

第四章 結果與討論

4-1 混凝劑的基本特性分析

對於現今的混凝科學研究而言，混凝劑的鋁型態分佈及轉化特性已然成為一項不可或缺的參考依據。於本研究中，即利用 Al-Ferron 逐時螯合比色法及 NMR 核磁共振法針對所使用的各種混凝劑進行鋁型態分佈及轉化特性的分析，以下將就實驗結果進行詳加的論述。

4-1-1 混凝劑的鋁型態分佈情形

此小節的實驗為兩個部份：(1) 利用 Al-Ferron 逐時螯合比色法所測得的吸光值及 ICP-OES 所測得的總鋁濃度，對照 Al-Ferron 逐時螯合比色法的檢量線換算出混凝劑中的鋁型態分佈情形，表 4-1 為所使用的混凝劑種類及其 Al_2O_3 的含量，共為四種混凝劑；(2) 搭配 Liquid-state ^{27}Al NMR 液態核磁共振分析四種混凝劑儲備溶液 (約 1,000 mg/L as Al) 中的鋁型態分佈情形，圖 4-1 為分析後所獲得的圖譜。表 4-2 則為根據文獻^[Gao et al., 2002]的數據整理方式將上述兩項的實驗結果做一比較。

表 4-1 各種混凝劑的總鋁濃度含量

混凝劑種類	[Al _T] as Al ₂ O ₃ 的含量 (w/w)	SO ₄ ²⁻ 含量 (w/w)	備註
Alum	15.3 %	43.2 %	試藥級 (Merck) 外觀為白色粉末狀
PACl ₁₄	10 %	≤3.5 %	試藥級 (SHOWA) 為乳白色水溶液狀 靜置後有白色沉澱物產生
PACl ₂₁	33 %	—	中國科學院製造 以電解法生產經噴霧乾燥 外觀為白色粉末狀
PACl-Al ₁₃	29 %	—	中國科學院製造 以化學法生產經冷凍乾燥 外觀為白色粉末狀

觀察圖 4-1 中四種混凝劑的鋁型態分佈情形，於 80 ppm 處的訊號為標定用的鋁酸鈉標準品 (0.2 M 的 NaAlO_2 配製於 D_2O 中)，而在 63 ± 0.5 ppm 處的訊號為一般公認核心鋁為正四面體的 Al_{13} [$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$]，另外，化學位移在 0 ppm 附近的訊號則為八面體的單核鋁物種 (monomeric Al)。由四種混凝劑的鋁型態分佈可得知，低鹽基比的 Alum 與 PACl_{14} 主要以 Al_m 即單體鋁為主，且相對於標準品的訊號可知 Alum 的單體鋁含量遠高於 PACl_{14} 中的單體鋁； PACl_{21} 及 PACl-Al_{13} 此兩種高鹽基比混凝劑的鋁型態分佈則不同於低鹽基比者，圖中顯示高鹽基比混凝劑的鋁型態分佈以 Al_{13} 為主，尤以化學提純法所獲得的 PACl-Al_{13} 混凝劑中所具有的 Al_{13} 含量高於 PACl_{21} 中的 Al_{13} 含量。

由圖 4-1 可知，由於在分析的過程中有添加鋁酸鈉標準品，所以可藉由該標準品定量各種混凝劑中的鋁型態含量，輔以 ICP-OES 的總鋁濃度測定後，即可將混凝劑中的鋁型態分佈劃分為三個部份，亦即 Al_m 、 Al_{13} 及 Al_u 。

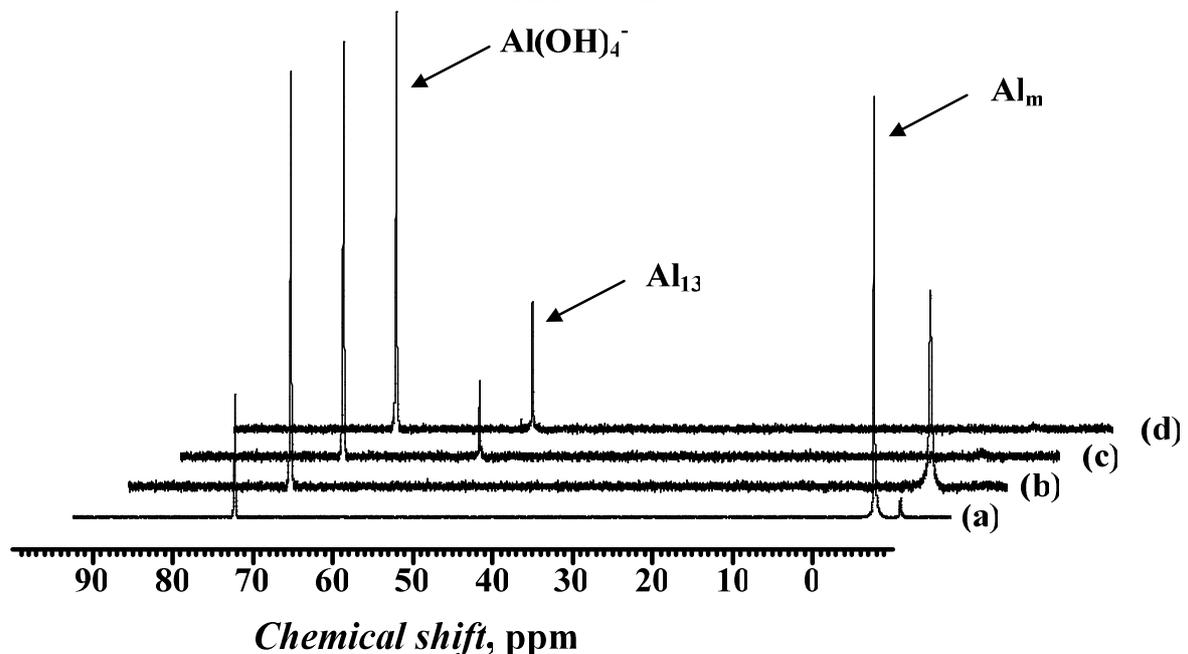


圖 4-1 不同混凝劑的 Liquid-state ^{27}Al NMR 圖譜

(a) Alum, $[\text{Al}_T] = 0.04 \text{ M}$ 、(b) PACl_{14} , $[\text{Al}_T] = 0.03 \text{ M}$

(c) PACl_{21} , $[\text{Al}_T] = 0.05 \text{ M}$ 、(d) PACl-Al_{13} , $[\text{Al}_T] = 0.05 \text{ M}$

表 4-2 不同混凝劑儲備溶液的鋁型態分佈情形

Coagulants	Al _T (M)	γ [†]	pH	Ferron (%)			NMR (%)			Al ₁₃ /Al _b
				Al _a	Al _b	Al _c	Al _m	Al ₁₃	Al _u	
Alum	0.04	0.0	3.45	99.4	0.3	0.3	78.6	0	21.4	0
PACl ₁₄	0.03	1.4	4.06	48.1	7.7	44.1	37.8	0	62.2	0
PACl ₂₁	0.05	2.1	4.69	2.5	52.1	45.4	0	60.3	39.7	1.16
PACl-Al ₁₃	0.05	*	4.52	4.7	96.3	0.0	0	93.4	6.6	0.97

† : Degree of neutralization, $\gamma = [\text{OH}]/[\text{Al}_T]$

* : Purified from PACl₂₃ by SO₄²⁻/Ba²⁺ deposition-replacement method

表 4-2 為四種混凝劑儲備溶液的鋁型態分佈情形，分別列有 Al-Ferron 逐時螯合比色法及 Liquid-state ²⁷Al NMR 核磁共振法的分析結果與比較。四種混凝劑的儲備溶液總鋁濃度經 ICP-OES 的定量後為 0.03 ~ 0.05 M，由於四種混凝劑原始藥品中 Al₂O₃ 的含量即不相同且藥品的保存方式或為液態、或為固態，因此造成無法精確配製出相同總鋁濃度的儲備溶液，另外，需注意的一點為核磁共振可分析的總鋁濃度不可低於 10⁻⁴ M as Al。

分析 Al-Ferron 逐時螯合比色法及 Liquid-state ²⁷Al NMR 核磁共振法的結果可發現，兩者所區分出的鋁型態分佈情形並不相同，四種混凝劑中 Al_a 的部份均高於 Al_m，而 Al_b 的含量則近似於 Al₁₃，Al_c 及 Al_u 因為是經由質量平衡的方式所獲得，因此兩者間也有所差異。若將 Al₁₃ 與 Al_b 相除可發現，低鹽基比混凝劑 (Alum 及 PACl₁₄) 的比值為 0，而高鹽基比混凝劑 (PACl₂₁ 及 PACl-Al₁₃) 的比值近似於 1，顯示在高鹽基比的情況下，兩種分析方法所獲得的聚合鋁物種有很好的相關性，亦即 Al-Ferron 法所得的 Al_b 含量即可代表混凝劑中確實的 Al₁₃ 聚合鋁的含量，但此一論點並不適用於低鹽基比的混凝劑。Gao *et al.* (2002) 的研究中指出，於總鋁濃度為 0.1 M 的情況下，鹽基比為 1.0、1.5、2.0 及 2.5 的 PACl 混凝劑其 Al₁₃/Al_b 的比值均為 1.0，顯

然與本研究的結果有所出入，探究其原因可能在於本研究混凝劑儲備溶液的總鋁濃度太低，並且由於低鹽基比的兩種混凝劑於製備過程中的預水解程度不高 (Alum 並非預水解的混凝劑)，從而導致 Al_{13} 聚合鋁的含量非常少，因此無法藉由核磁共振法所分析出，造成其 Al_{13}/Al_b 比值的結果與文獻不符。

由上述的結果可看出，隨著混凝劑製備時所採用之鹽基比的提高，所獲得之製品中的 Al_{13} 聚合鋁含量越高且 Al_{13}/Al_b 比值越接近 1.0，說明了混凝劑的製備方式與條件決定了其鋁型態分佈的情況。

由於 PACI 混凝劑的製備方式及條件會絕對影響其鋁型態的分佈情形及對於水質淨化的處理效果，因此，近年來已有大量文獻 [Shen and Brian, 1998; Lu *et al.*, 1999; Xu *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2003; 徐, 2003; 趙, 2003; 劉, 2003; Qu and Liu, 2004; Wang *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2005; Shafran *et al.*, 2005; Hu *et al.*, 2005; He *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2006; 李, 2006] 著重於探討不同鋁型態分佈混凝劑的製備及提純方法。

4-1-2 混凝劑的鋁型態轉化特性

於水及廢水處理的各項物化程序中，混凝沉澱一直是眾所仰賴做為固液分離的重要處理單元，而影響此一單元處理成效最重要的因素即為所使用之混凝劑的特性。除了 4-1-1 節所述及製備方法及條件會影響混凝劑中鋁型態的分佈外，於投藥進行混凝的過程中，溶液的環境條件也會影響混凝劑的鋁型態分佈，其中，又以溶液的 pH 值為最重要的影響因素。

混凝劑的製備過程中，吾人可經由外加鹼劑的方式使溶液中的單體鋁發生強制水解-聚合-沉澱的作用，使其轉化為高電性的聚合鋁物種；而於投藥混凝的過程中，混凝劑中的單體鋁也會因溶液 pH 值的改變而發生自發水解-聚合-沉澱的轉化現象，使溶液中的鋁型態分佈情形與儲備液截然不同。本節的實驗內容即為探討：(1) 溶液的 pH 值對混凝劑投藥後鋁型態轉化特性的影響及(2) 透過不同的熟化時間 (aging time) 來分析自發水解產生的聚合鋁與強制水解所生成的聚合鋁其兩者型態穩定性的差異。

1. pH 值變化對混凝劑鋁型態轉化特性的影響

由於 Al-Ferron 逐時螯合比色法可用於即時分析混凝劑鋁型態分佈的情形，因此，本階段的實驗即利用該方法分析混凝劑投藥後鋁型態隨溶液 pH 值改變所產生的轉化特性。由於此方法之檢量線所能分析的總鋁濃度上限為 10^{-4} M as Al，必須注意所投加的混凝劑劑量不得高於檢量線的偵測上限，相關的實驗結果則如圖 4-2 所示。

觀察圖 4-2 可以看出，溶液 pH 值的變化對不同鹽基比混凝劑其鋁型態的轉化有明顯不同的影響。對於 Alum 而言，在 pH 小於 5 的酸性區域內，隨著 pH 值的升高 Al_a 含量會急遽下降，在接近中性的範圍內達到一最低值。隨後，隨著 pH 值向鹼性範圍移動後， Al_a 的含量又跟著急速的增加。與此一現象相反， Al_b 的含量則是在 pH 5 ~ 6 的範圍內隨著 pH 值的增加而迅速上升，於 pH 5.5 達到最高值；於 pH 6 ~ 7.5 的區間則稍稍下降，進入 pH 7.5 ~ 9 的鹼性區間則隨著 pH 值的增加而迅速遞減。 Al_c 的變化情況與 Al_b 相仿，唯其含量最高點發生在 pH 8 左右。另外，值得注意的是在 pH 小於 5 及大於 9 的情況下，少量的 Al_a 會直接轉化成 Al_c 。

以 $PACl_{14}$ 而言，其 Al_a 、 Al_b 及 Al_c 隨溶液 pH 值改變的型態轉化趨勢大致上與 Alum 相似，但由於 $PACl_{14}$ 為預水解的低鹽基比混凝劑，由表 4-2 可知其本身所含的 Al_a 為 48 %、 Al_c 為 44 % 及極少量的 Al_b 約為 8 %，顯示由於製備方法及條件的關係造成 $PACl_{14}$ 中的鋁型態分佈以 Al_a 及 Al_c 為主。此一情況則明顯影響了其鋁型態的轉化特性，從圖 4-3 可發現， Al_a 的轉化特性基本上與 Alum 相同，只是變化量較少些。而就 Al_b 而言，在 pH 小於 5 及大於 8 的情況下， Al_b 的含量約為 8 % 與儲備液中的初始含量相同，而在 pH 5 ~ 7 的區間隨著 pH 的增加而 Al_b 會大量的生成至 40 % 左右的含量，可知在 pH 5 ~ 7 約有 32 % 的 Al_b 是由 Al_a 水解-聚合而來；當 pH 進入鹼性範圍 7 ~ 8 時， Al_b 則迅速減少至儲備液中的 8 % 左右。 Al_c 的轉化趨勢與 Alum 相同，較特別的是含量最多的情況是發生在 pH 5.5 左右，與 Alum 的情形不同。此外，比較 Alum 與 $PACl_{14}$ 中 Al_b 的轉化特性可發現，Alum 中的 Al_b

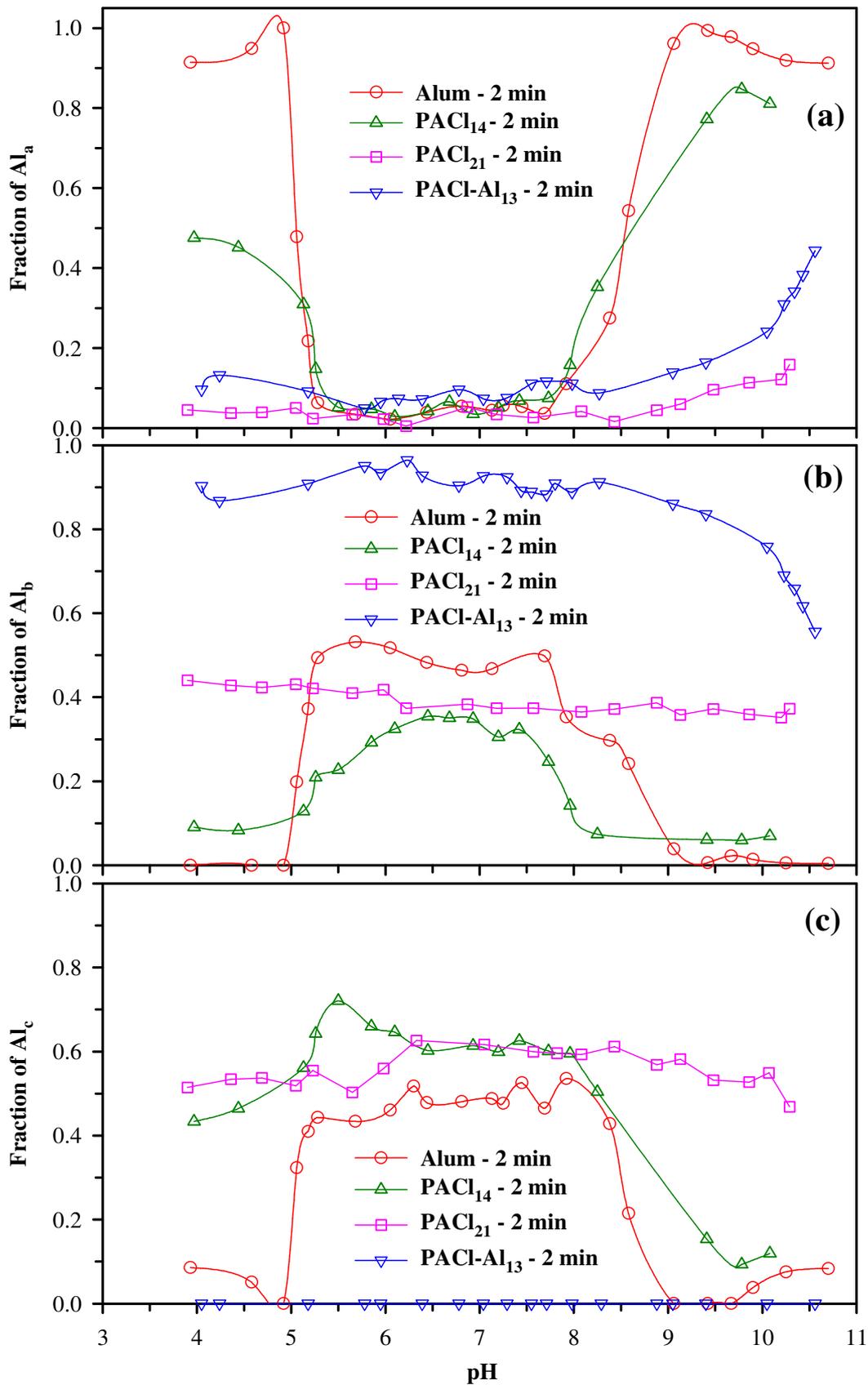


圖 4-2 不同混凝劑隨著 pH 值變化的鋁型態轉化特性

(a) Al_a、(b) Al_b 及(c) Al_c

是由 Al_a 在 pH 5 ~ 9 的區間自發水解-聚合而來；而 $PACl_{14}$ 的 Al_b 除了原本 8 % 的預水解聚合鋁外，尚有 Al_a 於 pH 5 ~ 8 所提供之自發水解-聚合的 Al_b 。

$PACl_{21}$ 與 $PACl-Al_{13}$ 中 Al_a 、 Al_b 及 Al_c 的轉化情形則不受溶液 pH 值改變的影響，在測試的 pH 範圍內三種鋁型態均保持穩定的比例分佈。 $PACl_{21}$ 以 Al_b 及 Al_c 約各佔 50 % 左右的含量為主，而 $PACl-Al_{13}$ 則 90 % 以上的鋁型態含量為 Al_b 。此外，比較特別的現象為 $PACl-Al_{13}$ 的 Al_a 在 pH 5 ~ 8 的範圍內，其含量均高於其他三種混凝劑的 Al_a 含量，顯示對於 $PACl-Al_{13}$ 此種混凝劑而言，單體鋁在 pH 5 ~ 8 的溶解度會較其他三種混凝劑為高。另比較 $PACl_{21}$ 與 $PACl-Al_{13}$ 兩者的 Al_b 在 pH 大於 9 的情況時的轉化特性可發現， $PACl-Al_{13}$ 的 Al_b 含量會隨著 pH 的增加而下降，反之 $PACl_{21}$ 則維持穩定的比例，且 $PACl-Al_{13}$ 的 Al_b 是轉化為 Al_a 而非 Al_c ，此一現象表示在 pH 大於 9 時， $PACl-Al_{13}$ 混凝劑中的聚合鋁型態會有傾向解聚為單體鋁的現象發生。

由以上的結果可得知，鹽基比越高的 PACl 其鋁型態較不易受溶液 pH 值的改變而發生轉化，亦即鹽基比越高的混凝劑鋁型態的轉化越穩定，此亦說明在混凝過程中，PACl 在不同溶液條件下的鋁型態轉化主要取決於其最初的型態分佈情形。

Wang *et al.* (2004) 的研究指出，氯化鋁的溶解度隨 pH 改變的變化情形會與理論值相符合，最低值發生在 pH 6 ~ 7 的範圍；但是硫酸鋁的最低溶解度範圍會受硫酸根的影響而往酸性範圍移動，約為 pH 5 ~ 7。而於本研究中，硫酸鋁最低溶解度的範圍為 pH 5.3 ~ 7.5 左右，與上述學者的研究結果相符，Van Benschoten and Edzwald (1990) 的研究也指出相同的實驗結果。由此可知，於酸性範圍內，硫酸根會與混凝劑中的單體鋁相結合形成 $Al-SO_4$ 沉澱，而造成總鋁溶解度的降低 [Singh, 1969; Hayden and Rubin, 1974]。

此外，Wang *et al.* (2004) 的研究亦指出，於 pH 7.5 時 PACl 中 Al_b 的含量會迅速下降而 Al_c 的含量會相對突增，而 Van Benschoten and Edzwald (1990) 的研究也認為在 pH 高於 7.5 的情況下，聚合鋁物種會互相聚集並形成沉澱物，但於本研究中卻並未發現相似的結果，其原因可能為本研究的

實驗是在混凝劑儲備液經熟化（約兩個星期）後才進行，因此可能造成各個 PACl 中的 Al_b 已經聚集並以 Al_c 的型態表現於實驗結果中。而混凝劑儲備液熟化後的影響也表現在 Alum 的 Al_b 轉化特性上，在相同 pH 值下，本研究中 Al_b 最高的含量為 50 % 遠低於 Wang *et al.* (2004) 研究中的 90 %。

2. 熟化時間對混凝劑鋁型態轉化特性的影響

由上述的實驗結果可以發現，低鹽基比混凝劑 (Alum 與 $PACl_{14}$) 與高鹽基比混凝劑 ($PACl_{21}$ 與 $PACl-Al_{13}$) 於投藥混凝後，所生成的 Al_b 含量會有明顯的不同，以低鹽基比混凝劑所生成的 Al_b 較多，但該 Al_b 乃是由 Al_a 自發水解/聚合所轉化而來，其與高鹽基比混凝劑所具有預水解之 Al_b 的形成方式明顯不同，為了更明確的瞭解兩種 Al_b 型態的差異，本小節利用不同的熟化時間探討此兩種聚合鋁物種間型態穩定性的差異。實驗中，於溶液穩定 1 小時後重新取樣分析其鋁型態的分佈情形，並與 2 分鐘的鋁型態分佈做比較，其結果如圖 4-3 至 4-6 所示。

從四張圖中 2 分鐘與 1 小時的 Al_a 、 Al_b 及 Al_c 的型態轉化可知，不同鹽基比混凝劑間的鋁型態穩定性明顯不同。以低鹽基比的 Alum 與 $PACl_{14}$ 而言，在 pH 5 ~ 9 區間 Al_a 的含量並不會隨熟化時間的延長而有所改變，反觀 Al_b 的含量在熟化 1 小時後會大量轉化成 Al_c 。而對於高鹽基比的混凝劑而言，三種鋁型態的分佈情形並不受熟化時間的不同而有所異動，唯一比較特別的現象則是在高 pH 的區域， $PACl_{21}$ 及 $PACl-Al_{13}$ 的 Al_b 會稍有減少但並非轉化為 Al_c ，而是表現在 Al_a 含量的增加上。文獻^[Wang *et al.*, 2004]中也曾提及高鹽基比 PACl 在低 pH 或高 pH 的情況下，由於溶液中含有大量的 H^+ 或 OH^- ，會發生聚合鋁溶解為單體鋁的現象。此外， $PACl-Al_{13}$ 混凝劑的 Al_b 於熟化 1 小時後，在 pH 6.7 ~ 7.5 區間會明顯轉化為 Al_c 。

由上述結果可知，自發水解-聚合所生成的 Al_b 與預水解的 Al_b 受熟化時間影響的程度不同，明顯以預水解的 Al_b 其型態較為穩定，不隨熟化時間而進一步轉化為 Al_c ，表示雖然低鹽基比與高鹽基比混凝劑在混凝過程中所產

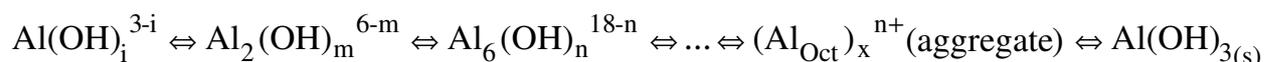
生的聚合鋁物種均以 Al_b 的型態存在，但顯然本質上的型態結構有所差異，才會造成隨熟化時間的不同而有明顯型態穩定性上的差異。

高鹽基比混凝劑中，尤其是以 PACl- Al_{13} 混凝劑的鋁型態穩定性表現更為明顯。由於其儲備液中的 Al_b 含量高達 90 % 以上且 Al_{13}/Al_b 比值近似 1.0，因此可知其 Al_b 均為 Al_{13} 聚合鋁 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 的型態結構，Gao *et al.* (2002) 及 Wang *et al.* (2004) 的研究指出， Al_{13} 其型態結構不受熟化時間的延長而發生變化，但在 pH 7 ~ 7.5 隨熟化時間的延長， Al_{13} 會進而轉化為膠體鋁的 Al_c 型態，其原因可能為在中性範圍下， Al_b 的含量已超過其總鋁的溶解度，因此隨著熟化時間由 2 分鐘增加為 1 小時， Al_b 由於過飽和的關係而逐漸轉化為 Al_c 的膠體型態。Pernitsky and Edzwald (2003) 的研究也指出，PACl 的溶解度可以利用 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ 及 $Al(OH)_4^-$ 三種鋁物種所構成的 pC-pH diagram 進行推估，發現實驗結果與理論值的吻合度非常好，而在 20 °C 的情況下不同鹽基比 PACl 的最低溶解度 pH 值均在 6 ~ 6.5 的區間，將其結果與本研究相比較，雖然最低溶解度 pH 值有些微偏移，但在中性 pH 值總鋁溶解度為最低的結果是一致的。

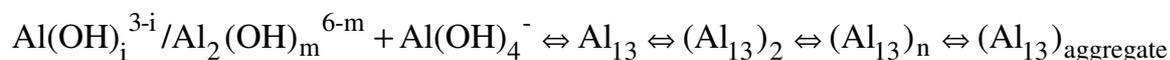
在 pH 大於 9 的情況下， Al_{13} 則是轉化為 Al_a 而非 Al_c 的型態，明顯的在高 pH 的情況下， Al_{13} 會因為總鋁溶解度的增加而解聚為 $Al(OH)_4^-$ 的單體鋁型態，從 Pernitsky and Edzwald (2003) 的實驗結果也可發現此一現象。

針對不同鹽基比混凝劑的鋁型態轉化特性，Wang *et al.* (2004) 的研究中探討了 pH 值變化及熟化時間對混凝劑鋁型態轉化特性的影響，根據實驗結果提出了以下兩種鋁型態的轉化模式及結合此兩種轉化模式的綜合式：

(1) 六圓環模式：



(2) 核環模式：



(3) 綜合式：結合(1) 及(2) 兩種模式來解釋無法單獨由(1) 或(2) 進行描述的轉化情形

將本研究的實驗結果與上述三種鋁型態的轉化模式比較後發現， Al_{13} 在混凝過程中會進一步由單體 Al_{13} 轉化為聚集體 Al_{13} ，而此一現象對混凝沉澱處理二氧化矽顆粒廢水的影響於後續實驗中有更進一步的探討。



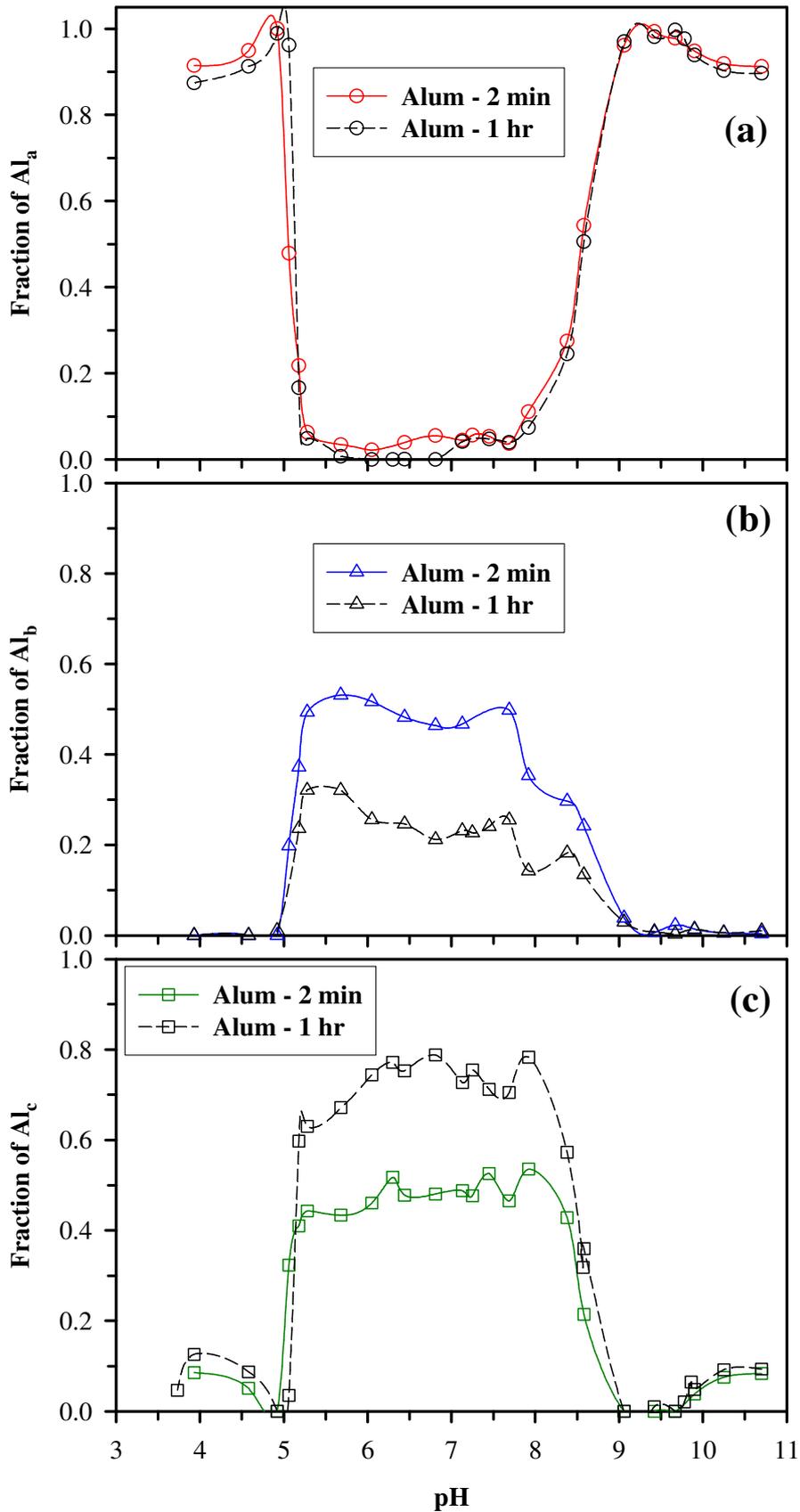


圖 4-3 Alum 隨著 pH 值變化及熟化 2 分鐘、1 小時後的鋁型態轉化特性
(a) Al_a 、(b) Al_b 及 (c) Al_c

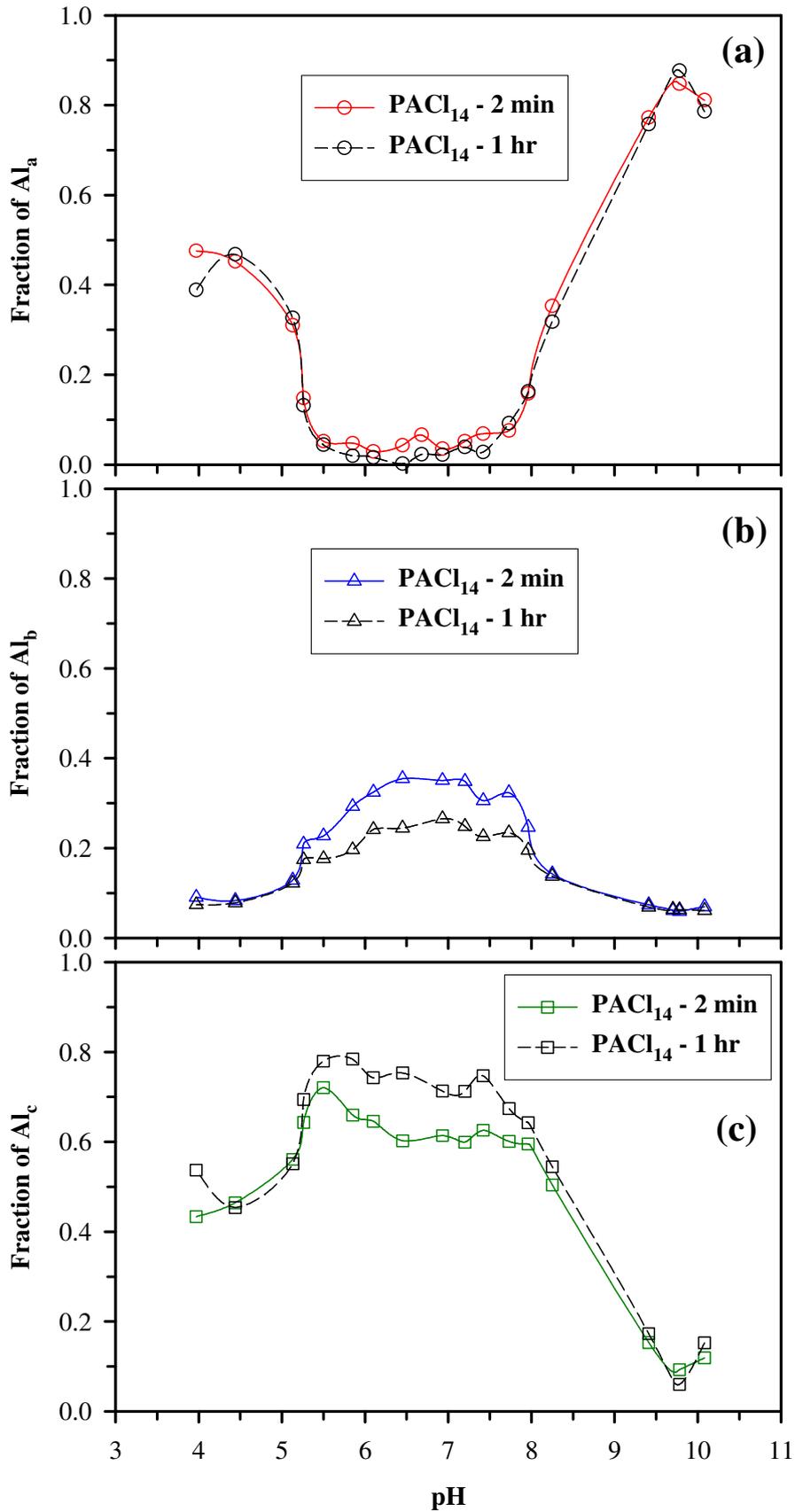


圖 4-4 $PACl_{14}$ 隨著 pH 值變化及熟化 2 分鐘、1 小時後的鋁型態轉化特性
(a) Al_a 、(b) Al_b 及(c) Al_c

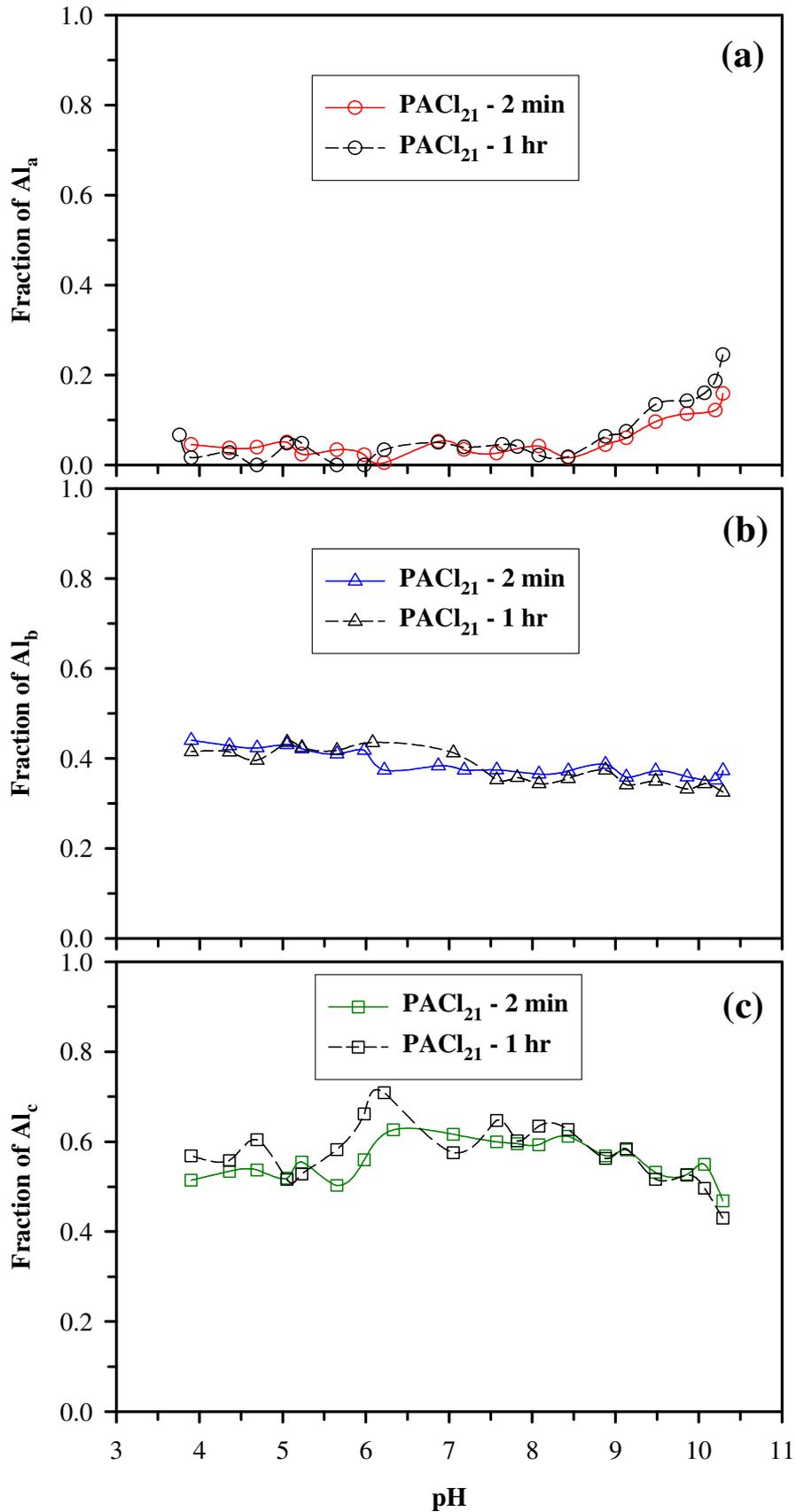


圖 4-5 $PACl_{21}$ 隨著 pH 值變化及熟化 2 分鐘、1 小時後的鋁型態轉化特性
(a) Al_a 、(b) Al_b 及(c) Al_c

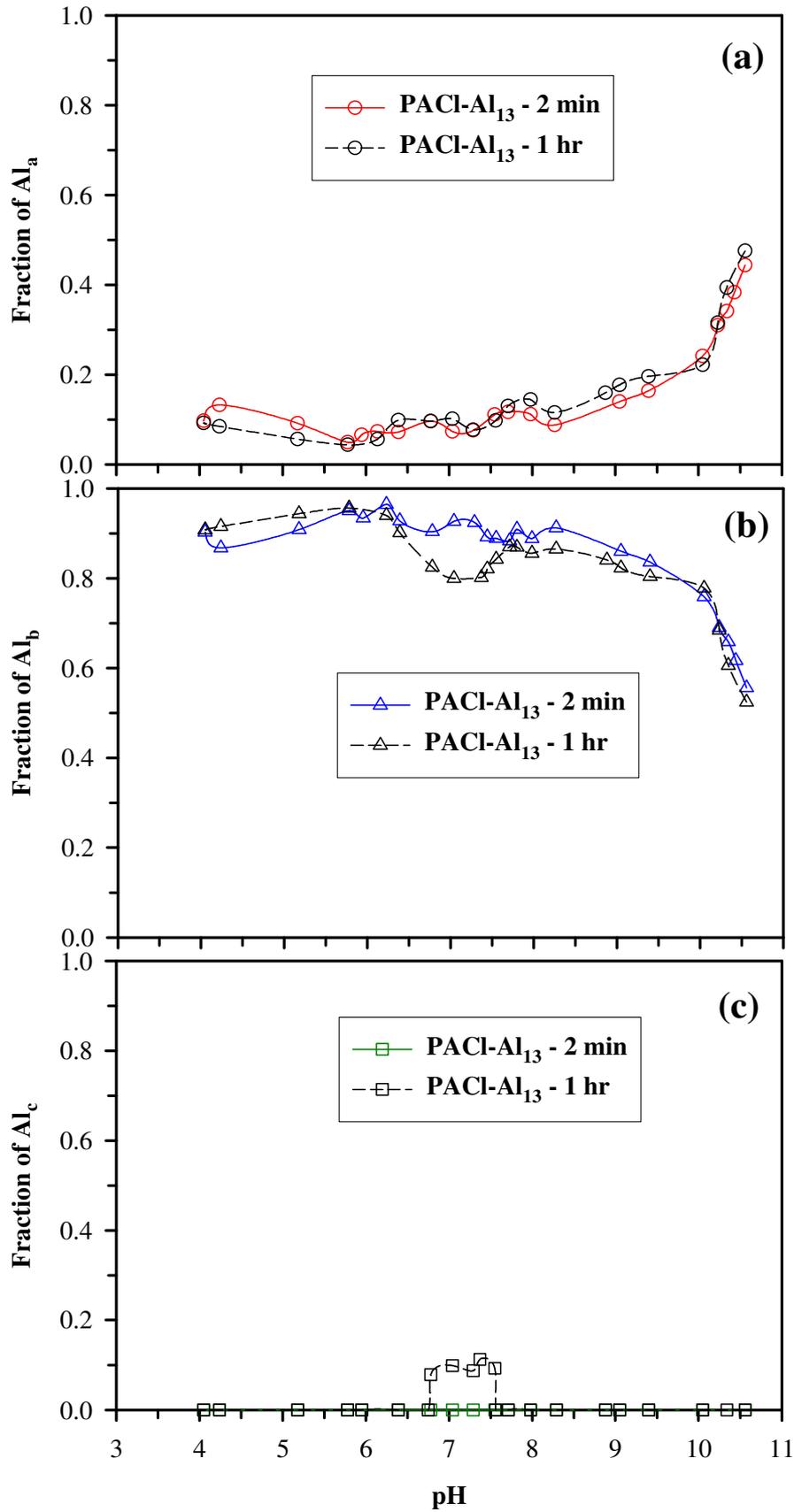


圖 4-6 PACl- Al_{13} 隨著 pH 值變化及熟化 2 分鐘、1 小時後的鋁型態轉化特
 (a) Al_a 、(b) Al_b 及 (c) Al_c

4-2 以混凝沉澱處理人工廢水：瓶杯試驗

於前述 4-1 節討論了不同鹽基比混凝劑的鋁型態分佈情形及轉化特性，基本上可獲得的訊息為：不同鹽基比混凝劑的初始鋁型態分佈情形不同，隨之投藥後的鋁型態轉化特性也有不同的表現。

因此，本節的內容為探討四種不同鹽基比的混凝劑混凝沉澱處理人工廢水的效能評估，共分為三個部份進行討論：(1) 以直接投藥不額外添加酸鹼劑的方式進行人工廢水混凝沉澱效能的評估，探討處理後的 pH 值及加藥量對濁度移除的影響；(2) 在不額外添加酸鹼劑的情況下，探討不同鹽基比混凝劑消耗人工廢水鹼度的能力及(3) 在低加藥量（本研究中的低加藥量定義為 10^{-4} M as Al）、高加藥量（本研究中的高加藥量定義為 4×10^{-4} M as Al）及額外添加酸鹼劑的情況下，評估在不同操作參數（混凝劑種類、 pH_F 值及加藥量）下，濁度去除率、快混後顆粒界達電位、總矽去除率及殘餘鋁濃度的變化情形，並藉此提出各個混凝劑的合宜操作參數及處理成效。



4-2-1 人工廢水的水質特性

本研究中所使用的人工廢水係利用新竹科學園區某半導體廠所使用的研磨液 (PlanerLite-4218, FUJIMI production) 搭配市售的 RO 水依一定比例混合後配製而成，其各項水質參數如表 4-3 所示。

此股人工廢水中的顆粒物濃度設定在 0.05 %，其理由為二氧化矽顆粒廢水的濁度與總矽濃度間存在一良好的正相關性，而於本研究的前置作業中，配製了不同顆粒物濃度的人工廢水以瞭解顆粒物濃度變化對濁度、總矽濃度、總有機碳濃度及導電度的影響，其結果如附錄 B 所示。與文獻^[邱, 2002; 陳, 2004; 柯, 2005]的結果相似，本研究中所配製的人工廢水其濁度與總矽濃度隨著顆粒物濃度的增加而呈現良好的正相關性，因此，為了強調本研究的核心主軸“**混凝劑鋁型態分佈及轉化特性**”對鋁鹽混凝劑處理二氧化矽顆粒廢水的影響，應盡量避免人工廢水中顆粒物的濃度效應對實驗結果所造

成的影響，所以採用顆粒物濃度為 0.05 % 的設定值，而其所對應的 pH 值為 9.3 ~ 9.6、濁度值為 50 ~ 60 NTU、導電度為 35 ~ 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、平均粒徑為 150 ~ 160 nm 屬於次微米級顆粒範疇、顆粒表面界達電位值為 -55 ~ -45 mV 而總矽濃度則為 800 ~ 900 mg/L as SiO_2 。

與文獻^[邱, 2002; 陳, 2004; 柯, 2005]中的二氧化矽顆粒廢水之各項水質參數相比較，較明顯的差異為本研究的人工廢水其濁度與導電度較低，pH 值、總矽濃度及平均顆粒粒徑的變動範圍較窄，其餘各項水質參數均與文獻記載相似。導電度值較低的原因為該研磨液是以 NH_4OH 為鹼劑，相對應的導電度值較低，而文獻中的研磨液則是以 KOH 為鹼劑，其造成的導電度值較高。目前新竹科學園區內半導體廠所使用的氧化層化學機械研磨液已逐漸由 KOH 的種類更替為 NH_4OH 的研磨液，主因乃是較低的導電度值可以獲得較佳的晶圓良率，此亦為本研究採用 PlanerLite-4218 此種研磨液的原因。

表 4-3 人工廢水的水質特性

Characteristics	PlanerLite – 4218
Particle	Fumed silica
Concentration (%)	0.05
pH	9.3 ~ 9.6
Turbidity (NTU)	50 ~ 60
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	35 ~ 45
Average size (nm)	150 ~ 160
Zeta potential (mV)	-55 ~ -45
Total silica (mg/L as SiO_2)	800 ~ 900
TOC (mg/L)	30 ~ 40
External additives	NH_4OH , Sufactant, Dispersant

4-2-2 人工廢水中二氧化矽顆粒表面電性與粒徑大小隨 pH 值改變之變化

取適當體積配製好之顆粒物濃度為 0.05 % 的人工廢水置於 1 L 燒杯中，於 100 rpm 的轉速下進行攪拌並以 1 M 的 HCl 及極濃的 NaOH 調整 pH 值至目標值，以吸量管取樣重複測定二氧化矽顆粒的界達電位及平均粒

徑，其結果如圖 4-7 所示。

由圖 4-7 的結果可發現，隨著 pH 值由初始 9.3 ~ 9.6 往低 pH 值變動後，二氧化矽顆粒的界達電位會逐漸往 0 mV 移動，實驗中的等電位點 (Isoelectric point, IEP) 約為 2.5 左右，與 Iler (1979) 所提出的 pH 2 非常接近但仍有些微差異，可能為研磨液中所添加的界面活性劑、分散劑所造成。當 pH 值由 9.3 ~ 9.6 往高 pH 值變動後，顆粒的界達電位會稍稍下降至 -55 mV 左右，降幅並不明顯。

雖然二氧化矽顆粒的界達電位會隨著 pH 值的改變而產生顯著的變動，但其顆粒的平均粒徑在整個 pH 測試範圍內則保持在 150 ~ 160 nm 的範圍，並不隨著 pH 值及界達電位的變化而發生聚集現象，Bergna (1994) 發現二氧化矽顆粒間的脫水聚合作用必須在以“天”為時間單位的條件下才會發生。因此在本研究中，於短時間的情況下，雖然二氧化矽顆粒的表面電位會隨 pH 值往 2 移動而逐漸不帶電，但由於本實驗是在高速攪拌的情況下進行，而且二氧化矽顆粒間的脫水聚合現象需要長時間才會發生，所以顆粒間並不會因為電荷排斥力的減弱而發生聚集現象。

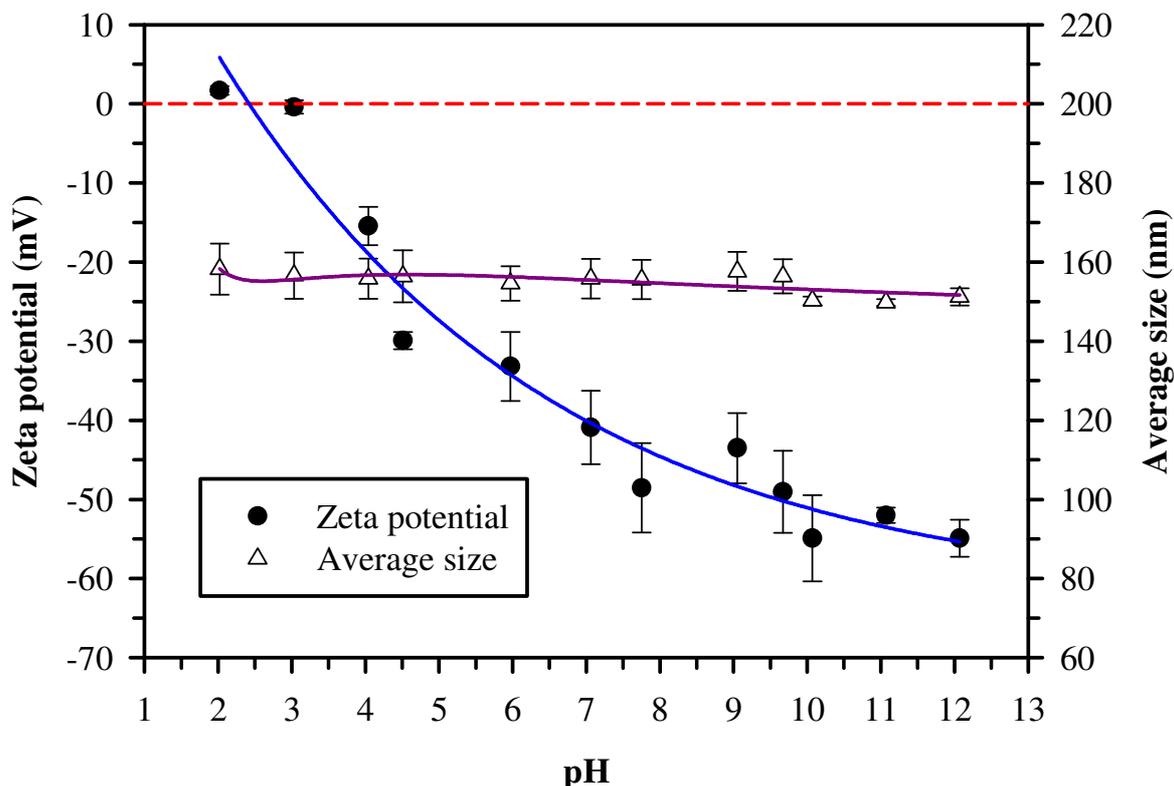


圖 4-7 二氧化矽顆粒的界達電位及粒徑隨 pH 值改變的變化情形

4-2-3 pH 值及加藥量對人工廢水濁度移除的影響

利用四種不同鹽基比的混凝劑在不額外添加酸鹼劑的情況下，直接投藥進行人工廢水的混凝沉澱處理，加藥量的範圍為 $0.5 \sim 18 \times 10^{-4}$ M as Al，各個混凝劑的處理結果如圖 4-8 至 4-11 所示。

結果顯示，隨著加藥量的增加，溶液的 pH 值會跟著下降但各個混凝劑所造成 pH 值下降的程度並不相同，大致上可看出以儲備液中 Al_a 含量最多的 Alum 所造成 pH 值下降的程度最明顯，而隨著鹽基比的增加混凝劑中 Al_a 的含量會相對減少，因而於混凝過程中所引發的水解-聚合程度較不明顯，故較不會消耗鹼度，如圖 4-12 所示，四種混凝劑消耗鹼度的程度為：Alum > $PACl_{14}$ > $PACl_{21}$ > $PACl-Al_{13}$ ，顯然與混凝劑中 Al_a 的含量有相關性。此外，各個混凝劑的殘餘濁度隨加藥量的增加而呈現類似的趨勢。

Duan and Gregory (2003) 曾指出於混凝過程中，隨著投藥量的增加，殘餘濁度會呈現「**穩定區-去穩過渡區-去穩區-復穩過渡區-復穩區-再去穩區**」的變化情形，另外也指出金屬鹽類混凝劑對顆粒或有機物的去穩機制主要為吸附-電性中和及沉澱掃除此兩者為主，低藥量的情況下為吸附-電性中和機制，所對應的區間為穩定區 ~ 復穩區此四個區間；而高藥量的情況下為沉澱掃除機制，所對應的區間為再去穩區。對照圖 4-8 至 4-11 可知，穩定區為圖中的(a) 區、去穩過渡區為圖中的(b) 區、去穩區為圖中的(c) 區而復穩過渡區為圖中的(d) 區，發現到四種混凝劑之去穩區所對應的 pH 值及加藥量並不相同，Alum 及 $PACl-Al_{13}$ 並沒有出現復穩區，相反的，以 $PACl_{14}$ 及 $PACl_{21}$ 會出現復穩區。

隨著投藥量的增加，Alum 及 $PACl_{14}$ 的 pH 值會逐漸由鹼性範圍向中性、酸性範圍移動，對照圖 4-2 可發現，其兩者的鋁型態也會隨之發生轉化現象，但由於轉化程度上的不同，所以會造成最佳濁度去除範圍的差異（此處的範圍是指相對應的加藥量及 pH 值）；相同的情況也會發生在 $PACl_{21}$ 及 $PACl-Al_{13}$ 的殘餘濁度上，但由於此兩種混凝劑的 pH 變動範圍在鹼性區域，且其鋁型態的轉化特性較穩定，所以濁度去除範圍會與前述兩者有所不

同。但四種混凝劑的實驗結果中，以 Alum 及 PACl- Al_{13} 在濁度去除率大於 90 % 以上的前提下，所能適用的加藥量範圍最廣，但所造成 pH 值下降程度上的差異最大，Alum 為最消耗鹼度者而 PACl- Al_{13} 為最不消耗鹼度者，可見由於加藥量的因素而造成 pH 值的改變，而 pH 值的改變則造成鋁型態發生進一步的轉化，其三種因素綜合的結果則是使得四種混凝劑適用的除濁範圍有所不同。圖 4-12 中另外標示出了在濁度去除率為 90 % 的情況下，四種混凝劑所對應的加藥量、pH 值及 Al_b 的含量。

Hu *et al.* (2006) 的研究也指出，以 $AlCl_3$ 、低及高鹽基比 PACl 直接投藥而不另外添加酸鹼劑的方式進行優養化水源混凝處理時，三種混凝劑的適用 pH 值均為 7，但用藥量為高鹽基比 PACl > 低鹽基比 PACl > $AlCl_3$ 。其結果顯示 $AlCl_3$ 的混凝優勢來自於能快速消耗水體鹼度至 pH 7，並且即刻水解-聚合產生大量的 Al_{13} 與污染物反應，從而獲得良好的除濁效果；反之，高鹽基比 PACl 則因為耗鹼能力最差，故必須投入大量的藥劑促使 pH 降至中性範圍後，才能有顯著的去濁效果。該學者認為，於混凝過程中利用 $AlCl_3$ 本身具有強烈消耗水體鹼度的特性，若將溶液的 pH 值控制在適當的條件下，並且隨即產生 *in situ* 的 Al_{13} 進行混凝，可有效提升 $AlCl_3$ 於處理優養化水源的適用性。

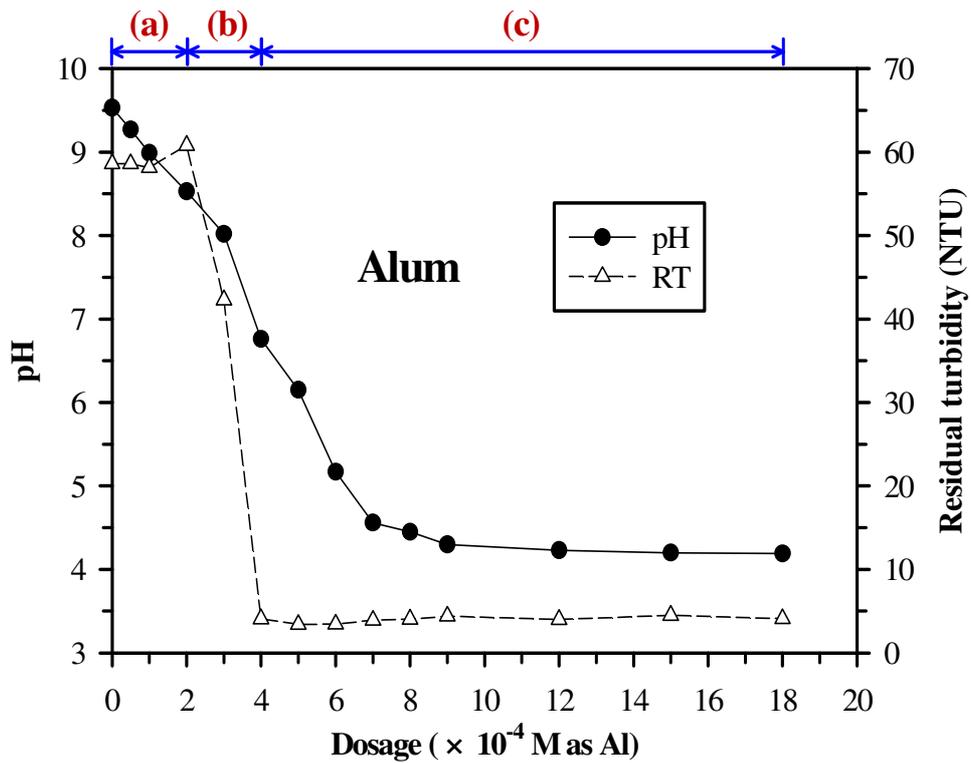


圖 4-8 不同加藥量下以 Alum 直接加藥混凝後上澄液 pH 值及殘餘濁度的關係(a) 穩定區、(b) 去穩過渡區及(c) 去穩區

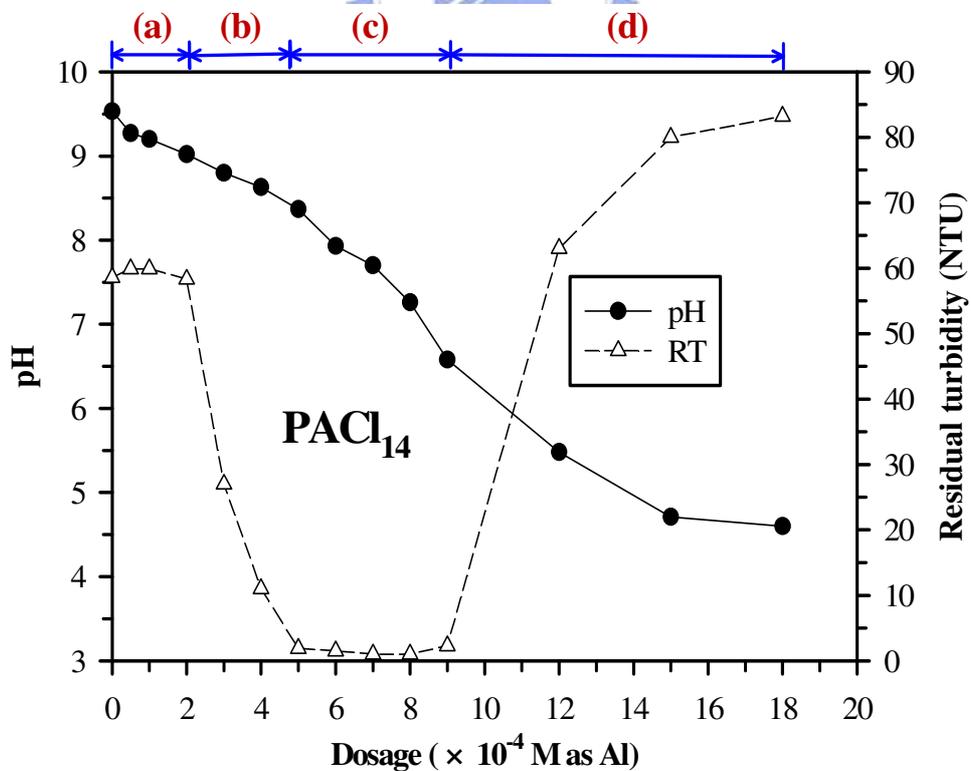


圖 4-9 不同加藥量下以 PACl₁₄ 直接加藥混凝後上澄液 pH 值及殘餘濁度的關係(a) 穩定區、(b) 去穩過渡區、(c) 去穩區及(d) 復穩過渡區

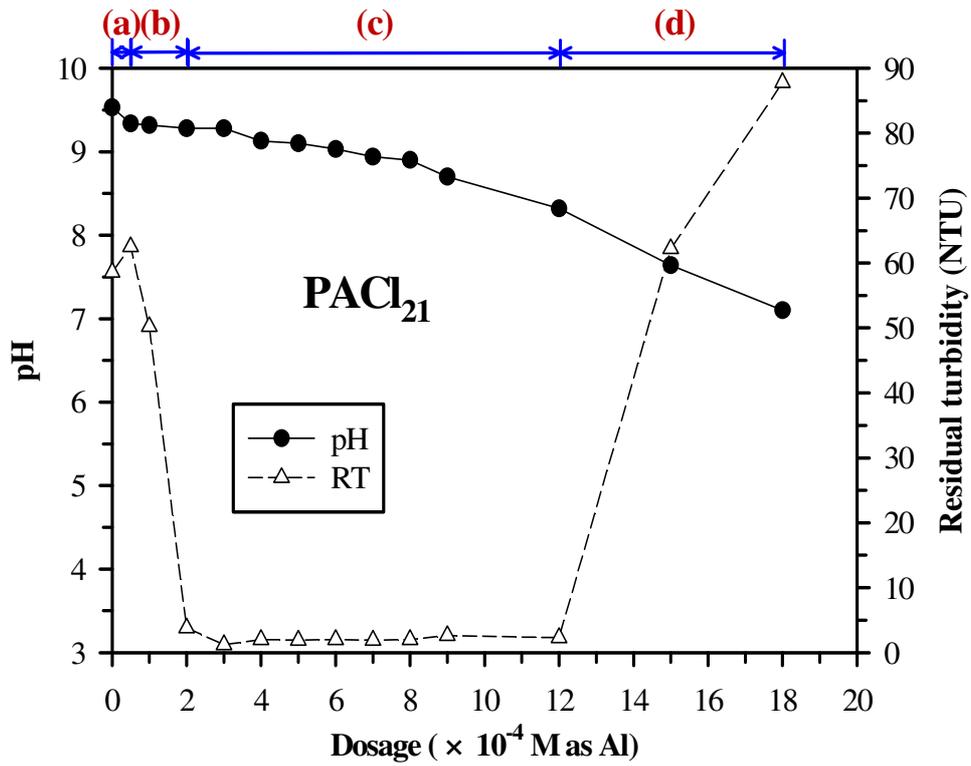


圖 4-10 不同加藥量下以 PACl_{21} 直接加藥混凝後上澄液 pH 值及殘餘濁度的關係(a) 穩定區、(b) 去穩過渡區、(c) 去穩區及(d) 復穩過渡區

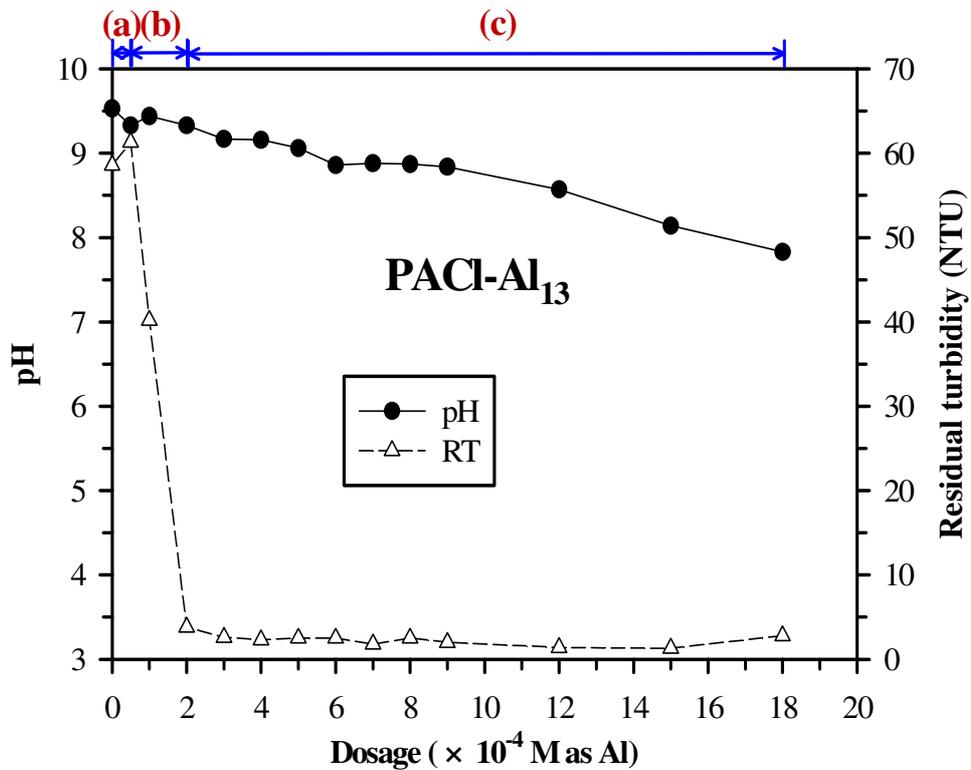


圖 4-11 不同加藥量下以 PACl-Al_{13} 直接加藥混凝後上澄液 pH 值及殘餘濁度的關係(a) 穩定區、(b) 去穩過渡區及(c) 去穩區

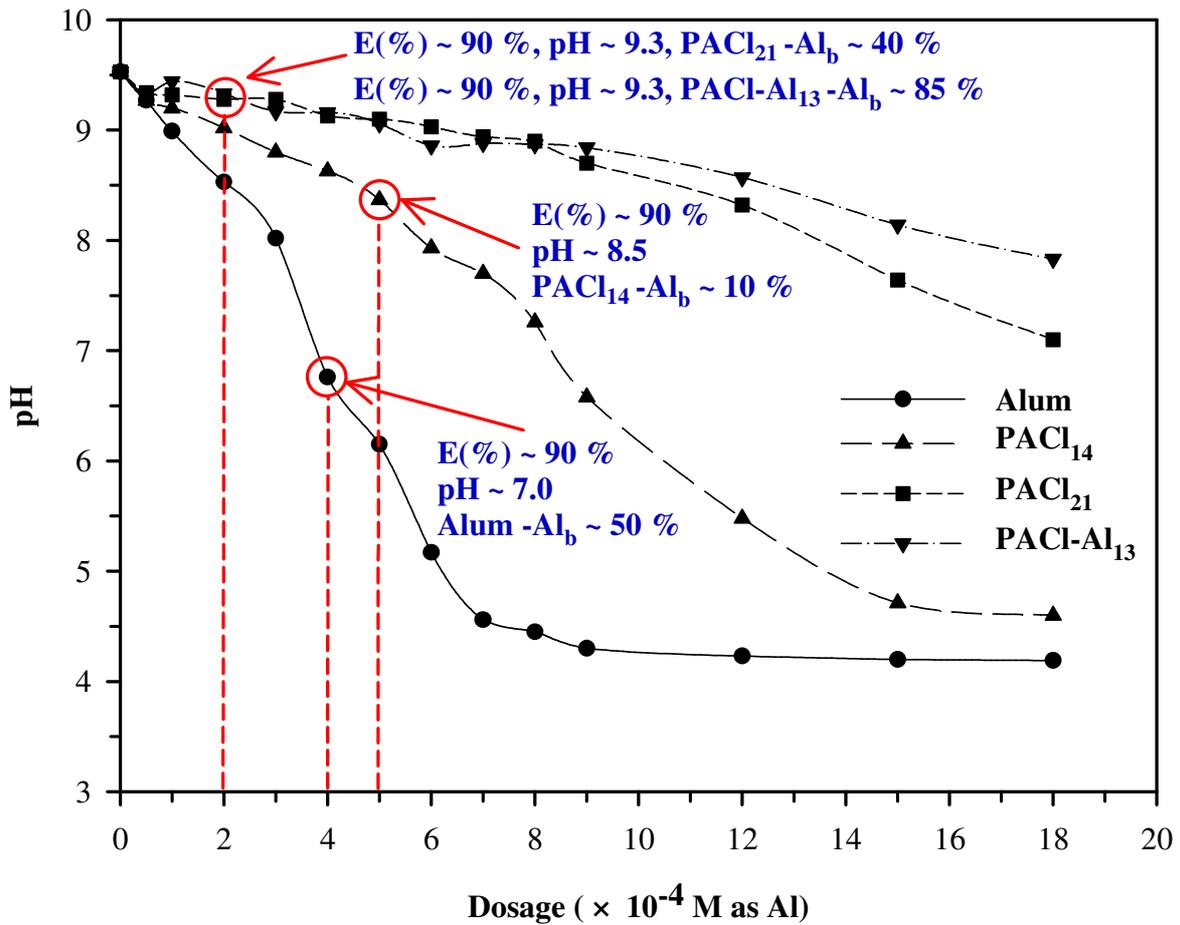


圖 4-12 不同混凝劑直接加藥混凝後消耗鹼度的情形

4-2-4 各種混凝劑處理人工廢水的效能評估

根據 4-2-3 節的實驗結果發現，混凝劑於混凝過程中，鋁型態的轉化特性會直接影響到人工廢水的處理效果，並且會造成各種混凝劑適用的 pH 值及加藥量範圍不同，為了進一步評估不同混凝劑受到混凝過程中鋁型態轉化對混凝效果的影響，以及適用於各個混凝劑的 pH 值及加藥量範圍，本小節採固定加藥量的方式進行混凝實驗，所選定的加藥量為 10⁻⁴ M as Al (定義為低藥量)及 4×10⁻⁴ M as Al (定義為高藥量)進行 pH 值對混凝效果的評估，評估的水質項目為：濁度去除率、快混後顆粒的界達電位值、總砂去除率及殘餘鋁濃度，並藉此提出各種混凝劑適用的操作參數。

1. 濁度去除率的評估

由於人工廢水中含有大量的二氧化矽顆粒，因此，混凝沉澱處理首要去除的污染目標即為水中的顆粒物，而用以評估水中顆粒物移除效率的指標即為濁度去除率，圖 4-13 及 4-14 即為在低、高加藥量下，四種混凝劑在不同 pH 值下對顆粒去除效果的實驗結果。

在低加藥量的情況下，可以發現隨著混凝劑鹽基比的增加，各個混凝劑最佳濁度去除率的 pH 值會由酸性範圍逐漸往鹼性範圍移動，但四種混凝劑的最佳濁度去除率大致相同，約可達 90 % 以上的濁度去除率。此外，可發現到低鹽基比的 Alum 及 PACl_{14} 其最佳 pH 值為 5；而高鹽基比的 PACl_{21} 及 PACl-Al_{13} 的最適 pH 值分別為 6.5 及 8。當加藥量提升至 4×10^{-4} M as Al 時，同樣的可發現各混凝劑的最適 pH 值會隨著鹽基比的增加而往鹼性範圍移動，但低鹽基比混凝劑的適用 pH 值普遍變寬，以 Alum 而言，約在 pH 6 ~ 7 之間，而 PACl_{14} 則為 pH 6 ~ 8 及 pH 4；而對於高鹽基比的 PACl_{21} 及 PACl-Al_{13} 而言，最適 pH 範圍變寬的趨勢較不明顯，以 PACl_{21} 為 pH 8 ~ 9 而 PACl-Al_{13} 為 pH 8 ~ 10，另外，加藥量提升四倍後，各混凝劑的最佳濁度去除率會些微提升，由 90 % 增加至 95 % 左右。

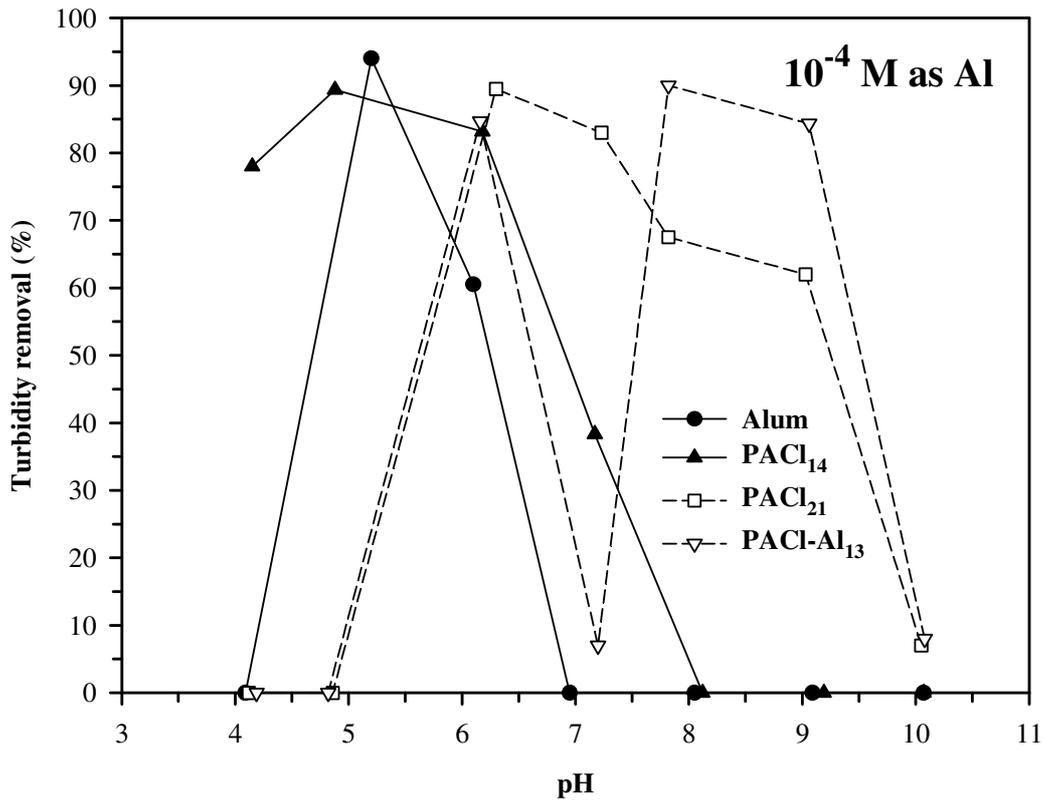


圖 4-13 加藥量為 10^{-4} M as Al 時各個混凝劑濁度去除率與 pH 值的關係

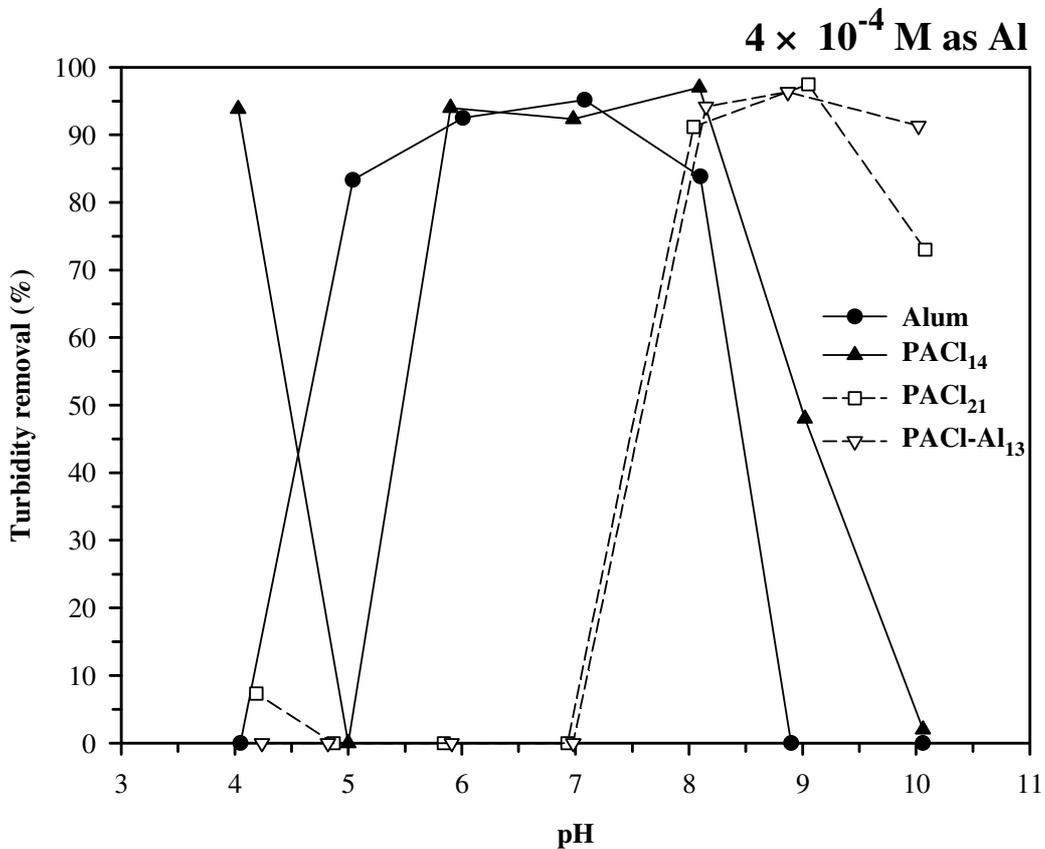


圖 4-14 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時各個混凝劑濁度去除率與 pH 值的關係

2. 快混後顆粒界達電位值的評估

混凝劑的混凝效果除了可從處理後的水質條件進行分析外，也可利用混凝過程中的顆粒特性變化來評估，例如快混完後顆粒的界達電位即是一個有效且明顯的評估項目。於本研究中則針對以不同鹽基比的鋁鹽系混凝劑處理二氧化矽顆粒後之界達電位變化情形進行探討。從圖 4-15 及 4-16 可明顯發現，增加加藥量可以明顯提升顆粒的界達電位，並且隨著混凝劑鹽基比的增加而更趨明顯。如圖 4-15 所示，以低加藥量而言，Alum、 PACl_{14} 、 PACl_{21} 及 PACl-Al_{13} 此四種混凝劑的 pH_{zpc} 依序為 4.6、4.5、6.5 及 6.0，明顯的低鹽基比混凝劑的等電位點在酸性範圍，而高鹽基比混凝劑則在接近中性的範圍。隨著 pH 由酸性範圍往鹼性範圍移動時，可發現到四種混凝劑間的界達電位差距會逐漸縮小。若以 pH 7 為區隔，在酸性範圍的電性中和能力為 $\text{PACl}_{21} > \text{PACl-Al}_{13} > \text{Alum} > \text{PACl}_{14}$ ；而在鹼性範圍則為 $\text{PACl}_{21} > \text{PACl-Al}_{13} > \text{PACl}_{14} > \text{Alum}$ 。

當加藥量提升四倍後與低加藥量時的結果明顯不同，四種混凝劑的等電位點：Alum 為 pH 6.5、 PACl_{14} 為 pH 7.5、 PACl_{21} 為 pH 8.5 及 PACl-Al_{13} 為 pH 8.5。明顯的等電位點會隨加藥量的增加而往鹼性範圍移動，而隨著 pH 由酸性往鹼性範圍移動時，四種混凝劑間界達電位的差異均保持一致，與低加藥量的情況並不相同。另外，以電性中和能力而言，在 pH 5 ~ 9 的範圍內，保持著 $\text{PACl-Al}_{13} > \text{PACl}_{21} > \text{PACl}_{14} > \text{Alum}$ 的次序；但在 pH < 5 及 pH > 9 的情況下， PACl-Al_{13} 的電性中和能力會明顯減弱許多，由圖 4-2 的結果顯示其 Al_b 的含量並沒有發生改變，推測造成電性中和能力減弱的原因為 Al_{13} 在極酸或極鹼的環境下會發生進一步的水解/聚合反應，但此水解/聚合反應與 Al_a 轉化為 Al_b 的水解/聚合反應並不相同，其僅只會導致 Al_{13} 的電荷量下降而並不會造成型態發生改變，此點亦可由 Bersillon *et al.* (1978) 研究中所提出之 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{26}^{5+}$ 帶五個正電荷的 Al_{13} 聚合鋁物種加以佐證。

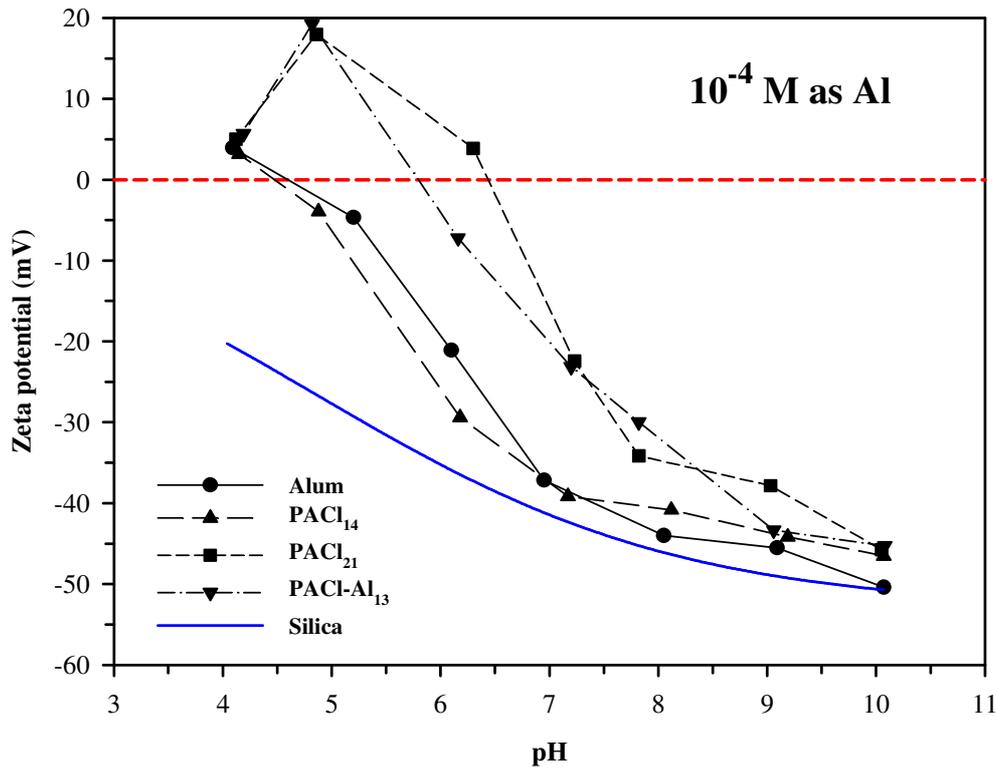


圖 4-15 不同 pH 值下各個混凝劑加藥量為 10^{-4} M as Al 時快混後顆粒界達電位的變化情形

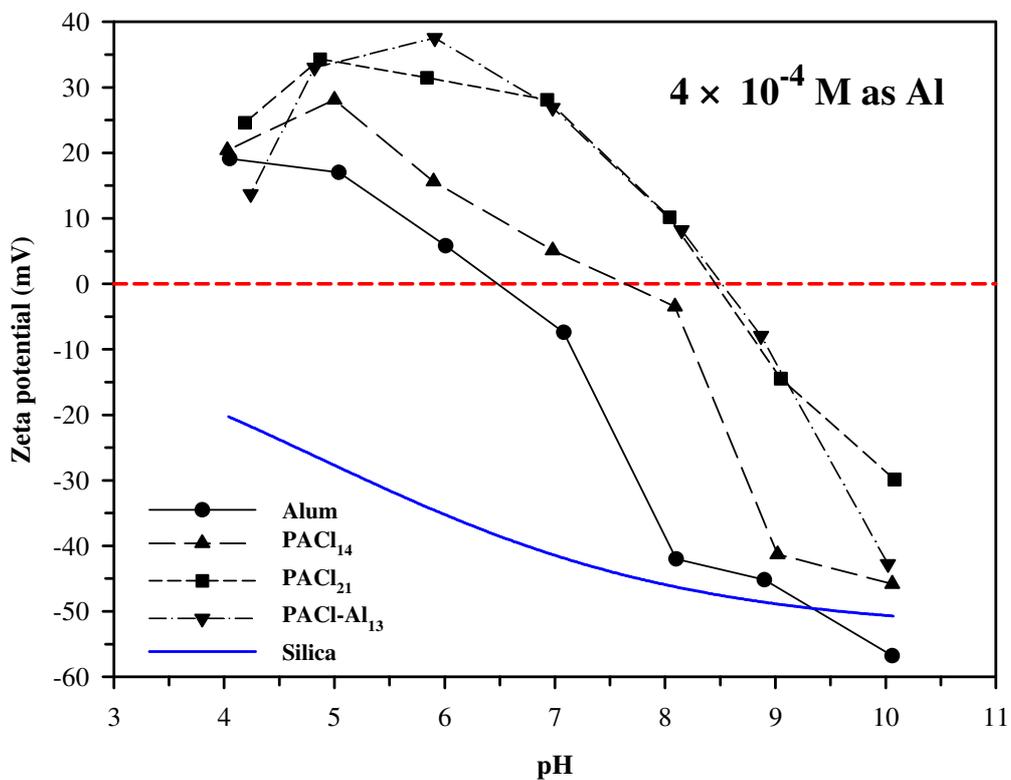


圖 4-16 不同 pH 值下各個混凝劑加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時快混後顆粒界達電位的變化情形

3. 總矽去除率的評估

四種混凝劑於不同加藥量下對總矽去除率的結果如圖 4-17 及 4-18 所示。由於人工廢水中的污染物為大量的二氧化矽顆粒，因此只要能移除水中的濁度則就能降低水中的總矽濃度，實驗結果發現不論在何種加藥量下，總矽去除率的趨勢與濁度去除率大致相同，但比較特別的一點是，在沒有濁度移除效果的處理條件下，不論何種混凝劑均有 30 ~ 40 % 的總矽去除率，可見所投加的混凝劑仍然能發揮混凝作用。不過也發現到 PACl-Al₁₃ 在加藥量為 10⁻⁴ M as Al 且 pH 為 7 時，對於濁度及總矽均沒有任何的去除效果，但卻有中和顆粒電性的能力，顯然在此一情況下混凝劑中的 Al₁₃ 發生了某些變化，才會造成此一結果，但仍須進一步的實驗才能瞭解確切的原因。

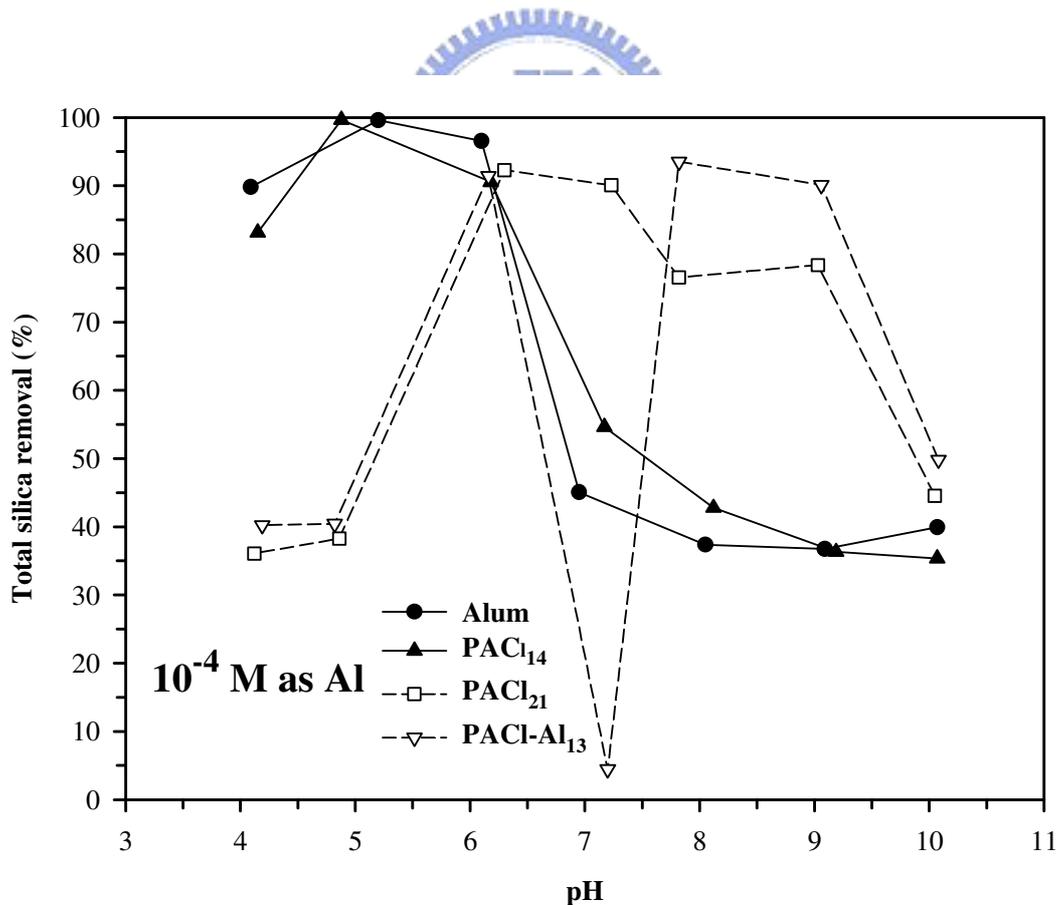


圖 4-17 加藥量為 10⁻⁴ M as Al 時各個混凝劑之總矽去除率與 pH 值的關係

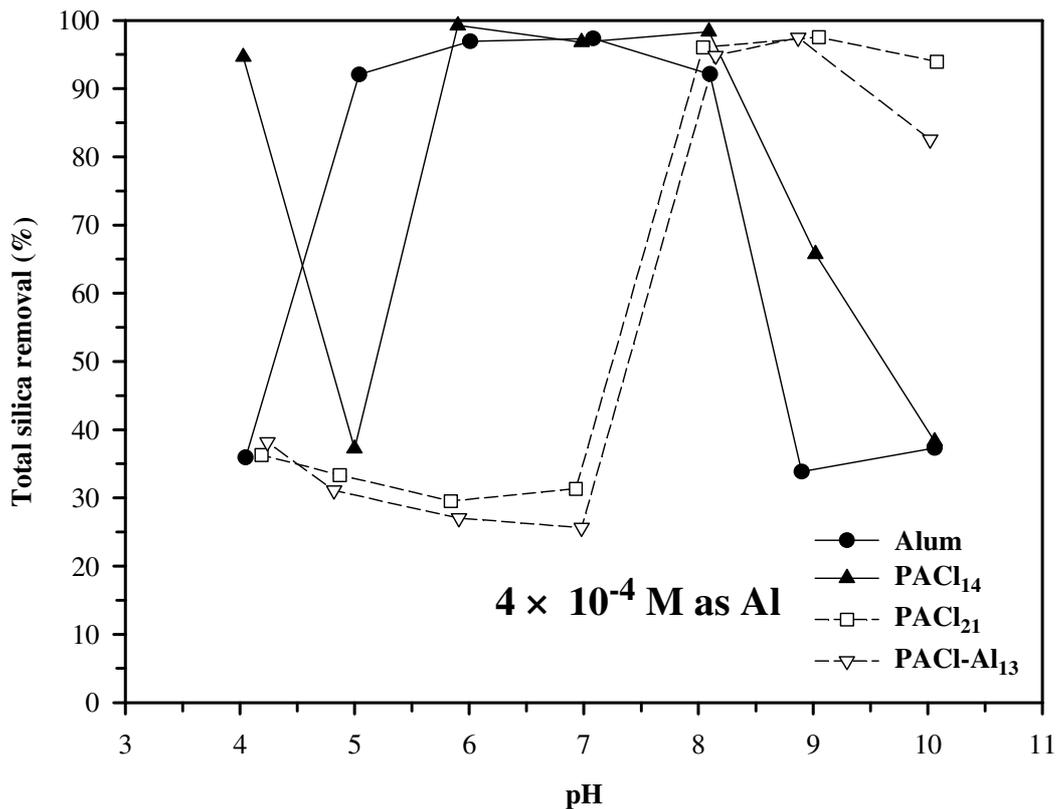


圖 4-18 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時各個混凝劑之總矽去除率與 pH 值的關係

4. 殘餘鋁濃度的評估

一般殘餘鋁濃度的監測多半用在淨水處理程序中，用以評估所供給之自來水中的殘餘鋁濃度，以確保飲用水中的鋁濃度符合法規標準，避免過高的餘鋁量所引起可能導致帕金森氏症的疑慮。本研究中也進行了處理後水樣中殘餘鋁濃度的分析，主要目的則為評估所投加之混凝劑的利用率，一般認為在殘餘濁度最低的情況下，表示混凝劑能有效的與顆粒結合並將之移除，因此，理論上在殘餘濁度的最佳操作條件下，上澄液中的殘餘鋁濃度應該相對為最低。圖 4-19 及 4-20 即為在不同加藥量下，於各個操作 pH 值時四種混凝劑的殘餘鋁濃度變化情形。

將低加藥量與高加藥量的殘餘鋁濃度與濁度去除率及總矽去除率的結果相對照可發現，三者間有良好的相關性，也就是濁度去除率佳時總矽去除率則高，而殘餘鋁濃度則最低。由如下兩圖可明顯發現，各個混凝劑於低、高加藥量下所對應的最佳操作 pH 值與濁度去除率及總矽去除率的結果

相符合，此亦證明在低、高加藥量下，於各個混凝劑的最佳操作 pH 值時，所投加的混凝劑其與二氧化矽顆粒的反應情況最好，但有一點必須說明的是，由於在分析殘餘鋁濃度時，水樣中同樣存有無法沉澱的二氧化矽顆粒，而利用 ICP-OES 進行分析時，由於儀器操作的限制，必須進行適當的稀釋以確保二氧化矽顆粒不會阻塞霧化器 (Nebulizer)，所以在圖 4-19、 10^{-4} M as Al 的加藥量下，分析所得的殘餘鋁濃度會因為稀釋的關係而發生高於投藥量 (2,700 $\mu\text{g/L}$ as Al) 的情形，但在高加藥量的情況則不會有上述的情況發生。雖然會有殘餘鋁濃度超過投藥量的情況發生，但整體的趨勢仍然與濁度去除率及總矽去除率的結果相符合，因此對照所得的各個混凝劑之最佳操作 pH 值仍是可採信的。

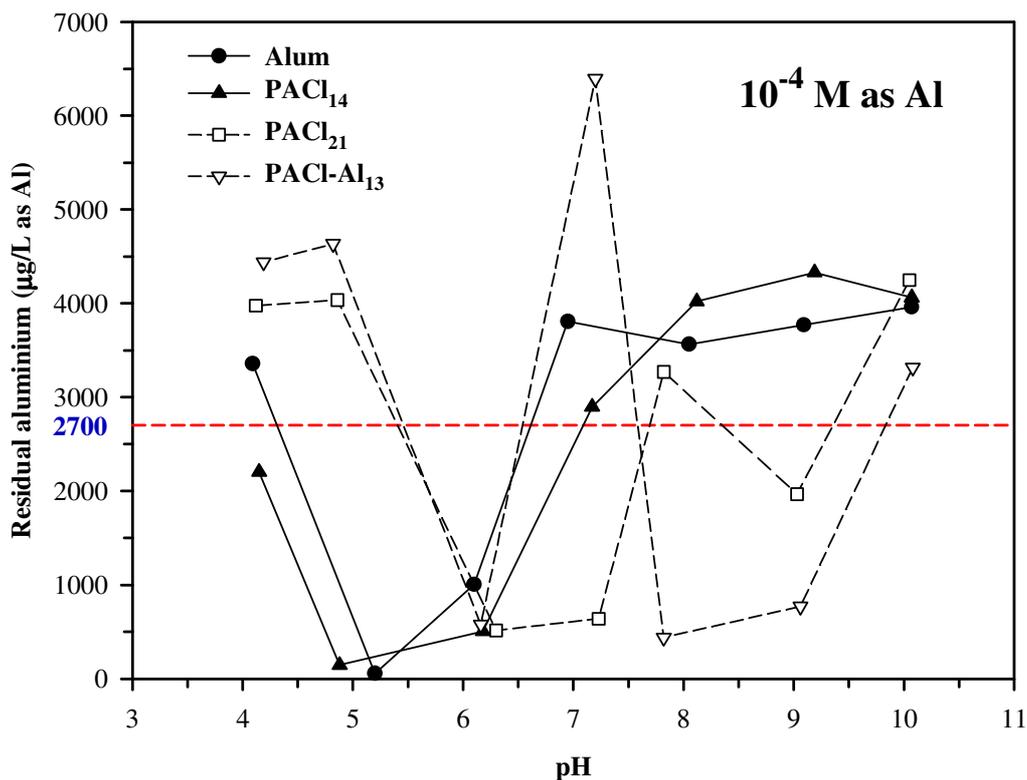


圖 4-19 加藥量為 10^{-4} M as Al 時各個混凝劑殘餘鋁濃度與 pH 值的關係

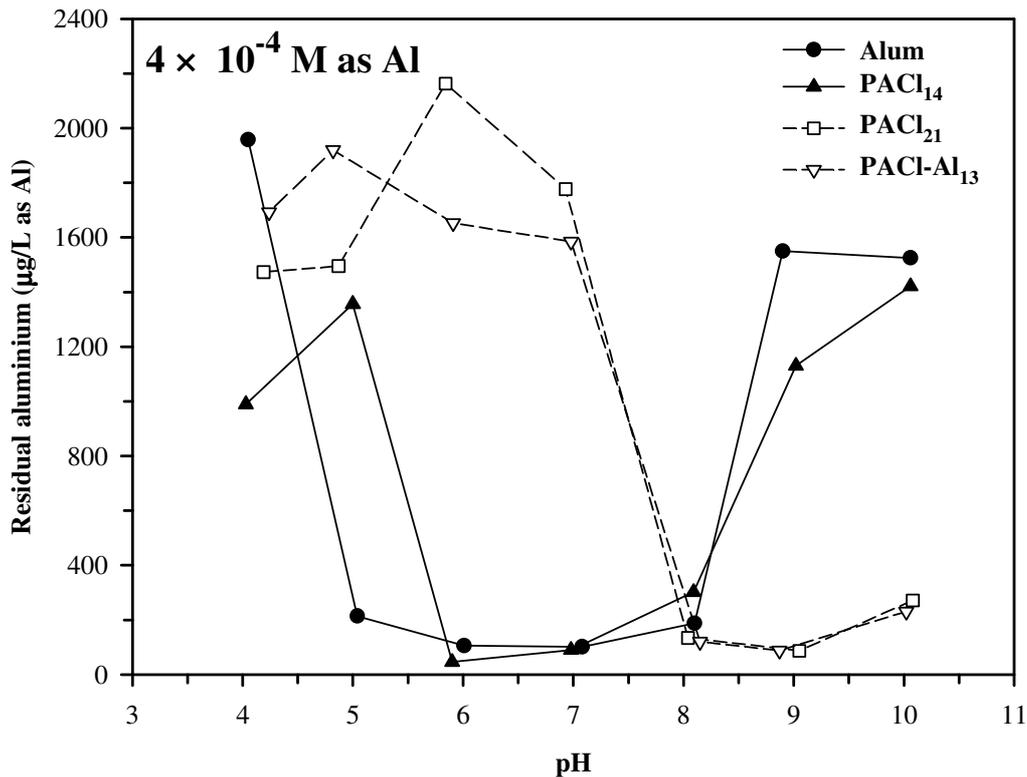


圖 4-20 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時各個混凝劑殘餘鋁濃度與 pH 值的關係

4-2-5 各項混凝效能評估項目的綜合比較

根據 4-2-4 節的實驗結果，可將不同混凝劑於不同加藥量下的各項水質項目的結果整理如表 4-4 所示。若以鹽基比將四種混凝劑區分為低鹽基比者 (即 γ_L) 與高鹽基比者 (即 γ_H) 兩個類別，仔細分析該表可發現，首先以低加藥量的情況而言，鹼性操作條件下的濁度去除率以 γ_H 優於 γ_L ，於酸性操作條件則為 γ_L 優於 γ_H ；界達電位值不論在在鹼性或酸性條件下，皆為 γ_H 優於 γ_L ；總砂去除率的情況如同濁度去除率而殘餘鋁濃度的結果則與濁度去除率及總砂去除率相反，隨著加藥量增加至 4×10^{-4} M as Al 時，四個評估項目的結果與低加藥量時相同。其結果說明不論低或高加藥量，以高鹽基比混凝劑處理人工廢水時其適用的 pH 值為鹼性範圍；相反的，低鹽基比混凝劑則適用於酸性範圍。若將此一結論與混凝劑的鋁型態轉化特性 (圖 4-2) 相對照可知，若欲處理界達電位如此負值的人工廢水而言，四種混凝機制中，推測應以吸附-電性中和為處理此股廢水的主要機制。因此，混凝劑的電性中和

能力越強，其相對的處理效果則會越好。Wang *et al.* (2003)及 Gao *et al.* (2005)的研究結果均指出， Al_b 含量越高的混凝劑其對顆粒產生之電性中和能力越強，相同加藥量下以 Al_b 含量越高的混凝劑其處理效果越明顯。於本節的實驗結果亦發現相似的結果，且發現不同鹽基比混凝劑適用的 pH 值範圍並不相同，若前述所假設的吸附-電性中和機制真的是處理此股廢水的主要機制，那麼高鹽基比混凝劑適用於鹼性範圍，而低鹽基比混凝劑適用於酸性範圍的結果就非常合理，因為以電性正負相吸中和的概念來看，同樣加藥量下，高鹽基比混凝劑的 Al_b 含量高、對 pH 改變的穩定性佳且所帶的正電荷高，與此股廢水進行反應時，必須在高 pH 值下二氧化矽顆粒的高負電荷才能與其中和至等電位點附近，而產生吸附-電性中和的混凝機制；相反的，低鹽基比混凝劑的 Al_b 含量較低、對 pH 改變的穩定性差且所帶的正電荷低，則必須在酸性範圍下二氧化矽顆粒的低負電荷才能與之中和，達到吸附-電性中和的混凝機制，以上的論點將於 4-3 節中進行實際的實驗探討並加以驗證。



表 4-4 各項混凝效能評估項目的綜合比較

	Dosage= 10^{-4} M as Al	Dosage= 4×10^{-4} M as Al	pH range
濁度去除率	$\gamma_H > \gamma_L$	$\gamma_H > \gamma_L$	7 ~ 10
	$\gamma_L > \gamma_H$	$\gamma_L > \gamma_H$	4 ~ 7
界達電位值	$\gamma_H > \gamma_L$	$\gamma_H > \gamma_L$	7 ~ 10
	$\gamma_H > \gamma_L$	$\gamma_H > \gamma_L$	4 ~ 7
總矽去除率	$\gamma_H > \gamma_L$	$\gamma_H > \gamma_L$	7 ~ 10
	$\gamma_L > \gamma_H$	$\gamma_L > \gamma_H$	4 ~ 7
殘餘鋁濃度	$\gamma_L > \gamma_H$	$\gamma_L > \gamma_H$	7 ~ 10
	$\gamma_H > \gamma_L$	$\gamma_H > \gamma_L$	4 ~ 7

γ_L : Alum & $PACl_{14}$

γ_H : $PACl_{21}$ & $PACl-Al_{13}$

4-3 各種混凝劑混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制推論

根據 4-2 節的實驗結果可發現，儘管操作在相同的 pH 範圍及加藥量下，不同鹽基比混凝劑對人工廢水卻表現出不同的混凝沉澱效果。因此，本節則針對 4-2 節的結果另外進行顆粒聚集行為的實驗，以 PDA 監測混凝過程中，二氧化矽顆粒與混凝劑反應後的聚集行為，並且與 4-2-4 節的實驗結果進行綜合比較，藉以推論不同混凝劑混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制。

4-3-1 Alum 混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制推論

將 4-2-4 節中以 Alum 混凝沉澱處理人工廢水的結果整理後可得如圖 4-21 所示，並另外進行 FI 值的混凝實驗，盡量將實驗條件控制在 4-2-4 節的情況下，實驗結果如圖 4-22 所示。

觀察圖 4-21 可發現，在低加藥量的情況下，最佳濁度去除效果發生在 pH 5 時，且其快混後顆粒的界達電位最接近等電位點，矽鋁移除比也為最大值，因而此時的混凝機制即為吸附-電性中和。而由圖 4-22 可發現，在 pH 值為酸性、中性及鹼性的條件下，以 pH ~ 5 的 FI 值攀升速度最快、穩定值最大（攀升速度是指 60 ~ 100 秒時 FI 值的變化情形，而穩定值則是指 200 sec 以後所維持的 FI 值）。兩相對照的結果可知，在 pH 5、吸附-電性中和的機制下，顆粒的聚集速度最明顯且聚集程度為最好。

高加藥量的結果則如圖 4-23 及 4-24 所示。以濁度最低點而言，在快混後顆粒界達電位最接近 IEP 且不發生逆轉的前提下，最佳 pH 值為 7；對照 FI 值的結果可發現，也是以 pH 7 的聚集速度與聚集程度最佳，顯示在高加藥量下，以 Alum 混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制仍是以吸附-電性中和為主。

此外，由圖 4-21 與 4-23 還發現到在 pH 8 時，增加加藥量可將濁度去除率由 0 提升至 83.8%，但顆粒的界達電位卻僅由 -44.0 mV 變為 -42.0 mV，

顯見提升藥量並不能增加顆粒電性中和的程度，可是卻能改善濁度去除效果，即此刻不再以吸附-電性中和為混凝機制，若對照 Alum 的鋁型態分佈及轉化特性的結果 (圖 4-2)可知，在 pH 8 的情況下， Al_c 的含量會遠高於 Al_b 而 Al_a 則是以 $Al(OH)_4^-$ 的型態存在，所以推測此時的混凝機制為沉澱掃除。

針對加藥量對混凝行為的影響而言，由低、高加藥量於 pH 5、7 及 9 的 FI 值變化情形可知，在低藥量、pH 5 及高藥量、pH 7 時殘餘濁度均為最佳，顆粒的電位則都是 IEP，且濁度去除率可達 90 % 以上，但明顯的可發現，增加加藥量可以提升顆粒聚集的程度。Kim *et al.* (2001) 的研究指出，以 Alum 處理天然原水時，於吸附-電性中和機制下膠羽的 D_f 值較小，而沉澱掃除機制所獲得的 D_f 值則較大，且由顆粒的粒徑分佈也可發現相同情形。Duan and Gregory (2003) 的研究則指出，以 Alum 為混凝劑處理天然原水時，當 pH 值為 7 且於低、高加藥量下操作時，低加藥量的混凝機制為吸附-電性中和而高加藥量則為沉澱掃除，而且發現到增加加藥量可以明顯提升顆粒聚集的程度。雖然學者所處理的對象為天然原水，但其實驗結果均與本研究相似，皆可佐證本研究的推論。

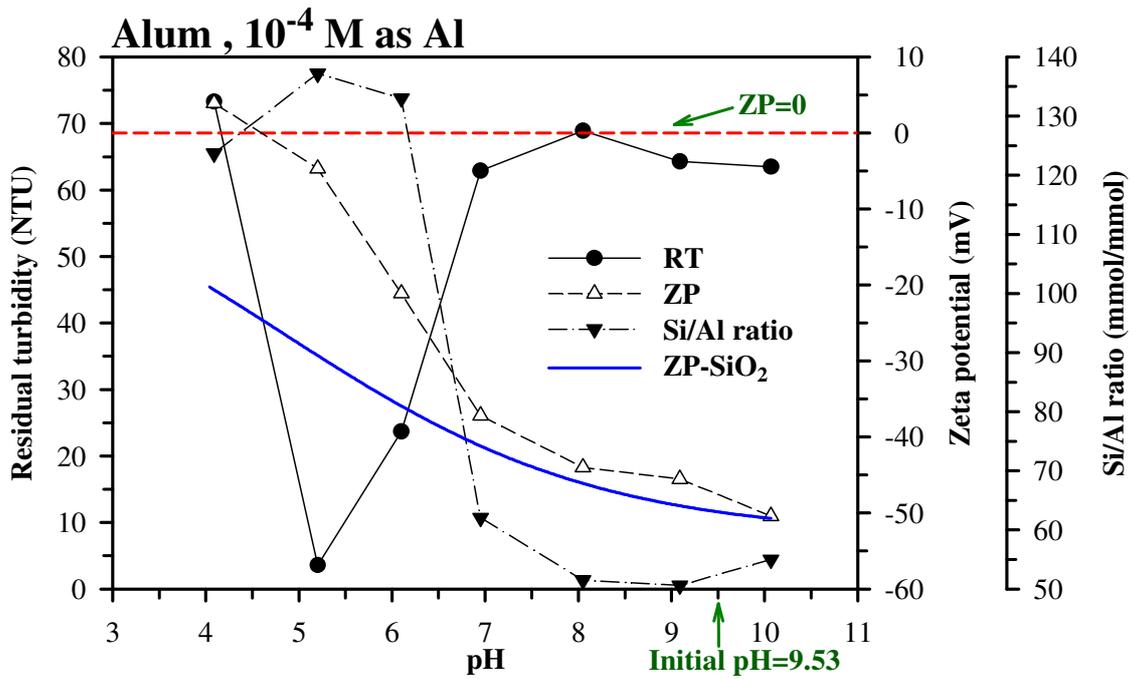


圖 4-21 不同 pH 值下 Alum 加藥量為 10^{-4} M as Al 時上澄液殘餘濁度、界達電位與矽鋁移除比的關係

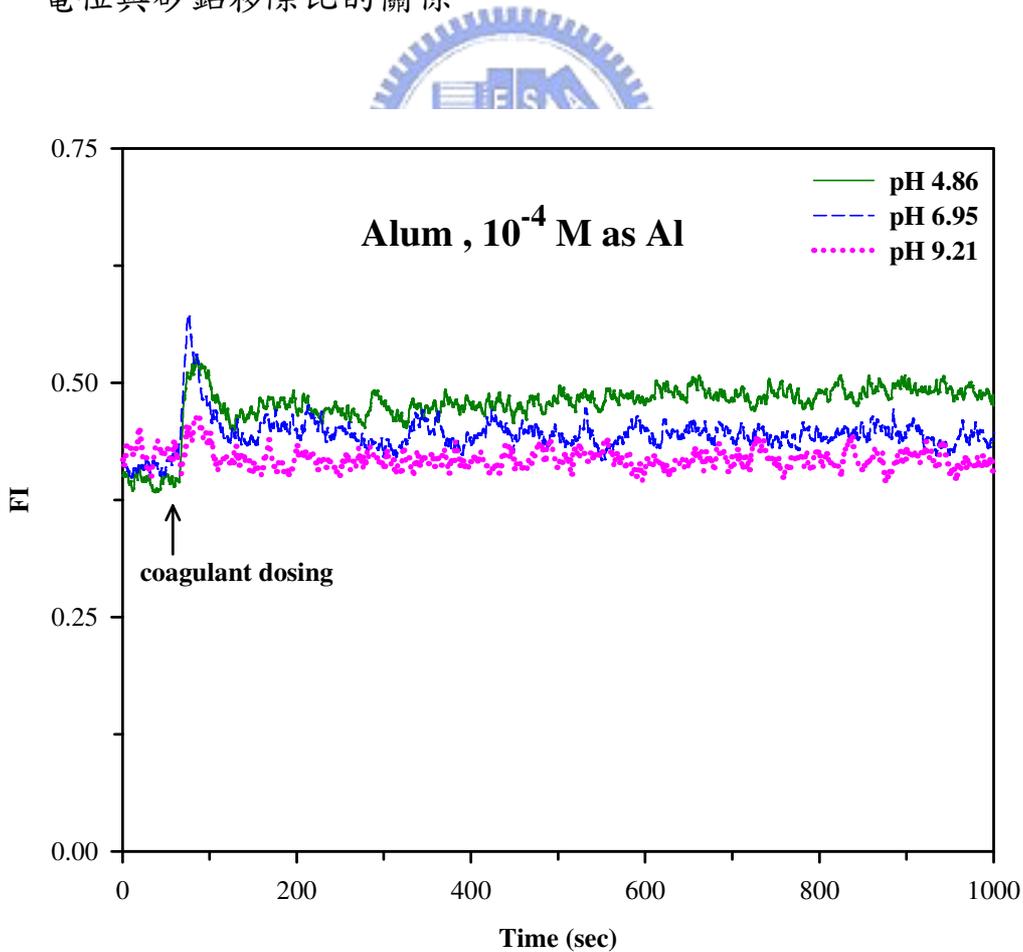


圖 4-22 Alum 加藥量為 10^{-4} M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

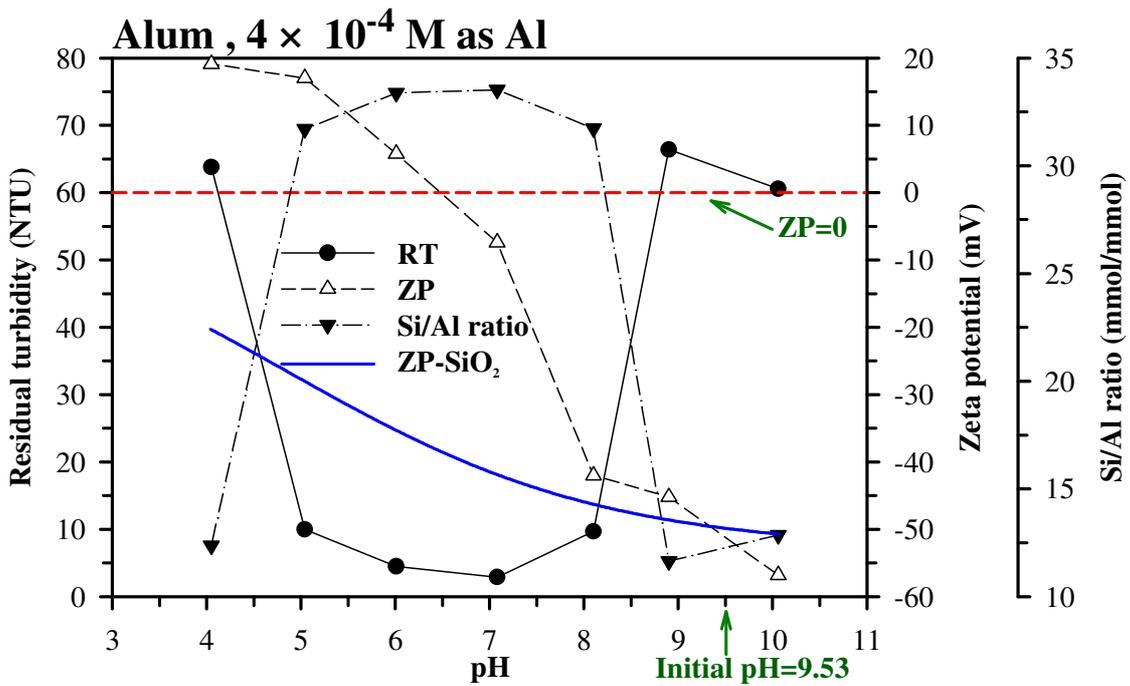


圖 4-23 不同 pH 值下 Alum 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時上澄液殘餘濁度、界達電位與矽鋁移除比的關係

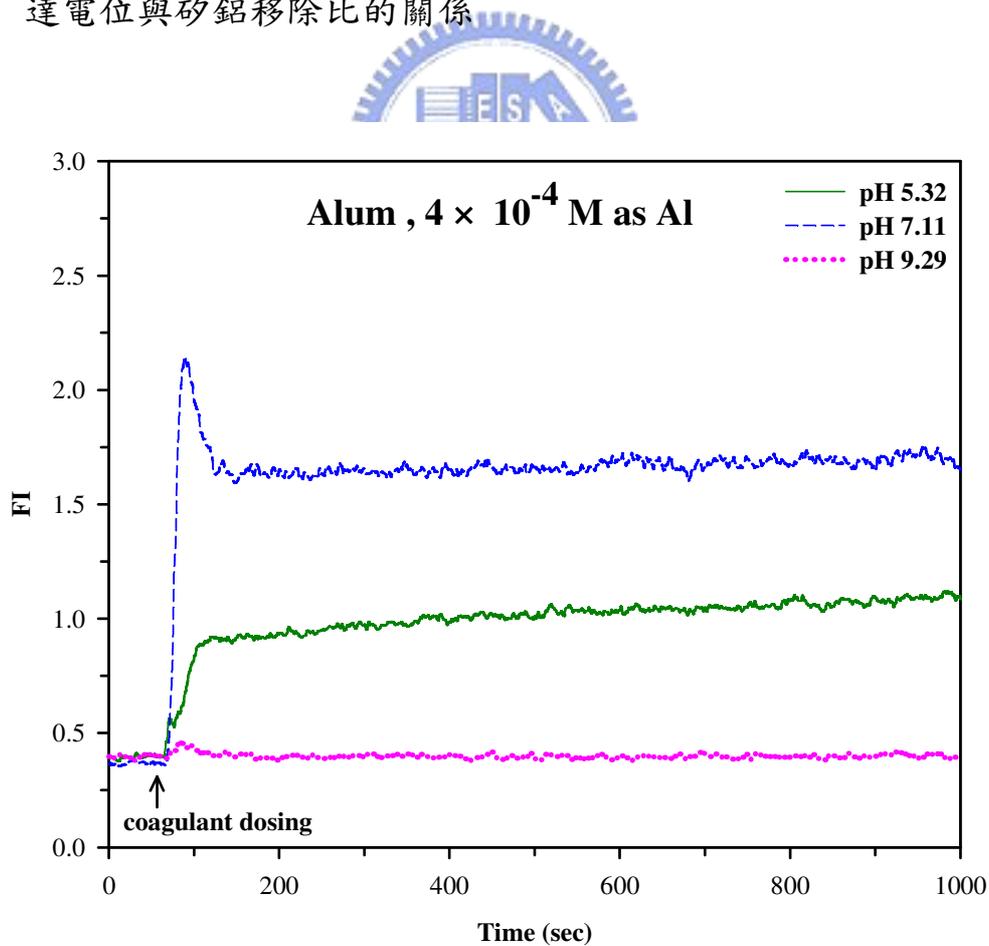


圖 4-24 Alum 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

4-3-2 PACl_{14} 混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制推論

以 PACl_{14} 進行上述相同的實驗，其結果如圖 4-25 ~ 4-28 所示，首先進行於低加藥量情況下的探討。由圖 4-25 的結果可發現，最佳濁度去除效果發生在 pH 值為 5 時且為等電位點，故其混凝機制為吸附-電性中和；而由圖 4-26 可發現，雖然 pH 7 時的 FI 值上升最快但 200 秒以後卻會開始下降，顯示在整個混凝的過程中膠羽會持續破碎，但在 pH 5、等電位點時的 FI 值卻維持在 0.75 左右。比較兩個 pH 值時的鋁型態轉化特性與快混後的界達電位值可知，由於 pH 7 的 Al_b 含量最高但界達電位 -39.2 mV 為極負的電位，所以快混後顆粒會迅速聚集以致 FI 值急速增加，但未能有效中和顆粒的電位，所以慢混過程中膠羽會持續破碎而導致混凝效果不佳；pH 5 時的 Al_b 乃由 Al_a 水解-聚合而來並且能有效中和顆粒的電荷，所以 FI 值在慢混過程中維持穩定，表示顆粒能有效聚集並可藉由沉澱方式而移除。

在高加藥量的操作下，發現最佳濁度去除的 pH 值為 4 及 6 ~ 8，以 pH 7 ~ 8 為最接近電中性的狀態，比較此四個 pH 下的 FI 值可發現，以 pH 7 的 FI 值上升速度最快且穩定值最大，顯示此時的混凝機制以吸附-電性中和為主。若單獨比較低、高加藥量於 pH 8 時的殘餘濁度及快混後顆粒界達電位可發現，增加加藥量並不能提升顆粒電性中和的程度，但卻能使濁度去除率由 0 % 增加至 48.0 %，同樣對照 PACl_{14} 的鋁型態分佈及轉化特性 (表 4-2 及圖 4-2) 後可得知，由於 PACl_{14} 原本即由 Al_a 及 Al_c 所組成，在鹼性範圍時的主要混凝作用基為 Al_c 所代表的膠體鋁，可知在鹼性範圍以沉澱掃除為主要的混凝機制。另外由高加藥量下於 pH 7 及 pH 9 的 FI 值變化可再次證明，沉澱掃除所造成顆粒聚集的程度會遠大於吸附-電性中和者。

觀察在高加藥量及酸性範圍的殘餘濁度、界達電位及 FI 值之關係可知，pH 4 ~ 6 均為吸附-電性中和機制且均能促使顆粒發生聚集現象，但電性逆轉程度、正電荷過高時，會導致殘餘濁度升高、無法有效去除水中的二氧化矽顆粒。

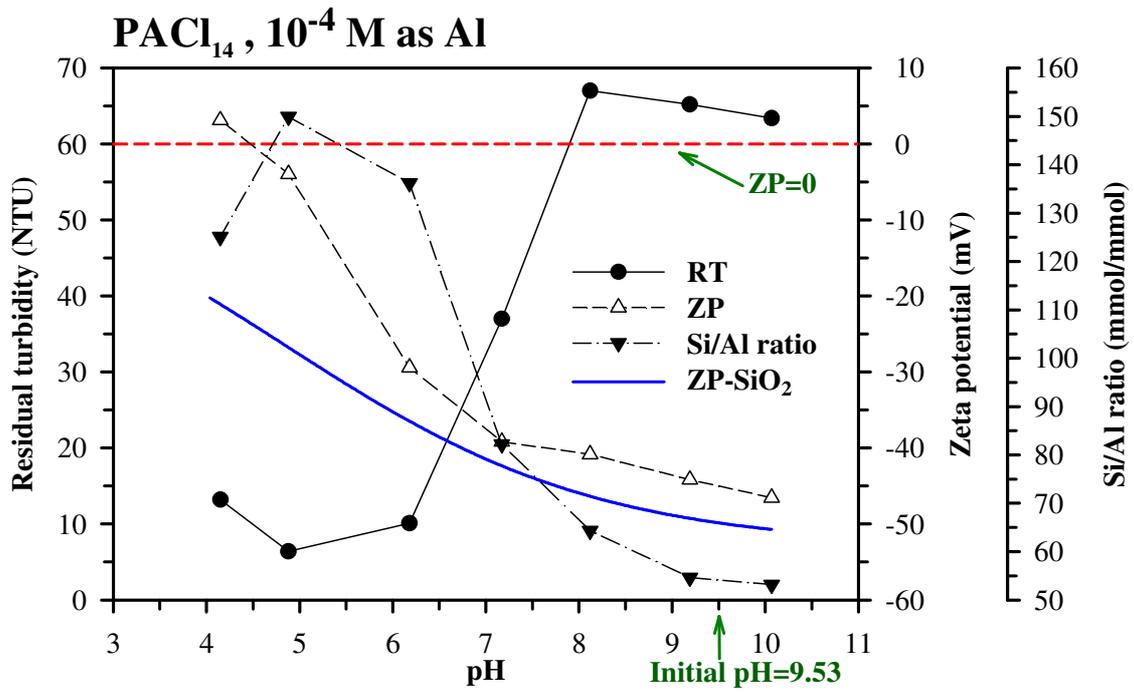


圖 4-25 不同 pH 值下 PACl_{14} 加藥量為 10^{-4} M as Al 時上澄液殘餘濁度、界達電位與矽鋁移除比的關係

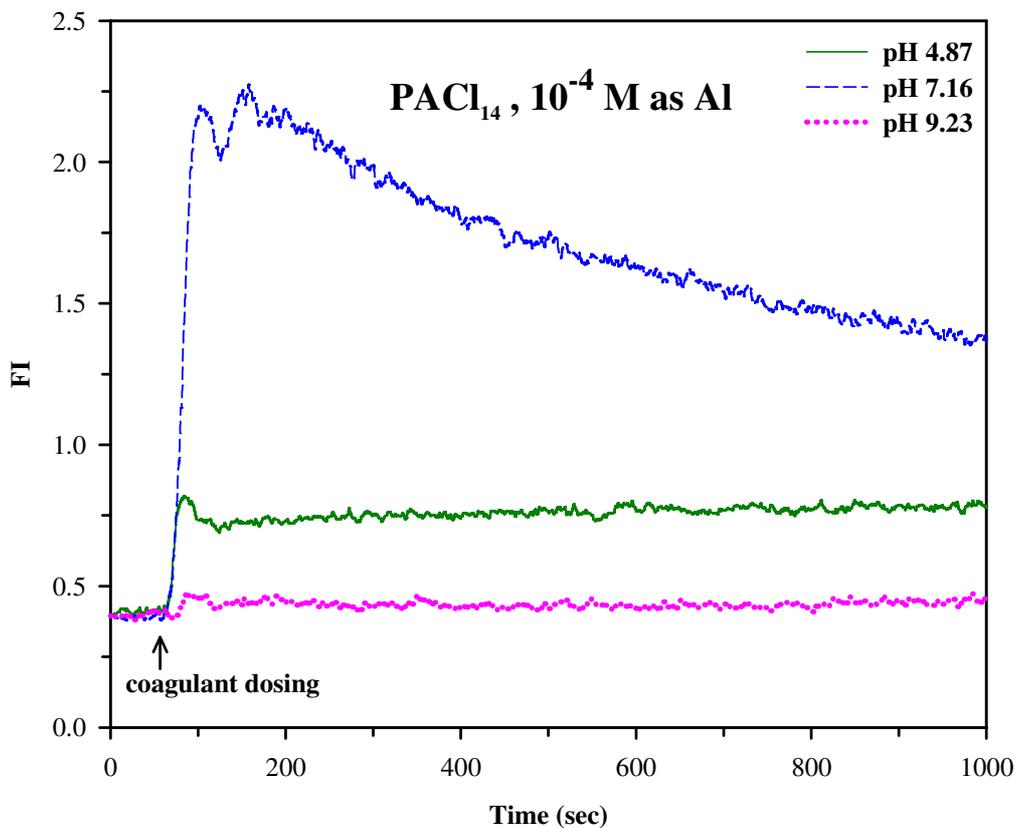


圖 4-26 PACl_{14} 加藥量為 10^{-4} M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

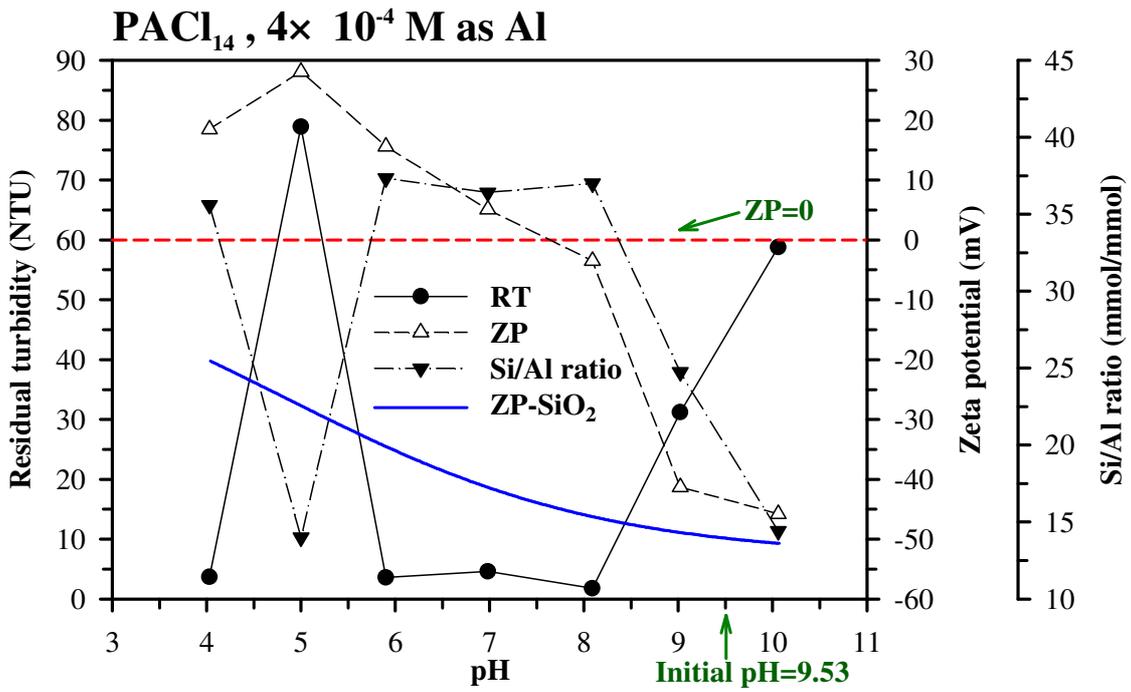


圖 4-27 不同 pH 值下 PACl₁₄ 加藥量為 4×10⁻⁴ M as Al 時上澄液殘餘濁度、
界達電位與矽鋁移除比的關係

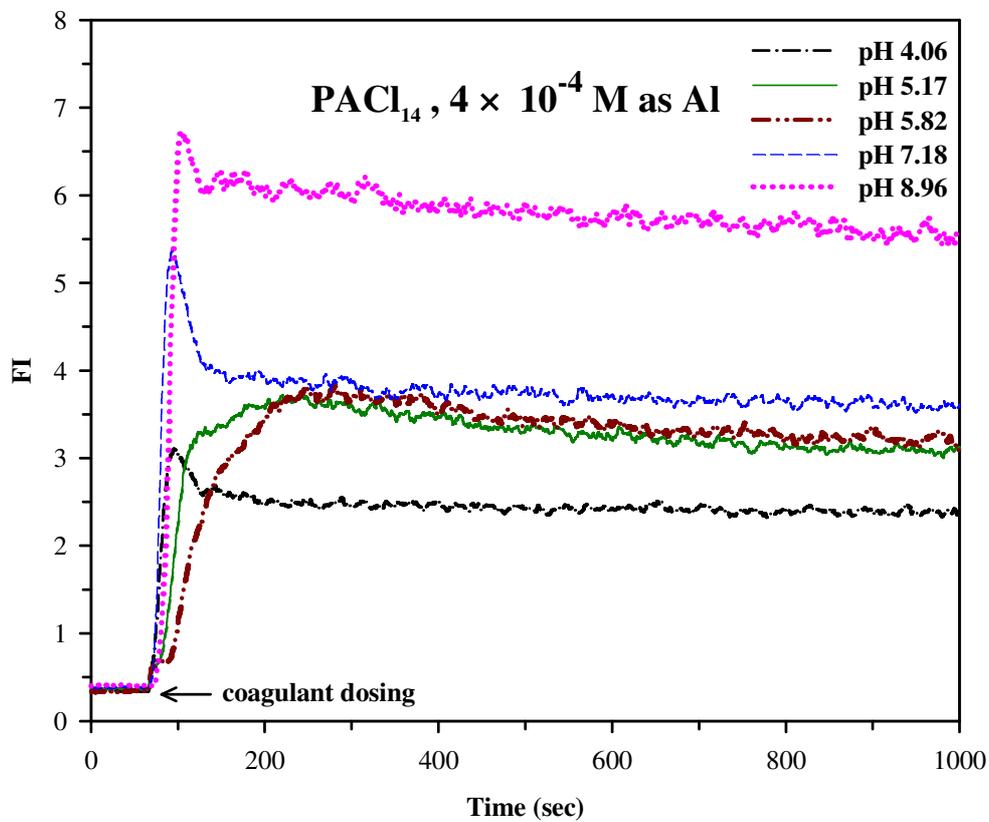


圖 4-28 PACl₁₄ 加藥量為 4×10⁻⁴ M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

4-3-3 PACl_{21} 混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制推論

以 PACl_{21} 於低加藥量下進行人工廢水的混凝沉澱實驗其結果如圖 4-29 所示。可發現最佳濁去除率的 pH 值為 6 且其快混後顆粒的界達電位為電中性，顯示吸附-電性中和為此加藥量下的混凝機制。與圖 4-30 的 FI 值結果相比較可發現，以 pH 9 的條件下可獲得最佳的顆粒聚集程度，但其並非為最佳濁度去除點，再比較 pH 7 及 pH 9 時的殘餘濁度、快混後界達電位及 FI 值變化趨勢可知，pH 7、電性中和點的 FI 值要比 pH 9、非電性中和點來得小的許多，顯然在 pH 為 9 時的混凝機制並非吸附-電性中和，而是以其他的混凝機制促使顆粒聚集。Wang *et al.* (2002) 的研究指出，以不同鹽基比的 PACl 混凝沉澱處理含有 SO_4^{2-} 的人工高嶺土原水時， PACl_{25} 在酸性範圍發生電性逆轉的情形下，濁度去除效果較其他混凝劑好且顆粒聚集程度為最佳，該學者認為由於 SO_4^{2-} 會與 Al_a 、 Al_b 及 Al_c 發生作用，產生較大的聚集體或沉澱物，在鋁型態分佈 Al_b 為 68.1% 及 Al_c 為 22.6% 的情況下， SO_4^{2-} 會促使一部份的 Al_b 與 Al_c 形成較大的聚集體，搭配剩餘的 Al_b 之電性中和能力，其綜合的結果則為顆粒達到電性中和並可提升顆粒聚集的程度，該學者認為此時顆粒間的混凝以 Electrostatic patch effect (EPE) 為混凝機制，亦即可以有效中和顆粒的電性並且使顆粒間形成粗大的膠羽，其聚集行為與一般的吸附-電性中和機制並不相同。於本研究中雖然沒有 SO_4^{2-} 的存在，但在高 pH 值的情況下 Al_b 會自行形成聚集體且 Al_b 與 Al_c 約各佔 50% 左右，從快混後的界達電位與 FI 值的趨勢推測，於鹼性範圍時 PACl_{21} 也會有 Electrostatic patch effect 的混凝機制產生。Wang *et al.* (2006a) 的研究也指出，利用 Modified precipitation-charge neutralization model 可以有效的模擬 PACl 於不同 pH 範圍下，對顆粒電性中和的快混後界達電位變化趨勢，該學者認為 PACl 中的 Al_b 及 Al_c 投藥混凝後所形成的氫氧化鋁型態與 AlCl_3 帶微正電荷的氫氧化物並不相同，並藉此得以達成混凝沉澱去除水中顆粒物的目的。

於高加藥量下的實驗結果如圖 4-31 及 4-32 所示，濁度去除效果最佳的 pH 值為 8 ~ 9 且均在等電位點附近，從 FI 值的變化情形可發現，以 pH 9 的顆粒聚集程度最好，因此在高加藥量且鹼性範圍時，顆粒間的聚集以吸附-電性中和機制為主，Electrostatic patch effect 則為次要的混凝機制，EPE 混凝機制最主要的貢獻為提升顆粒聚集的程度，而顆粒電性的中和則是藉由大量的 Al_b 來實現。

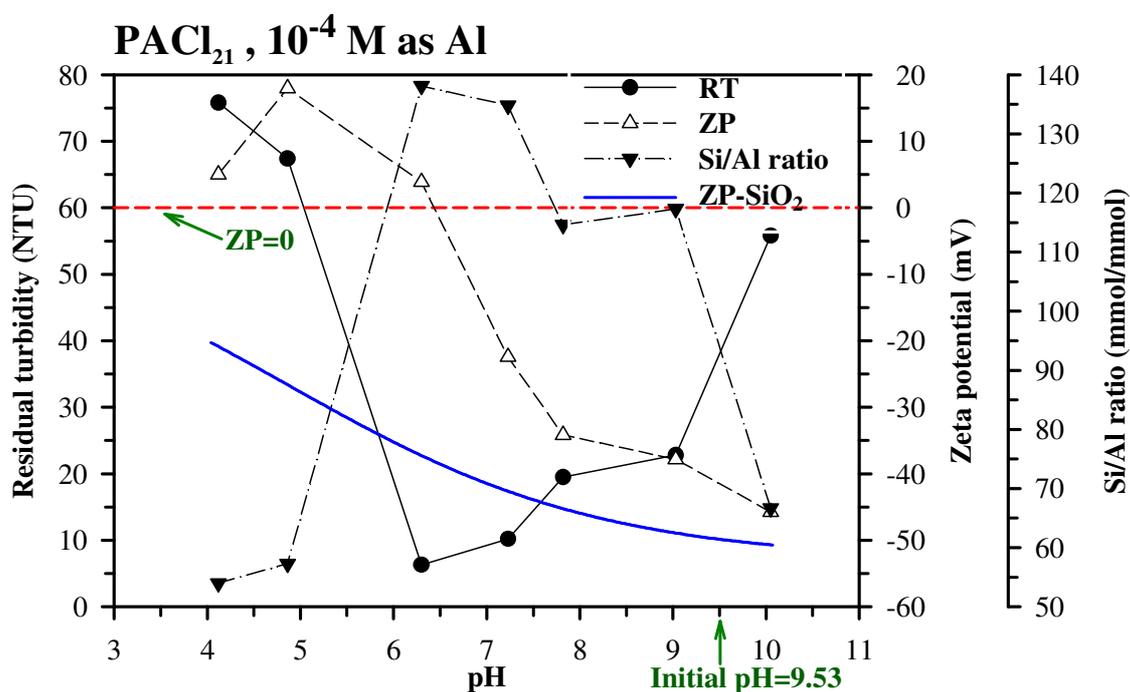


圖 4-29 不同 pH 值下 $PACl_{21}$ 加藥量為 10^{-4} M as Al 時上澄液殘餘濁度、界達電位與矽鋁移除比的關係

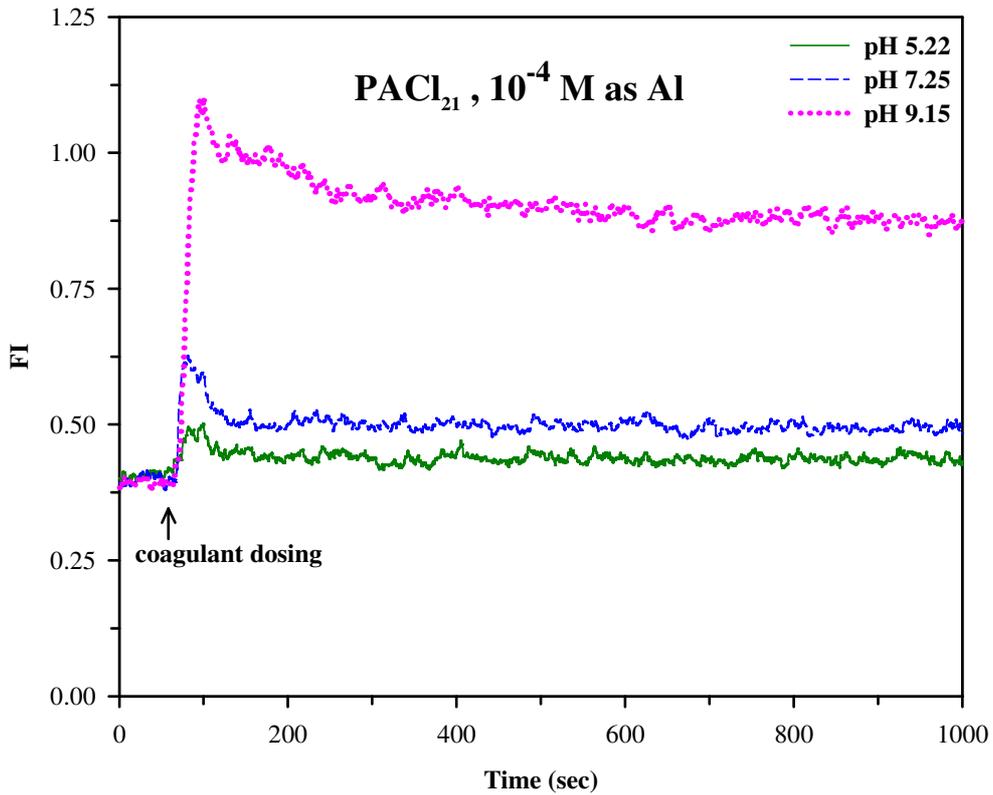


圖 4-30 PACl₂₁ 加藥量為 10⁻⁴ M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

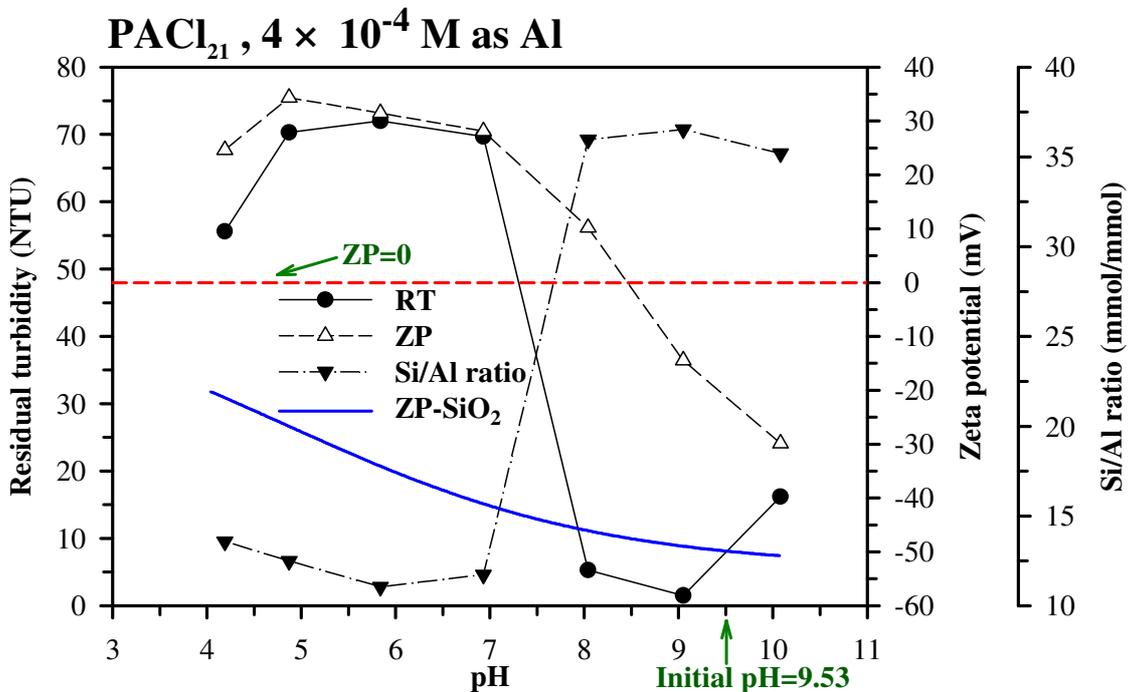


圖 4-31 不同 pH 值下 PACl₂₁ 加藥量為 4×10⁻⁴ M as Al 時上澄液殘餘濁度、
界達電位與矽鋁移除比的關係

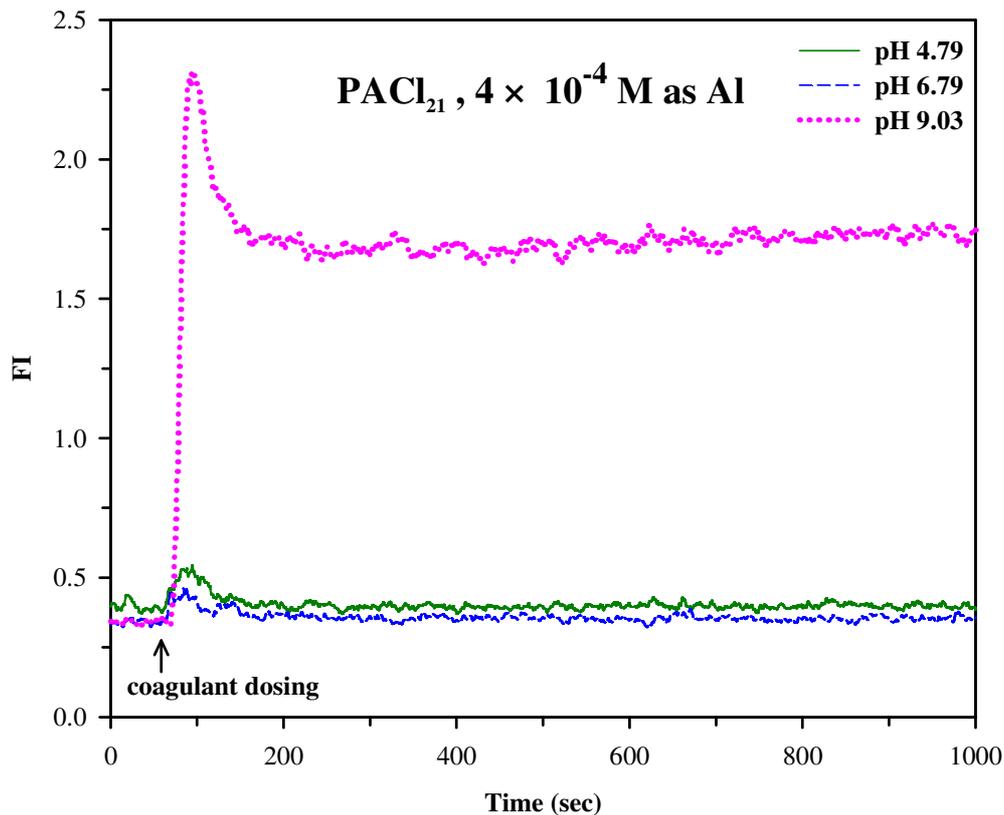


圖 4-32 PACl_{21} 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

4-3-4 PACl-Al_{13} 混凝沉澱處理人工廢水的混凝機制推論

此部份的實驗為利用經提純過後的 PACl-Al_{13} 混凝劑進行人工廢水的混凝沉澱試驗，其實驗結果如圖 4-33 ~ 4-36 所示。於低加藥量的實驗條件下，觀察圖 4-33 可發現到最佳濁度去除率的 pH 值為 6、8 及 9，但以各個最佳 pH 值所對應的界達電位而言，僅只有 pH 6 為最接近 IEP，其餘如 pH 8 及 9 的界達電位值仍然帶有相當的負電荷，由此一結果可以得知的是在 pH 6 時的混凝機制明顯為吸附-電性中和，而 pH 8、9 顯然是以吸附-電性中和以外的機制促使顆粒聚集；此外，在中性 pH 7 的情況下，混凝作用基 Al_{13} 能有效中和二氧化矽顆粒的電性但卻無法使其經由沉澱而去除，以 Si/Al 移除比而言，pH 7 亦為所有酸鹼條件中的最低值，由圖 4-17 及 4-19 更可發現，在低加藥量的情況下，四種混凝劑中僅以 PACl-Al_{13} 於 pH 7 時的總矽去除率最低及殘餘鋁濃度為最高，此一現象也顯示 Al_{13} 大量的殘留在溶液的上澄液中，可見雖然 Al_{13} 能夠中和二氧化矽顆粒表面的電性但卻不足以使其

聚集並放大為能夠藉由沉澱程序而移除的膠羽大小，才會造成溶液中的殘餘鋁濃度如此的高。

從低加藥量下的顆粒聚集行為進行探討，在中性及偏酸性的情況下，顆粒聚集的程度相差不大，以 pH 7 時的聚集速度及程度為最好，雖然此情況下顆粒仍然帶有一定程度的負電荷，但顆粒間卻能夠聚集，亦即此時的混凝機制已不能藉由快混後顆粒的界達電位來判斷，必須以沉澱掃除或架橋作用等混凝機制進行探討。若以快混後顆粒仍然帶有極負電荷的情況來說，在 pH 8 及 9 的條件下其兩者的 FI 值竟然為所有酸鹼條件中的最佳表現，而個別所獲得的殘餘濁度亦相當不錯，非常確切的可以推測此刻應以沉澱掃除或架橋作用為促使顆粒聚集的混凝機制。若以 PACl-Al₁₃ 的鋁型態轉化特性來說，圖 4-2 所顯示出在 pH 8 ~ 9 的範圍內並無任何的 Al_c 生成，又 Van Benschoten and Edzwald (1990) 及 Wang *et al.* (2004) 的研究結果均認為 Al₁₃ 聚合鋁在高 pH 值下會自我聚集形成團簇 (Aggregates or clusters)，故推測在本研究中的鹼性情況下，PACl-Al₁₃ 於低加藥量時較可能的混凝機制應為類似有機高分子聚合物的架橋作用。Wang *et al.* (2006b) 的研究指出，利用不同混凝劑處理含有高嶺土及腐植酸的人工原水時，Al₁₃ 混凝劑在 10⁻⁴ M as Al 的加藥量及 pH 10 的情況下，雖然快混後顆粒的界達電位仍然帶有一定程度的負電荷，但是 Al₁₃ 混凝劑卻仍然有約 50 % 的除濁效果，明顯的與本研究的結果相同。因此，可以知道的是 Al₁₃ 聚合鋁在低加藥量及鹼性範圍下，由於會自我聚集形成 Al₁₃ 團簇，具有一定程度類似有機高分子聚合物的 Electrostatic patch effect 或架橋作用 [Gray and Ritchie, 2006]，才能得以在非電性中和的情況下促使顆粒聚集並沉澱去除。

高加藥量的實驗結果則如圖 4-35 及 4-36 所示，最佳濁度去除 pH 值為 8 ~ 9 且快混後顆粒界達電位為接近等電位點，對照顆粒聚集的 FI 值可發現，亦為 pH 9 時的顆粒聚集速度及程度為最佳，因此在高加藥量的情況下，在鹼性範圍所獲得的最佳濁度去除效果應以 Al₁₃ 單體聚合鋁的吸附-電性中和為主要的混凝機制，再搭配部份 Al₁₃ 團簇聚合鋁的 Electrostatic patch effect

或架橋作用，以此兩者構成聚集顆粒、凝沉沉澱的反應機制，但確切的凝沉機制仍待進一步的實驗加以證明。

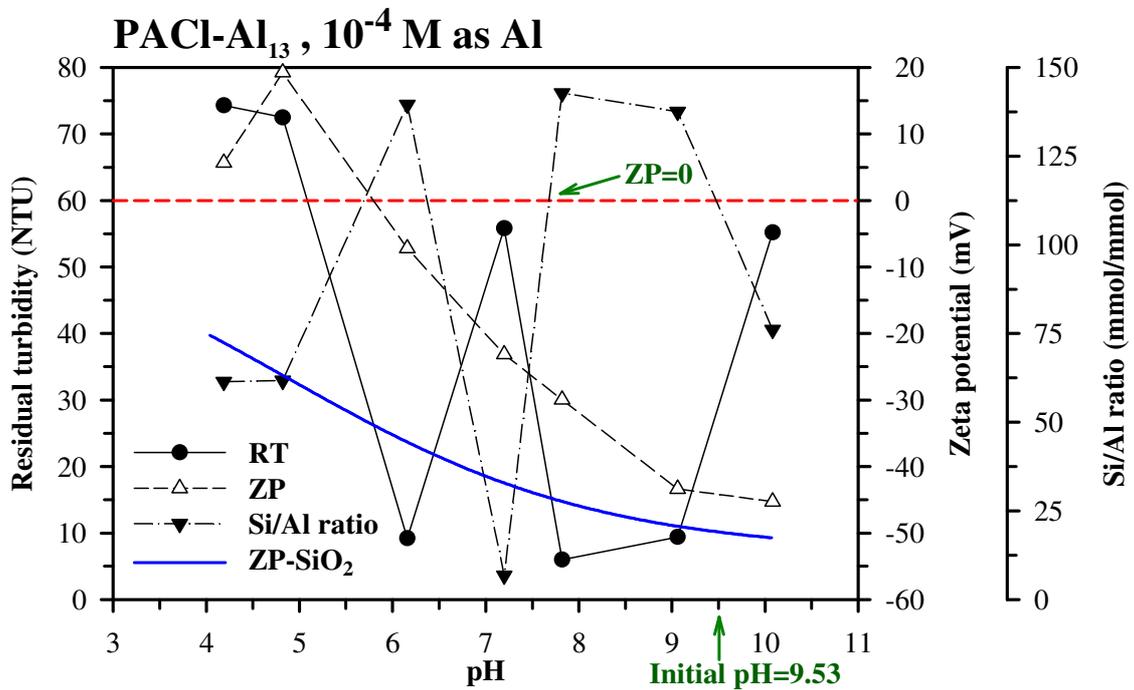


圖 4-33 不同 pH 值下 PACl-Al₁₃ 加藥量為 10⁻⁴ M as Al 時上澄液殘餘濁度、界達電位與矽鋁移除比的關係

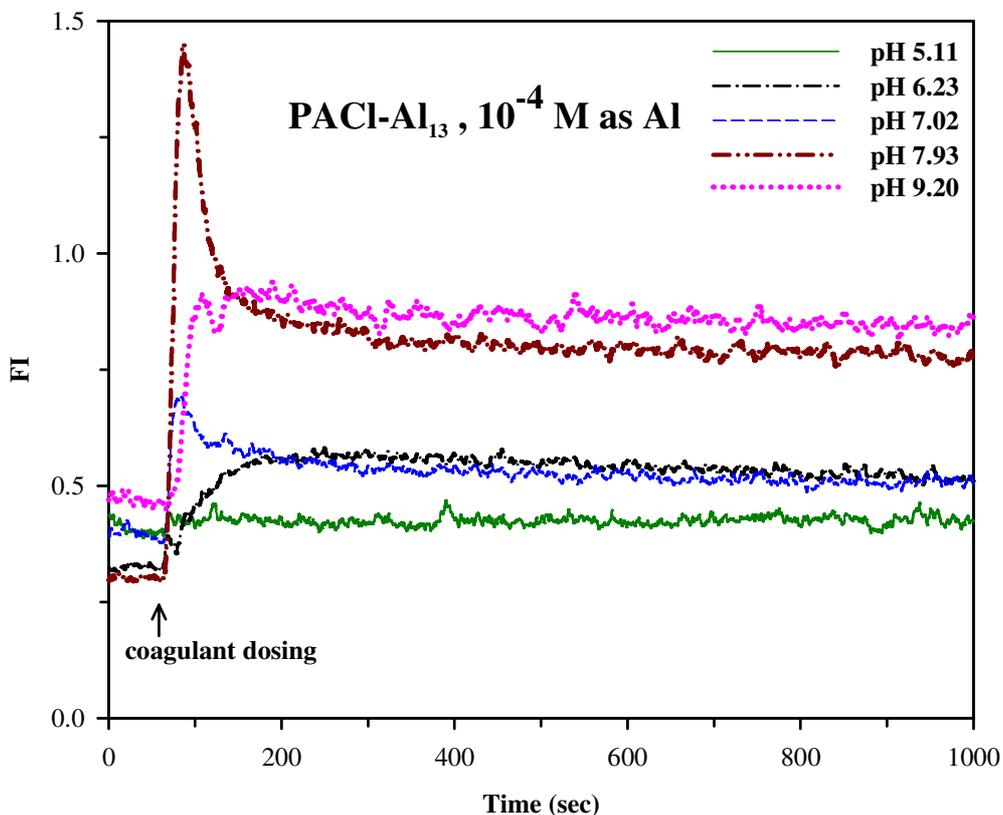


圖 4-34 PACl-Al₁₃ 加藥量為 10⁻⁴ M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

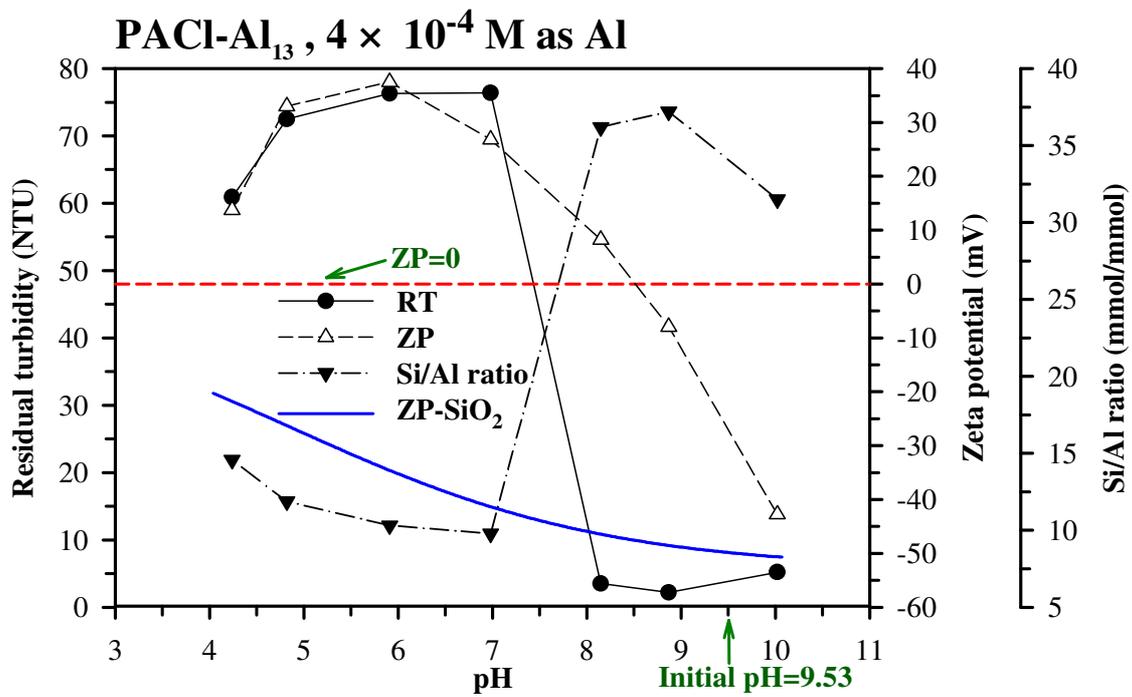


圖 4-35 不同 pH 值下 PACl-Al₁₃ 加藥量為 4×10⁻⁴ M as Al 時上澄液殘餘濁度、界達電位與矽鋁移除比的關係

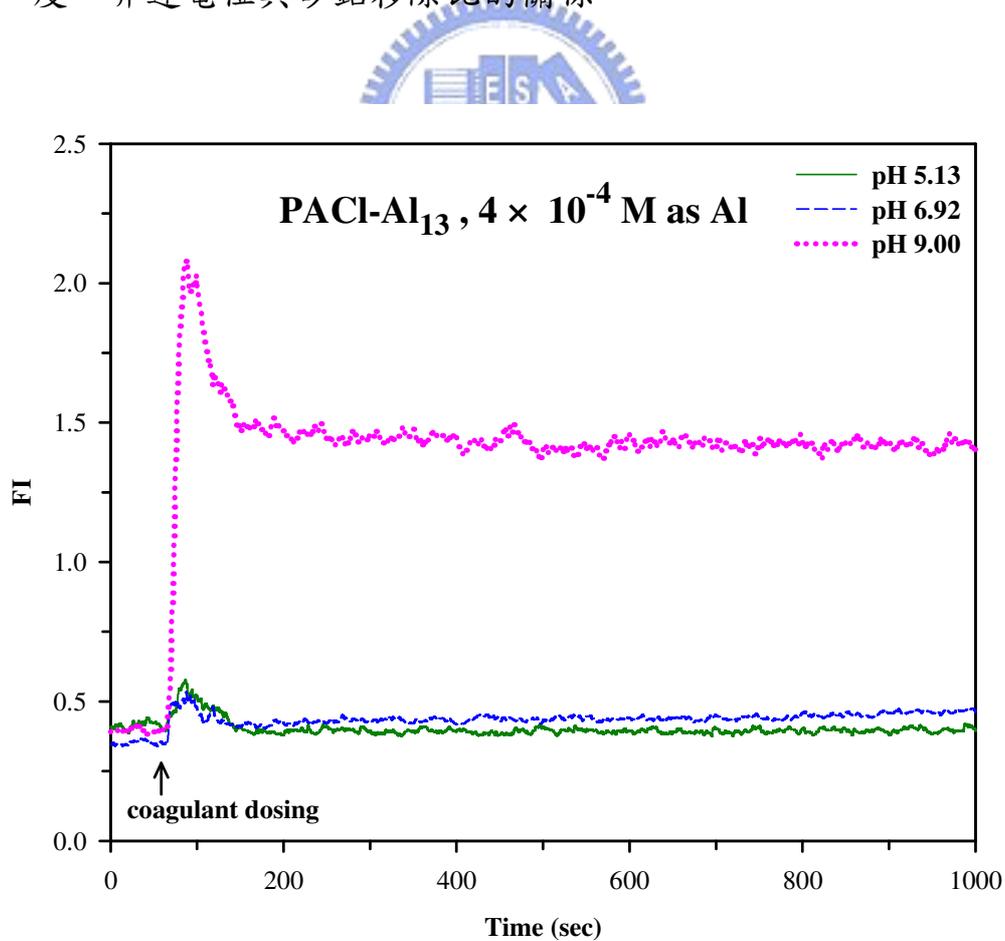


圖 4-36 PACl-Al₁₃ 加藥量為 4×10⁻⁴ M as Al 時不同 pH 值下的 FI 值

4-3-5 各種混凝劑混凝沉澱處理人工廢水後的污泥特性分析

本研究中為瞭解於混凝過程中單體鋁、聚合鋁及膠體鋁與水中二氧化矽顆粒的作用情形，因此於高加藥量的實驗條件下，收集四種混凝劑於最佳操作 pH 值下的污泥，以 0.45 μm 薄膜過濾後，於 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存 24 小時後再以 40 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度烘乾 24 小時，隨後將所獲得的污泥固體物以 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 及 X-ray powder diffractometer 進行分析，其實驗結果如圖 4-37 及 4-38 所示。

首先探討 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 的實驗結果，由圖 4-37 可發現，四種混凝劑乾燥後的污泥均有兩個 peak，其一約在 60.0 ppm 附近；另一個則在 10.0 ppm 左右。對照 Kirkpatrick *et al.* (1985)、Bottero *et al.* (1987)、Masion *et al.* (1994a)、Masion *et al.* (1994b)、Masion *et al.* (2000)、Hiradate and Yamaguchi (2003) 及 Hu *et al.* (2006) 等學者的研究結果可知，一般認為在 63.0 \pm 0.5 ppm 附近者為中心是四面體的 Al_{13} 聚合鋁 (Al_{13} tridecamer)，而在 10.0 ppm 附近的則是八面體的 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ (Gibbsite 或 Bayerite)，若共振峰位於 0.0 ~ 10.0 ppm 間的則是八面體的寡聚體鋁 (Oligomeric Al)，而發生在 0.0 ppm 之鋁物種則為八面體的單體鋁 (Monomeric Al)。本研究中，由於污泥的乾燥方式採 40 $^{\circ}\text{C}$ 中溫烘乾而非一般常用的冷凍乾燥，因此 Al_{13} 聚合鋁的化學位移約在 57.0 ~ 60.0 ppm 之間。

以 Alum 而言，在 pH 7 的操作情況下，回顧圖 4-2 及 4-23 的結果可發現，此時的鋁型態為 Al_b 及 Al_c 約各佔 50 % 左右，而快混後顆粒的界達電位接近等電位點且濁度去除效果最佳，可知此時的混凝機制為吸附-電性中和，又以乾燥後的污泥中發現有 Al_{13} 及 Oligomeric Al 的存在，充分說明本研究所推論的吸附-電性中和為確實的混凝機制。然而以圖 4-3 的結果而言，Alum 於混凝過程中所生成的 Al_{13} 其穩定性較差，應該會隨著污泥熟化時間的增長而逐漸消失，何以在 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 的實驗結果中又能發現此一聚合鋁物種，推測應是 Alum 中含有大量的 SO_4^{2-} 所造成，因為 SO_4^{2-} 會與自發水解-聚合的 Al_{13} 反應而生成 $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ 錯合物並穩定存在於污

泥中，因而會被 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 所偵測出。Xu *et al.* (2003)的研究中也指出， SO_4^{2-} 會與混凝劑中的 Al_b 隨熟化時間的增長而逐漸形成晶體態 (Crystal) 的沉澱物，且由 SEM 的結果的確可發現四面體的鋁物種之存在；Bottero *et al.* (1987) 的研究中也發現， $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ 的固體物其在 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 的化學位移為 63.3 ppm。此外，Masion *et al.* (1994a)、Masion *et al.* (1994b)、Masion *et al.* (2000)、Hiradate and Yamaguchi (2003) 及 Hu *et al.* (2006) 等諸多學者的研究均顯示，在製備混凝劑的過程中存在有機物時，這些有機物會抑制單體鋁及寡聚體鋁進一步聚合為 Al_{13} 聚合鋁；若是在投藥混凝的過程中存在有機物時，這些有機物會促使 Al_{13} 進一步解聚並形成 Oligomeric Al-Organics 的非定形錯合物 (amorphous complexes)，其化學位移約在 0.0 ~ 5.0 ppm 之間。對照 Alum 的實驗結果可知，於 3.8 ppm 的化學位移應該是來自於人工廢水中大量的有機物 (TOC 為 30 ~ 40 mg/L，如表 4-3 所示) 與 Al_{13} 聚合鋁作用所造成。

以 PACl_{14} 而言，其污泥中也可發現 Al_{13} 聚合鋁的化學位移，與圖 4-2 及 4-27 的結果相對照可知， PACl_{14} 於 pH 7 時的混凝機制與 Alum 相同，均為吸附-電性中和作用，但比較特別的是， PACl_{14} 的污泥中於 10.0 ppm 處有 peak 出現，根據前述文獻及 PACl_{14} 原始藥劑的外觀 (表 4-1) 可知，於該化學位移處的鋁物種應為 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ (Gibbsite 或 Bayerite)，而由 10.0 ppm 與 57.7 ppm 兩者訊號強度的顯著差異也可間接佐證該儲備溶液的鋁型態分佈情形 (如表 4-2 所示)。

與 PACl_{14} 的實驗結果相似， PACl_{21} 的污泥中一樣也可發現 Al_{13} 聚合鋁及單體鋁的存在，但其單體鋁的化學位移為 7.0 ppm。由於該訊號非常接近 10.0 ppm 且此混凝劑的鹽基比為 2.1，推測於該處的鋁物種應該是類似於 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ (Gibbsite 或 Bayerite) 的膠體鋁，該結果也可與表 4-2 中 Al_b 及 Al_c 各佔約 50 % 的實驗結果相呼應。由圖 4-2、4-29 至 4-32 的綜合比較及圖 4-37 污泥固態核磁共振圖譜的結果可說明於 pH 9、 4×10^{-4} M as Al 的操作條件下， PACl_{21} 的混凝機制是以吸附-電性中和為主，搭配 Electrostatic patch effect

為輔。

最後要探討的混凝劑則是 PACl-Al_{13} ，由圖 4-37 中 (d) 的結果與圖 4-2、4-33 至 4-36 相結合進行綜合對照後可以得知，在 pH 9、 4×10^{-4} M as Al 的操作條件下， PACl-Al_{13} 的污泥中出現 11.6 ppm 的鋁物種訊息，又以 PACl-Al_{13} 是由 PACl_{23} 經提純後所得，而且在高 pH 值的情況下 Al_{13} 聚合鋁物種會自我聚集形成團簇，故於此時的混凝機制應以吸附-電性中和為確定的主要機制，附帶的應該會有 Electrostatic patch effect 或 Inter-particle bridging 的混凝現象產生，但於本研究中僅能以所獲得的實驗結果提出如此的推論，明確的混凝機制仍須進行更詳細的實驗後才能加以確立。

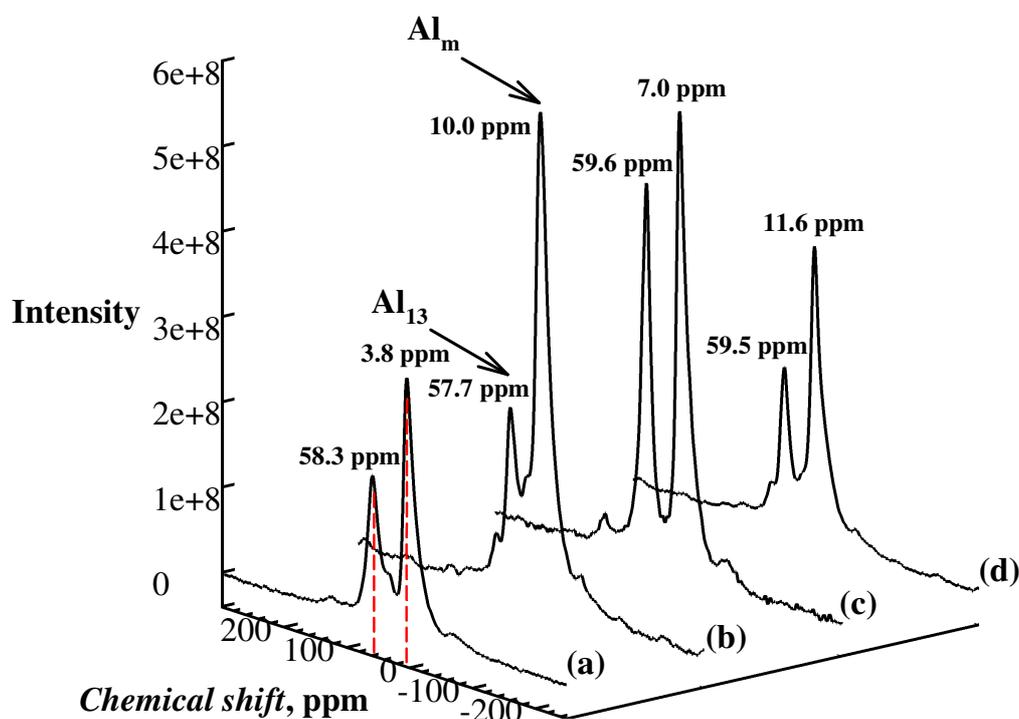


圖 4-37 加藥量為 4×10^{-4} M as Al 時污泥的 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 圖譜
(a) Alum, pH=7、(b) PACl_{14} , pH=7、(c) PACl_{21} , pH=9 及(d) PACl-Al_{13} , pH=9

在進行污泥的 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 的鋁物種分析後，由於該項儀器只能分析核心為四面體或八面體的鋁物種，並不能更詳盡的鑑定所形成的污泥結晶為何種結構，亦或者鋁是否會與溶液中的硫酸根、矽酸根及有機物發生鍵結而產生錯合物，所以將乾燥後的污泥進行 X-ray powder

diffractometer 的晶體繞射分析，期能瞭解是否會有 Al-SO_4 、 Al-Si(OH)_4 及 Al-Organics 等等的錯合物產生。圖 4-38 即為該項儀器分析的結果，大致上而言，四種混凝劑所產生的污泥其 XRD 的結果均相似，約在 2θ 為 10° 及 22° 左右產生訊號，將此結果對照 XRD 的 database 後發現到， Al-SO_4 、 Al-Si(OH)_4 及 $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 的部份晶體結構均會在 2θ 為 10° 或 2θ 為 22° 的位置產生訊號，且 Wang and Muhammed (1999)、Gao *et al.* (2005) 及 Shafran *et al.* (2005) 的研究結果皆指出 $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ 的結晶會在 2θ 為 $5 \sim 25^\circ$ 間產生訊號，因此對於本研究的結果而言，很難判斷出在 2θ 為 10° 及 2θ 為 22° 處的晶體為何種鋁型態的錯合物，均有可能為上述的各種鋁錯合物，且由於該項儀器分析時的 Scanning speed 為 1.000 deg/min ，在解析度不高的情況下極有可能造成訊號重疊或加成，因而產生如圖 4-38 中 A 處及 B 處的峰群，所以仍待進一步的低掃描角度之分析後，才能瞭解於各個繞射角是哪一種鋁的錯合物。

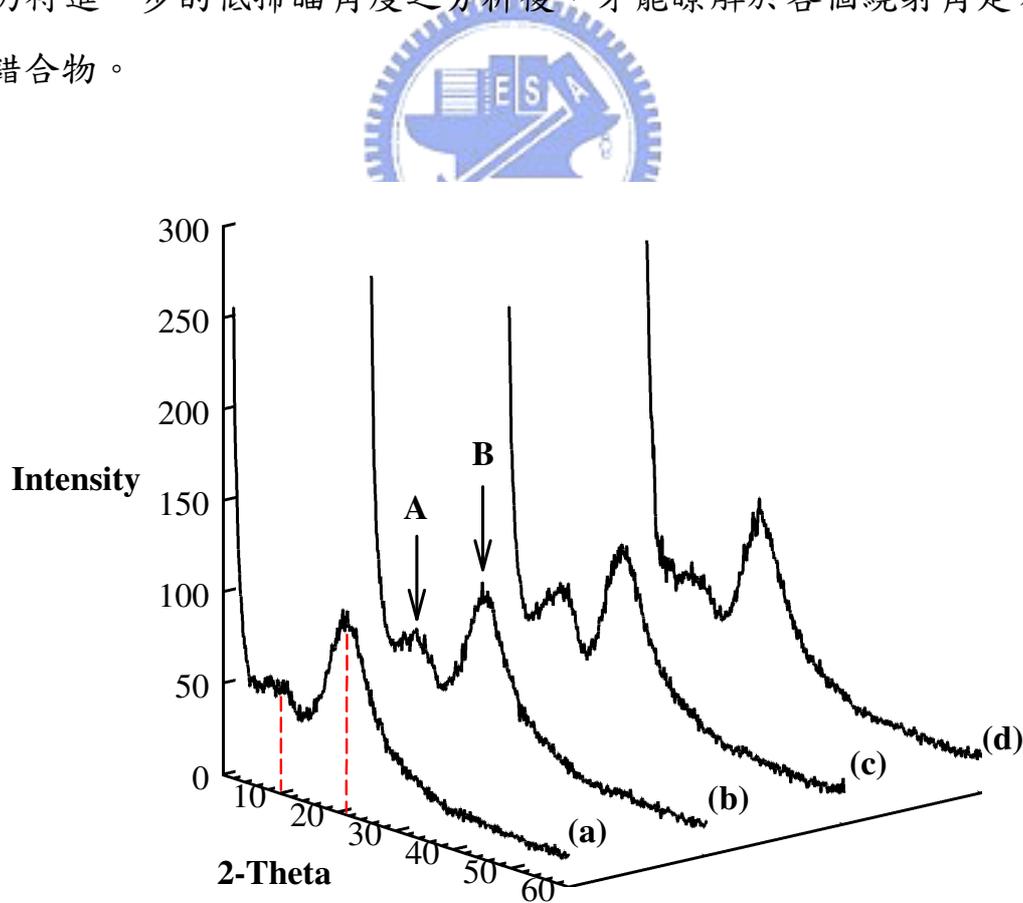


圖 4-38 加藥量為 $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ as Al 時污泥的 XRD 圖譜

(a) Alum, pH=7、(b) PACl_{14} , pH=7、(c) PACl_{21} , pH=9 及 (d) PACl-Al_{13} , pH=9

