

# 改良式天然高分子混凝劑混凝水中顆粒之研究

陳淑娟<sup>1</sup> 黃志彬<sup>2</sup>

## 摘要

蝦蟹殼中萃取出之天然高分子聚合物幾丁質(chitin)，經前處理後可製得幾丁聚醣(chitosan)混凝劑，本研究繼承去年之研究成果並欲提昇其混凝效果，將其與多元氯化鋁以不同比例混合比較混凝效果，以研發出具生物可分解成分之改良式混合混凝劑。在皂土懸浮液人工濁水之實驗中，幾丁聚醣混凝效果與多元氯化鋁比較之下，僅需較少量的混凝劑且產生較大、沈降速度較快之膠羽；若兩者先以重量比1:1比例混合後再進行加藥實驗，效果介於兩者之間，以重量比4:1混合後加藥則產生膠羽之沈降性較幾丁聚醣單一加藥者佳。混凝pH值較低的人工濁水所需幾丁聚醣混凝劑量較低，但所形成膠羽較小；另外在較高速度之攪拌速度下，可減少幾丁聚醣所需加藥量，且幾丁聚醣對於不同性質顆粒之人工濁水，會有不同之混凝效果。在實際原水應用實驗中，幾丁聚醣可去除自來水原水中膠體顆粒，且與多元氯化鋁相較之下所需混凝加藥量較少並產生較大、沈降速度較快之膠羽。

## 一、前言

台灣地區因河川陡短，河水沖刷問題特別嚴重，再加上人們墾伐高山林地造成水土大量流失，因此增加給水中膠體顆粒的含量，為自來水廠高濁度原水之主因。另一方面隨著經濟的發展與生活品質的提高，居民對飲用水質與量之要求亦隨之提高。在淨水處理的傳統單元中，膠體顆粒通常是以混凝／膠凝程序進行大部分的去除，而混凝劑的使用則多以硫酸鋁(明礬)及多元氯化鋁(PACl)為主，因其價格便宜且可超量加藥以確保混凝效果，而廣為水廠所使用。McLachlan(1995)曾說明攝取大量鋁鹽可能導致神經系統疾病"阿海默症(Alzheimer's)"，而人工合成聚合物雖可解決鋁鹽所帶來的問題，但混凝後殘留之合成聚合物，以及加氯消毒後之產物，對人體所造成的影響，目前仍是未知的。

---

1:國立交通大學環境工程研究所碩士

2:國立交通大學環境工程研究所教授

由蝦、蟹殼抽出的幾丁質具豐富的來源，為第二大量的天然聚合物，亦為分佈最廣的多醣類之一，其衍生物幾丁聚糖溶解在酸性溶液中時，則為一種天然的聚電解質(Konrr, 1984)；若可將其取代鋁鹽及合成聚合物成為生物可分解混凝劑，不但可避免攝取過量鋁鹽及合成聚合物對人體所造成的傷害，更可將蝦、蟹加工廠廢棄之蝦蟹殼加以再利用。

幾丁質(chitin)是甲殼動物如蟹、龍蝦外殼的有機骨架，是由N-actyl-D-glucosamine經由 $\beta$ -1,4糖苷鍵結合而成，在自然界含量上僅次於纖維素的第二豐富有機物；幾丁聚醣(chitosan)為幾丁質去乙酰化(deacetylation)後的衍生物，為一種天然的陽離子型高分子聚合物(Carlos, 1982)。Domard(1989)以實驗參數證明高嶺土與幾丁聚醣間的吸附行為，符合Langmuir equation的趨勢。1991年，Kawamura研究幾丁聚醣處理高鹼度與低鹼度原水之處理效果，證實幾丁聚醣可藉架橋作用及官能基被粒子表面吸附的作用，作為混凝劑或混凝助劑。本實驗室於前一年研究中(Huang and Chen, 1996)將幾丁聚醣溶於醋酸中進行混凝效果之探討，指出幾丁聚醣之最佳加藥量與原水濁度間成正比之線性關係，尤其適於處理中、低濁度原水。本研究擬將幾丁聚醣與多元氯化鋁調配不同混合比例，進行混凝實驗以瞭解其最適使用模式。

## 二、實驗設備與研究方法

1. 幾丁聚醣之置備:使用高雄應化有限公司所提供之蟹殼幾丁質，先使用研磨機磨成粉末，再以熱鹼處理法進行去乙酰化反應，反應以水浴維持 $100^{\circ}\text{C}$ 、持續六十分鐘，反應結束以冰浴中止反應，經清水反覆清洗至pH為中性，過濾收集後放置烘箱 $80^{\circ}\text{C}$ 乾燥48小時。
2. 幾丁聚醣溶液配置：將經去乙酰化反應之幾丁聚醣溶於1%鹽酸中成1%儲備溶液，以100rpm的速度攪拌60分鐘或直到完全溶解為止；每次進行實驗前量取適量體積的幾丁聚醣儲備溶液，以純水稀釋至適當濃度，並經磁石溫和攪拌均勻後作為幾丁聚醣混凝劑。
3. 混合混凝劑之配置:使用所配置之幾丁聚醣混凝劑及新竹聯碳公司所提供之多元氯化鋁混凝劑，以重量比1:0、1:4、1:1、4:1及0:1比例混合，成為各種不同混合比例之混合混凝劑。
4. 濁度原水:人工濁度原水是由皂土(Hayashi, Japan)、高嶺土(Nakaray, Japan)及黏土(台北晉容公司提供)與實驗室所製備的去離子水攪拌混合六小時以上，並固定每升加入1.4克 $\text{NaClO}_4(\text{s})$ 以控制溶液離子強度約0.01N，依照實驗條件所需取適量的顆粒乾重，配製成各種不同濁度的人工合成原水。實廠濁度原水為自新竹第一淨水場所採集之濁度原水，初始濁度直為70NTU。

5. 人工濁水混凝實驗:取混合均勻之濁度原水1000ml至反應槽內，置於杯瓶試驗機下，預先設定攪拌速率100rpm，自一開始加入混凝劑起，即開始快混2min計時，同時並以HClO<sub>4</sub>(Merck)及NaOH(Merck)調整pH 7.0±0.2，再以30rpm的攪拌速率進行慢混20min後移出反應槽靜置10min，取其液面下5cm處之水樣由濁度計(HACH)測其殘餘濁度值，另取沈降膠羽分析其沈降性。
6. 膠羽沈降性分析:將杯瓶試驗產生之膠羽置入高75cm、內徑7cm沈降管中，利用Panasonic型號NV-LC1攝影機拍攝膠羽沈降過程，於每次分析樣品前置入標定用鐵絲(直徑2.5mm)，調整攝影機之放大倍率並對準鏡頭焦距，以攝影機拍攝鐵絲數秒，以利於放映至電視機上換算螢幕長度與實際長度之比例，再記錄膠羽在螢幕上之直徑及通過螢幕之時間，經換算後得實際之直徑及沈降速度。

### 三、結果與討論

#### 3-1改良式混合混凝劑之混凝效果:

本研究將幾丁聚醣與多元氯化鋁以不同重量比例混合配置成改良式混合混凝劑，針對90NTU皂土人工濁水進行混凝實驗後，分析其殘餘濁度及形成膠羽之大小與終端沈降速度，實驗結果如圖1(a)、(b)所示。由圖1(a)可看出，欲達相同殘餘濁度之混凝效果，單一之幾丁聚醣僅需單一之PACl加藥量一半以下，且產生之膠羽具良好沈降特性；當幾丁聚醣與PACl以1:4重量比混合後，其所需混凝劑量雖比PACl少，但膠羽的大小及沈降速度並無明顯改善；若幾丁聚醣與PACl以4:1重量比混合後，其混凝效果則與幾丁聚醣差不多，膠羽的大小與沈降速度甚至比幾丁聚醣還好。因此，若以四份的幾丁聚醣與一份的PACl混合後用作混凝劑，不但可達到與幾丁聚醣相當之混凝效果，還可減少所需成本。當幾丁聚醣與PACl以1:1重量比混合後，其效果可說是介於幾丁聚醣與PACl混凝效果之間，結果表示於圖1(b)。由圖可看出此1:1混凝劑之最適加藥劑量(達相同混凝後之殘餘濁度)明顯地較PACl少，且膠羽之大小及沈降速度雖不如幾丁聚醣好，卻較PACl之膠羽好很多，若考慮幾丁聚醣之成本較高，而又要達到比PACl還好的混凝效果，將幾丁聚醣與PACl以1:1重量比混合後進行混凝，為一可行的方法。

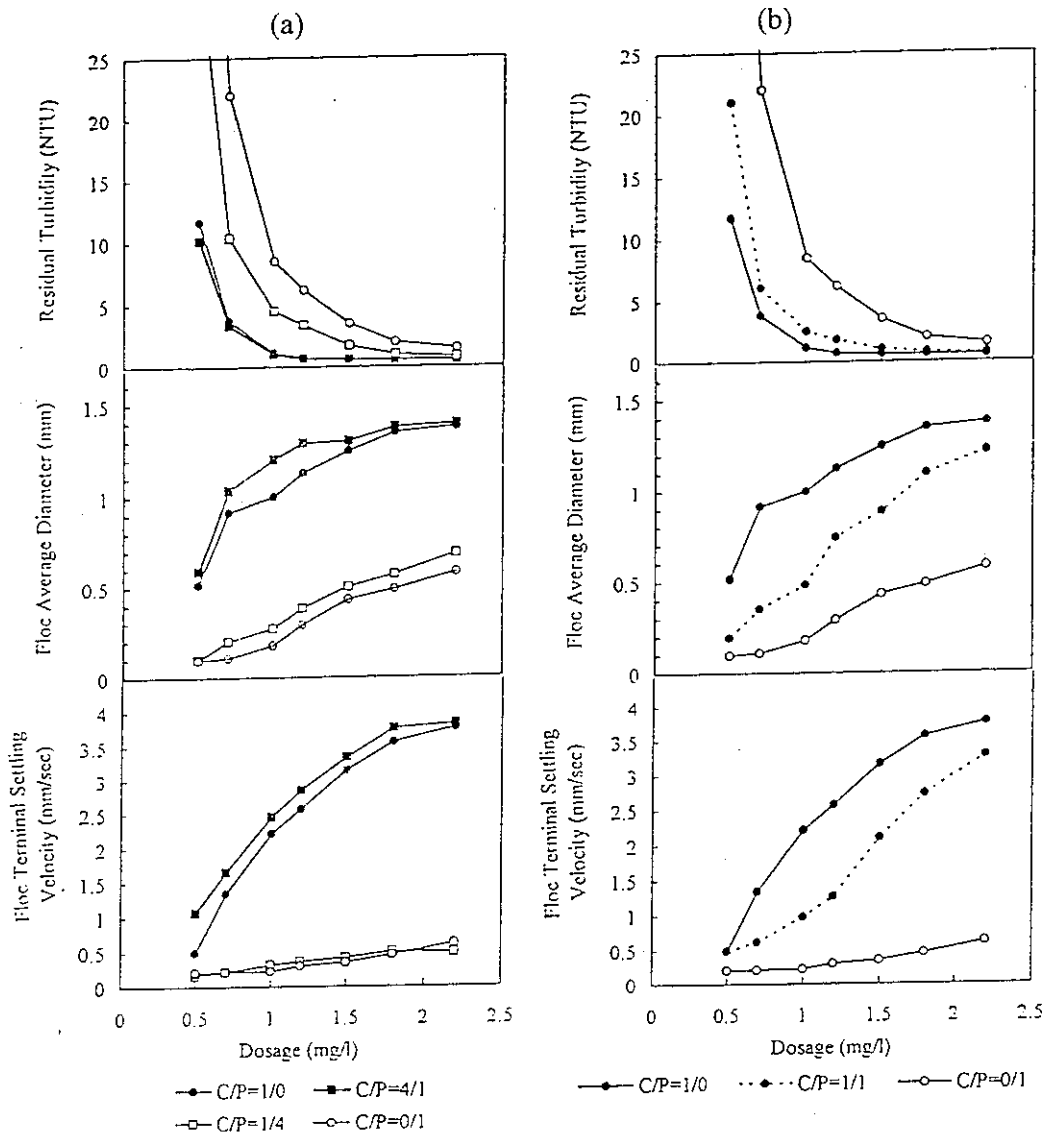


圖1(a)、(b) 幾丁聚醣與多元氯化鋁之混合混凝劑混凝人工皂土濁水後之殘餘濁度及形成膠羽之大小與終端沉降速度(Chitosan與PACl之重量比以C/P表示)

### 3-2 原水pH值對幾丁聚醣混凝之影響

配置90NTU之人工皂土濁水，控制濁度水之pH值分別為7、6、5、4及3，在固定其他條件下，以幾丁聚醣進行混凝實驗，得到在不同pH值下，幾丁聚醣加藥量與殘餘濁度、膠羽大小及膠羽沉降速度之關係。若定義混凝曲線切線斜率最大處為最適加藥點，則原水pH值與幾丁聚醣混凝劑最適加藥量之曲線關係如圖2所示。當幾丁聚醣所在溶液pH值越低，其表面游離的胺基比例越多，藉由電性中和吸附的顆粒則越多，因此需較少的加藥量即可達最適加藥。

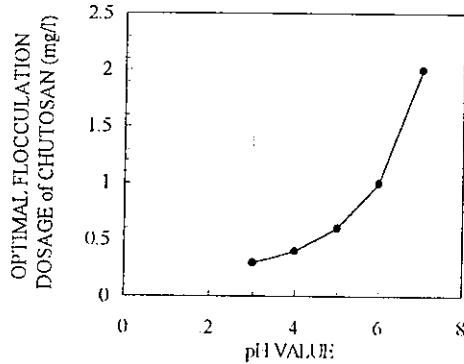


圖2 原水pH值與幾丁聚醣凝劑最適加藥量之關係

比較各pH值原水所得膠羽之特性，得出在各pH水質中加藥量與膠羽大小、膠羽沉降速度之關係，如圖3(a)、(b)所示。由圖可看出，在pH值越低的原水中，雖然所需之最適加藥量較少，但形成的膠羽卻較小，且沉降性較差。由此推測當幾丁聚醣凝劑水中皂土顆粒時，除了電性中和及架橋作用外，幾丁聚醣在中性水溶液中之蜷縮現象，亦會促使大而緻密性膠羽的形成，而在偏酸性之水溶液中，幾丁聚醣較無此蜷縮現象，因此在進行凝結時所得膠羽則較小且較不緻密。由此可發現，幾丁聚醣於中性水溶液中之蜷縮效應，在凝結皂土顆粒形成膠羽之過程中，提供形成緻密膠羽一個重要的機制。

### 3-3 攪拌能量對幾丁聚醣凝劑之影響

本研究將單一幾丁聚醣凝劑，針對90NTU人工皂土濁水在pH 7進行凝結實驗，控制快混轉速分別為75rpm及150rpm，固定快混時間20分鐘、慢混轉速30rpm及慢混時間20分鐘，得到加藥量與殘餘濁度、膠羽大小及膠羽沉降速度之關係，結果如圖4。由圖看出，在兩種快混轉速下，150rpm所需之最適劑量少於75rpm快混所需劑量。而達到最適凝結加藥後，此兩種轉速下所得的凝結膠羽，其大小及沉降速度並無明顯差異。由此可推斷，在達最適加藥量前，不同快混攪拌能量會造成不同凝結效果，但當達一定劑量後，則並無明顯影響。

### 3-4 原水顆粒性質之影響

本實驗另取高嶺土(Kaoline)及黏土(Clay)配置成濁度90NTU之人工濁水，以比較幾丁聚醣凝劑對不同顆粒之凝結效果。由圖5、6可看出幾丁聚醣凝劑雖可除水中高嶺土及黏土顆粒，但去除效果卻不如去除皂土顆粒那麼好，可見其凝結效果因顆粒性質而異，不同膠體顆粒可能因表面電性或表面離子不同，會有不同凝結效果。由本實驗得知，凝結皂土懸浮液效果最好，凝結黏土懸浮液效果最差。

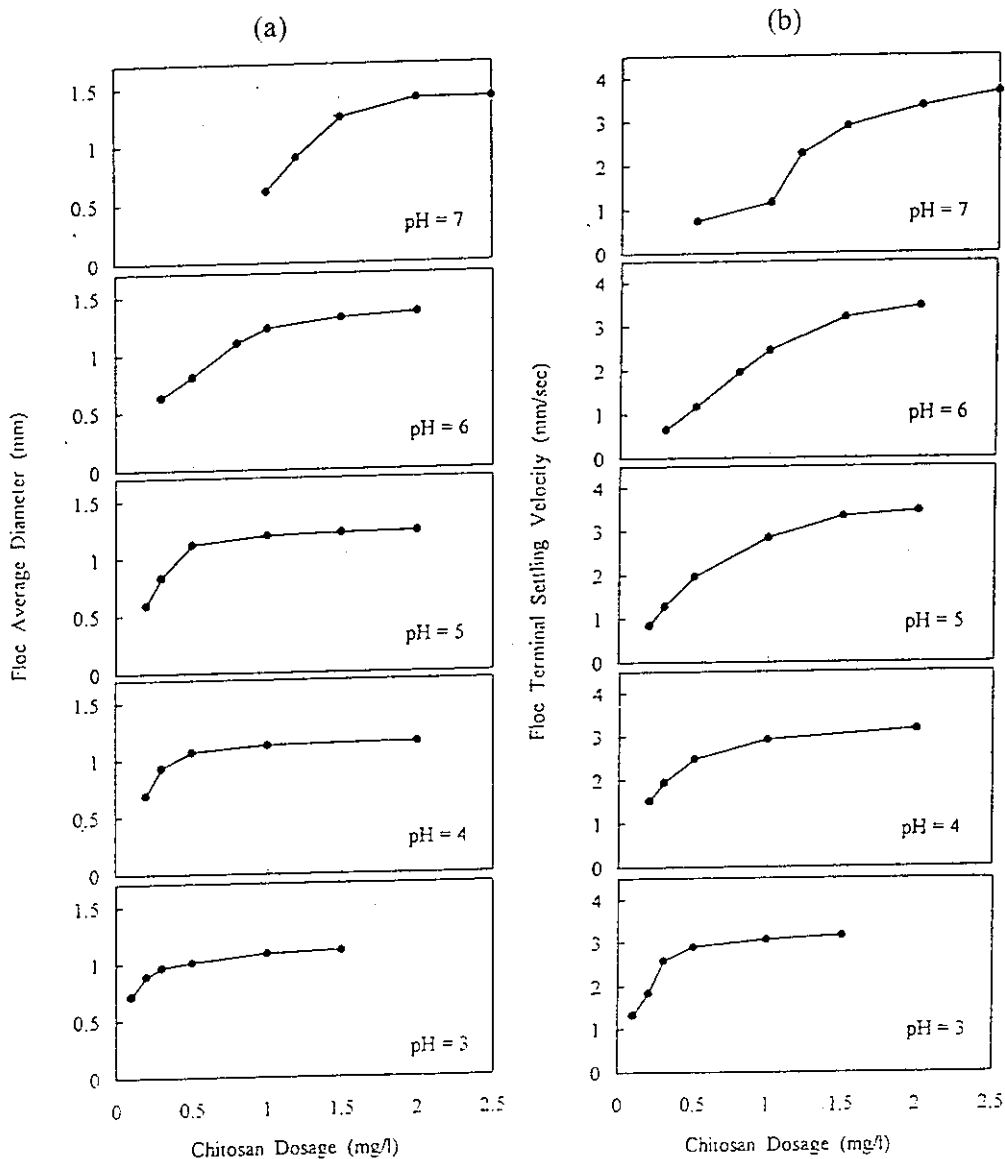


圖3 幾丁聚醣在不同pH水質中混凝加藥量與膠羽大小、終端速度之關係

### 3-5 實際原水應用實驗

本研究欲比較幾丁聚醣、多元氯化鋁及改良式混合混凝劑三者於實際濁水之混凝效果，針對70NTU之水廠原水進行混凝實驗，實驗結果如圖7所示。由結果得知，就所需加藥量而言，幾丁聚醣較PACl減少許多所需加藥，而混合混凝劑所需加藥量，雖不如幾丁聚醣少但亦比PACl少很多；就混凝膠羽之沉降特性而言，幾丁聚醣之膠羽比PACl之膠羽大許多，且沉降速度約為1.5倍，可見將幾丁聚醣應用於處理水廠原水時，不但可減少加藥量，且可獲得沉降良好之膠羽。就幾丁聚醣與PACl以1:1重量比混合之混合混凝劑而言，雖其所

需之加藥量較幾丁聚糖多，但仍少於PACI所需之加藥，且在最適加藥所得之膠羽，亦有相當於幾丁聚糖膠羽之沈降特性，比PACI之膠羽大且沈降速度快。因此若考慮幾丁聚糖成本比PACI高之因素，此混合凝劑亦可得到接近幾丁聚糖之凝沉效果。

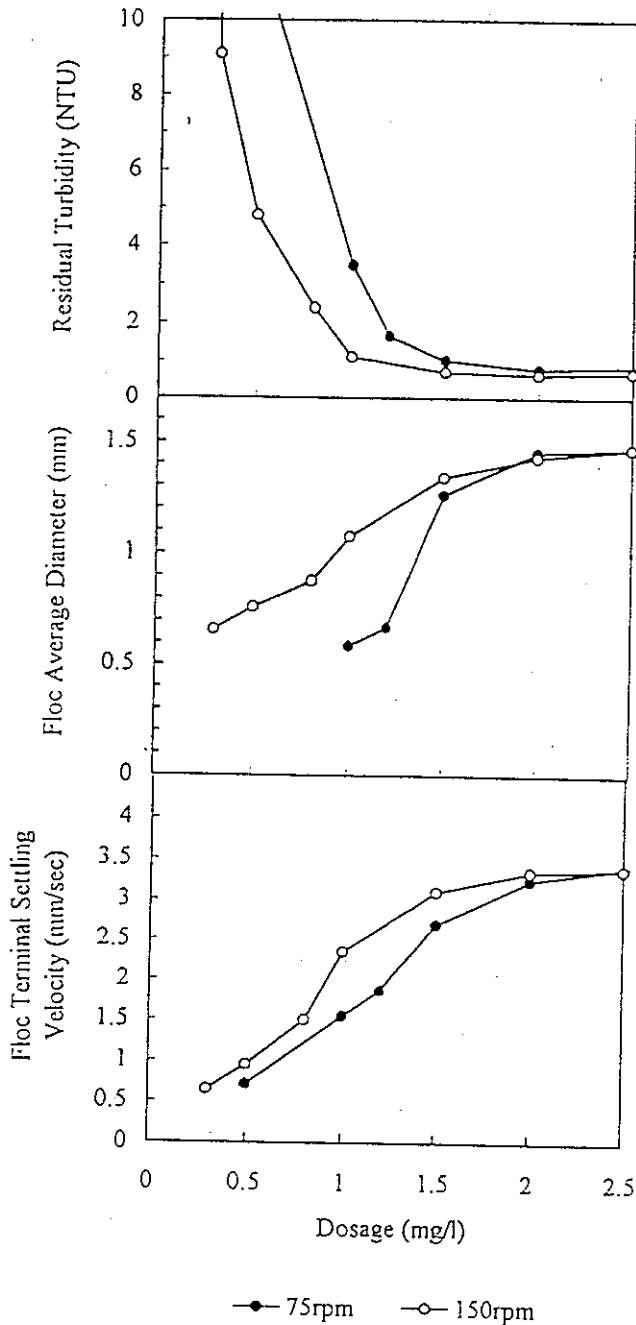


圖4 不同快混轉速下幾丁聚糖凝人工皂土濁水後殘餘濁度及形成膠羽之大小與終端沈降速度

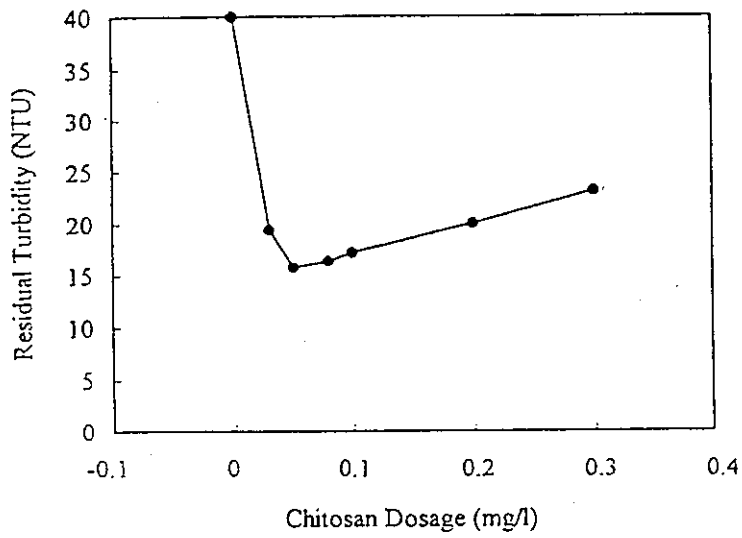


圖5 以幾丁聚醣凝劑凝高嶺土後加藥量與殘餘濁度之關係

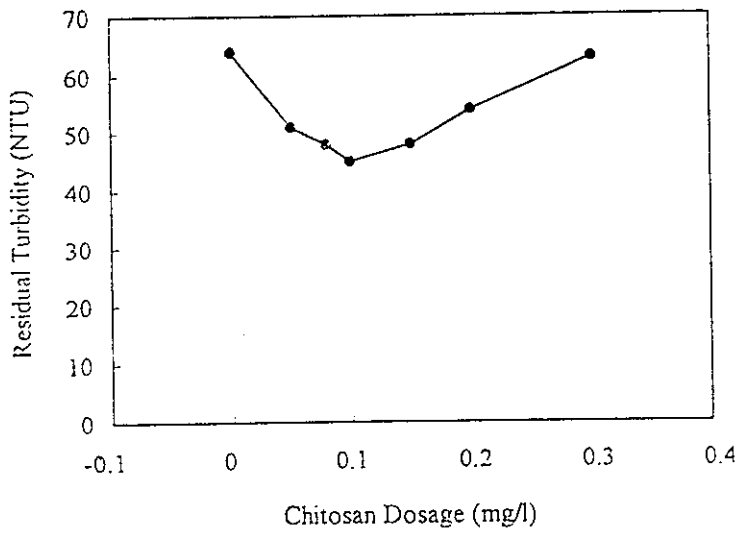


圖6 以幾丁聚醣凝劑凝高嶺土後加藥量與殘餘濁度之關係

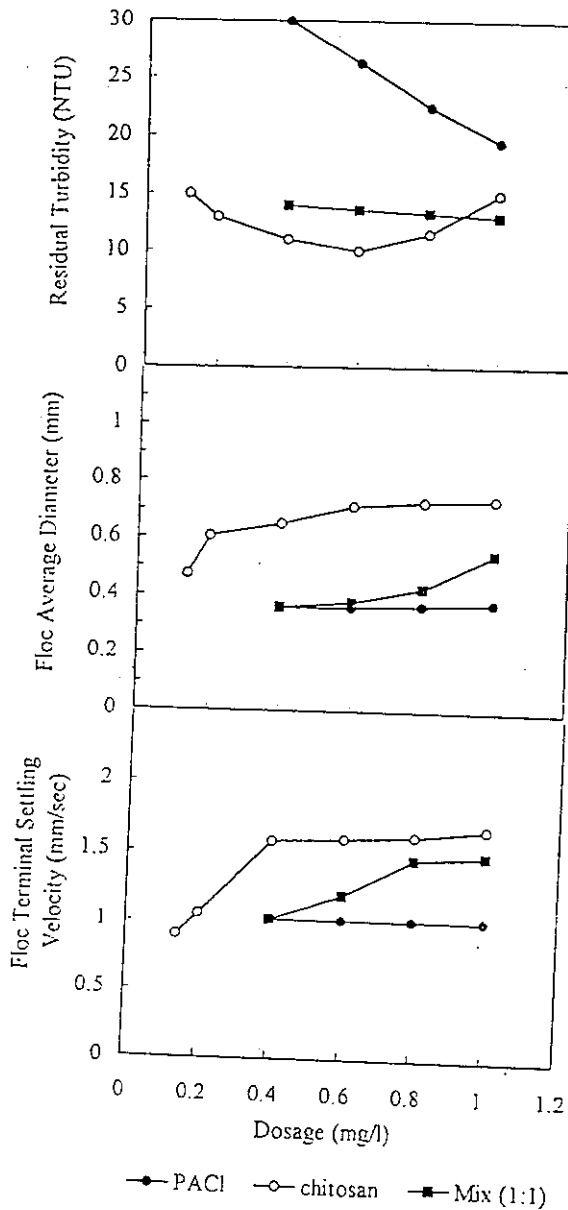


圖7 幾丁聚醣、多元氯化鋁及混合混凝劑在混凝實廠原水後之殘餘濁度及形成膠羽之大小與終端沉降速度

#### 四、結論與建議

1. 幾丁聚醣與PACI針對同一人工濁水進行混凝時，幾丁聚醣所需加藥量較少，且產生膠羽較大、沉降速度較快。當幾丁聚醣與PACI以4:1重量比混合後，產生膠羽沉降性較單一幾丁聚醣或PACI好，而若以重量比1:1比例混合，則混凝效果介於兩者之間。

2. 幾丁聚醣混凝pH值較低之人工濁水時，所需混凝劑量較少，但產生膠羽較小。快混攪拌速度越快，則所需加藥量越少。此外，水中顆粒性質是影響幾丁聚醣混凝之一重要因素。
3. 針對自來水廠實際濁度原水以幾丁聚醣進行混凝，所需加藥量較PACl少，且產生膠羽較大、沈降速度較快。
4. 本研究得知幾丁聚醣對不同顆粒具不同混凝效果，但未能確定受顆粒之何種特性所影響，因此需對本實驗所採用之皂土、高嶺土及黏土比較其性質之異同，才能進一步瞭解以幾丁聚醣混凝時，受顆粒何種特性影響。
5. 本研究僅針對膠體顆粒之去除進行實驗，對於存在水體中其他物質如有幾物等並未加以探討，建議後續研究可考慮探討有幾物吸附量對幾丁聚醣凝膠體顆粒及所需最佳劑量範圍之影響。
6. 幾丁聚醣因具有游離胺基而成陽離子型具電解質，因此幾丁聚醣混凝後之污泥含量高量胺基，此高量胺基是否造成臭味問題，仍有待進一步研究。而水中殘餘幾丁聚醣之胺基有可能於加氯消毒後產生氯胺，氯胺產生量及對人體造成傷害之風險，亦有待進一步評估。

## 五、致謝

研究期間，感謝自來水公司新竹第一淨水廠協助自來水原水之採集，僅此致謝。

## 六、參考文獻

- Carlos, K.S., Dolores, R.S. and Chokyum, R., (1982), Dilute Solution Behavior of a Cationic Polyelectrolyte, *Jour. of Applied Sci.*, **27**, 4467-4475.
- Domard, A., (1989), Rinaudo, M. and Terrassin, C., Adsorption of Chitosan and a Quaternized Derivative on Kaolin, *Jour. of Applied Polymer Science*, **38**, 1799-1806.
- Huang, C. and Chen, Y., (1996), Cogulation of Colloidal Particles in Water by Chitosan, *J. of Chemical Technology and Biotechnology*, (in press).
- Kawamura, S., (1991), Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in Water Treatment, *Jour. AWWA*, **10**, 88-91.
- Knorr, D., (1984), Use of Chitinous Polymer in Food, *Food Technol.*, **38**, 85-97.
- McLachlan, D. R. C. (1995), Aluminium and the Risk for Alzheimer's Disease, *Environmentrics*, **6**, 223-275.