

Edzwald, G. A. and Amirtharajah, A., Removing color caused by humic acids, *JAWWA.*, 77: 50-57, 1985.

Edzwald, J. K. and Tobiason, J. E., Enhanced coagulation: using requirement and a broader view, *Wat. Sci. Technol.*, 40 (9): 63-70, 1999.

Edzwald, J. K., Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants, *Wat. Sci. Technol.*, 27 (11): 21-35, 1993.

Exall, K. N. and Vanloon, G. W., Using coagulants to remove organic matter, *JAWWA.*, 92 (11): 93–102, 2000.

Fetting, J. and Ratnaweera, H., Influence of dissolved organic matter on coagulation/flocculation of wastewater by alum, *Wat. Sci. Technol.*, 27 (11): 103-112, 1993.

Gregor, J. E., Nokes, C. J. and Fenton, E., Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminum coagulation, *Wat. Res.*, 31 (12): 2949-2958, 1997.

Gregory, J., The role of colloid interactions in solid-liquid separation, *Wat. Sci. Technol.*, 27 (10): 1-17, 1993.



Hahn, H. H. and Stumm, W., Kinetics of coagulation with hydrolyzed aluminum, *J. Colloid Interface Sci.*, 28: 133, 1968.

Hall, E. S. and Packham, R. F., Coagulation of organic color hydrolyzing coagulant, *JAWWA.*, 57: 1149-1166, 1965.

Hinrich, L. B., Brian, L. M. and George, A. O., *Soil Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985.

Hiradate, S. and Yamaguchi, N., Chemical species of Al reacting with soil humic acids, *J. Inorg. Biochem.*, 97 (1): 26-31, 2003.

Howe, F. R., Lu, X. Q., Hook, J. and Johnson, W. D., Reaction of aquatic humic substances with aluminium: a  $^{27}\text{Al}$  NMR study, *Mar. Freshwater Res.*, 48: 377-383, 1997.

Howe, K. J. and Clark, M. M., Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3571-3576, 2002.

Hu, C. Z., Liu, H. J., Qu, J. H., Wang, D. S. and Ru, J., Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: Significance of  $\text{Al}_{13}$  species and pH control, *Environ. Sci. Technol.*, 40: 325-331, 2006.

Hundt, T. R. and O'Melia, C. R., Aluminum-fulvic acid interactions: mechanisms and applications, *JAWWA.*, 80: 176-186, 1988.

Jansen, B., Nierop, K. G. J. and Verstraten, J. M., Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios, *Geoderma*, 113 (3-4): 323-340, 2003.

Jarusutthirak, C., Amy, G. and Croue, J. P., Fouling Characteristics of Wastewater Effluent Organic Matter (EfOM) Isolates on NF and UF Membranes, *Des.*, 145: 247-255, 2002.

Johansson, G., On the crystal structures of some basic aluminum salts, *Acta Chem. Scand.*, 14: 771, 1960.

Johansson, G., The crystal structure of  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Acta Chem. Scand.*, 16: 403, 1962.

Joseph, G. J., Jack, D. and Douglas, M. O., Selected processes for removing NOM: an overview, *JAWWA.*, 87 (1): 64-77, 1995.

Katsoufidou, K., Yiantsios, S. G. and Karabelas, A. J., A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling, *J. Mem. Sci.*, 266 (1-2): 40-50, 2005.

Katz, A., Bentur, A. and Kovler, K., A novel system for in-situ observations of early hydration reactions in wet conditions in conventional SEM, *Cement and Concrete Res.*, 37: 32-37, 2007.

Kazpard, V., Lartiges, B. S., Frochot, C., d'Espinose de la Caillerie, J. B., Viriot, M. L., Portal, J. M., Gorner, T. and Bersillon, J. L., Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a humic substance with  $Al_{13}$  polycations, *Wat. Res.*, 40: 1965-1974, 2006.

Kerven, G. L., Larsen, P. L. and Blamey, F. P. C., Detrimental effects of sulfate on the formation of the  $Al_{13}$  tridecameric polycation in synthetic soil solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59 (3): 765-771, 1995.

Kimura, K., Yamamura, H. and Watanabe, Y., Irreversible Fouling in MF/UF Membranes Caused by Natural Organic Matters (NOMs) Isolated from Different Origins, *Sep. Sci. Technol.*, 41 (7): 1331-1344, 2006.

Kloprogge, J. T., Seykens, D., Geus, J. W. and Jansen, J. B. H., Temperature influence on the  $Al_{13}$  complex in partially neutralized aluminum solutions: A  $^{27}Al$  nuclear magnetic resonance study, *J. Non-Cryst. Solids*, 142: 87-93, 1992b.

Kloprogge, J. T., Seykens, D., Jansen, J. B. H. and Geus, J. W., A  $^{27}Al$  nuclear magnetic resonance study on the optimization of the development of the  $Al_{13}$  polymer, *J. Non-Cryst. Solids*, 142: 94-102, 1992a.

Lamer, V. K. and Healy, T. W., Adsorption-flocculation reactions of macro-molecules at the solid-liquid interface, *Pure Appl. Chem.*, 13: 112, 1963.

Lamer, V. K., Coagulation symposium introduction, *J. Colloid Interface Sci.*, 19: 291, 1964.

Letterman, R. D., *Water Quality and Treatment*, 5<sup>th</sup>ed., American Water Works Association, 1999.

Lu, G. G., Qu, J. H. and Tang, H. X., The electrochemical production of highly effective polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 33: 807-813, 1999.

Lu, X. Q., Hanna, J. V. and Johnson, W. D., Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state C-13 CP/MAS NMR and Py-GC/MS study, *Appl. Geo.*, 15 (7): 1019-1033, 2000.

Lu, X. Q., Johnson, W. D. and Hook, J., Reaction of vanadate by aquatic humic substances: an ESR and <sup>51</sup>V NMR study, *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2257–2263, 1998.

Lu, X. Q., Vassallo, A. M. and Johnson, W. D., Thermal stability of humic substances and their metal forms: an investigation using FTIR emission spectroscopy, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 43: 103–113, 1997.

Lu, X., Chen, Z. and Yang, X., Spectroscopic study of the aluminum speciation in removing humic substances by Al coagulation, *Wat. Res.*, 33 (15): 3271–3280, 1999.

Masion, A., Thomas, F. and Tchoubar, D., Chemistry and structure of Al(OH)/organic precipitates-a small-angle X-ray-scattering study. 3. Depolymerization of the Al-13 polycation by organic ligands, *Langmuir*, 10 (11): 4353-4356, 1994.

Masion, A., Vilge-Ritter, A., Rose, J., Stone, W. E. E., Teppen, B. J., Rybacki, D. and Bottero, J. Y., Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: Speciation and structure of the aggregates, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (15): 3242-3246, 2000.

Matsui, Y., Yuasa, A., Furaya, Y. and Kamei, T., Dynamic analysis of coagulation with alum and PACl, *JAWWA.*, 90 (10): 96–106, 1998.

Nierop, K. G. J., Jansen, B. and Verstraten, J. A., Dissolved organic matter, aluminium and iron interactions: precipitation induced by metal/carbon ratio, pH and competition, *Sci. Total Environ.*, 300 (1-3): 201-211, 2002.

Nilge-Ritter, A., Masion, A., Boulange, T., Rybacki, D. and Bottero, J. Y., Removal of natural organic matter by coagulation-flocculation: A

Pyrolysis-GC-MS study. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3027-3032, 1999.

Nordstrom, D. K. and May, H. M., Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Aluminum Species, in *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Sposito, G., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.

O'Melia, C. R., Becker, W. C. and Au, K. K., Removal of humic substances by coagulation, *Wat. Sci. Technol.*, 40: 47-54, 1999.

O'Melia, C. R., *Coagulation in wastewater treatment*, In *The Scientific Basis of Flocculation*. NATO ASI Series, Ives, K. J., Eds., Sijthoff and Noordhoff, Aalphen aan den Rijn, Netherlands, 1978.

Packham, R. F., Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzed salts, *J. Colloid Interface Sci.*, 20: 81, 1965.

Parker, D. R. and Bertsch, P. M., Formation of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation under diverse synthesis conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5): 914-921, 1992b.

Parker, D. R. and Bertsch, P. M., Identification and quantification of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation using ferron. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5): 908-913, 1992a.

Plamer, D. A. and Wesolowski, D. J., Aluminum Speciation and Equilibria in Aqueous Solution. II . The Solubility of Gibbsite in Acidic Sodium Chloride Solutions from 30°C to 70°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1093-1102, 1992.

Plamer, D. A. and Wesolowski, D. J., Aluminum Speciation and Equilibria in Aqueous Solution. III . Potentiometric Determination of First Hydrolysis Constant of Aluminum (III) in Sodium Chloride Solution to 125°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1093-1102, 1992.

Rausch, M. V. and Bale, H. D., Small-angle x-ray scattering from hydrolyzed Al nitrate solutions, *J. Chem. Phys.*, 40: 3391, 1964.

Rebhun, M. and Lurie, M., Control of organic matter by coagulation and flocs separation, *Wat. Sci. Technol.*, 27 (11): 1-20, 1993.

Rizzo, L., Belgiorno, V., Gallo, M. and Meric, S., Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behavior of THMFP toxicity on *D. magna*, *Des.*, 176: 177–188, 2005.

Rubin, A. J. and Kovac, T. W., Effects of Aluminum (III) Hydrolysis on Alum Coagulation, in *Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution*, Rubin A. J., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1974.

Scheel, T., Dorfler, C. and Kalbitz, K., Precipitation of dissolved organic matter by aluminum stabilizes carbon in acidic forest soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71 (1): 64-74, 2007.

Sharp, E. L., Jarvis, P., Persons, S. A. and Jefferson, B., The impact of zeta potential on the physical properties of ferric-NOM flocs, *Environ. Sci. Technol.*, 40: 3934-3940, 2006.

Shen, Y. H. and Dempsey, B. A., Synthesis and speciation of polyaluminum chloride for water treatment, *Environ. Int.*, 24: 899–910, 1998.

Shi, B. Y., Li, G. H. and Wang, D. S., Separation of Al-13 from polyaluminum chloride by sulfate precipitation and nitrate metathesis, *Sep. Purf. Technol.*, 54 (1): 88-95, 2007.

Shi, B. Y., Wei, Q. S. and Wang, D. S., Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species, *Colloid Surf. A: Physichem. Eng. Aspects*, 296 (1-3): 141-148, 2007.

Sinha, S., Yoon, Y., Amy, G. and Yoon, J., Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes, *Chemosphere*, 57: 1115–1122, 2004.

Sposito, G., *The Environmental Chemistry of Aluminium*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC press, Inc., 1996.

Stevenson, F. J., *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.

Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic chemistry-chemical equilibria and rates in natural waters*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley Interscience, New York, 142, 1996.

Tang, H. and Luan, Z., The differences of behavior and coagulating mechanism between inorganic polymer flocculants and traditional coagulants. In: H.H. Hahn, E. Hoffmann and H. Ødegaard, Editors, *Chemical Water and Waste Water Treatment*, Springer, Berlin, 83–93, 1996.

Thurman, E. and Malcolm, R., Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 15: 463-466, 1981.

Thurman, E. M., *Organic geochemistry of natural water*, Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Publisher, Dordrecht, the Netherlands, 15-17, 1985.

Van Beschoten, J. E. and Edzwald, J. K., Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24: 1519-1526, 1990a.

Van Beschoten, J. E. and Edzwald, J. K., Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24: 1527-1537, 1990b.

Verwey, E. J. and Overbeek, G. Th. J., Theory of the stability of lyophobic colloid, Elsevier, Amsterdam, 1948.

Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H. and Gregory, J., Speciation stability of inorganic polymer flocculant—PACl, *Colloid Surf. A: Physichem. Eng. Aspects*, 243: 1–10, 2004.

Water, D. N. and Heely, M. S., Raman spectra of hydrolysed aluminum (III) salts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3: 243, 1977.

Yamaguchi, N., Hiradate, S. and Mizoguchi, M., Disappearance of aluminum tridecamer from hydroxyaluminum solution in the presence of humic acid, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68 (6): 1838-1843, 2004.

Zouboulis, A. I. and Traskas, G., Comparable evaluation of various commercially available aluminum-based coagulants for the treatment of surface water and for the post-treatment of urban waste water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80: 1136–1147, 2005.

劉會娟，高Al<sub>13</sub>含量聚合氯化鋁的電化學製備及其絮凝特性研究，中國科學院生態環境研究中心博士論文，2003年。

湯鴻霄，羥基聚合氯化鋁的絮凝型態學，環境科學學報，第 18 卷第 1 期，pp.1-10，1998 年。

陳立夫，楊秋忠，”土壤精華-腐植質”，科學月刊，第 24 卷，第 1 期，pp. 53-58，1993 年。

黃俊欽，陰離子與溶劑影響電解合成聚合鋁之研究，國立成功大學化學工程研究所碩士論文，1999 年。

