

第三章 實驗材料、設備及方法

3-1 實驗材料

1. PlanerLite-4218 研磨液

使用日本 FUJIMI 公司所生產的 PlanerLite-4218 氧化層化學機械研磨液，於實驗中與市售 RO 水依一定比例混合稀釋後配製為人工廢水，此一研磨液的基本特性如表 3-1 所示。

表 3-1 PlanerLite-4218 氧化層化學機械研磨液的基本特性

項目	說 明
製造公司	FUJIMI
SiO ₂ (%, w/w)	12
NH ₄ OH(%, w/w)	<5
Water(%, w/w)	83
比重(Water = 1.00)	1.06
pH 值	10.9
濁度(NTU)	894
導電度(μS/cm)	1,624
平均粒徑(nm)	200 ~ 300
平均界達電位(mV)	-43 ~ -40

2. 硫酸鋁

使用美國 J.T. Baker 公司所生產的硫酸鋁 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 藥品，於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

3. 聚氯化鋁

使用日本昭和化學 (SHOWA) 所生產的聚氯化鋁溶液，濃度為 10 % as Al_2O_3 、鹼化度為 45 ~ 65 %，其外觀為白色乳狀且靜置一段時間後會有沉澱

物產生。於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

4. 高純度聚氯化鋁 (電解法)

由大陸中國科學院生態環境研究中心 (R.C.E.E.S, Chinese Academy of Sciences)所提供之電解法製備並以噴霧法乾燥，外觀為白色粉末狀。總鋁濃度為 33 % as Al_2O_3 、鹽基比為 2.1，於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

5. 高純度聚氯化鋁 (化學法)

由大陸中國科學院生態環境研究中心 (R.C.E.E.S, Chinese Academy of Sciences)所提供之採化學法製備。其原始總鋁濃度為 29 % as Al_2O_3 、鹽基比為 2.3，利用硫酸根沉澱法及鋇離子取代法 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ deposition-replacement method) 進行提純並經冷凍法乾燥，外觀為白色粉末狀。於實驗進行當日以去離子水稀釋配製為 1,000 mg/L as Al 的儲備溶液，以作為混凝劑使用。

6. 碳酸氫鈉

使用 Riedel-de Haën 所生產的 NaHCO_3 ，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。

7. 硝酸鈉

使用 J. T. Baker 所生產的 NaNO_3 ，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。

8. 甲基紅-溴甲酚綠指示劑

將東京化成所生產的甲基紅 0.02 g 及 WS simpson Ltd. 所生產的溴甲酚綠 0.1 g 溶解於島久純藥所生產的乙醇 (99.5 %) 100 mL 中，即可配製成混凝劑鹼度測定所需的甲基紅-溴甲酚綠指示劑。

9. 酚酞-乙醇指示劑

將 Panreac 所生產的酚酞 0.5 g 溶解於島久純藥所生產的乙醇 (99.5 %) 100 mL 中，滴加 0.02 M 的氫氧化鈉至溶液呈微紅色後，即可配製成混

凝劑鹼化度測定所需的酚酞-乙醇指示劑。

10. 氟化鉀

將 Merck 所生產的氟化鉀 250 g 於實驗進行當日以去離子水配製成濃度 500 g/L 的溶液，接著以 0.45 μm 的濾紙過濾後即為混凝劑鹼化度測定所需的沉澱劑。

11. 碳酸鈉

秤取 Riedel-de Haën 所生產的 Na_2CO_3 約 0.6 g 用以標定混凝劑鹼化度測定所需的鹽酸 (HCl)，並重複三次以計算鹽酸濃度係數 (f) 的平均值。

12. 鹽酸

使用和光純藥所生產的鹽酸，將濃度配製成 0.5 M 並利用碳酸鈉及甲基紅-溴甲酚綠指示劑進行濃度標定。另外，配製濃度為 0.05 M 的鹽酸儲備溶液做為混凝實驗的酸鹼調整劑。

13. 氢氧化鈉

使用 Panreac 所生產的氫氧化鈉，將濃度配製成 0.5 M 並利用標定過的鹽酸及酚酞-乙醇指示劑進行濃度標定。另外，配製濃度為 0.2 M 的氫氧化鈉儲備溶液做為混凝實驗的酸鹼調整劑。

14. 濾紙

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

15. TYGON[®]管

使用 SAINT-GOBAIN performance plastics 所生產、型號為 TYGON[®] R-3603 laboratory TUBING 的實驗用管，該產品的尺寸為 (3/32)["] ID (2.4 mm) × (5/32)["] OD (4 mm) × 50 FT (15 m) 及 Wall (1/32)["] (0.8 mm)。

16. 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。

17. 砂標準溶液 (Silicon standard solution)

為 High-Purity 公司所生產的砂標準溶液，濃度為 $1,000 \pm 3 \mu\text{g/mL}$ 並保存於去離子水中，做為 ICP-OES 檢量線中各個砂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 的瓶杯試驗機，其最大轉速可至 400 rpm，槳葉長 7.6 cm、寬 1.7 cm。每批次可同時操作六杯水樣，每批次實驗使用 1 L 圓形玻璃燒杯。

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 μm，而界達電位所能分析的粒徑範圍介於 3 nm ~ 10 μm。

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。（檢量線請見附錄 A）

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 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。（檢量線請見附錄 A）

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 μm 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 CO₂ 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 CO₂ 濃度，此濃度即為 TOC 的濃度。

8. 蠕動幫浦

使用 WATERSON-MARLOW 公司製造的蠕動幫浦。於批次實驗中，為維持燒杯中水位的穩定，乃將流經 PDA 2000 已膠凝過的懸浮液經由蠕動幫浦再抽回燒杯中，當採用內管徑為 2.4 mm- ϕ 的 TYGON® 管時，蠕動幫浦的轉速必須使管中的流速維持在 25 mL/min，以免水樣累積在管中。

9. 監控軟體

採用廠商設計、測試完成的 Visual SCADA32 執行系統進行光纖膠羽偵測儀的數據監控與轉換，於每批次實驗完成後，利用該軟體即時轉檔的功能將所擷取的數據轉換成 Excel 檔，吾人即可利用該 Excel 檔進行數據分析與繪圖，該監控軟體可依實驗需求選擇數據擷取的時間間隔，其內建的時

間間隔為 10 秒。

10. 光纖膠羽偵測儀 (Photometric dispersion analyzer, PDA 2000)

光纖膠羽偵測儀 (PDA 2000, Rank Brothers Ltd.)，其主要是用來監測流動性的懸浮固體溶液中顆粒的聚集狀態，外觀如圖 3-1 所示。流動的懸浮液被一高強度發光 LED 二極體所發出的細微紅外光線 (波長 820 nm) 照射，而照射的體積很小 (約 3 mm³)；當懸浮液流動時，在照射光徑中的顆粒數目會不斷的變動，而這樣的變化將導致穿透懸浮液之光強度發生變動。穿透光的強度由一靈敏的發光二極體接收偵測，並將光強度轉換成相當強度的電壓輸出訊號。輸出的電壓包括了一很大的直流電組成 (dc component)，相當於平均穿透光的強度 (和懸浮液的濁度有關)，以及一個非常小的變動組成 (ac component)，相當於穿透光的強度變化，是由於顆粒數目的隨機變動所造成。PDA 將這些光強度相對於平均值之變動以均方根值 (root-mean-square, rms) 來表示，此變動的訊號經過一個 rms-to-dc 的轉換器，使得輸出電壓值和輸入訊號的均方根值相當；而將 rms 值和 dc 值相除後，可得到一個 rms/dc 的輸出值 (Ratio)，作為懸浮液中顆粒聚集的指標。

在儀器的操作上，共有兩個調節鈕及五個按鍵，茲將其在操作上的功能敘述如下：

(1) 調節鈕部份：

- a. DC 調節鈕：每次操作熱機時，一般是以純水流經光纖偵測器，調整此鈕使 DC 輸出值為 10 Volts，但本研究中則將純水的部份直接替換為人工廢水，以求背景值的相同。
- b. RMS 調節鈕：利用這個調節鈕來調節變動部份 (ac) 放大器之放大範圍。在本研究中，為了使儀器有最大的靈敏度，於人工廢水校正時皆調節此鈕使其輸出值約在 0.3 ~ 0.4 的範圍內 (由於所使用的二氧化矽顆粒為次微米等級粒徑，實驗中發現 ac 值最大僅能為 0.5) 以作為初始值。

(2) 按鍵的部份：

- a. DC switch：選擇此鍵時，可由顯示螢幕得知 dc 值，一般在帶有顆粒的水樣通過時，由於顆粒對光的散射作用，將造成 dc 值下降，下降的幅度和懸浮液的濁度成正比。
- b. RMS switch：選擇此鍵，可以讀出流經的懸浮液其經過放大的均方根變動值，rms 值將隨顆粒濃度增大而增大；但當顆粒濃度過大，及穿透光小於 60 % 時，此值將減小。
- c. RATIO switch：若按下 RATIO 鍵，顯示螢幕出現的是 $[(rms/dc) \times 10]$ 的讀值，由於 Ratio 值隨顆粒聚集程度的增加而上升，因此在本研究中以其作為顆粒聚集情況的指標。
- d. Filter switch：按下 Filter 鍵將使輸出的訊號更加地平滑，在實驗進行時都會按下此鍵，使輸出的訊號不至於變動太大。
- e. Limit switch：這個功能的設計是為了能消除不具代表性的訊號。操作的過程中偶而有太大的顆粒或者氣泡通過，會產生不具代表性的輸出值，將使監測的正確性受到影響。因此，量測到的 rms 值將和前面 5 秒的這些 rms 值之平均值做比較，當其超過平均值的 2.5 倍時，儀器將忽略這個變動值而不會在螢幕上顯示出來。在實驗進行的過程中，均按下 Filter 及 Limit 鍵，並視不同的需要選擇 DC、RMS 或 RATIO 作為輸出值。

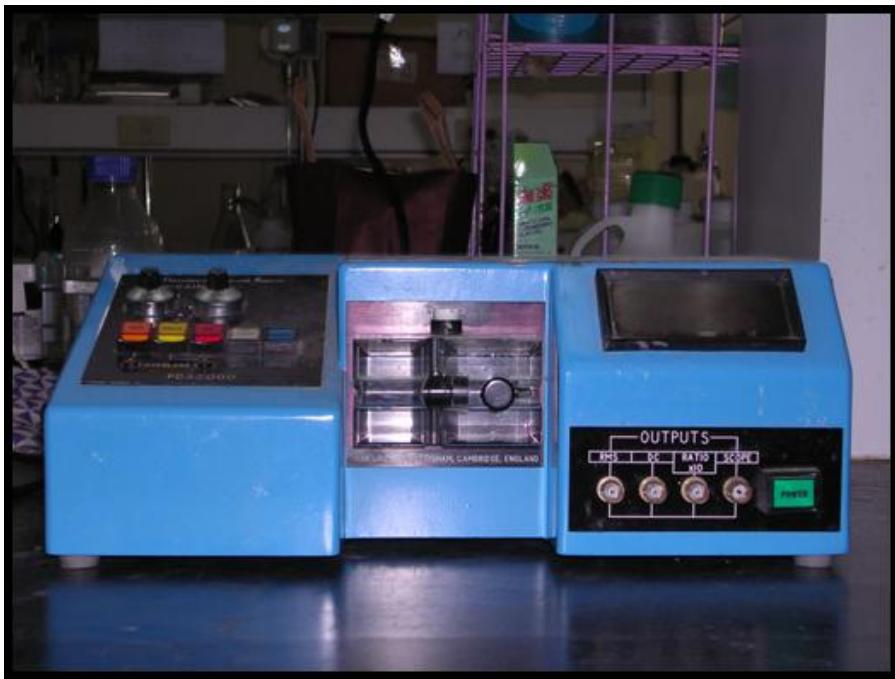


圖 3-1 光纖膠羽偵測儀 (PDA 2000)的外觀

11. 液態核磁共振分析儀 (Liquid-state nuclear magnetic resonance)

委託大陸中國科學院生態環境研究中心代為分析。

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

將經過烘箱於 40 °C、24 小時乾燥處理過後的污泥樣品，以不鏽鋼研磨鉢研磨成均勻的粉末後，送至清華大學化學系貴重儀器中心進行 ^{27}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, 7mm rotor; $^1\text{H}/^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ MAS probe, 7mm rotor; $^1\text{H}/^{59}\text{Co}-^{31}\text{P}$ MAS probe, 4mm 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。各個樣品的掃瞄次數如下：Alum 為 7,079 次、 PACl_{14} 為 4,037 次、 PACl_{21} 為 2,951 次及 PACl-Al_{13} 為 4,952 次，而詳細的實驗條件則如表 3-2 所示。

表 3-2 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 的實驗操作條件

操作條件	說 明	操作條件	說 明
INSTRUM	Spect	PL1	9.40 dB
PROBHD	4 mm MAS 1H/BB	SFO1	104.1035569 MHz
PULPROG	zgddsauto.rel	SI	8192
TD	1024	SF	104.1058709 MHz
DS	0	WDW	EM
SWH	125000.000 Hz	SSB	0
FIDRES	122.070312 Hz	LB	0.00 Hz
AQ	0.0041460 sec	GB	0
RG	4096	CX	20.00 cm
DW	4.000 μsec	CY	8.00 cm
DE	5.71 μsec	F1P	200.000 ppm
TE	676.7 K	F1	20821.17 Hz
D1	0.20000000 sec	F2P	-200.000 ppm
D3	0.00001000 sec	F2	-20821.17 Hz
NUC1	^{27}Al	PPMCM	20.00000 ppm/cm
P1	1.00 μsec	HZCM	2082.11743 Hz/cm

表 3-3 X-ray powder diffractometer 的實驗操作條件

操作條件	說 明	操作條件	說 明
Target	Cu	Theta Angle	Not set
Wave Length	1.54056 Å	Sampling Width	0.010 deg
Goniometer	Level Goniometer	Scanning Speed	1.000 deg/min
Monochromator	Used	Weight	0.00
Attachment	None	Divergence Slit	1.00 deg
Voltage	30.0 kV	Scattering Slit	1.00 deg
Current	20.0 mA	Receiving Slit	0.30 mm
Meas. Method	CS Method Ordinary(without BG)	Smoothing	From 2.0100 to 60.0000
Data Range	2.010 – 60.000 deg	FWHM	0.3200 (degree)
Date Points	5800	Noise Level	1.0000
Scan Axis	2 Theta/Theta	—	—

13. X 射線粉末繞射分析儀 (X-ray powder diffractometer, XRD)

將經過烘箱於 40 °C、24 小時乾燥處理過後的污泥樣品，以不鏽鋼研磨鉢研磨成均勻的粉末後，送至清華大學化學系貴重儀器中心進行 ^{27}Al 元素的 X-ray 粉末繞射分析。所使用的儀器為日本 MAC Science 所製造、型號為 MXP18、輸出功率為 18 KW 的旋轉陽極式 X-ray powder diffractometer，主要附件為：SUN 微電腦工作站、極圖測繪裝置、薄膜量測附件及小角度散射儀，儀器的主要性能為測量粉末與多晶材料之 X 光繞射。詳細的實驗

條件如表 3-3 所示。

3-3 實驗架構與方法

3-3-1 實驗架構

本研究的主軸為利用混凝技術移除人工廢水中的二氧化矽顆粒，以不同鋁型態分佈的混凝劑探討各種混凝劑的合適操作條件及處理效果，並藉此推論各種混凝劑處理該股人工廢水的混凝機制。詳細的實驗架構如圖 3-2 所示。

3-3-2 實驗方法

本研究中的實驗主題一共分為五個部份，如同實驗架構所示，依序為：(1) 混凝劑的特性分析(2) 人工廢水的水質特性分析(3) 混凝沉澱實驗(4) 膠羽的特性分析及(5) 污泥的特性分析，各部份的實驗步驟將詳述於下面的內容中。



A. 混凝劑的特性分析

1. 鹼化度分析（中國國家標準，自來水用聚氯化鋁—CNS 12537, K 1278）

(1) 方法概要：加入鹽酸於試樣中並煮沸後，以氟化鉀使鋁沉澱，加入酚酞指示劑後，再以氫氧化鈉溶液滴定以求出試樣的鹼化度。

(2) 試藥配製

下列各試藥的配製方法為節錄自 CNS 12537, K 1278 中所述。而本研究中各試藥的配製方法請見 3-1 節所述。

a. 甲基紅-溴甲酚綠之乙醇溶液

將 CNS 1819 [化學試藥(甲基紅)]所規定之甲基紅 0.02 g 及 CNS 1605 [化學試藥(溴甲酚綠)]所規定之溴甲酚綠 0.1 g，溶解於 CNS 1529 [乙醇(99.5 %)(試藥)]所規定之乙醇 (99.5 %)100 mL。

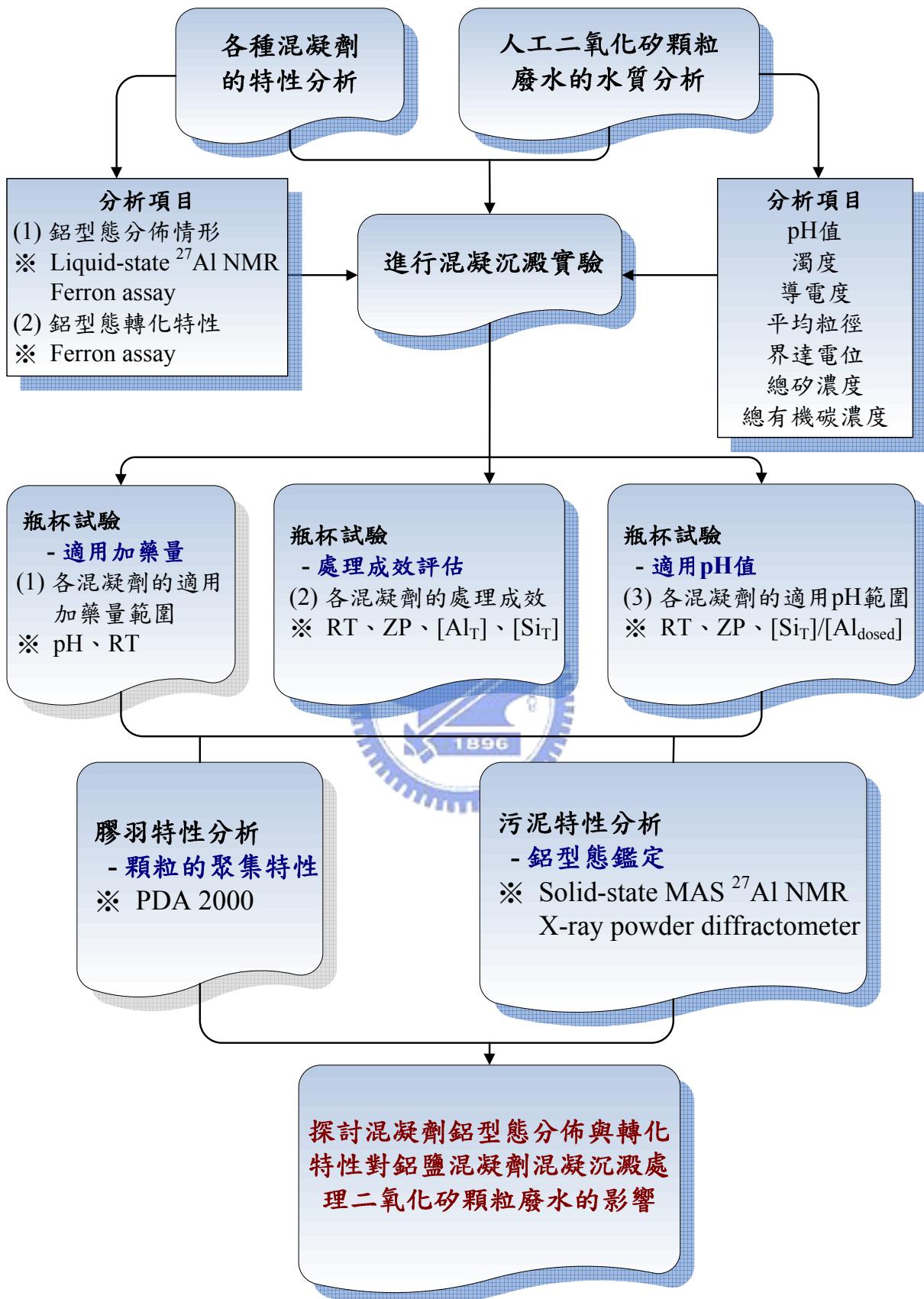


圖 3-2 實驗架構

b. 不含二氧化碳之去離子水

將再蒸餾之去離子水煮沸以去除二氧化碳及其他揮發物後，使其不致於由空氣中吸收二氧化碳之情形下放冷至常溫。

c. 酚酞乙醇溶液 (5 g/L)

將 CNS 1852 [酚酞(試藥)]所規定之酚酞 0.5 g 溶解於 CNS 1529 所規定之乙醇 (99.5 %)100 mL，滴加氫氧化鈉溶液 (0.02 mole/L) 至溶液呈微紅色。

d. 氟化鉀溶液 (500 g/L)

溶解 CNS 1889 [氟化鉀(試藥)]所規定之氟化鉀 (無水)250 g 於去離子水中並使成 500 mL，以濾紙 (I 種 B 級)過濾之。

e. 0.5 mole/L 鹽酸

取 CNS 1745 [化學試藥(鹽酸)]所規定之鹽酸 45 ~ 50 mL，加入去離子水使成 1,000 mL，依下列規定進行濃度標定。

標定：將 CNS 12983 所規定之碳酸鈉 (無水)適當量放入鉑鉗堦，於 500 ~ 600 °C 乾燥 40 ~ 50 分鐘後，置於乾燥器內放冷，秤取其 0.5 ~ 0.7 g，精秤至 1 mg，移入 100 mL 燒杯，加入去離子水 20 mL 溶解之。加甲基紅-溴甲酚綠之乙醇溶液數滴後，以上述 0.5 mole/L 鹽酸滴定，溶液由藍色轉變成帶紫之紅色時即為終點，下式為濃度係數的計算方法。

$$f = \frac{e}{g \times 0.0265}$$

式中，f : 0.5 mole/L 鹽酸之濃度係數

e : 碳酸鈉採取量 (g)

g : 0.5 mol/L 鹽酸使用量 (mL)

0.0265 : 0.5 mole/L 鹽酸 1 mL 之碳酸鈉相當量 (g)

f. 0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液

將 CNS 1967 [氫氧化鈉(試藥)]所規定之氫氧化鈉約 100 g 緩慢加

入內置去離子水約 100 mL 之 200 mL 錐形瓶，用玻璃棒充分攪拌溶解，製成飽和溶液，蓋上橡膠塞後放置 24 小時。取其上澄液約 25 mL，加入不含二氧化碳之去離子水使成 1,000 mL。依下列規定進行濃度標定。

標定：分取 0.5 mole/L 鹽酸 25 mL，放入瓷製蒸發皿，加入酚酞乙醇溶液 (5 g/L)2 ~ 3 滴後，以上述氫氧化鈉溶液滴定，每次邊滴下時邊以玻璃棒攪拌混合，直至溶液顏色轉變成微紅色時即為終點，下式為濃度係數的計算方法。

$$f' = \frac{25f}{h}$$

式中， f' ：0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液之濃度係數

f ：0.5 mole/L 鹽酸之濃度係數

h ：0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液使用量 (mL)

(3) 操作

- 秤取試樣約 2 g (固體或液體樣品)，精秤至 1 mg，使用去離子水 20 ~ 30 mL 移入 200 mL 錐形瓶中。
- 分取 0.5 mol/L 鹽酸 25 mL 加入錐形瓶中並覆蓋錶玻璃，置於水浴上加熱 10 分鐘後，放冷至室溫，將氟化鉀溶液 (500 g/L)25 mL 以一次加入。
- 加酚酞乙醇溶液 (5 g/L)4 ~ 5 滴，立即以 0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液滴定，當溶液的顏色轉變成微紅色時即為終點。
- 另外取去離子水 25 mL，移入 200 mL 錐形瓶中，與 b. 及 c. 做相同之操作。

(4) 計算：依下式算出試樣之鹼化度 (mass %)。

$$B = \frac{\frac{(i'-i)f' \times 0.008504}{17}}{\frac{S \times A \times 0.5293}{8.994 \times 100}} \times 100$$

式中， B ：試樣之鹼化度 (mass %)

i : 試樣溶液所消耗之 0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液量 (mL)

i' : 在 (3)d 節消耗之 0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液量 (mL)

f' : 0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液之濃度係數

0.008504:0.5 mole/L 氢氧化鈉溶液 1 mL 之氫氧基相當量 (g)

17 : 氢氧基之克當量

S : 試樣質量(g)

A : 試樣之氧化鋁濃度 (mass %)

0.5293 : 氧化鋁中之鋁換算係數

8.994 : 鋁之克當量

(5) 實驗結果 (PACl-SHOWA , 如圖 3-3 所示)

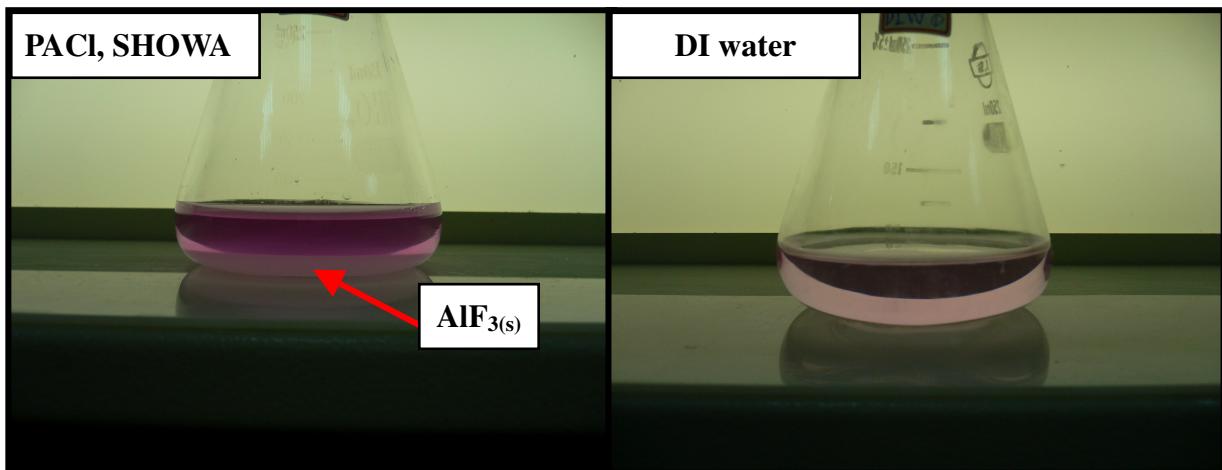


圖 3-3 PACl-SHOWA 與去離子水經鹼化度標定後的外觀比較

a. f 值 :

$$f_1 = \frac{0.6059 \text{ g}}{9.8 \text{ mL} \times 0.0265} \doteq 2.333$$

$$f_2 = \frac{0.6092 \text{ g}}{9.7 \text{ mL} \times 0.0265} \doteq 2.370$$

$$f_3 = \frac{0.6053 \text{ g}}{9.6 \text{ mL} \times 0.0265} \doteq 2.379$$

$$f_{\text{ave.}} = \frac{f_1 + f_2 + f_3}{3} \doteq 2.361$$

由於 $f_{ave.}$ 值為 2.361，顯示所配製的鹽酸實際濃度為 2.18 mole/L，所以進行氫氧化鈉濃度的標定時，只取 10 mL 的鹽酸即可，而非 25 mL。

b. f' 值：

$$f_1' = \frac{10f_{ave.}}{h} = \frac{10 \times 2.360789153}{24.3} \doteq 0.9716$$

$$f_2' = \frac{10f_{ave.}}{h} = \frac{10 \times 2.360789153}{24.2} \doteq 0.9756$$

$$f_3' = \frac{10f_{ave.}}{h} = \frac{10 \times 2.360789153}{24.3} \doteq 0.9716$$

$$f_{ave.'} = \frac{f_1' + f_2' + f_3'}{3} = 0.9729$$

c. B 值

$$B_1 = \frac{\frac{(12.2 - 0.8 \text{ mL}) \times (0.9729) \times 0.008504}{17}}{\frac{(2.0060 \text{ g}) \times (10\%) \times 0.5293}{8.994 \times 100}} \times 100 \doteq 46.997\%$$

$$B_2 = \frac{\frac{(12.2 - 0.6 \text{ mL}) \times (0.9729) \times 0.008504}{17}}{\frac{(2.0365 \text{ g}) \times (10\%) \times 0.5293}{8.994 \times 100}} \times 100 \doteq 47.105\%$$

$$B_3 = \frac{\frac{(12.2 - 0.5 \text{ mL}) \times (0.9729) \times 0.008504}{17}}{\frac{(2.0479 \text{ g}) \times (10\%) \times 0.5293}{8.994 \times 100}} \times 100 \doteq 47.247\%$$

$$B_{ave.} = \frac{B_1 + B_2 + B_3}{3} = 47.116\%$$

$$\gamma = \frac{47.116\% \times 3}{100\%} \doteq 1.4$$

因此，本研究中所使用的昭和化學所生產之聚氯化鋁其鹽基比為 1.4，於後續的文章中則以 PACl_{14} 用以表示該混凝劑，其他混凝劑的表示方式則為：硫酸鋁為 Alum，電解法製備之高純度聚氯化鋁為 PACl_{21} ，而經硫酸根沉澱法及鋇離子取代法提純之高純度聚氯化鋁為 PACl-Al_{13} 。

2. 混凝劑的鋁型態分佈情形分析 (Al-Ferron 逐時螯合比色法)

(1) 試劑之配製^[徐, 2003]

a. 將 1,000 mg/L as Al 之鋁標準溶液稀釋至 10 mg/L as Al

b. 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 Ferron 試劑 (8-Hydroxy-7-iodo-5-quinolinesulfonic acid)，以磁石攪拌使其溶解後，再以 0.45 μm 的濾紙過濾後置入 1 L 的定量瓶中並稀釋至刻度線，隨後置入 1 L 的血清瓶中並於 4 °C 的冰箱中保存備用。

c. 試劑 B [20 % (m/v) 的醋酸鈉溶液]

將 50 g 含水醋酸鈉 (Sodium Acetate 3-hydrate) 溶解於適量的 DI 水中，以 0.45 μm 的濾紙過濾後置入 250 mL 的定量瓶中並稀釋至刻度線，隨後儲存於 250 mL 的血清瓶中並於 4 °C 的冰箱中保存備用。

d. 試劑 C [1 : 9 的稀鹽酸溶液]

將 100 mL 的濃鹽酸溶於適量的去離子水中，接著置入 1 L 的定量瓶中並稀釋至刻度線，隨後置入 1 L 的血清瓶中並於 4 °C 的冰箱中保存備用。

e. Ferron 緩衝比色液

最後按照 2.5 : 2 : 1 的體積比將試劑 A、B 及 C 置入 1 L 的血清瓶中混合後，即完成 Ferron 緩衝比色液的配製工作，配製好之混合液置入冰箱以 4 °C 冷藏，經 4 ~ 5 天的冷藏熟化後方可使用，配製好的混合液 pH 值約 5.2 左右，宜在一個月內使用完畢。

(2) 檢量線的製作

取 25 mL 之容量瓶 6 個，都加入 5 mL 之 Ferron 緩衝比色液，依序加入 0、1.35、2.7、4.05、5.4、6.75 mL 的 10 mg/L as Al 標準溶液並定容稀釋至 25 mL，所配製的鋁濃度為 0、0.02、0.04、0.06、0.08 及 0.10 mmole/L，以 ICP-OES 進行總鋁濃度標定後，將分光光度計波長

選擇為 366 nm，以總鋁濃度為 0 之溶液先將分光光度計歸零，接著依序測定各個濃度的鋁標準溶液之吸光值，而後製作出檢量線如附錄 A 所示，標準品加入並定容後的吸光值測定必須在 1 分鐘內完成。

(3) 鋁型態的測定

將配製好約 1,000 mg/L as Al 的各個混凝劑先稀釋至 10 mg/L as Al (兩者皆須以 ICP-OES 進行總鋁濃度的標定)，取 5 mL、10 mg/L as Al 的混凝劑置於 25 mL 的容量瓶中，加入 5 mL 之 Ferron 緩衝比色液並迅速加入去離子水至 25 mL，接著將溶液快速混合均勻後利用分光光度計於 366 nm 之波長測定反應 1 分鐘及 2 小時之吸光值。利用檢量線換算出 Al_a 及 Al_b 的濃度後，再以 ICP-OES 所測得的總鋁濃度扣除上述兩者後即可獲得 Al_c 之濃度。

3. 混凝劑的鋁型態轉化特性分析 (瓶杯試驗及 Al-Ferron 逐時螯合比色法)

(1) 瓶杯試驗 (Jar test)



在含有約 450 mL 的市售 RO 水中添加適量的碳酸氫鈉及硝酸鈉後，以 0.2 M 的氫氧化鈉或 0.05 M 的鹽酸進行溶液 pH 值的粗略調整後，再以實驗室的去離子水將溶液體積標定至 500 mL，接著以 0.2 M 的氫氧化鈉或 0.05 M 的鹽酸進行溶液 pH 值的細部調整至所需的 pH_I 值，此刻即完成空白溶液 (不含二氧化矽顆粒)的配製。其中，碳酸氫鈉及硝酸鈉的濃度均為 5×10^{-4} M；混凝劑的設定濃度則為 2×10^{-4} M as Al。

於投加混凝劑後，接續 200 rpm、1 分鐘的快混程序；40 rpm、15 分鐘的慢混程序及 15 分鐘的沉澱程序。隨後再讓溶液分別靜置 2 分鐘及 1 小時，將上澄液取樣至 100 mL 的採樣瓶中準備進行 Al-Ferron 逐時螯合比色法的分析。

(2) Al-Ferron 逐時螯合比色法

其分析方法如前 2.(4)中所述，此處分析的樣品為瓶杯試驗後分別

靜置 2 分鐘及 1 小時者。

(3) 結果處理

將上述於不同 pH_F 值下的 Al_a 、 Al_b 及 Al_c 之鋁型態分佈情形整理後即可繪製如圖 4-2 所示。

B. 人工廢水的配製及水質特性分析

1. 人工廢水的配製

分別取適當體積的 5 % PlanerLite-4218 儲備液、10,000 mg/L 的碳酸氫鈉及硝酸鈉儲備液一同加入內含約 450 mL 市售 RO 水的 1 L 燒杯中，再以標定過後的 0.05 M 鹽酸或 0.2 M 氢氧化鈉溶液調整溶液 pH 至所需求的**初始值 (Initial pH, pH_I)**，再以實驗室的 DI 水將溶液體積標定至 500 mL，此即完成人工廢水的配製。於本研究中，人工廢水的配製方式皆以此為準，於每批次實驗時皆重複上述步驟配製該廢水。此外，溶液的 pH 初始值指的是於後續相關的實驗中，由於經投藥混凝程序後溶液的 pH 值會逐漸下降，因此必須將溶液的 pH 值稍稍調高，以期能使混凝後的 pH 值降至所需求的**最終值 (Final pH, pH_F)**。例如：若所需的 pH_F 為 7 時，則預先將 pH_I 調整至約 7.5，待混凝劑投入消耗鹼度後使 pH_F 降為 7.0 ± 0.2 左右，而於第四章中所有圖及表的 pH 值均以 pH_F 表示。

2. pH 值、濁度及導電度的分析

以 3-2 節中所提及的 pH 計、濁度計及導電度計進行人工廢水的水質特性分析，儀器的校正方式請參見 3-2 節中的說明。

3. 平均粒徑及界達電位的分析

以 3-2 節中所提及的雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀 (Zetasizer nano series) 進行人工廢水的水質特性分析，於分析平均粒徑時所採用的樣品

容器為儀器所附的 DTS0012 樣品槽，於 SOP 中的各項設定參數如下：Material 為 *Silica*、Refractive index 為 1.450、Absorption 為 0.010；Disperants 為 *Water*、Viscosity (cP) 為 0.8872、Refactive index 為 1.330，Temperature 為 25 °C；Results calculation 為 *Multiple Narrow Modes*，以 Intensity 所顯示的平均粒徑值為讀取數值，樣品的濃度限制則如表 3-4 所示。界達電位的分析則是使用 DTS1060 的樣品槽，於 SOP 中的各項設定參數如下：F (Ka) selection 為 *Smoluchowski(default)*、F (Ka) value 為 1.5；Material 為 *Silica*；Disperants 為 *Water*、Viscosity (cP) 為 0.8872、Refactive index 為 1.330，Temperature 為 25 °C，Results calculation 為 *General Purpose*，以 Intensity 所顯示的平均界達電位值為讀取數值。

表 3-4 顆粒平均粒徑量測的樣品濃度限制

<i>Particle size</i>	<i>Min. Concentration (Recommended)</i>	<i>Max. Concentration (Recommended)</i>
< 10 nm	0.5 g/L	Only limited by the sample material interation, aggregation, gelation etc.
10 nm to 100 nm	0.1 mg/L	5 % mass (assuming a density of 1 g/cm ³)
100 nm to 1 μm	0.01 g/L (10 ⁻³ % mass)	1 % mass (assuming a density of 1 g/cm ³)
> 1μm	0.1 g/L (10 ⁻² % mass)	1 % mass (assuming a density of 1 g/cm ³)

4. 總矽濃度及總有機碳濃度的分析

以 3-2 節中所提及的感應耦合電將原子發射光譜儀 (ICP-OES) 及總有機碳分析儀 (TOC-5000A) 進行人工廢水的水質特性分析。於分析水中的總矽濃度時，由於檢量線偵測濃度上限的關係，必須將水樣進行適當的稀釋後，再以極濃的氫氧化鈉溶液調整 pH 值至大於 12 後，才可上機進行分析，儀器所測得的總矽濃度以 Si 表示，而於本研究中的總矽濃度則經過 M.W._{SiO₂}/M.W._{Si} ratio 的換算後再以 SiO₂ 表示。總有機碳的分析亦須經過適當稀釋後，以避免水樣中的總有機碳濃度超過檢量線的 10 mg/L as C 之偵測

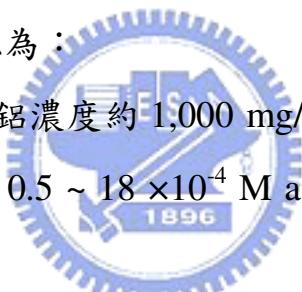
上限，於上機分析前必須以濃硝酸將溶液 pH 值調整至 2 以下後，接續約 10 分鐘的氮氣曝氣後才能進行分析。

C. 混凝沉澱實驗

本階段的實驗內容為圖 3-2 中所標示的「適用加藥量、處理成效評估及適用 pH 值」等三個部份之混凝沉澱實驗。

1. 適用加藥量之混凝沉澱實驗

加入適量體積的 5 % 二氧化矽顆粒儲備溶液，使溶液中的二氧化矽顆粒濃度為 0.05 % 後，其餘項目如同「混凝劑的特性分析」中之步驟 3.(1) 所述，唯不額外加入任何的酸、鹼劑，使溶液的 pH 值保持約在 9.3 ~ 9.6 之間。其混凝沉澱的實驗步驟為：

- 
- (1) 投加適量體積、總鋁濃度約 1,000 mg/L as Al 之各種混凝劑，使溶液中的總鋁濃度為 $0.5 \sim 18 \times 10^{-4}$ M as Al，並於 200 rpm 下進行 1 分鐘的快混程序。
 - (2) 快混後將槳葉轉速調整至 40 rpm 處進行為時 15 分鐘的慢混程序。
 - (3) 於慢混完成後停止攪拌，於溶液中置入 pH 計的電極並進行 15 分鐘的沉澱程序，而後於液面下約 1 公分處以吸量管採樣，以濁度計分析上澄液的殘餘濁度，記錄下此時濁度計及 pH 計的讀值。

2. 處理成效評估之混凝沉澱實驗

人工廢水的配製方法如 C.1 「適用加藥量之混凝沉澱實驗」所述，其混凝沉澱的實驗步驟為：

- (1) 投加適量體積、總鋁濃度約 1,000 mg/L as Al 之各種混凝劑，使溶液中的總鋁濃度分別為 10^{-4} M 及 4×10^{-4} M as Al，並於 200 rpm 下進行 1 分鐘的快混程序後，迅速的在液面下約 1 公分處以吸量管採

樣，即刻測定顆粒的界達電位值。

- (2) 快混後將槳葉轉速調整至 40 rpm 處進行為時 15 分鐘的慢混程序。
- (3) 於慢混完成後停止攪拌，於溶液中置入 pH 計的電極並進行 15 分鐘的沉澱程序，而後於液面下約 1 公分處以吸量管採樣，以濁度計分析上澄液的殘餘濁度，記錄下此時濁度計及 pH 計的讀值。
- (4) 取適當體積的上澄液保存於 200 mL 的採樣瓶中，隨後視其水樣的殘餘濁度情況以適當的倍數稀釋並調整 pH 值大於 12 後，進行 ICP-OES 的總矽及總鋁濃度分析。

3. 適用 pH 值之混凝沉澱實驗

同上述步驟 2。

D. 混凝過程中的膠羽特性分析

使用美國 Phipps & Birds 所製造之瓶杯試驗機，及英國 Rank Brothers Ltd.所製造之光纖膠羽偵測儀 (PDA 2000) 進行混凝過程中膠羽聚集特性的即時監測，其監測時間為自投藥前 1 分鐘開始至慢混程序結束。本階段的實驗內容為圖 3-2 中所標示的「**顆粒的聚集特性**」之混凝沉澱實驗，詳細的實驗步驟如下所述。

1. 人工廢水的製備方式如同前面所述，添加二氧化矽顆粒、碳酸氫鈉及硝酸鈉使溶液中的顆粒濃度為 0.05 %，碳酸氫鈉及硝酸鈉的濃度則為 5×10^{-4} M，但溶液的總體積則增加為 1 L。此部份的 pH_F 值設定為 5.0、7.0 及 9.0，實驗條件與上述 C.2. 及 3. 相同，唯酸鹼值必須控制在 $pH_F \pm 0.2$ 的情況下。
2. PDA 2000 的配置方式如圖 3-4 所示。於混凝劑投加前，先以人工廢水調整 PDA 2000 的設定值，蠕動幫浦的流速則控制在 25 mL/min。首先將電腦部份的 dc 讀值調整至 9.995 ~ 10.00 之間（由於儀器讀值會略低於電腦

讀值，故本階段實驗中各項讀值皆以電腦的部份為準)，接著調整電腦部份的 rms 值為 0.3 ~ 0.4 之間，隨後即可投藥進行混凝過程中膠羽聚集特性的即時監測。電腦數據的擷取時間設定在每秒讀取一次，則一個批次的全部數據為 1,020 筆。必須注意的是，於兩個批次的實驗之間必須以實驗室的去離子水在 300 mL/min 的蠕動幫浦轉速下徹底清洗 TYGON[®] 管，以避免上一個實驗所產生的膠羽沉積在管中而造成實驗誤差。

3. 數據處理方面，PDA 2000 的輸出值乃表示為[(rms/dc)×10]的 Ratio 值，而於本研究中將該數值定義為 FI value (Flocculation index value)，亦為目前 PDA 2000 相關文獻中常使用的表示方式。

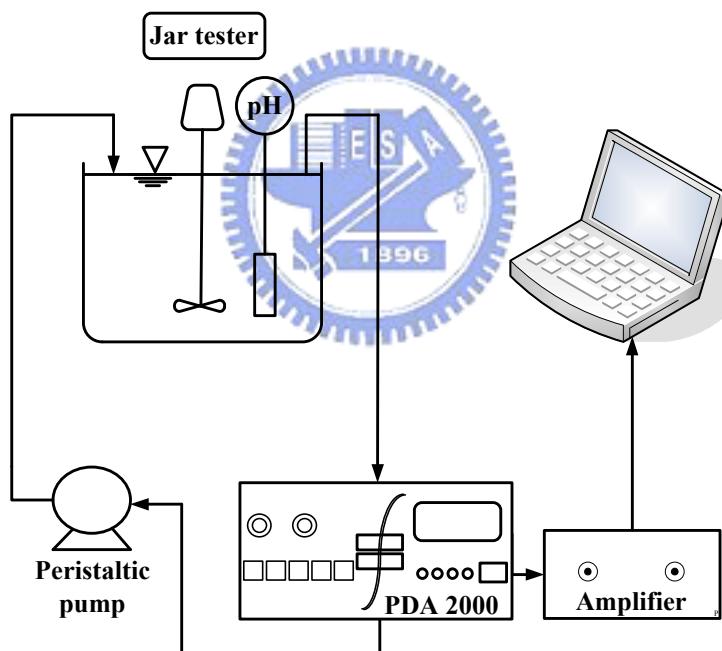


圖 3-4 PDA 2000 批次實驗的設備配置

E. 污泥的特性分析

污泥製造的實驗條件與 C 中的 2 及 3 兩項目相同，唯混凝劑的加藥量採用 4×10^{-4} M as Al，而 pH_F 值則為：Alum 及 PACl_{14} 選擇 pH 為 7.0； PACl_{21} 及 PACl-Al_{13} 則為 9.0 的操作狀況。污泥製造的方式為將一種混凝劑進行三重複的批次實驗，而所獲得的污泥則在移除過多的上澄液後以 0.45 μm 的濾

紙進行抽氣過濾，隨後將污泥樣品進行標記並於 4 °C 的冰箱中保存一天，接著於 40 °C 的烘箱中乾燥一天後即可製備出污泥的乾燥固體樣品。

將乾燥後的污泥樣品送至清華大學化學系的貴重儀器中心進行 Solid-state MAS ^{27}Al NMR 及 X-ray powder diffractometer 的相關分析，其儀器的操作條件已詳述於前面的 3-2 節中。



