

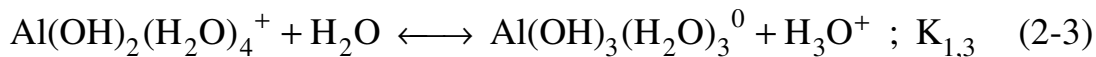
## 第二章 理論基礎與文獻回顧

### 2-1 鋁的水化學特性

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。

#### 2-1-1 鋁的水解特性

鋁離子在水溶液中通常以水合離子的形式存在，在酸性 ( $\text{pH} < 3$ ) 水溶液中，鋁與六個水分子配位結合而生成水合鋁離子  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ， $\text{pH} > 4$  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  $\text{pH}$  值下降，如式 (2-1 ~ 2-4) 所示：



式中  $K_{x,y}$  為逐級水解平衡常數，而所生成的鋁物種型態取決於溶液的總鋁濃度 ( $\text{Al}_T$ ) 及  $\text{pH}$  值。如圖 2-1 所示，一般當水溶液中  $\text{Al}(\text{III}) < 10^{-4} \text{ M}$ 、 $\text{pH}$  為 3 ~ 5 時，水中鋁的水解優勢型態以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  等羥基單核鋁離子為主；若  $\text{pH}$  為 7 ~ 8 時則生成  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  膠體沉澱物為主；而當  $\text{pH} > 8$  時則以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  鋁酸根離子為主要的優勢物種 [Sposito, G., 1996]。

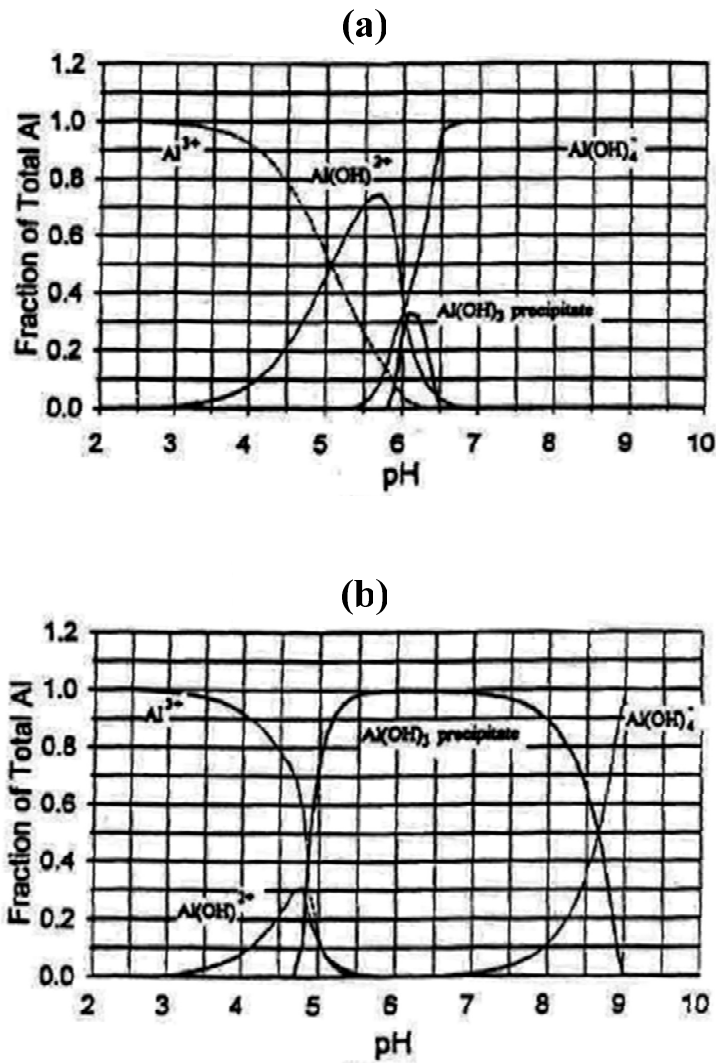
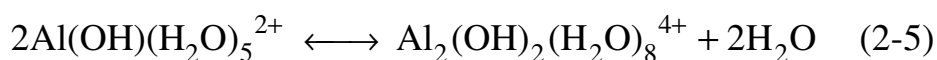


圖 2-1 單體鋁於不同 pH 值下的型態分佈 [Letterman, R. D., 1999]

(a) [Al<sub>T</sub>] = 10<sup>-6</sup> M, (b) [Al<sub>T</sub>] = 3 × 10<sup>-4</sup> M

### 2-1-2 鋁的聚合特性

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，亦即還有剩餘的孤對電子，因而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 2-2 所示，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

= (γ/3)×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。因此對於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：

$$K_{xy} = \frac{[\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}][\text{H}^+]^y}{[\text{Al}^{3+}]^x} \frac{f_{xy} f_{\text{H}^+}^y}{f_{\text{Al}^{3+}}^x \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^y} \quad (2-7)$$

式中 f 值表示溶液中各個離子的活性係數。

由上述可知，Al(III)的水解單核物種有  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  及  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，此外多位學者曾提出相關的多核鋁物種有  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 、 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  等等 [Stumm and Morgan, 1981]；此外還有  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$  氫氧化鋁膠體或沉澱物。表 2-1 為歷年文獻中提出的各種羥基鋁水解聚合物種的平衡常數。

儘管上述許多學者根據各自的研究結果，對於鋁的水解聚合物種提出各種不同的聚合物型態，但 Baes and Mesmer (1971) 曾指出，鋁的水化學型態可確切但不是唯一的解釋是存在五種單體型態： $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$  及  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ；三種聚合型態： $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  及  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ ；以及一種固體型態： $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  (Gibbsite)。

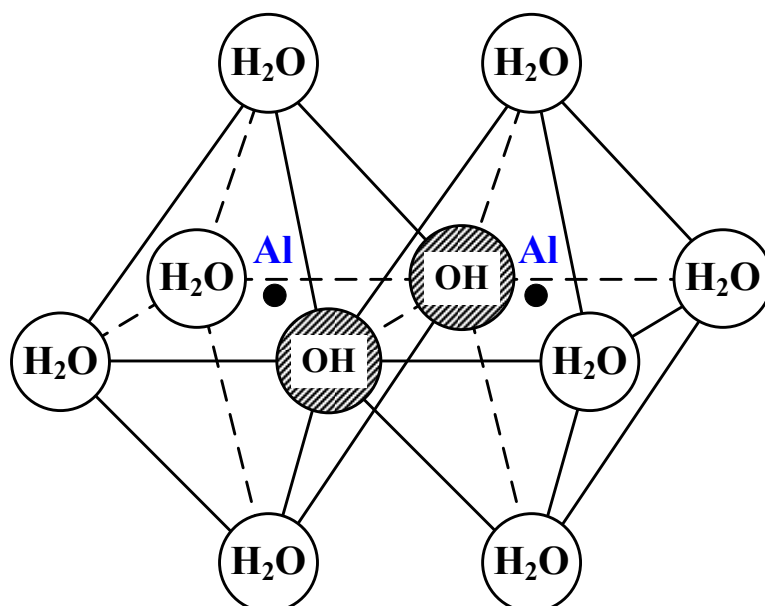


圖 2-2  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  型態結構圖 [Baes and Mesmer, 1976]

表 2-1 鋁的各種水解聚合型態及平衡常數

平衡方程式	$\log K$ (@ 25 °C)	參考文獻
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-4.97	Baes and Mesmer(1976)
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-9.30	Baes and Mesmer(1976)
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + 3\text{H}^+$	-15.0	Baes and Mesmer(1976)
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+$	-23.0	Baes and Mesmer(1976)
$2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 4\text{H}^+$	-7.7	Baes and Mesmer(1976)
$3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_5^{5+} + 5\text{H}^+$	-13.94	Baes and Mesmer(1976)
$6\text{Al}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	-47.0	Bersillon et al.(1978)
$7\text{Al}^{3+} + 17\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+} + 17\text{H}^+$	-48.8	Bersillon et al.(1978)
$8\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	-68.7	Matijevic and Tezak(1953)
$13\text{Al}^{3+} + 32\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98.73	Baes and Mesmer(1976)
$13\text{Al}^{3+} + 34\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{26}^{5+} + 34\text{H}^+$	-97.39	Bersillon et al.(1978)
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})} + 3\text{H}^+$	-33.0	Bersillon et al.(1978)

### 2-1-3 多核鋁物種的生成機制

由於水溶液中鋁的水解-聚合-沉澱反應及其生成物種的組成極為複雜，主要牽涉到製備的方法、反應的條件及溶液的化學組成等多種因素，而不同分析方法所得到的結果亦不相同，因此對於多核鋁物種的生成機制一直是眾說紛紜的現象。目前認為主要的生成機制有兩種，分別為：(1)六聚合體的六圓環 (Core-links)結構模型及(2)十三聚合體的  $Al_{13}$  核環 (Keggin)結構模型。

#### 1. 六圓環結構模型

多核鋁物種的六圓環結構生成機制是由 Sillen (1952)所提出，主要是利用傳統的化學分析法及電位滴定法進行鋁物種的型態鑑定。Vermeulen *et al.* (1975)曾利用電位滴定法進行多核鋁物種的型態研究，並繪製出 OH/Al 對 pH 的典型滴定曲線。Hem and Roberson (1990)則採用電位滴定法搭配 Al-Ferron 逐時螯合比色法進一步研究了弱酸性稀鋁溶液 ( $Al^{3+}$  為  $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  M、 $\gamma$  為 2.0 ~ 2.4、pH 為 4.75 ~ 5.2)中，鋁物種的水解聚合型態分佈及其動力學轉化過程，發現在鹽基比為 2.4 時生成的多核鋁物種型態達到最大，主要以穩定的四個“六圓環”結構延展而成 (圖 2-3)，化學式則為  $Al_{16}(OH)_{38}^{10+}$ 。

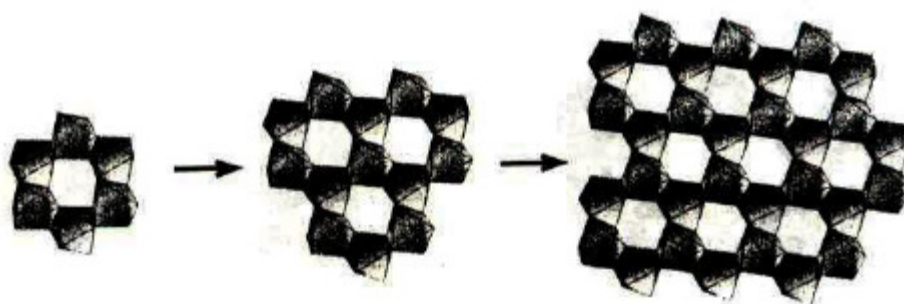


圖 2-3 六聚合鋁物種  $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$  的六圓環結構模型 [Sposito, G., 1996]

綜合以上所述，多核鋁物種的“六圓環”結構的基本理論為：在水合鋁離子的水解聚合過程中，聚合物不斷的增大而趨於生成具有最穩定化學結構的六圓環單元，即  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$ ，此一多核鋁物種的組成為六個六配位的八面體鋁原子透過羥基架橋結合而形成類似於具有苯環結構的“六圓環”單元，但目前仍缺乏直接的化學結構鑑定以證明此一多核鋁物種的存在。

## 2. $\text{Al}_{13}$ 核環結構模型

Johansson (1960, 1962) 首次提出  $\text{Al}(\text{III})$  水溶液中存在  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  的多核鋁物種，如圖 2-4 所示。現今該物種已被學者們利用  $^{27}\text{Al}$  NMR 核磁共振法 [Akitt *et al.*, 1972 ; Bottero *et al.*, 1980 ; Akitt and Farthing, 1981 ; Bertsch *et al.*, 1986a, b ; Bertsch, 1987 ; Thompson *et al.*, 1987 ; Akitt and Elders, 1988 ; Akitt, 1989]、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  $\text{Al}_{13}$  的生成機制也有新的重要進展，由於  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  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  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  並隨後生成  $\text{Al}_{13}$ ，因此認為  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  為  $\text{Al}_{13}$  生成所需的前驅物。

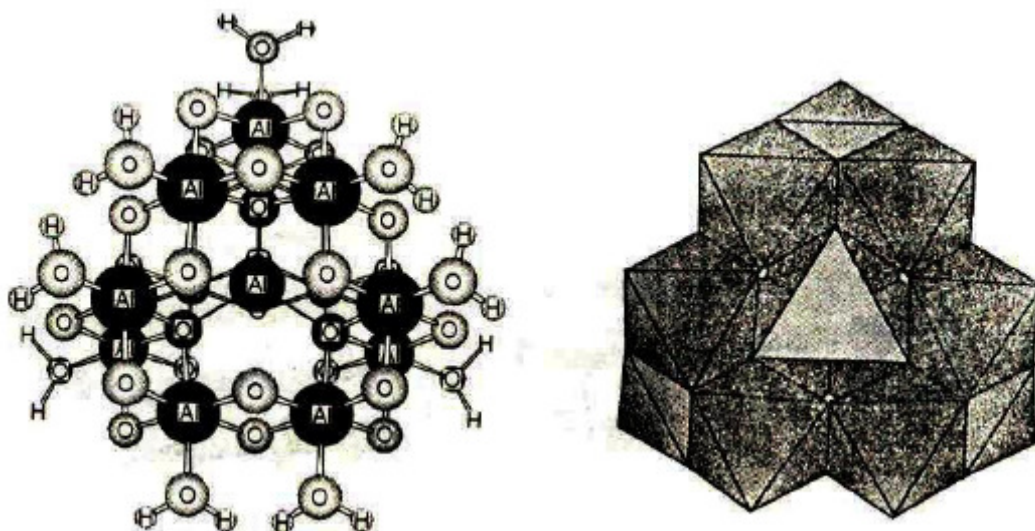


圖 2-4 十三聚合鋁物種  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  的核環結構模型 [Sposito, G, 1996]

### 3. $Al_{13}$ 聚集體的生成機制

最近的一些研究結果<sup>[Bertch, 1987 ; Fitzgerald *et al.*, 1989 ; Thomas *et al.*, 1993]</sup>提出，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  $Al_{13}$  的縮聚作用所形成的。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 2-5 所示。

此外，一些研究人員<sup>[Akitt *et al.*, 1972]</sup>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，其結構如圖 2-6 所示。

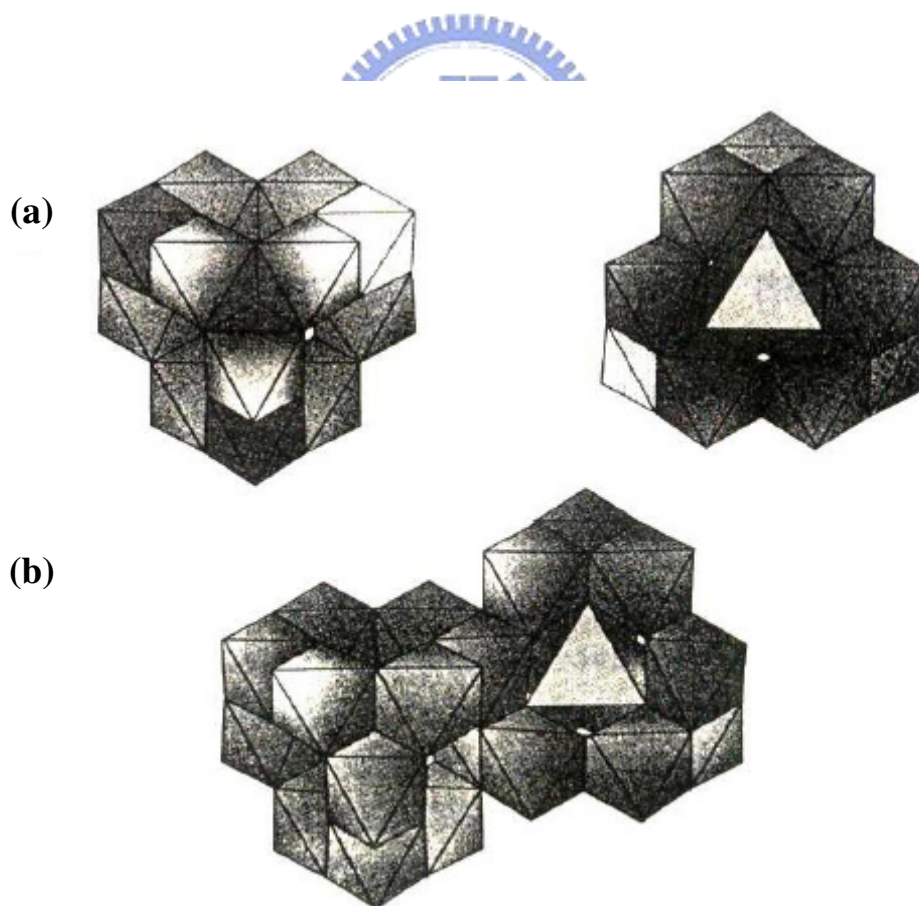


圖 2-5  $Al_{13}$  的缺陷結構模型<sup>[Sposito, G., 1996]</sup>

(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

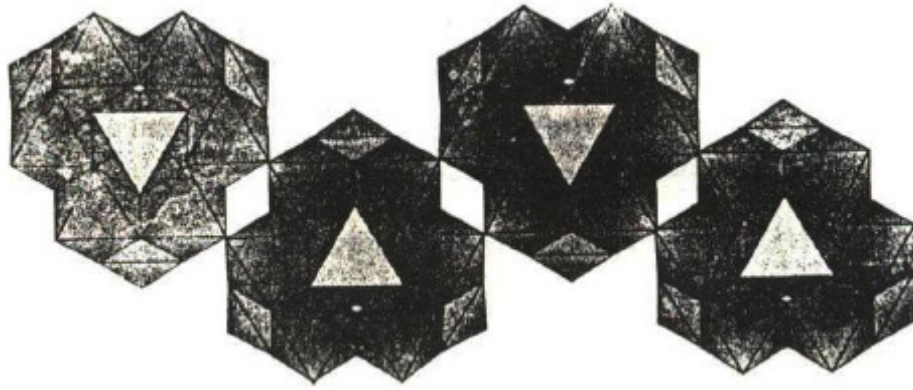


圖 2-6  $Al_{13}$  藉由陰離子架橋而聚集的結構模型 [Sposito, G., 1996]

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。

Bertsch (1987) 推測了水溶液中鋁離子水解聚合生成  $Al_{13}$  的可能途徑。

途徑 I：當加鹼速度過快時，溶液中容易出現過飽和現象，導致生成大量  $[Al(OH)_3]_n$  沉澱，相對  $Al_{13}$  的含量則很少，而  $[Al(OH)_3]_n$  沉澱物在熟化的過程中，會逐漸轉化為  $Al(OH)_{3(s)}$ 。

途徑 II：在緩慢的水解聚合過程中，主要生成的多核鋁物種為  $Al_{13}$ 。 $Al_{13}$  可通過途徑 II a 分解為八面體的單核  $Al^{3+}$ ，或者經由途徑 II b 形成物理聚集體  $[Al_{13}]_A$  後，再藉由陰離子的架橋作用緩慢轉化為  $[Al_{13}]_n$ 。

途徑 III：當加鹼速度微快時， $Al_{13}$  會藉由陰離子架橋作用以  $[Al_{13}]_n$  的形式存在。此外， $Al_{13}$  也可由 II c 途徑沉積在  $[Al_{13}]_n$  上，最後  $[Al_{13}]_n$  再轉化為無定型的  $Al(OH)_{3(s)}$  沉澱物。

湯氏 (1998) 根據  $Al(OH)_4^-$  做為  $Al_{13}$  生成前驅物的論點，也提出了水溶液中 Al(III) 的水解-聚合-沉澱機制。

隨著各種鋁型態分析技術的發展，近年來人們對  $Al_{13}$  的結構鑑定及形成機制的認知水平也不斷的提高，雖然  $Al_{13}$  的型態結構目前已得到許多的認同，但相關的測定結果仍有未知的部份，尚不足以說明水溶液中  $Al_{13}$  型



態生成和轉化的完整過程。

#### 2-1-4 影響 $Al_{13}$ 生成的因素

由於  $Al_{13}$  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  $Al_{13}$  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)於研究中發現，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。同一學者<sup>[Bertsch, 1987]</sup>的研究中則發現，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 (Erlenmeyer flask) 取代燒杯 (Beaker) 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  $^{27}\text{Al}$  NMR 對合成  $\text{Al}_{13}$  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  $\text{Al}_{13}$  的含量會跟著增加，並且採用連續注入法的方式所獲得的  $\text{Al}_{13}$  含量會高於滴定方式，另外攪拌速度越快則  $\text{Al}_{13}$  含量也會相對的增加。Kloprogge *et al.* (1992b)則探討了溫度對  $\text{Al}_{13}$  生成量的影響，結果顯示在低於  $85^\circ\text{C}$  的條件下溫度對  $\text{Al}_{13}$  生成的影響不大，但溫度高於  $85^\circ\text{C}$  時，溶液中的  $\text{Al}_{13}$  單體則會開始聚集而轉換為  $\text{Al}_{13}$  的聚集體。

Kerven *et al.* (1995)研究了  $\text{SO}_4^{2-}$  對  $\text{Al}_{13}$  生成的影響，研究發現無論採用  $^{27}\text{Al}$  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，而總鋁以及  $\text{Al}_{13}$  或  $\text{Al}_6$  含量則顯著下降，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，並且影響  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的形成，而  $\text{SO}_4^{2-}$  在多核鋁物種之間具有架橋作用，產生  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  沉澱使總鋁濃度下降。



## 2-1-5 水中鋁型態的分析方法

由於鋁在水中的水解-聚合-沉澱過程極為複雜且所生成的鋁物種繁多，雖然有多種化學分析方法及儀器已經應用於鋁型態的分析，但仍然無法全面檢測出鋁的各種水解聚合型態，目前主要應用的分析方法為 Al-Ferron 逐時螯合比色法、 $^{27}\text{Al}$  NMR 核磁共振法、雷射光子相關光譜法、小角度 X-ray 散射法及凝膠色譜法等。

### 1. Al-Ferron 逐時螯合比色法

逐時螯合比色法<sup>[Turner, 1969]</sup>是一種比較快速的鋁型態分析方法，目前較為使用的是 Smith (1971)所提出的 Al-Ferron 逐時螯合比色法，其原理如下所述。

Ferron 試劑中的磺酸官能基及多核鋁物種中的羥基會相互競爭與鋁離子的螯合位置，因此根據逐時螯合反應的速度可用以區分多核鋁物種的型

態，當鹽基比增大時，造成多核鋁物種的結構變大，由低聚合態往中、高聚合態發展，導致 Ferron 試劑與多核鋁物種的螯合反應難以進行，使反應速度變慢，螯合反應的曲線如圖 2-7 所示。Smith 根據不同聚合鋁型態與 Ferron 試劑螯合速度的不同而將鋁的水解聚合型態分為三種：(1)與 Ferron 試劑瞬間反應 (1 分鐘內)的是單體鋁型態，即  $Al_a$ ；(2)會緩慢反應 (1 ~ 120 分鐘)的是以  $Al_b$  表示的聚合鋁，此階段的反應速度符合假性一階反應動力學 (Pseudo first order kinetics)；(3) 未反應或反應極為緩慢的惰性鋁型態，一般認為是  $Al(OH)_3(s)$  或鋁的凝膠物(Gel)，以  $Al_c$  表示。此三者的加總即為溶液中的總鋁濃度：

$$Al_T = Al_a + Al_b + Al_c \quad (2-8)$$

一般認為  $Al_b$  部份是混凝劑中凝聚絮凝能力較強的成份，Al-Ferron 逐時螯合比色法除了可用於分析混凝劑中鋁型態的分佈外，還可用於混凝過程中混凝劑投加於溶液後的鋁型態轉化特性分析。

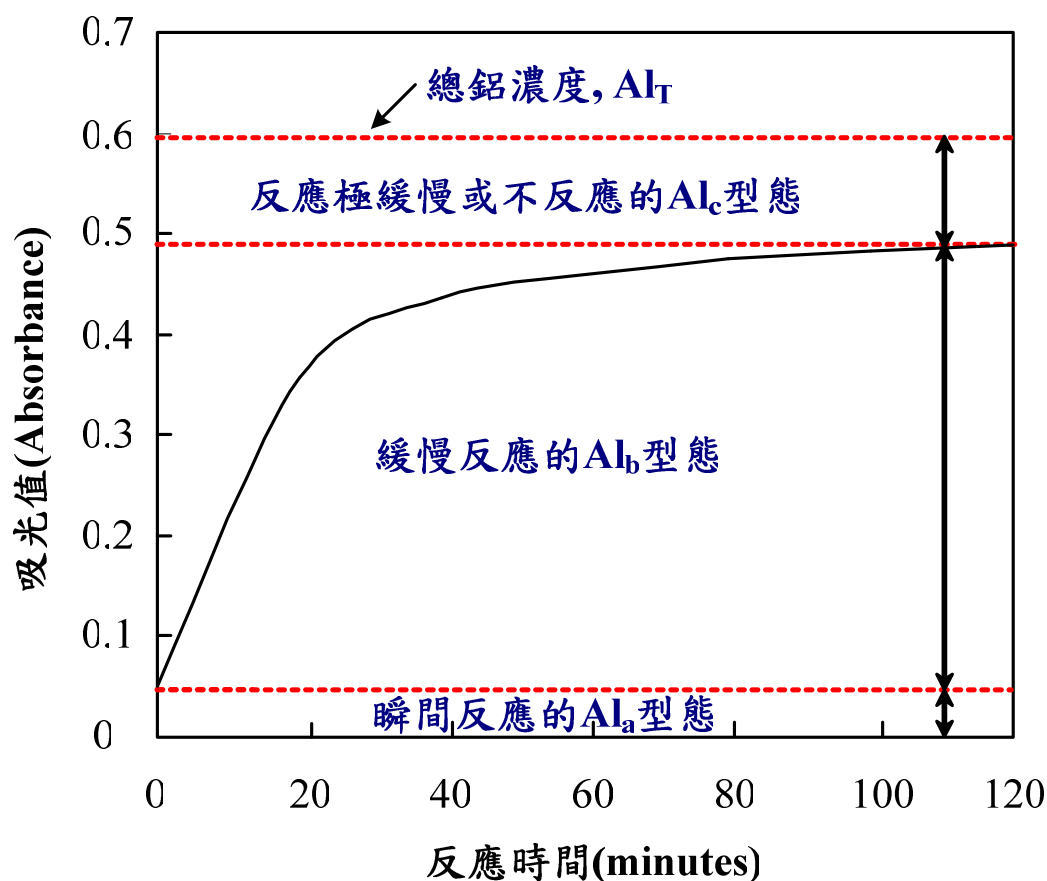


圖 2-7 Al-Ferron 逐時螯合比色法反應曲線 [劉，2003]

## 2. $^{27}\text{Al}$ NMR 核磁共振法

$^{27}\text{Al}$  NMR 核磁共振法是另一種近年應用較多的鋁型態分析方法，是由 Akitt *et al.* (1972) 所提出。這種方法可以鑑定出單體鋁、鋁的二聚體及  $\text{Al}_{13}$  聚合體，其中化學位移 (Chemical shift, ppm) 可以反應出聚合物核心鋁離子的配位情形，是用來進行化學物種結構分析的重要依據，可以利用不同聚合鋁型態具有不同的化學位移來區分溶液中的鋁物種，一般公認共振峰在  $63.0 \pm 0.5$  ppm 附近的鋁物種為  $\text{Al}_{13}$  的聚合物型態，其他鋁型態的化學位移則列於表 2-2 中，各個所測得之鋁物種與總鋁濃度的關係如式 2-9 所示。

$$\text{Al}_T = \text{Al}_m + \text{Al}_{13} + \text{Al}_u \quad (2-9)$$

$\text{Al}_m$ ：單體鋁、二聚體鋁或寡聚體鋁 (monomer、dimer 或 oligomer)

$\text{Al}_{13}$ ：十三聚合鋁 (tridecamer)

$\text{Al}_u$ ：其他無法判別或偵測的鋁物種 (undeterminable Al)

Al-Ferron 逐時螯合比色法及  $^{27}\text{Al}$  NMR 核磁共振法於應用時各有其優缺點，Al-Ferron 逐時螯合比色法試驗時必須稀釋樣品，而稀釋的過程會引起溶液中的鋁型態發生變化，測定的結果不能完全表現初始溶液中的鋁型態分佈情形，且此方法對溫度很敏感，實驗過程必須保持在恆溫狀態，溶液中也不能存在有機配位體、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等干擾物。 $^{27}\text{Al}$  NMR 核磁共振法具有不干擾樣品的優點，但對總鋁濃度低於  $10^{-4}$  M 的樣品無法獲得良好的定量訊號，因此很難應用在水處理過程中鋁型態變化的測定。

Parker and Bertsch (1992a, b) 進行了 Al-Ferron 逐時螯合比色法與  $^{27}\text{Al}$  NMR 核磁共振法所測得  $\text{Al}_6$  及  $\text{Al}_{13}$  的結果比對，發現在總鋁濃度  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  M 時兩者有良好的線性相關。

表 2-2 水溶液中各種鋁型態的  $^{27}\text{Al}$  化學位移<sup>[劉, 2003]</sup>

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

### 3. 光散射法

光散射法應用於鋁水解聚合過程的型態分析是較新的領域，較早的文獻記載為 Patterson and Tyree (1973) 利用靜態光散射法進行鋁水解聚合型態的研究。Wang *et al.* (2000) 採用光子相關光譜法 (Photon correlation spectroscopy) 分析聚氯化鋁 (Polyaluminum chloride, PACl) 中鋁型態的分佈情形，研究結果顯示不論是實驗室製備或是工業級的聚氯化鋁，樣品中聚合鋁的粒徑呈現兩個群落的分佈，單顆粒粒徑範圍落在 1 ~ 5 nm 之間，而聚集體的範圍則是 40 ~ 500 nm。光散射法可應用於奈米級顆粒的粒徑分析，並且具有直接、快速簡便及不干擾樣品的優點，逐漸廣受研究人員所採用。

## 2-2 二氧化矽的水化學特性與處理方法

### 2-2-1 水中二氧化矽的溶解度

非結晶態二氧化矽 (amorphous silica) 解離常數列於表 2-3，而其物種分佈隨 pH 值變化的情形則如圖 2-8 所示。由圖表觀察得知，在 25 °C 的純水

中，當水體 pH 值小於 8.5 時，非結晶態二氧化矽溶解度約為 120 mg/L ( $2 \times 10^{-3}$  M)，而此時所存在的物種以  $\text{Si}(\text{OH})_4$  型態為主；高於此 pH 值後，其溶解度會隨陰離子性單矽酸及聚矽酸物種的形成而增加。由此可知，當水體為中性或偏酸性時，非結晶態二氧化矽溶解度為定值；偏鹼性時，固態二氧化矽將會逐漸解離成離子態，使二氧化矽溶解度上升。

表 2-3 二氧化矽化學平衡常數 (@ 25 °C) [Faust and Aly, 1999]

化學反應式	Log $K_{eq}$
$\text{SiO}_{2(\text{am})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$	-2.7
$\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow (\text{OH})_3\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-9.46
$(\text{OH})_3\text{SiO}^- \rightarrow (\text{OH})_2\text{SiO}_2^{2-} + \text{H}^+$	-12.56

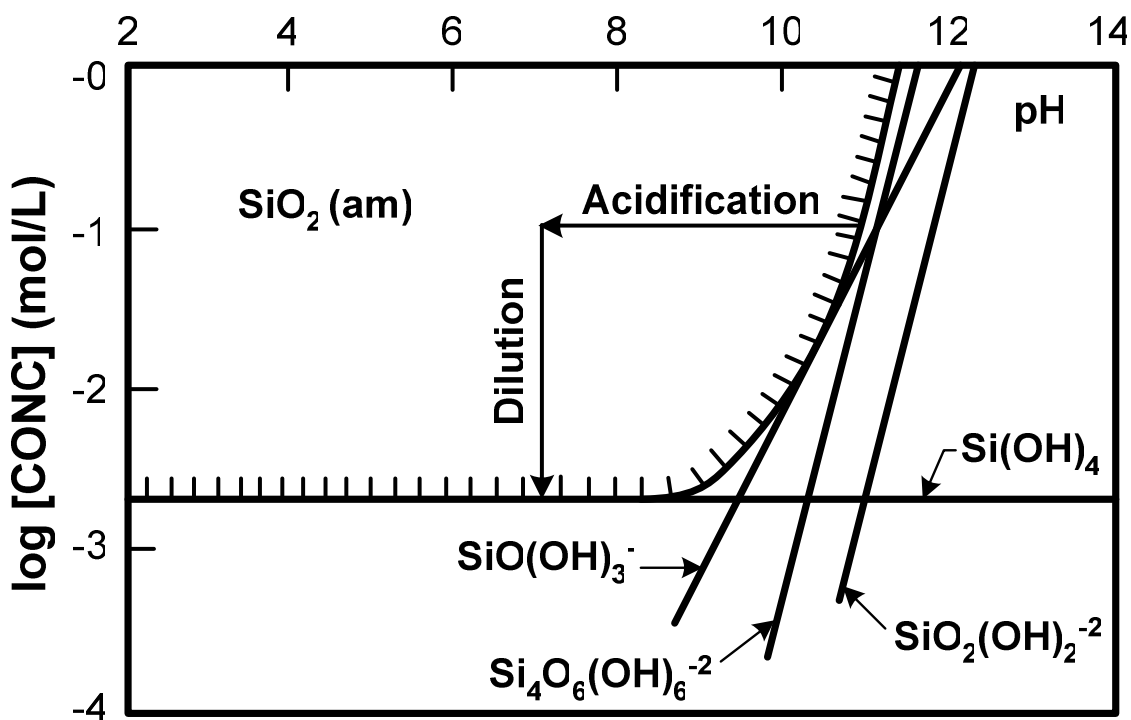
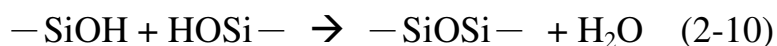


圖 2-8 非結晶態二氧化矽物種分佈與 pH 值之關係 [Faust and Aly, 1999]

### 2-2-2 水中二氧化矽的聚合反應

Iler (1979) 提到，Carmen 於 1940 年首次清楚發表二氧化矽顆粒的聚合理論，他認為單矽酸的離子先聚合成膠體小顆粒後，小顆粒逐漸成長為較大的  $\text{SiO}_2$  穩定顆粒；顆粒與顆粒間則因鍵結而形成如凝膠 (Gel) 般的聚矽

酸 (polysilicic acid)物種。其聚合反應如下：



膠體顆粒內部為緊密的矽氧鍵結，顆粒表層則有氫氧基，因此可藉由脫水聚合反應形成較大之顆粒，進而聚集成立體結構及形成凝膠。然而，二氧化矽的聚合行為會受水體 pH 值及其他離子存在的影響，其聚合行為如圖 2-9 所示。當水體環境為鹼性狀態時，二氧化矽顆粒帶著負電荷而彼此互斥不易聚集，但此時溶液中矽酸濃度很高，因此顆粒會與矽酸分子反應使二氧化矽顆粒繼續成長；此時若溶液中有鹽類存在，則會使斥力減少，而使聚集及膠凝反應開始進行。在顆粒長大的同時，水體中的顆粒數將會逐漸減少，而矽酸平衡濃度亦會隨之降低。然而，當水體環境為酸性狀態時，二氧化矽顆粒所帶負電荷較少，因此顆粒間碰撞、聚集的機會增加，而形成鏈狀、立體結構或形成凝膠。

由於二氧化矽會因水體之酸鹼度、溫度及外在壓力之影響，進而產生脫水聚合之現象。二氧化矽顆粒廢水若採用薄膜直接進行處理時，除因廢水中所含懸浮顆粒細小容易導致阻塞外，二氧化矽顆粒的脫水聚合將使薄膜表面濾餅之孔隙率減少，使得濾液無法通過，導致通量下降。因此，添加混凝劑進行前處理將可使二氧化矽顆粒聚集放大，且於酸性環境下顆粒碰撞機會大幅增加，後續再接以薄膜過濾時將可使薄膜表面濾餅孔隙率提高且可減少薄膜阻塞現象的發生。

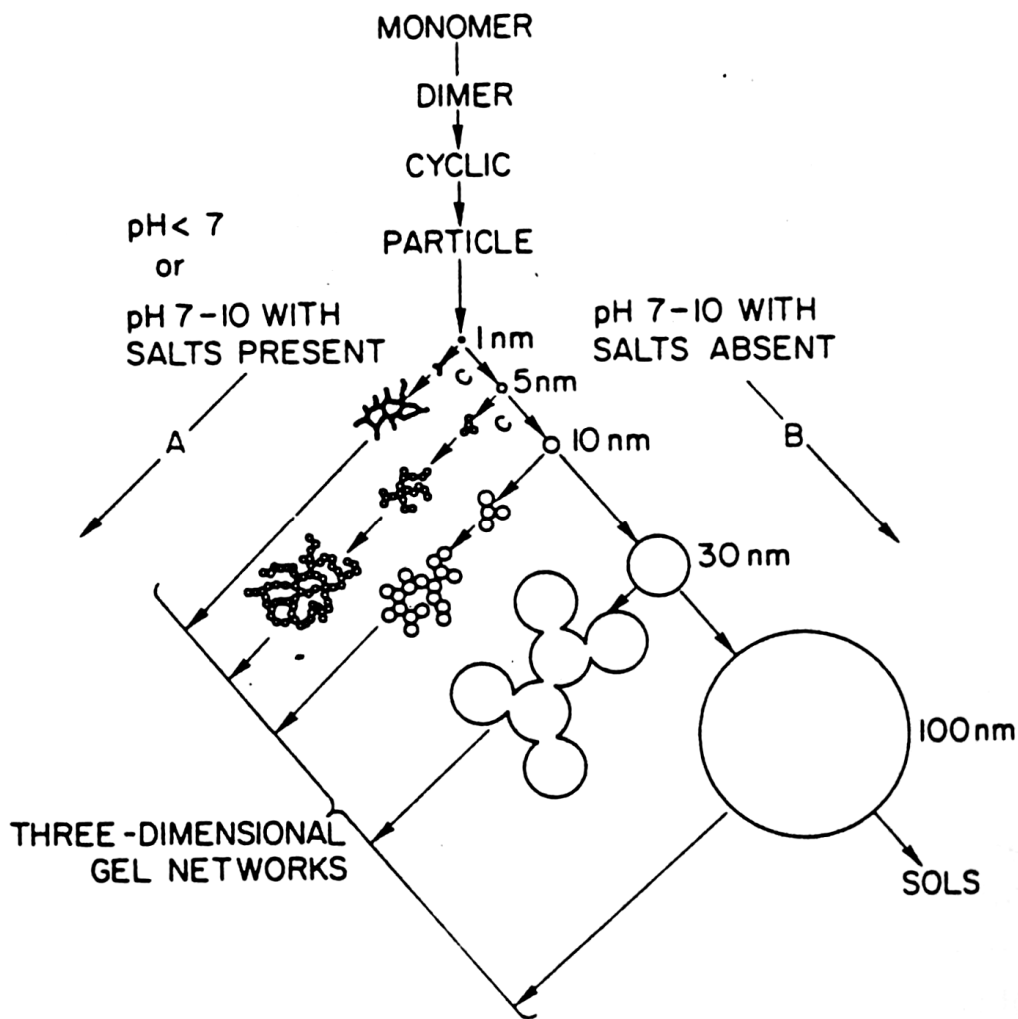


圖 2-9 二氧化矽之聚合行為 [Iler, 1979]

### 2-2-3 化學混凝技術於含次微米級二氧化矽顆粒廢水處理的應用

#### —以化學機械研磨 (Chemical mechanical polishing, CMP)廢水為例

許多研究指出，在薄膜過濾處理程序前進行混凝前處理的動作，可改善水中污染物質的組成狀況及可將大量的污染物經由混凝方式處理並移除，使得在之後的薄膜處理程序得以增加並維持薄膜通量並延緩薄膜積垢現象的發生。

劉氏 (2000)以化學混凝沉澱法對金屬膜研磨廢液及氧化膜研磨廢液進行處理效能評估，觀察不同混凝劑 (氯化鐵、氯化亞鐵、硫酸亞鐵、聚氯化鋁及幾丁聚醣)及搭配藥劑 (活性白土、聚丙烯醯胺等)對濁度的去除效果。結果顯示，欲有效處理研磨廢水，以先達到顆粒吸附及電性中和的去穩定



步驟後，再輔以增重、架橋或沉澱掃除的方式加速沉澱，若掌握此原則，大部分的混凝劑即可達到 90 % 左右去除率，且可節省不少藥劑使用量。若在進行混凝步驟前先對研磨廢水顆粒進行酸洗步驟，可加大混凝時之最適 pH 值範圍，此外，亦可在相同藥劑使用量下，將濁度去除率提升至 98.5 % 以上。

涂氏 (2001) 亦利用化學混凝沉澱法處理 CMP 廢水，其使用三種混凝劑 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 進行試驗，以吸附及電性中和方式破壞懸浮液之穩定。將廢水 pH 值控制在適當範圍內，在最佳劑量下，三種混凝劑皆對廢水濁度的去除有很好效果，去除率可達約 95 % 以上。其中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  所需的劑量最低，殘餘濁度亦最低，上澄液中金屬離子 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 的殘留亦相當低，可謂最佳之混凝劑。且研究發現處理研磨廢水時，混凝劑與廢水應以快、慢兩階段混合方式處理，快混階段以高轉速及短而充分的時間，可迅速產生混凝效果；慢混階段，轉速極低而慢混時間愈長，廢水濁度的降低越佳。

吳氏 (2001) 利用化學混凝前處理搭配超過濾薄膜處理 CMP 廢水，使用聚氯化鋁及氯化鐵作為混凝劑，探討混凝劑種類、最佳操作 pH 值、混凝劑加藥量對於濁度去除的影響。結果顯示以聚氯化鋁對於 CMP 製程廢水的去除效果較佳；此外，此研究以混凝試驗所得之最適操作參數來結合超過濾薄膜進行連續進流的測試，其結果顯示經混凝前處理的確能夠增加濁度、DOC 的移除率及減緩薄膜質傳係數的降低。

羅氏 (2001) 利用化學混凝前處理結合陶瓷膜微過濾的一套整合性模組，並在後段搭配活性碳吸附及逆滲透系統的組合來進行 CMP 實廠廢水的處理。經過混凝前處理及搭配微過濾的模組操作成本 (操作費用約 43 元/噸) 與傳統化學混凝沉澱後再經高級處理達到回收水標準的操作成本 (操作費用約 57.5 ~ 86 元/噸) 作比較，其結果顯示化學混凝與薄膜的結合是相當經濟且未來將會以此為一主要處理趨勢。

陳氏 (2004)利用混凝前處理配合薄膜微過濾方式來處理化學機械研磨廢水，結果顯示以 PACl 的處理效能最佳，最適 pH 值操作區間落於偏酸性的範圍 (pH 5 ~ 7)，其處理機制以吸附-電性中和為主。另外以混凝前處理或混凝/膠凝後經薄膜過濾時的薄膜通量比未處理的原水直接經薄膜過濾時的通量還要來的好，且可減少薄膜積垢現象的發生，薄膜經反沖洗後清水通量回復率有增加的情況。

林氏 (2005)利用混凝前處理搭配超過濾薄膜處理人工氧化層化學機械研磨廢水，研究結果表明鎂鹽對矽酸的移除效果較 PACl 及 Alum 為佳，尤其是在 pH 10 ~ 11 時具有明顯的去除效果，主要藉由鎂鹽在高 pH 值的條件下會形成帶正電荷的  $Mg(OH)_2$  固體物，此時會與水中帶負電的矽酸離子相互吸附並脫水聚合，藉由共沉降機制移除水中矽酸。另外，於研究中也發現以鎂鹽搭配 EPACl 進行混凝前處理可以增加水中顆粒的聚集程度。

目前學術界及業界針對化學機械研磨廢水的處理與回收再利用已經以薄膜搭配混凝前處理為主流趨勢，但由於混凝階段多採取過量加藥的方式以避免處理效果不佳，往往導致污泥量大增，增加後續污泥處理的成本；而薄膜單元則因為容易積垢導致通量驟降，相對的增加物理、化學清洗的頻率，增加成本上的支出。有鑑於此，如何避免過量加藥情事的發生，並且提高薄膜使用壽命將是未來回收此股廢水的研究主軸。

## 2-3 聚氯化鋁的應用及製造方法

### 2-3-1 聚氯化鋁的應用<sup>[周, 1997; 黃, 1999]</sup>

聚氯化鋁可應用的範圍非常廣泛，可依作用機制分成三大類：水解沉澱作用、電荷吸附作用及熱裂解固化作用等。茲分述如下：

#### 1. 水解沉澱作用

聚氯化鋁若使用在皮膚上會深入汗腺，當排汗而聚氯化鋁被汗水稀釋

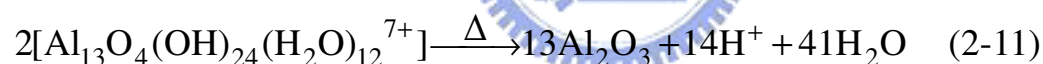
後，便迅速發生沉澱以阻塞汗腺而達到抗汗的效果，且其中的氫氧化鋁還可吸附異味以除臭。聚氯化鋁溶液與鹽水混合後，亦可用於浸泡生膠纖維 (collagen fiber)，經清洗、沉澱後再上油及乾燥，即能達到生膠纖維的防水處理。

## 2. 電荷吸附作用

由於聚氯化鋁的主成份  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  所帶的正電荷極大，非常容易與帶負電荷的陰離子相互吸附而中和其電性，在混凝處理時效果優於一般所常用的硫酸鋁，且殘餘鋁含量也較少。此外，聚氯化鋁應用於造紙製程中則是一種上漿接著劑與均勻分散劑。

## 3. 熱裂解固化作用

當聚氯化鋁中的主要成份  $\text{Al}_{13}$  經高溫加熱處理時，會脫水而形成固體氧化鋁，其反應如式 2-11 所示：



將聚氯化鋁先經由離子交換作用以嵌入蒙脫石，再經過加熱鍛燒後即可製得大孔洞範圍 (6 ~ 40 Å) 的分子篩觸媒。利用聚氯化鋁高溫裂解固化的現象，可將其溶液先預熱抽絲，接著燒結成氧化鋁基材可供製作無機纖維；耐火材料微粒也可藉著將聚氯化鋁溶液黏著於多孔基質上，經加熱固定後則可製成多孔無機薄膜。因此，聚氯化鋁若先嵌入或吸附於基材上，再經過鍛燒便可對該基材進行適度的改質。

近幾年  $\text{Al}_{13}$  於材料科學的應用發展非常迅速，多半被用於奈米氧化鋁材料的合成 [Wang *et al.*, 1998 ; Wang and Muhammed, 1999]。Wang and Muhammed (1999) 利用硫酸鹽和草酸鹽合成了  $\text{Al}_{13}$  聚集體的奈米粉末，並採用 NMR、TGA、XRD 和 SEM 等分析技術測定了奈米粉末的特性。透過 SEM 的分析發現到沉澱得到的  $\text{Al}_{13}$  硫酸鹽粉末呈現出單斜晶纖維、單斜長方體和四面體等三種晶

體型態，而且於 1,000 °C 下燒結沉澱的  $Al_{13}$  硫酸鹽及草酸鹽粉末可製得  $\alpha-Al_2O_3$ ，其粒徑約 100 ~ 200 nm。

### 2-3-2 聚氯化鋁的製造方法<sup>[周, 1997; 黃, 1999]</sup>

聚氯化鋁的製造方法大多屬於專利製程，由化學摘要 (Chemical abstract) 中所節錄的內容可將其分為化學合成法、電解合成法及廢棄物回收等三大製程，茲分述如下：

#### 1. 化學合成法製程

利用化學合成方法製造聚氯化鋁依照鋁成份的來源，大致可歸納為五類製程：

##### (1) 氯化鋁部份中和法

在氯化鋁水溶液中緩慢加鹼時，隨著溶液鹽基比的增加，做為  $Al_{13}$  中心體的  $AlO_4^-$  也隨之增加，亦即採用部份中和的聚合過程中  $Al_{13}$  的濃度也會逐漸變高。但直接加鹼中和法往往非常耗時，許多製程已改為在氯化鋁溶液中使用高溫加熱、超音波或添加觸媒等方式，先將金屬活化後再逐漸加鹼進行部份中和反應，可縮短反應時間，但此方法所獲得的聚氯化鋁成份較為複雜。

##### (2) 氫氧化鋁高溫反應法

由於聚氯化鋁成份的化學通式為  $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$  ( $1 < n < 5$ )，而  $n$  為 5 時可依此時的莫耳數計量比，計算得知氯化鋁加鹼中和所需的鹽基比為 2.5，因此可預先調配氫氧化鋁、氯化鋁與鹽酸的反應量，接著在高溫、高壓下進行聚氯化鋁的合成。

### (3) 金屬鋁的酸溶法

相同的，金屬鋁也可依最佳聚氯化鋁成份 ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ) 的莫耳數計量比例，於水溶液中添加適當的金屬鋁及鹽酸，在高溫或添加觸媒的情況下進行聚合反應。

### (4) 氧化鋁的酸溶法

氧化鋁也能依照金屬鋁的酸溶法，加入適當配比的氧化鋁與鹽酸，在高溫下合成聚氯化鋁。

### (5) 含鋁礦石的酸溶法

水礬土 (Bauxite)、煤礦皮 (Coal gangue)、高嶺石 (Kaolinite) 及高嶺土 (Kaolin) 等含鋁礦石的主要成份皆為氧化鋁，因此於高溫鍛燒後所得到的氧化鋁，可依化學計量比例調配成鹽酸混合液，再進行高溫合成反應。另外，含鋁礦石也能預先使用過量的鹽酸加以溶解後再加鹼進行部份中和法的製程。

## 2. 電解合成法製程

上述化學合成法中大都必須在高溫下或添加觸媒才能進行反應，通常也需要高壓設備且反應時間較長，甚至需要使用超音波或鍛燒等耗能裝置，因此固定操作成本較為昂貴。此外，尚有加鹼時反應界面附近的局部鹼性環境不易控制的問題。

在水溶液中的電解反應，其陰極周圍的化學環境與化學加鹼法相比，所產生的局部鹼性環境更容易由電流密度加以控制，而隨著反應進行時導電度或電壓的變化也可當作監控指標，其遠比傳統化學合成法易於控制。於常壓下電子轉移合成聚氯化鋁的相關製程已陸續有所開發。根據所使用的電解槽形式，可分為下述兩項製程：

### (1) 混合單槽電解製程

本製程的陰、陽兩極室並未分隔，陽極採用鉑、鈦等惰性金屬，控制電流密度使氯離子被氧化釋出氯氣，同時陰極則電解水產生氫氧根離子以取代氯離子，逐漸合成最佳純度的聚氯化鋁，陽極也可使用鋁板來取代鉑、鈦等貴金屬。

### (2) 多孔膜分隔槽電解製程

本製程的陰、陽兩極使用多孔薄膜加以分隔，利用陰極室加鹼進行聚氯化鋁的合成並避免陽極端產物受到污染，但有陽極端電壓高、耗電量大的問題存在。

## 3. 廢棄物回收再利用製程

目前工廠的廢棄物管理方式中，管末處理已是落後的觀念，若能回收所產生的廢棄物並加以再利用，才符合綠色製程的概念。利用廢棄物製造聚氯化鋁的方法有：(1) 利用廢鹽酸加入含鋁物質進行部份中和法，(2) 含鋁廢鹽酸加鹼進行部份中和法及(3) 含鋁固態廢棄物加入適當比例鹽酸進行部份中和法等等，皆能將廢棄物再利用於聚氯化鋁的合成及製造。

## 2-4 聚氯化鋁的混凝機制與效果

### 2-4-1 混凝的基本原理

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<sup>[Benefield et al., 1982]</sup>。

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<sup>[Derjaguin and Landau, 1941 ; Verwey and Overbeek, 1948]</sup>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，如表面螯合、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)。

## 2-4-2 混凝效果的評估方法

影響混凝/膠凝處理效果的因素很多，一般於操作上會使用傳統的瓶杯試驗 (Jar test) 進行混凝/膠凝處理效果的評估，藉以決定不同水質條件所需要的藥劑種類、添加劑量及最適 pH 值範圍等操作條件。常使用的評估方法如下<sup>[翁, 2003; 陳, 2005]</sup>：

### 1. 量測膠羽的大小及結構

混凝的目的在於解除膠體顆粒間的穩定狀態，以期顆粒間能聚集並形成粗大的膠羽經由沉澱、過濾等步驟去除。一般於實驗室中，可利用粒徑分析儀 (Particle sizer)、光纖膠羽偵測儀 (Photometric dispersion analyzer) 及顯微觀察暨影像分析量測系統等設備進行膠羽大小的分析；此外，也可利用碎形維度 (Fractal dimension) 分析所得到的  $D_f$  值 ( $1 \leq D_f \leq 3$ ) 來評估膠羽結構的緊實程度，一般認為  $D_f$  值越接近 3 則代表膠羽的緊實程度越高，形狀越接近三維球狀物。

### 2. 量測膠羽的界達電位

藉由量測膠羽表面的界達電位 (Zeta potential) 可以瞭解溶液中顆粒的穩定狀態，並藉此評估混凝的效果。當利用界達電位決定混凝的最佳加藥量時，其結果往往會受到水中膠體顆粒性質的影響，若水中顆粒為有機物質，最適加藥量通常發生在電中性或界達電位偏微正處；若欲去除的物質為無機顆粒 (如：高嶺土、二氧化矽等) 時，則界達電位介於 -10 ~ -5 mV 時，



混凝效果最佳<sup>[Black, 1963]</sup>。

### 3. 測定上澄液的殘餘濁度或 UV<sub>254</sub>

評估混能效果最為直接的方法為測定上澄液的殘餘濁度 (Residual turbidity) 或有機物的吸光值 (UV<sub>254</sub> value)。若水中的顆粒為無機物時，則以殘餘濁度為評估混凝效果的依據；若為有機物時則以 UV<sub>254</sub> 為評估指標。

### 4. 量測膠羽的沉降性

於混凝沉澱處理的過程中，由於沉澱池的水力停留時間 (Hydraulic retention time, HRT) 為定值，因此多半希望膠羽的沉降速度能越快越好，以利沉澱去除。因此，利用自由沉降法量測膠羽的沉降速度可用以評估混凝效果的良窳。

### 5. 測定上澄液殘餘的混凝劑濃度

混凝過程中發生過量加藥的情形時，由於加入過量的混凝劑導致顆粒的聚集情形不佳，並且混凝劑的使用效率不彰，因此上澄液會殘留較多的混凝劑，為了避免此一情事的發生，吾人於評估混凝效果時可量測上澄液的混凝劑含量以瞭解投藥劑量是否合宜。

## 2-4-3 聚氯化鋁的混凝機制與特性

### 1. 聚氯化鋁的混凝機制

聚氯化鋁的混凝機制在低 pH 值時，因為產生的聚集體較小，膠體去穩定的機制以吸附-電性中和作用為主；而在中性 pH 值範圍內，則為吸附-電性中和與 Al<sub>13</sub> 單體聚合物 (電價數+7) 的架橋作用<sup>[Van Benschoten, 1992]</sup>。此外在低劑量時，其機制如鋁鹽般以吸附-電性中和作用為主；而在膠凝的最適劑量附近，主要作用機制則是像聚合物般以電性中和作用並且伴隨著顆粒之間

的架橋作用為主 [Yao, 1987]。

## 2. 聚氯化鋁的混凝特性 [杭, 2002]

聚氯化鋁具有強而有力的混凝能力， $Al_{13}$  所帶正電荷數大而易與水中帶負電的膠體顆粒發生吸附-電性中和作用，以此為混凝劑其膠羽凝集迅速且緊實，可減少沉降時間同時易於過濾，更可減少加藥混合時間及沉澱池面積，增加各單元的處理能力。其水解聚合鋁物種如： $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 、 $Al_8(OH)_{20}^{4+}$  與  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$  等，在高劑量及高 pH 值下能維持穩定性，且聚氯化鋁本身的鹽基比高、單體鋁較少，因此所消耗的鹼度 (Alkalinity) 較其他混凝劑少。聚氯化鋁含有高價陽離子，其架橋能力強，於低濁度時的處理效果約為硫酸鋁的 1.2 ~ 1.5 倍，在高濁度時的處理效果更可高達 2 ~ 5 倍。有效凝聚絮凝範圍廣，適用 pH 值可達 6 ~ 9，甚至可以廣達 5 ~ 10 之間。適溫性好，凝聚絮凝效果並不會受到水溫的影響，但超過 40 °C 時會處於不穩定狀態。處理後的出流水中導電度較低，應用於純水製造的前處理系統中可以延長離子交換樹脂的使用時間。

### 2-4-4 高純度聚氯化鋁的優勢

#### 1. 吸附-電性中和能力強

當聚氯化鋁中最佳的凝聚絮凝成份  $Al_{13}$  含量較高時，投加混凝劑於水中後， $Al_{13}$  和其聚集體將在一定的時間內保持原有的型態並快速的吸附於顆粒表面，由於  $Al_{13}$  的分子量較大且電荷值較高，對顆粒物產生的吸附-電性中和及架橋作用能力很強，具有比一般聚氯化鋁更優異的凝聚絮凝能力。王氏及湯氏 (2001) 的研究中指出，實驗室預製的聚氯化鋁中  $Al_b$  含量越高時，對顆粒物的電性中和作用能力越強，繼而提高顆粒間的碰撞效率；於研究中還發現，在同樣的加藥量情況下，PACl 對顆粒聚集程度的助益較  $AlCl_3$  更為優異。

## 2. 鋁型態的穩定性高

傳統鋁鹽 (Alum) 混凝劑中的鋁型態大部份為單體鋁 ( $Al_a$ ) 及少部份的  $Al(OH)_{3(s)}$  ( $Al_c$ ) 固體物，幾乎不含有  $Al_b$  的成份。當鋁鹽投藥後，由於稀釋作用及 pH 值的升高，將會迅速發生一系列的水解聚合作用並生成大量的初聚體及低聚體，抑或直接轉化為  $Al(OH)_{3(s)}$ ，生成  $Al_{13}$  的機會很少。高純度聚氯化鋁的鋁型態分佈多為  $Al_{13}$  及其聚集體，由於  $Al_{13}$  是經過預先水解聚合而成的多核鋁物種，因此於混凝劑投加後的穩定性較高，於短時間及不同的 pH 值環境下，依舊能保持其原來的型態而不發生改變。徐氏 (2003) 的研究結果發現，在總鋁濃度為  $2 \times 10^{-4}$  M、pH 值為 4 ~ 11 及熟化時間為 1 小時的情況下，高鹽基比 PACl ( $\gamma$  為 2.2) 及提純的 PACl ( $Al_{13}$ ) 其鋁型態隨 pH 值及熟化時間的改變並不敏感，亦即混凝劑鹽基比越高其鋁型態的穩定性則越好。

## 3. 較寬的混凝操作區域

湯氏及欒氏 (1997) 的研究中指出，PACl 與  $AlCl_3$  具有不同的凝聚-絮凝區域。研究結果顯示，PACl 的最適操作區域 (pH 範圍及加藥量) 較  $AlCl_3$  更為寬廣，顯示 PACl 具有比傳統混凝劑更大的操作彈性。

