

# 混凝絮凝兩階段加藥的效能評估

\*鄭雅伶，\*\*林佳蓉，\*\*\*劉志成  
國立臺灣科技大學化學工程系

## 摘要

本研究主要針對自來水處理程序中之混凝絮凝操作單元，比較一階段加藥與二階段加藥的效能。國內經驗顯示，二段式加藥，可以觀察到大型的膠羽，而且面對颱風高濁度原水，表現穩定，出水水質十分良好。學者 (Carlson and Gregory, 2000) 指出，疏水性有機物質吸附在新進形成的氫氧化鋁沈澱物表面，造成靜電與空間的障礙，令膠羽無法繼續聚集，結果造成膠羽細小，並影響後續固液分離效率。然而二段式加藥，得以透過第二階段形成之膠羽聚集，可有效提高處理效能。本研究比較三種不同加藥程序：傳統一階段加藥(快混→慢混)，連續快混兩階段加藥(第一次快混→第二次快混→慢混)，完全兩階段加藥(第一次快混→第一次慢混→第二次快混→第二次慢混)。初步結果顯示：完全二階段加藥效果最佳，可以得到最低的殘餘濁度。我們同時搭配小角度動態光散射儀量測微米級膠羽粒徑，並量測界達電位，提出初步之反應機制，推估與結晶過程之成核 (nucleation) 以及沈澱物之熟成 (ageing) 關係密切。

## 前言

由於台灣的特殊地形及多變的氣候條件，致使原水的水質變化甚大，對水廠的處理能力是一重大考驗。根據台北自來水廠的經驗顯示，當面臨颱風、豪雨等水質急遽惡化的情況時，以兩階段的加藥模式

取代傳統一階段的加藥策略時，出水的水質相對良好，操作亦較穩定。

由文獻上得知，天然有機物質存在會影響混凝絮凝反應，主要是所需劑量變大，最適化酸鹼值必須重新確認，以及膠羽細小，固液分離效果不佳，致使往後的過濾程序效率變差 (Gregor, 1997)；學者曾提出造成膠羽粒徑變小的原因，主要是天然有機物質吸附在氫氧化鋁為主的初級膠羽表面，因靜電力與空間障礙之影響，阻礙了膠羽繼續聚集為比較大的二級膠羽。近年來有學者提出可以多段式加藥模式取代傳統一階段的加強混凝。Carlson and Gregory (2000) 以兩階段加藥來處理含高濃度有機質的原水，由實驗證明，以兩階段處理過後的水其殘餘濁度為一階段的 75% 而且粒子數為一階段的 50%。而 Chow *et al.* (1999) 則指出，若以五段式加藥處理三種不同性質的原水，確實在第二至第三階段時就能達到一階段的去除率，由此可知，利用多段式加藥確實能有效的克服天然有機物質的影響，並且可能降低藥劑之使用量。

此次實驗的目的在於探討比較不同的加藥策略對混凝絮凝的淨水處理效能之影響，藉由二階段加藥的操作，探討水中濁度的高低，天然有機物質的影響，並透過膠羽粒徑的量測，對反應機制作進一步的探討。

## 實驗設備與方法

## 原水配製

水樣採用實驗室自行配製之人工原水(包括中低濁度及高濁度兩種)與實際原水。人工原水配製方法為：取高嶺土分別加入超純水配製成 0.5 g/L 及 0.03 g/L，同時加入 50 mg/L  $\text{NaHCO}_3$  (as  $\text{CaCO}_3$ )以控制鹼度，混合攪拌 24 小時直到充分水合，靜置 1 小時後取上澄液實驗之。而實際原水則於八月二十一日於青潭堰的取水口取得，於採樣前日恰逢翡翠水庫放水。

## 瓶杯試驗 (一階段)

先取 6 杯 500 毫升的水樣置於瓶杯試驗裝置上，調整 pH 值至  $7.5 \pm 0.1$ 。分別加入 0、4、8、12、16、20 mg/L (as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 不同濃度的多元氯化鋁 (PAC)，以 100 rpm 快混 3 分鐘後再以 45 rpm 慢混 20 分鐘，隨即關閉攪拌器靜置 30 分鐘。取上澄液測量濁度(Turbiquant 1500 T, Merck)、界達電位(Mastersizer 3000, Malvern、UV<sub>254</sub> (UV-160A, Shimadzu)、粒徑 (Mastersizer 2000, Malvern)，決定最佳混凝劑量。

## 瓶杯試驗 (連續快混兩階段-方法一)

將 v 先前決定之最佳混凝劑量分別以 1:1、1:4、1:9 的加藥比例，並配合第一次快混→靜置→第二次快混→慢混→靜置進行操作。取上澄液測量濁度、界達電位、UV<sub>254</sub>、粒徑。

## 瓶杯試驗 (完全快混兩階段-方法二)

將最佳混凝劑量分別以 1:1、1:4、1:9 的加藥比例，並配合第一次快混→慢混→第二次快混→慢混→靜置進行操作。取上澄液測量濁度、界達電位、UV<sub>254</sub>、粒徑。

## 膠羽粒徑分析

以 500 rpm 進行快混再以 1200 rpm 慢混；量測前需先將待測水樣攪拌均勻，並將其倒入燒杯中，經循環系統抽送水樣於小角度散射儀中，利用光散射法進行連續式偵測。

## 結果與討論

### 人工原水

### 劑量與殘餘濁度的關係

由於本實驗主要是針對自來處理程序中混凝絮凝操作單元，同時比較一階段加藥與兩階段加藥的效能，故未對對酸鹼值做太大的變動。由於水廠之混凝水的酸鹼值為 7.0~7.5，所以固定酸鹼值  $7.5 \pm 0.1$ ，並改變 PAC 加藥量濃度為 0、4、6、8、12、16 及 20 mg/L (as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，實驗結果如圖 1 所示。當不添加任何混凝劑，僅以簡單重力沉降時，無論是高濁度或是中低濁度的原水其濁度仍然無改變，顯示為穩定的懸浮系統。當多元氯化鋁 (PAC) 加藥量為 6 mg/L 時，則皆能將濁度有效去除至 4NTU 以下。所以我們選擇 PAC 加藥量為 6 mg/L 作為兩階段加藥程序的劑量條件。

### 一階段加藥與兩階段加藥的效能

本實驗先將酸鹼值控制於  $7.5 \pm 0.1$ ，PAC 總劑量為 6 mg/L，改變加藥比例分別為 1:1、1:4、1:9，加藥程序有連續快混兩階段加藥及完全快混兩階段加藥兩種。實驗結果如表 1 所示，當原水濁度為 259 NTU，劑量為 6 mg/L 其殘餘濁度為 3.54 NTU。透過加藥比例為 1:1 之連續快混兩階段加藥時，殘餘濁度為 1.14 NTU；若以完全快混兩階段加藥，則殘餘濁度降至 0.70 NTU。當原水濁度為 26.8 NTU，劑量為 6 mg/L 其殘餘濁度為 2.49 NTU。透過加藥比例為 1:1 之連續快混兩階段加藥時，其殘餘濁度為 0.21 NTU；若以完全快

混兩階段加藥，殘餘濁度則降至 0.16 NTU。比較兩者方法間的差異，當加藥比例改變至 1:4、1:9 時兩者的處理效能差異變化不大，但總括來說，完全快混兩階段加藥處理效果較佳，同時不論原水濁度為何，使用兩階段加藥程序均較一階段加藥程序來的穩定。

### 一階段、二階段加藥之膠羽粒徑

我們利用小角度光散射儀測定膠體粒徑，以線上即時量測方式記錄粒徑的大小變化。其中除了操作較為簡易外，也有現地分析的優勢，可以避免膠羽性質因時間的拉長而改變 (Lartiges *et al.* 1995)。

由圖 2 可知在一階段加藥之膠羽粒徑，原水的粒徑呈現多分佈的狀態，且大部分集中在  $10\mu\text{m}$  以下。加入 PAC 後，可以明顯發現粒徑於快混 3 分鐘內的分佈逐漸轉變成單一的寬分佈。當 PAC 加藥量為  $4\text{mg/L}$ ，粒徑轉變成雙分佈；當加藥量大於  $8\text{mg/L}$ ，粒徑轉變成單一的寬分佈。而當進入慢混的前 5 分鐘內膠羽粒子有明顯變大的趨勢，但在慢混結束時，PAC 劑量為  $6\sim 20\text{mg/L}$  間，膠羽粒徑卻相當接近。由圖 3 可進一步發現，原水中  $10\mu\text{m}$  以下粒子大量減少，多轉成  $10\sim 100\mu\text{m}$  之間的大粒子，並隨著劑量的增加而有明顯的粒子成長。

由圖 4 發現在二階段加藥時，其膠羽粒徑明顯比一階段加藥來的小，而改變二階段加藥比例時其膠羽粒徑，並無明顯的變化。在本實驗中所利用之儀器，為了能使液體順利被吸入儀器中，其攪拌的速度必須大於  $500\text{rpm}$ ，因此有可能打散結構較為鬆散或凝聚力量較弱的粒子，而低估粒徑。

### 實際原水

原水的性質如表 2 所示。事實上，影響混凝絮凝效率的參數包括原水的性質、

溫度、pH 值、混凝劑的種類及劑量與快混的強度和時間 (Rossini *et al.*, 1999)。此次實驗由於根據  $\text{UV}_{254}$  的數據可知，水中有機質的含量甚低，因而僅以濁度的去除及粒徑的變化為主要指標，故選擇 pH 值為中性範圍進行本次實驗。

### 一階段加藥模式

隨著添加劑量的增加，殘餘濁度有下降後持平的現象發生。由界達電位可推知，在劑量比較低時，去穩定機制主要為電性中和，若劑量漸高，則以沈澱絆除作用漸漸取代電性中和。在一階段的加藥系統中， $4\text{mg/L}$  以上的添加量可以得到良好的濁度去除，此與其他文獻的結果相同 (林玉君, 2000)。

原水的粒徑為三段式的分佈，與人工原水的單一分佈不同 (圖 7)。約  $800\mu\text{m}$  大小的粒子由於粒徑甚大，易於沈降，在濁度上並未顯現出此特點；但隨著攪拌時間與添加劑量增加，在此分佈上的粒子會迅速往  $100\mu\text{m}$  大小移動。由粒徑大小隨時間變化得知，隨著攪拌時間越長，膠羽因為抗剪力的能力不足，而有破碎的情形發生，我們仍選定特定時間進行粒徑量測，藉此作比較。於快混期間，會有些許約為  $1\mu\text{m}$  大小的粒子存在，隨著慢混的時間漸增，這些粒子會被有效的絮凝成較大顆粒。

### 二階段加藥模式

為了瞭解不同的條件下，膠羽成長的情形，因此以連續快混及完全快混兩階段加藥進行探討；比較在完全靜置無外力擾動下，僅靠粒子自由碰撞，或給予小能量的攪拌，促使小顆粒凝聚成大顆粒，促進小粒子的移除；另外，水解產物或沈澱物之熟成 (ageing) 亦是因素。

由一階段的瓶杯實驗得知最佳混凝劑量為  $4\text{mg/L}$  以上，因此選擇以  $4\text{mg/L}$  做為此實驗的添加劑量。就濁度的去除看

來，不管是連續快混兩階段或是完全快混兩階段，殘餘濁度為 0.03~0.09 NTU，皆比一階段的 0.13 NTU 來的低；可知，透過二階段的加藥模式，確實能達到較好的濁度去除率，如此，即能以較少的添加劑量，達到相同的最低濁度值。而且藉由界達電位的數值可知，其作用機制不僅靠電性中和達到顆粒去穩定，沈澱絆除現象亦同時發生作用。以不同的加藥比例來看，可發現，不管是何種兩階段加藥，以 1:9 的比例添加藥劑，都有較佳的去除率。在此推斷，先行加入少量的多元氯化鋁，能與水中帶負電的顆粒進行電性中和，彼此緊緊接合，在第二次添加較大劑量之多元氯化鋁形成較多的氫氧化鋁沈澱時，能吸附在其表面，以達到更有效的去除。

在粒徑方面，不論是連續快混兩階段或是完全快混兩階段，隨著攪拌時間越長，膠羽破碎的情形並沒有發生，因此可知，兩階段所形成之膠羽其結構較為緻密，具有較大的抗剪力的能力，對後續的處理程序有正面性的幫助。連續快混兩階段在靜置過後，會出現一個大顆粒的分佈；而完全快混兩階段中，第一次與第二次慢混後的粒徑相差不大，但第二次慢混的粒徑分佈較第一次來的窄。

我們初步認為混凝劑水解反應及其產物是重要的因子。Van Benschoten and Edzwald (1990)指出，鋁鹽加入水中，將形成不同比例之單體、聚合物、與沈澱物之物種；多元氯化鋁相較於明礬，產生比較高比例的聚合物，並且在沈澱與溶解的過程保持結構不變，令其應用比較不受水質其他參數的影響。類似的研究亦曾針對鐵鹽 (Baltpurvins *et al.*, 1996)，顯示反應先形成之介穩氫氧化鐵沈澱 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 會慢慢熟成為 goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) 或 hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )；其中決定因子是酸鹼值與陰離子種類。整個過程其實是大量被包覆在瞬間形成之膠羽中之非結晶結構水慢慢釋出的過程。單一階段與二階段的加藥，直接影響的當然是氫氧化鋁沈澱的

特性，尤其是本文指涉的原水系統所含的有機物質濃度甚低。初步的結果顯示二階段混凝絮凝膠羽粒徑普遍較小，可能代表其中膠體作比較緊密的排列，或其沈澱物之含水率較低。在後續的研究中，我們計畫透過膠羽的碎形維度分析及沈降實驗，進一步的驗證此假設；並探究是否二階段加藥之膠羽亦是有更高的沈澱速度 (Chakraborti *et al.*, 2000)。

接下來的研究則針對天然有物質的影響。文獻曾以預先形成之膠羽為吸附劑，研究腐植質的吸附行為；結果發現慢混時間、攪拌強度均影響吸附，而且決定膠羽粒徑 (Angbo *et al.*, 1990)。研究亦指出在軟水中，腐植質藉吸附抑制膠羽的成長；在硬水中，則因與鈣鹽形成錯合物，其較低的吸附親和力亦阻礙細小膠羽的凝集 (Fettig and Ratnaweera, 1993)。我們在此預見多元氯化鋁與明礬水解特性之不同，可以預見二階段加藥的加強效應可能在明礬加藥系統更為明顯。我們將透過水廠原水的取樣，搭配人工原水含添加腐植質等模型的研究與分析，深入探討反應機制，並討論在自來水工程實務上的可能應用。

## 結論

1. 由本實驗結果得知，無論是人工原水或是實際原水，完全二階段加藥效果最佳，均可得到最低的殘餘濁度。
2. 利用二階段加藥，應可得到較為緻密的膠羽，其抗剪力的能力較一階段加藥來的好。

## 參考文獻

1. 林玉君，「以混凝-絮凝處理高濁度原水之研究」，國立台灣科技大學化學工程學系，台北 (2000)。
2. Angbo, L., Mazet, M. and Wais Massa, M. T., "Adsorption of Humic Substances onto Prebuilt Floccs", *Wat. Supp.* Vol. 9, 87-91 (1991).

3. Baltpurvins, K. A., Burns, R. C. and Lawrance, G. A., "Effect of pH and Anion Type on the Aging of Freshly Precipitated Iron (III) Hydroxide Sludges", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 939-944(1996).
4. Carlson, K. H. and Gregory D., "Optimizing Water Treatment with Two-Stage Coagulation", *J. Environ. Eng., ASCE*, Vol. 126, 556-561 (2000).
5. Chakraborti, R. K., Atkinson, J. F. and Van Benschoten, J. E., "Characterization of Alum Floc by Image Analysis", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, 3969-3976 (2000).
6. Chow, C. W. K., van Leeuwen, J. A., Drikas, M., Fabris, R., Spark, K. M. and Page, D. W., "The Impact of the Character of Natural Organic Matter in Conventional Treatment with Alum", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 40, No. 9, 97-104 (1999).
7. Fetting, J. and Ratnaweera, H., "Influence of Dissolved Organic Matter On Coagulation/Flocculation of Wastewater by Alum", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 27, No. 11, 103-112 (1993).
8. Gregor, J. E., Nokes C. J. and Fenton E., "Optimising Natural Organic Matter Removal from Low Turbidity Waters by Controlled pH Adjustment of Aluminium Coagulation", *Wat. Res.*, Vol. 31, No. 12, 2949-2958 (1997).
9. Lartiges, B. S., Bottero, J. Y. and Coupel, J. F., "Optimising Flocculant Demand by Following Floc Size Distribution", *J. Wat. SRT-Aqua*, Vol. 44, 219-223 (1995).
10. Rossini, M., Garrido J.G. and Galluzzo, M., "Optimization of the Coagulation-Flocculation Treatment : Influence of Rapid Mix Parameters" *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 8, 1817-1826 (1999).
11. Van Benschoten, J. E. and Edzwald J. K., "Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminum Salts-I. Hydrolytic Reactions of Alum and Polyaluminum Chloride", *Wat. Res.*, Vol. 24, No. 12, 1519-1526 (1990).
12. Vrijenhoek, E. M., Childress, A. E., Elimelech, M. Tanaka, T. and Beuhler, M. D., "Removing Particles and THM Precursors by Enhanced Coagulation", *J. AWWA*, Vol. 90 (4), 139-150 (1998).

表 1. 人工原水效能比較

(1) 高濁度原水(259 NTU)

連續快混兩階段加藥				完全快混兩階段加藥					
加藥比例		1:1	1:4	1:9	加藥比例		1:1	1:4	1:9
項目					項目				
殘餘濁度(NTU)		1.41	0.79	0.66	殘餘濁度(NTU)		0.70	0.65	0.63
UV <sub>254</sub> 吸收度		0.001	0.001	0.001	UV <sub>254</sub> 吸收度		0.002	0.002	0.002

(2) 中低濁度原水(26.8 NTU)

連續快混兩階段加藥				完全快混兩階段加藥					
加藥比例		1:1	1:4	1:9	加藥比例		1:1	1:4	1:9
項目					項目				
殘餘濁度(NTU)		0.21	0.12	0.05	殘餘濁度(NTU)		0.16	0.16	0.06
UV <sub>254</sub> 吸收度		0.001	0.001	0.001	UV <sub>254</sub> 吸收度		0.001	0.001	0.001

表 2. 原水水質

pH 值	7.38
溫度 (°C)	28.3
濁度 (NTU)	26.8
鹼度 (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	42.38±0.94
界達電位 (mV)	-15.1±1.7
UV <sub>254</sub> 吸收度	0.010

表 3. 原水二階段加藥去除成效

連續快混兩階段加藥				完全快混兩階段加藥					
加藥比例		1:1	1:4	1:9	加藥比例		1:1	1:4	1:9
項目					項目				
殘餘濁度(NTU)		0.08	0.07	0.04	殘餘濁度(NTU)		0.06	0.09	0.03
界達電位 (mV)		3.1±0.6	3.8±0.9	3.4±0.8	界達電位 (mV)		3.2±0.5	3.5±0.5	3.3±0.7
UV <sub>254</sub> 吸收度		0.008	0.008	0.008	UV <sub>254</sub> 吸收度		0.010	0.008	0.010

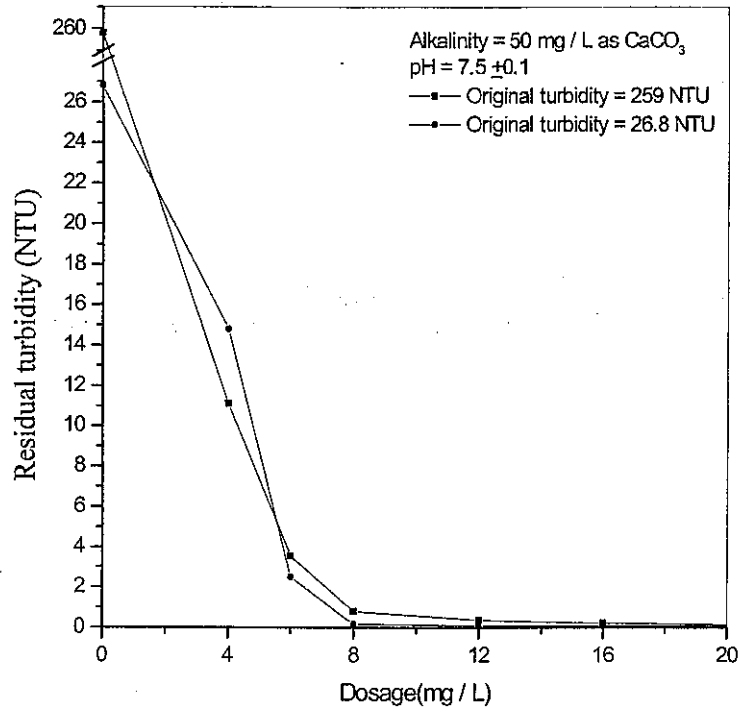


圖 1.人工原水添加劑量與殘餘濁度之關係

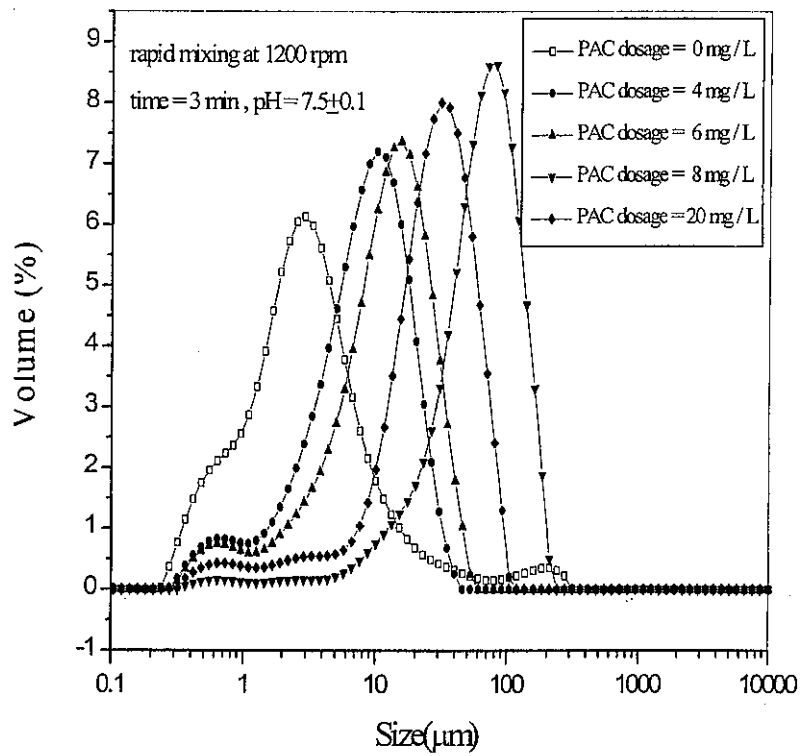


圖 2. 人工原水一階段加藥膠羽粒徑分佈(快混 3 分鐘)

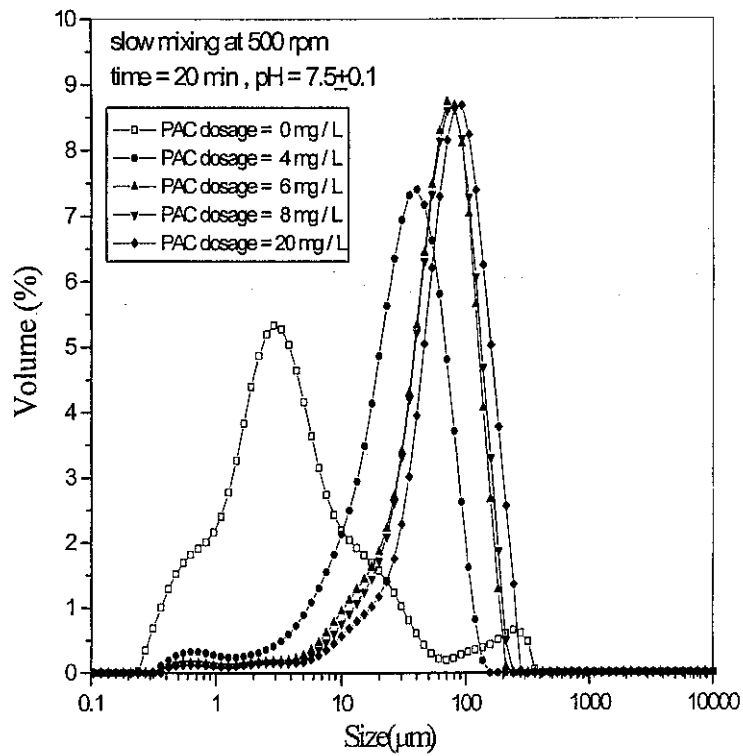


圖 3. 一階段加藥膠羽粒徑分佈(慢混 20 分鐘)

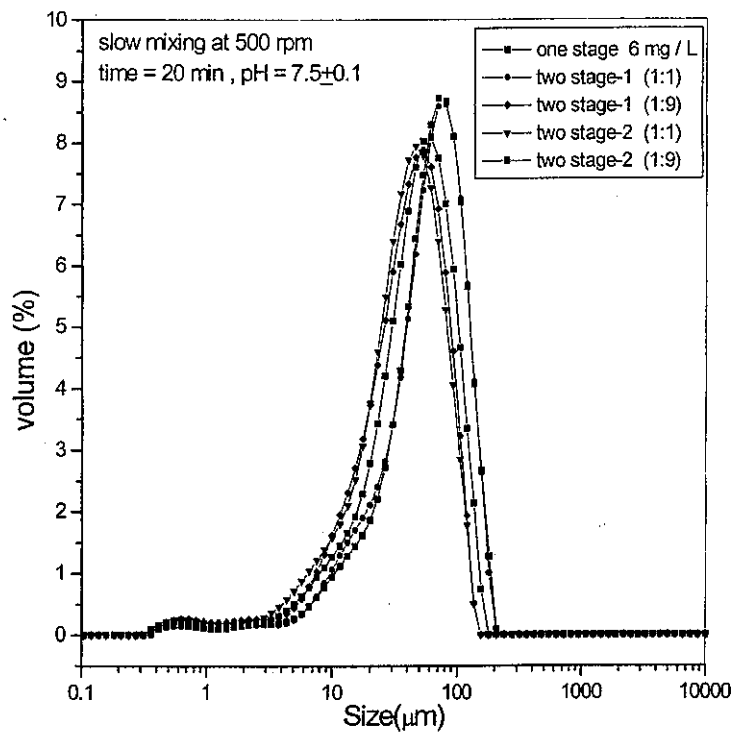


圖 4. 二階段加藥膠羽粒徑分佈

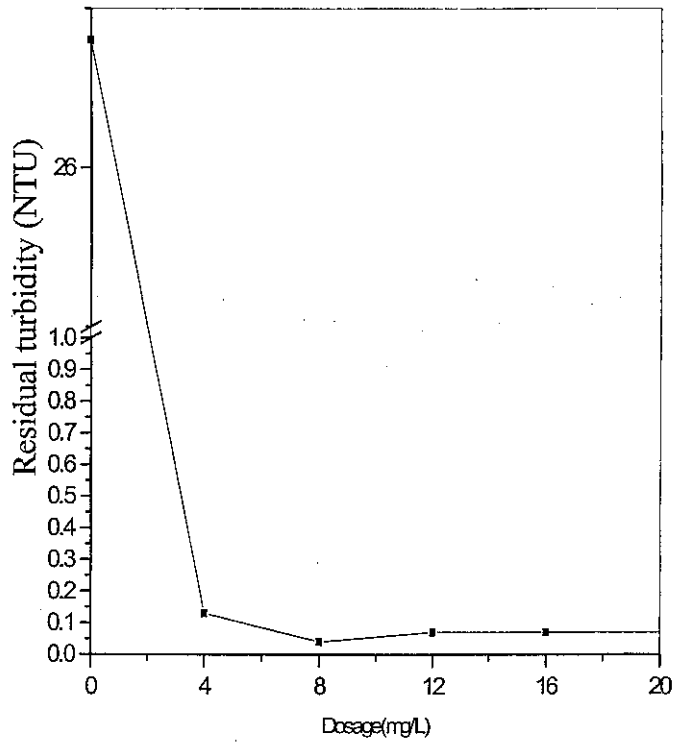


圖 5. 原水 PAC 添加量與濁度之關係圖

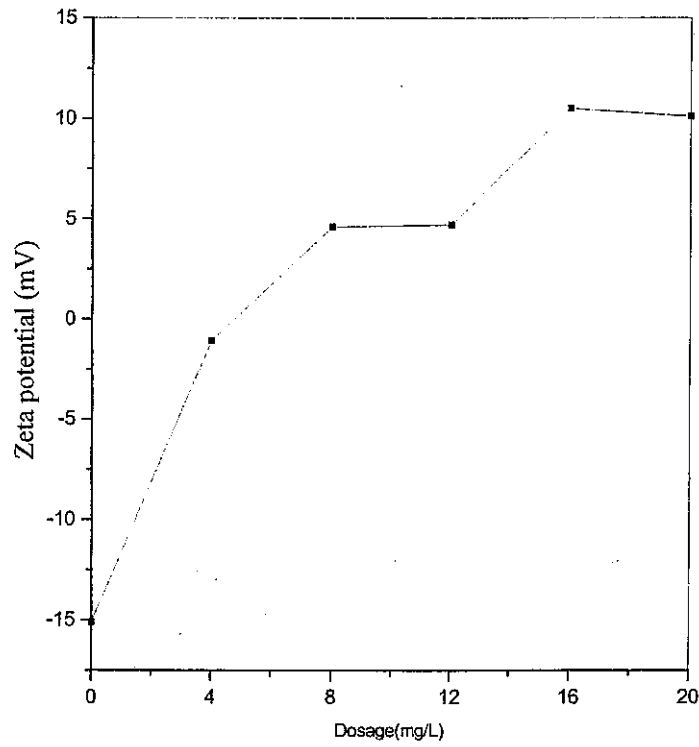


圖 6. 原水 PAC 與界達電位之關係圖

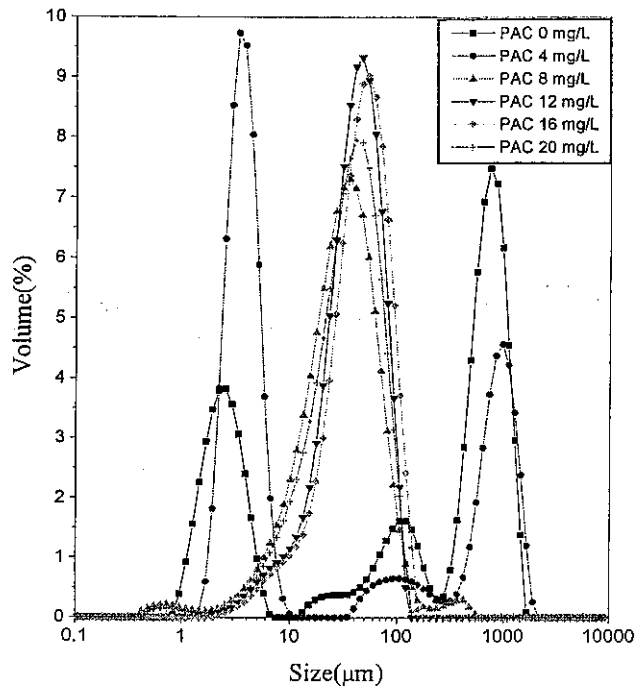


圖 7. 原水一階段加藥膠羽粒徑分佈  
(快混 3 分鐘)

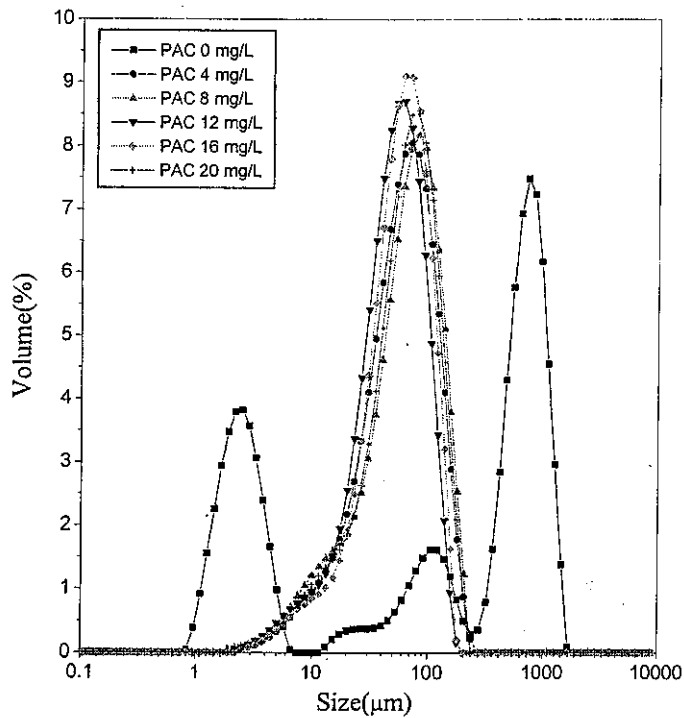


圖 8. 原水一階段加藥膠羽粒徑分佈  
(慢混 20 分鐘)

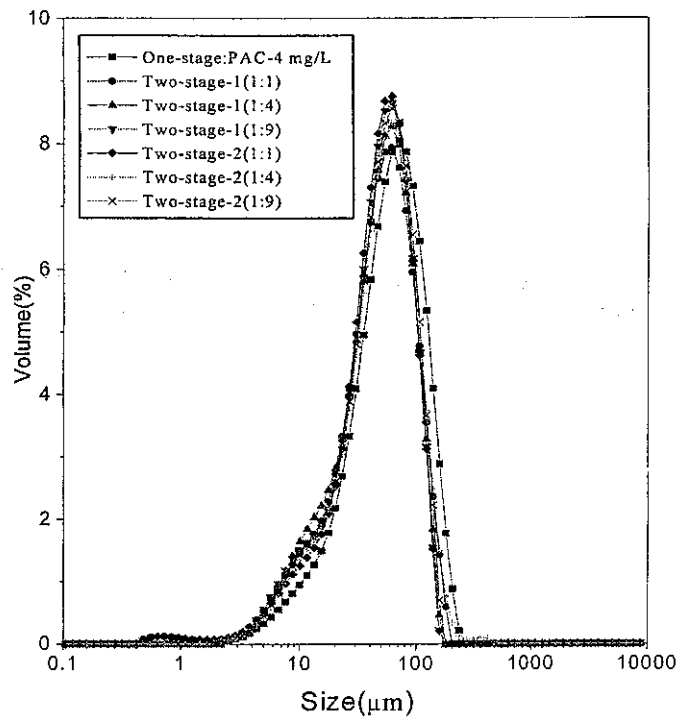


圖 9. 原水中添加 4 mg/L 的一階段與兩階段慢混粒徑變化