

加壓懸浮石灰槽之鹼度酸度草酸及硫酸減量機制及表面溶解研究

國科會精簡結報 94-2211-E-032-005-

李柏青 淡江大學水資源及環境工程學系

摘要

在工業上酸、鹼廢水處理，通常最直接是以加酸或加鹼達到中和的目的，然而投藥點的設計數量、方式與控制加多少酸或鹼以真正達到中和效果，在水質變化大及大規模的處理量的情況下，便會發現其設置方式不僅處理設備佔空間外，在加藥調節pH值的控管、處理效率及污泥的清除上也變的十分困難。1999年，在美國由Barnaby J. Watten等人首創PLB流體化石灰石床(pulsed limestone bed)系統，其目的是用以處理礦區所造成的酸礦水(Acid Mine Drainage)污染問題，PLB系統在處理酸性廢水的成果上效果十分顯著，然而，PLB系統的設計概念在實際應用於處理工業上酸性廢水的相關設備卻是不多見的，有鑑於此本文利用PLB的設計原理改良以密閉式流體化石灰石床系統(Fluidized Limestone Bed, FLB)來探討其石灰石的溶解速率、機制，並由實驗中發現FLB系統在處理酸水上除了石灰石中和酸水中的氫離子外，加入的二氧化碳中的 HCO_3^- 亦對於整個系統的反應上有著重大的貢獻。

一、前言

一般流體化床系統具有佔地面積小、處理效率高以及在應用上具多樣化的特性，此類系統的設計概念非常適合應用在屬於地狹人稠卻產業密度高的地區。1999年，在美國由Barnaby J. Watten等人首創PLB流體化石灰石床(pulsed limestone bed)系統，其目的是用以處理礦區所造成的酸礦水(Acid Mine Drainage)污染問題，PLB系統在處理酸性廢水的成果上效果十分顯著，然而，PLB系統的設計概念在實際應用於處理工業上酸性廢水的相關設備卻是不多見的，主要問題在於PLB系統中石灰石的溶解速率、機制無法確實有效的掌握，應用於工業廢水處理上缺乏足夠的設計及理論依據。

本研究希望藉 PLB 流體化石灰石床(pulsed limestone bed)系統在廢水直接與中和藥劑接觸反應的技術闡明在 PLB 系統的設計概念下，中和藥

劑(石灰石)的反應變化、處理酸性廢水的效率及傳輸反應方式。PLB 系統其石灰石溶解與沉澱反應特性除了應用於處理酸礦水以外，在其他酸性溶液下反應的研究並不多見，而不同水力條件下對於系統反應成效及影響亦鮮少被探討。因此，在本研究中將探討石灰石在反應系統中處理草酸及硫酸水溶液上的差異性，依照 PLB 系統設計概念以石灰石在酸性溶液中溶解反應速率與不同水力條件及不同二氧化碳分壓下反應的結果來比較處理草酸及硫酸水溶液上的差異性。

二、文獻回顧

石灰石為一種便宜、用途廣泛且含量充沛的礦物，利用石灰石處理酸水溶液是傳統處理酸水溶液的方式之一，石灰石的主要成份是碳酸鈣，與強酸反應生成二氧化碳與含鈣鹽類。另外碳酸鈣與酸反應時往往需要大量

的反應時間以及表面積才能將酸水溶液中中和，且反應過程中會因沉澱物於石灰石表面形成沉澱，包覆著石灰石表面而使其中和能力降低，再者受沉澱物質包覆的石灰石，亦需要額外的處理成本，因此較少在工業上發現其應用於酸水處理系統中。

石灰石應用於工業上酸水處理的困難之處，可歸納如下四點：

- a. 石灰石反應時間及反應結果難以掌握
- b. 石灰石容易被沉澱物所包覆
- c. 仍需定期清理更換石灰石
- d. 處理效果不顯著

三、實驗材料與方法

本研究主要劃分為密閉式流體化石灰石床系統(Fluidized Limestone Bed, FLB)圖1及密閉式振盪系統(Vibration System, VS)圖2所示的兩種系統，藉由兩系統不同的擾動方式分別探討在處理自來水、硫酸酸水及草酸酸水隨著二氧化碳的加壓變化下系統中固體反應物(石灰石)及出流水水質的變異性，實驗條件如表1所示：

1. FLB操作方法

將2000g的石灰石藉由漏斗緩慢倒入固-液反應管中，再將系統切換至石灰石清洗模式，以自來水流量6L/min(清除浮渣)、8L/min(清除石灰石粉末)兩段式各清洗5分鐘後停止運轉。隨後將系統切換至進、排水模式，將原水(自來水、硫酸或草酸水溶液)控制流量10L/min運轉1分鐘30秒以上(排除系統中清洗水所需時間)後停止運轉，並將系統中原水控制在11~12L左右後切換為循環模式，控制變頻器使原水以

10L/min的流量後運轉系統。系統運轉反應完，待關閉氣體進流閥後開啟採樣閥，以採樣筒採水樣2L後，以1L定量瓶定量水樣至1L，將1L水樣緩慢倒入至抽氣過濾裝置過濾，過濾用濾紙為1.5 μ m(Whatman GF/Cgrade 934AH)玻璃纖維濾紙，過濾後以500mL定量瓶定量500L的濾液，將濾液分別倒入標示為曝氣(FA)及未曝氣(FNA)的PP材質採樣瓶中，將標示為曝氣的水樣以0.1L/min的曝氣裝置曝氣七分鐘後進行水樣分析。

2. VS系統操作方法

將100mL原水藉由漏斗緩慢倒入系統中，再將200g的石灰石順著1L原水緩慢帶入至系統內。先開啟洩壓閥後以5L/min流量通入CO₂ 30sec，使系統內充滿CO₂後再關閉洩壓閥，調整CO₂壓力至穩定，以40mm振幅，120下/min振盪運轉。系統運轉反應完，待關閉氣體進流閥後開啟洩壓閥洩壓，將系統中水樣直接倒入至採樣筒中，同FLB方式處理分析水樣。

四、結果與討論

1. 硫酸溶液、草酸溶液及CO₂壓力對於反應系統水質變化之影響

表2為FLB系統中和自來水、3mM與6mM硫酸和6mM草酸水溶液反應後鈣離子濃度、酸度、鹼度與反應前酸度加反應後鹼度水質比較表，從表中可以發現下列特點：

- a. 自來水部份的鈣離子濃度、鹼度和反應前酸度加反應後鹼度水質呈現結果非常的相似，這說明了在自來水情況下溶液中的鈣離子濃度與鹼度的變化都是由石灰石本身的溶解

所造成的，即是溶解多少的石灰石就會產生多少的鈣離子濃度和鹼度，而提供的二氧化碳壓力則能夠提高石灰石在反應溶液中所能溶解的程度。

- b. 硫酸部分的鈣離子濃度和反應前酸度加反應後鹼度水質呈現結果相似，但是在鹼度部分上卻有著差異，此現象說明了在硫酸反應溶液中石灰石的溶解過程包含了與硫酸以及與二氧化碳兩部分的反應變化。在石灰石與硫酸反應部份，由表中的0kPa資料可瞭解硫酸能夠使石灰石溶解，然而溶解的程度卻受硫酸本身所含的酸度所控制，當參與硫酸反應而溶解的石灰石產生的鹼度與硫酸的酸度中和後，石灰石本身便不易再繼續的溶解(排除與系統中的二氧化碳反應時)。而在加入二氧化碳反應部份，石灰石溶解理應如同自來水的反應產生一定量的鈣離子濃度與鹼度，然而實際上在此部分的鈣離子濃度與鹼度卻有著一定的差值，且此差值與反應前的酸度是一致的。因此，由上述可歸納出，在硫酸與自來水的差別主要在於反應前溶液中的酸度，此一部份的酸度非常容易與溶液中的鹼度中和(鹼度來源可以是石灰石與硫酸反應或者由石灰石與二氧化碳反應產生)，因此便使得硫酸部分的鹼度和鈣離子濃度或者反應前酸度加反應後鹼度水質呈現結果有所差異。
- c. 草酸部分的鈣離子濃度和鹼度水質呈現結果相似，但是在反應前酸度加反應後鹼度部分上卻有著差異，這是因為草酸除了與硫酸同樣的酸

度會與石灰石溶解產生的鹼度行中和反應外，草酸比硫酸更容易與石灰石溶解後溶液中的鈣離子形成草酸鹽類沉澱所致。

綜合以上結果可以瞭解到在反應中提供二氧化碳能改變溶液中的酸度與反應平衡時溶液的pH值並能增加石灰石溶解的程度，而石灰石的溶解將成為提供溶液中鈣離子及鹼度的來源，在一般情況下溶液中的鈣離子與鹼度值(as CaCO_3 mg/L)是一致的。然而當溶液中有易與鈣離子反應而形成鹽類沉澱的物質(如草酸根離子)存在時，或者當溶液中有硫酸或者草酸等酸性溶液存在，鹼度將會中和其酸度，如此便會使得溶液中鈣離子與鹼度值不一致。另外值得注意的是在提供二氧化碳的條件下，在不同壓力下雖然溶液中的鈣離子濃度與酸度會因不同的反應條件而改變。

2. 總碳酸含量(C_{TCO_3})與鈣離子濃度分析

在諸多文獻中不難發現研究者討論二氧化碳濃度與石灰石的溶解速率或者鈣離子濃度的關係(Plummer et al., 1979 ; Marwan Alkattan, 1998 ; Watten et al., 2004 ; Zaihua Liu et al., 2005)，因此，本研究將藉由實驗中測得鈣離子濃度與利用附錄中的(9)式算出總碳量 C_{TCO_3} 便可瞭解石灰石溶解與 C_{TCO_3} 、 H_2CO_3^* 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 之間的關係。

圖 3 為比較FLB系統(上圖)與VS系統(下圖)分別在自來水、硫酸水溶液及草酸水溶液反應下鈣離子濃度與 HCO_3^- 關係圖，圖中兩系統趨近相同的斜率顯示兩系統中鈣離子濃度與

HCO_3^- 濃度比皆近似為1:2的特性，且比較在同樣的反應溶液條件下，兩系統呈現的截距亦十分相似，隨著反應溶液中的氫離子濃度越高鈣離子的濃度亦越多，這表示了截距的數值可能為石灰石與氫離子反應的特性，而四種溶液與石灰石溶解反應的結果顯示6mM的草酸水溶液>6mM的硫酸水溶液>3mM的硫酸水溶液>自來水溶液，至於在相同濃度的草酸與硫酸水溶液中，為何草酸在溶解石灰石的程度比硫酸優越，主要是硫酸與石灰石反應易在石灰石表面產生沉積物，降低與石灰石反應的面積所致。另外從圖中可以明顯比較出，雖然兩系統在對於各反應溶液有相似的反應特性，但圖中的 Ca^{2+} - HCO_3^- 濃度在程度上卻有著不同的結果，造成此結果的差異主要是因為反應後溶液中的pH值差異所致，尤其是在通入較高的二氧化碳參與反應下，因FLB系統溶解二氧化碳較為迅速，因此反應後溶液的pH值相較於VS系統要低的多。此結果表示出，儘管從圖中發現溶液中 HCO_3^- 越高 Ca^{2+} 也相對越高的特性，但是在過量的提供二氧化碳下會造成溶液中pH值的降低，進而影響溶液中 HCO_3^- 濃度的變化。就整體而言 HCO_3^- 與鈣離子濃度反應可表示為： $\text{Ca}^{2+} = 2 \text{HCO}_3^-$ (mole/L)。

3. 酸水溶液濃度與鈣離子濃度分析

本節將針對初期反應前在即時監測上所測得的pH值與反應後水樣中的鈣離子濃度做系列的分析。

圖4中a)、b)和c)分別是FLB系統在沒有加入二氧化碳、加入68 kPa P_{CO_2} 以及加入136 kPa P_{CO_2} 在實驗前

硫酸水溶液中的氫離子濃度與反應後鈣離子濃度關係圖，由圖中可以發現在沒有加入二氧化碳的情況下，鈣離子濃度僅隨著氫離子濃度增加而增加，此時反應的鈣離子濃度幾乎不受反應時間的長短而有變化，這結果說明了石灰石與氫離子之間的反應過程在反應5分鐘前就幾乎反應完成，而當分別加入68 kPa及136 kPa P_{CO_2} 後氫離子與鈣離子濃度關係隨著時間有顯著向上平移的結果，可判斷此平移的原因主要是石灰石與 HCO_3^- 作用的關係，此結果亦說明了在5分鐘後的反應僅僅是石灰石與二氧化碳之間在作用。

比較圖3與圖4可說明本研究中造成石灰石溶解的關鍵為酸水溶液中的氫離子濃度與 HCO_3^- 的濃度。因此，在FLB系統上若能以即時監測系統中的氫離子與 HCO_3^- 反應作用的結果便能推測出在本系統反應中的鈣離子濃度及描述出石灰石的溶解情形。

4. 中和反應後剩餘的石灰石表面分析 (SEM 分析)

本節將利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來分析經過與自來水、硫酸水溶液和草酸水溶液中和反應後反應剩餘的石灰石表面變化，用以瞭解經反應後石灰石的溶解以及被反應後產生的沉積物包覆的情況。

圖5、圖6和圖7分別是自來水0 kPa與136 kPa、硫酸酸水0 kPa與136 kPa、草酸酸水0 kPa和136 kPa在振盪系統下反應後剩餘石灰石的SEM圖，由圖中可明顯發現除了未通入二氧化碳的自來水(圖5的0 kPa)和硫酸酸水(圖6的0 kPa)反應後的碳酸鈣顆

粒沒有明顯的溶解和破裂情形外，其餘的碳酸鈣都有溶解及破裂的情況，因此可以了解到在二氧化碳的幫助下確實能幫助碳酸鈣的分解，提高系統反應的速率。值得注意的是草酸酸水在未通入二氧化碳的情況下相較於同樣未通入二氧化碳的自來水與硫酸酸水，其碳酸鈣即有溶解和破裂的情況，顯然，反應溶液中加入草酸溶液與通入二氧化碳對於石灰石的溶解有同樣的效果存在。而相較於草酸，硫酸酸水在碳酸鈣的溶解效果上卻不顯著，這是因為硫酸酸水在未通入二氧化碳時，部分硫酸易在碳酸鈣表面形成了一層硫酸鈣的沉澱物，不僅降低了石灰石參與反應的表面積，而且還抑制了反應的進行，然而，在通入二氧化碳後，由於二氧化碳使得 pH 值的降低，硫酸鈣沉澱物的生成因此而得已被抑制下來。

五、結論

1. 從本研究發現石灰石的溶解主要是受溶液中的 H^+ 與 HCO_3^- 所控制，但在此同時，當 P_{CO_2} 壓力越大時，同樣的溶液中的 HCO_3^- 濃度也相對的增加(雖然 HCO_3^- 受溶液中的pH值控制)，因此，就本研究而言，當 P_{CO_2} 壓力越高時石灰石溶解量相對的越高。
2. 當酸水溶液濃度越高時相對的溶液中的 H^+ 濃度越高，因此，石灰石的溶解量相對也會越高，但是在二氧化碳參與反應時，溶液中的 H^+ 濃度卻會成為抑制 HCO_3^- 與石灰石溶解反應的主因。

3. 從本研究中發現在實驗初期加入二氧化碳 P_{CO_2} 壓力越大時，越能縮短 H^+ 主導石灰石溶解的時間，在 P_{CO_2} 壓力 0 kPa、68 kPa及 136 kPa， H^+ 主導石灰石溶解的時間分別為 $5 \pm 0.5\text{min}$ 、 $3 \pm 0.5\text{min}$ 及 $2 \pm 0.5\text{min}$ 。因此，在實驗初期加入二氧化碳 P_{CO_2} 壓力能快速幫助石灰石中和酸水溶液。

4. 若能以即時監測測得反應系統中的 pH 值及二氧化碳壓力變化，利用亨利定律、碳酸鈣的溶解度積配合 HCO_3^- 對於鈣離子濃度所推導出的關係式，因此我們將能概略推估在系統中石灰石溶解的反應過程。

5. 由 SEM 實驗中可明顯發現除了未通入二氧化碳的自來水和硫酸酸水反應後的碳酸鈣顆粒沒有明顯的溶解和破裂情形外，其餘的碳酸鈣都有溶解及破裂的情況，因此可以了解到在二氧化碳的幫助下確實能幫助碳酸鈣的分解，提高系統反應的速率。

參考文獻

1. Marwan Alkattan, Eric H. Oelkers, Jean-Louis Dandurand, Jacques Schott.,1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C. *Chemical Geology* 151,199–214.
2. Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water

systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, 179–216.

3. Watten, B. J., Sibrell, P. L., and Schwartz, M. F. 2004a. Effect of Acidity and Elevated P_{CO2} on Acid Neutralization within Pulsed Limestone Bed Reactors Receiving Coal Mine Drainage. *J. Environ. Eng. Sci.*, 21, 786-802.

4. Zaihua Liu, Daoxian Yuan, Wolfgang Dreybrodt., 2005. Comparative study of dissolution rate-determining mechanisms of limestone and dolomite. *Environ Geol*, 49, 274–279.

Table.1 實驗條件參數表

VS / FLB實驗條件

| Water quality | | CO ₂ Pressure | | |
|---------------|-------|--------------------------|--------|---------|
| | | 0 kPa | 68 kPa | 136 kPa |
| Reaction time | 5min | Tap water | | |
| | 10min | Sulfuric acid | | |
| | 20min | Oxalic acid | | |

Table.2 FLB 系統中和自來水、硫酸和草酸水溶液反應後水質比較表

| Experimental Values | Pressure (kPa) | Outlet Water, FA | Tap Outlet Water, FNA | Tap Outlet sulfuric acid, FA | 3mM Outlet sulfuric acid, FNA | 3mM acid, sulfuric acid, FA | 6mM Outlet sulfuric acid, FA | 6mM Outlet sulfuric acid, FNA | 6mM acid, oxalic acid, FA | 6mM Outlet oxalic acid, FNA | 6mM acid, |
|---|----------------|------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------|
| Ca ²⁺ Concentration (mg/L as CaCO ₃) | 0 | 120 | 116 | 420 | 428 | 660 | 680 | 128 | 124 | | |
| | 68 | 560 | 632 | 609 | 603 | 1020 | 1020 | 400 | 384 | | |
| | 136 | 768 | 764 | 976 | 980 | 1200 | 1200 | 604 | 604 | | |
| Out Alk (mg/L as CaCO ₃) | 0 | 105 | 105 | 95 | 95 | 105 | 105 | 115 | 115 | | |
| | 68 | 615 | 615 | 340 | 340 | 470 | 470 | 365 | 365 | | |
| | 136 | 740 | 740 | 630 | 630 | 655 | 655 | 590 | 590 | | |
| Out Acid (mg/L as CaCO ₃) | 0 | 5 | 5 | 10 | 30 | 40 | 70 | 5 | 25 | | |
| | 68 | 80 | 80 | 375 | 760 | 815 | 1285 | 110 | 110 | | |
| | 136 | 675 | 1150 | 690 | 1295 | 770 | 1265 | 465 | 825 | | |
| In Acid + Out Alk (mg/L as CaCO ₃) | 0 | 115 | 115 | 390 | 390 | 675 | 680 | 680 | 680 | | |
| | 68 | 620 | 630 | 615 | 615 | 1045 | 1045 | 885 | 885 | | |
| | 136 | 750 | 750 | 930 | 930 | 1220 | 1220 | 1125 | 1125 | | |

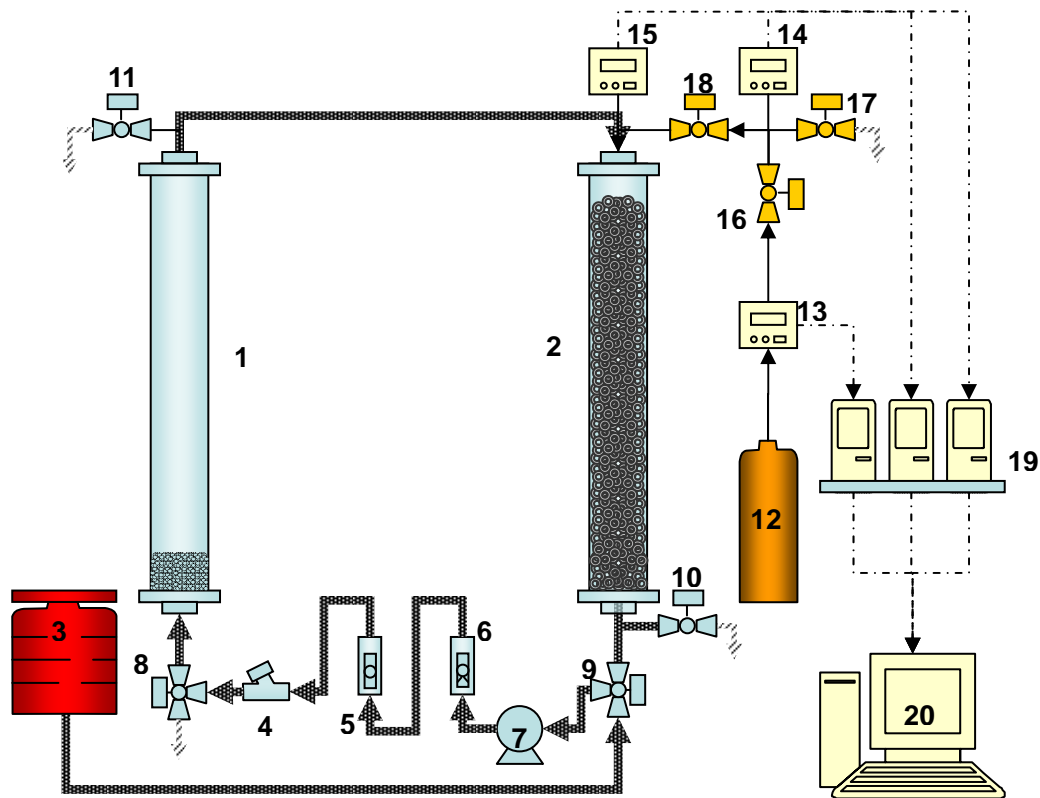


Fig.1 密閉式流體化石灰石床系統示意圖

- 1)Solid-Liquid Reaction Bed ; 2)Gas-Liquid Reaction Bed ; 3) Feed Tank ; 4)Y-Type Filter ; 5)Liquid Flow Meter ; 6)Check Valves ; 7)Motor ; 8)Three-Way Globe Valve-Solid Sampling Valve ; 9)Three-Way Globe Valve-Inlet/Circulation Valve ; 10)Globe Valve-Liquid Sampling Valve ; 11)Globe Valve-Washing Water Drain Valve ; 12)CO₂-Gas Cylinder ; 13)Gas Flow Meter ; 14)Pressure Gauge ; 15)pH Meter ; 16)Globe Valve-Inlet Valve ; 17)Globe Valve-Drain Valve ; 18) Globe Valve-Back Valve ; 19)RS232-Electric Meter ; 20)Computer

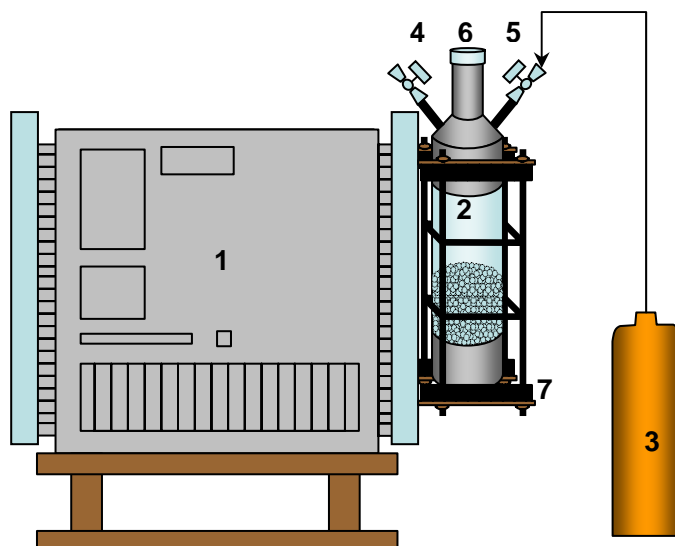


Fig.2 密閉式振盪系統示意圖

- 1)Shaker ; 2)Reaction Bed ; 3)CO₂-Gas Cylinder ; 4)Globe Valve-Drain Valve ; 5)Globe Valve-Inlet Valve ; 6)Plug ; 7)Fixed support

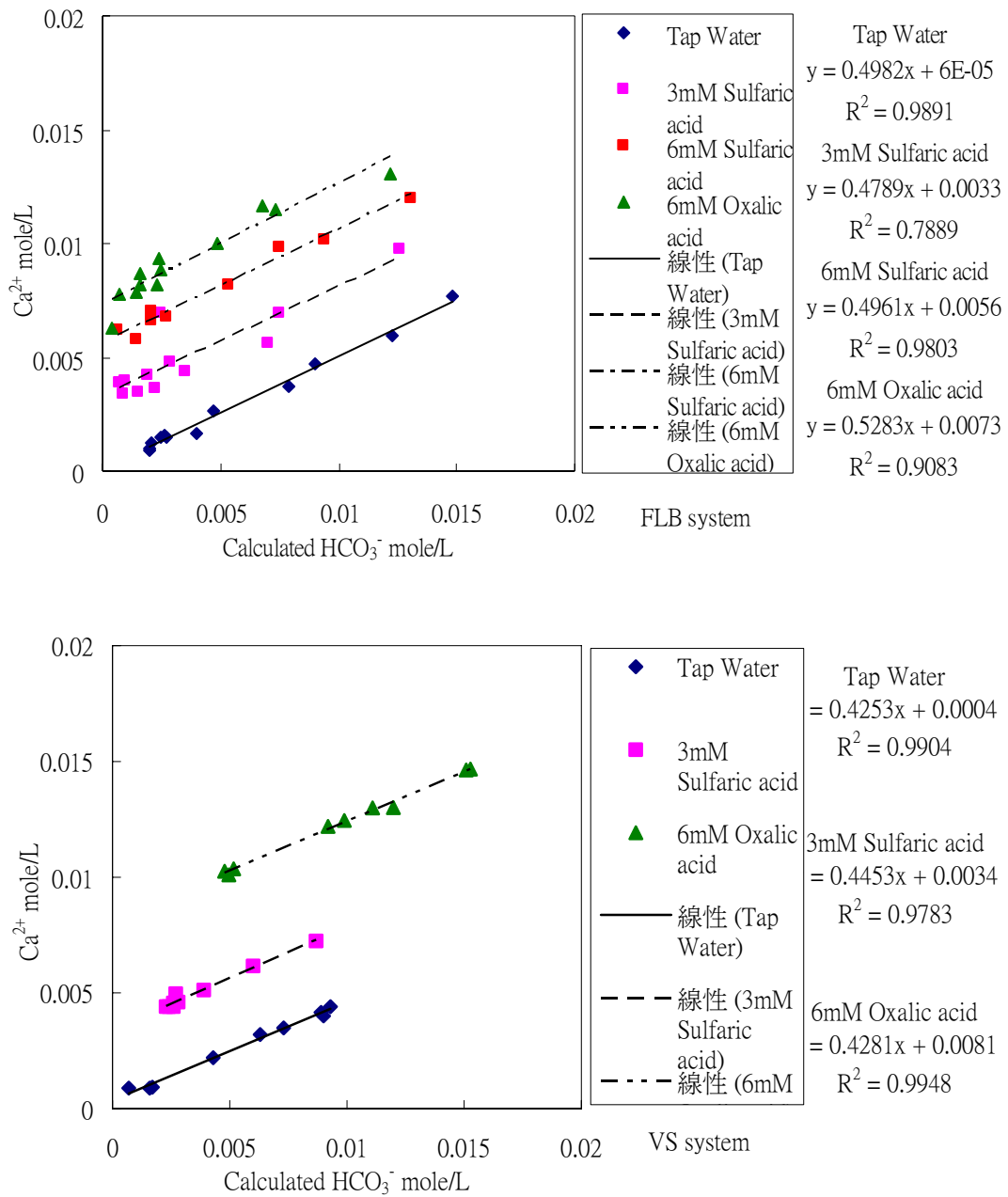
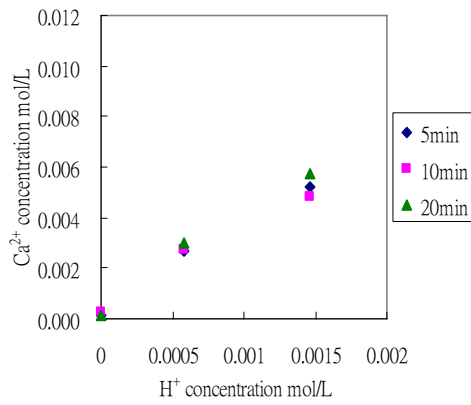
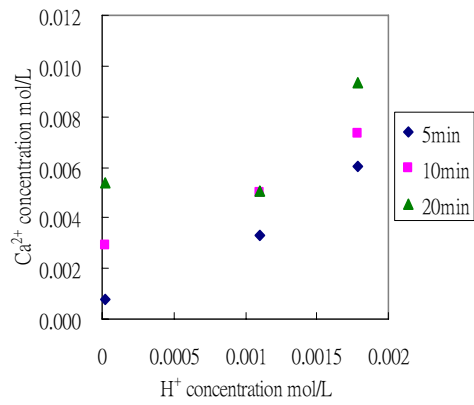


Fig.3 FLB 系統與 VS 系統不同水樣性質下鈣離子濃度與 HCO_3^- 關係圖



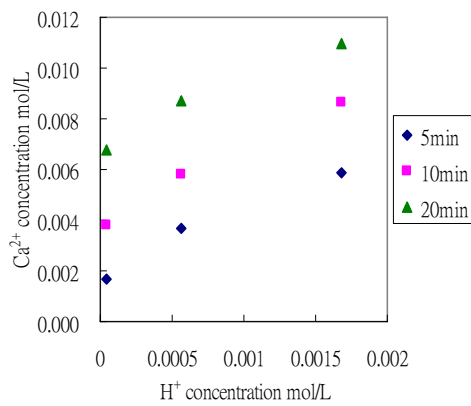
a) ;

$P_{CO_2} : 0 \text{ kPa}$



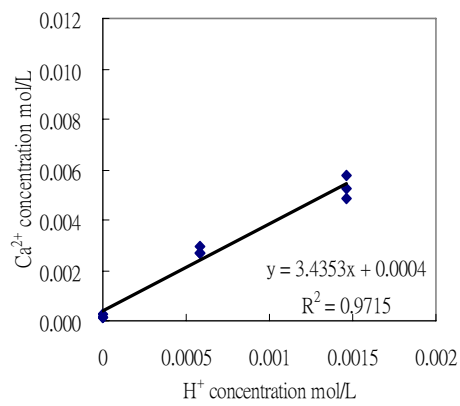
b)

$P_{CO_2} : 68 \text{ kPa}$



c) ;

$P_{CO_2} : 136 \text{ kPa}$



d)

鈣離子濃度與硫酸濃度趨勢線

Fig.4 FLB 系統反應後水樣中鈣離子濃度與硫酸濃度關係圖

a)、b)、c)和 d)分別為：

a)不加入二氧化碳壓力 $P_{CO_2} : 0 \text{ kPa}$ ；反應時間：5min、10min和 20min

b)加入二氧化碳壓力 $P_{CO_2} : 68 \text{ kPa}$ ；反應時間：5min、10min和 20min

c)加入二氧化碳壓力 $P_{CO_2} : 136 \text{ kPa}$ ；反應時間：5min、10min和 20min

d)為在不加入二氧化碳壓力下鈣離子濃度與酸水濃度的趨勢線

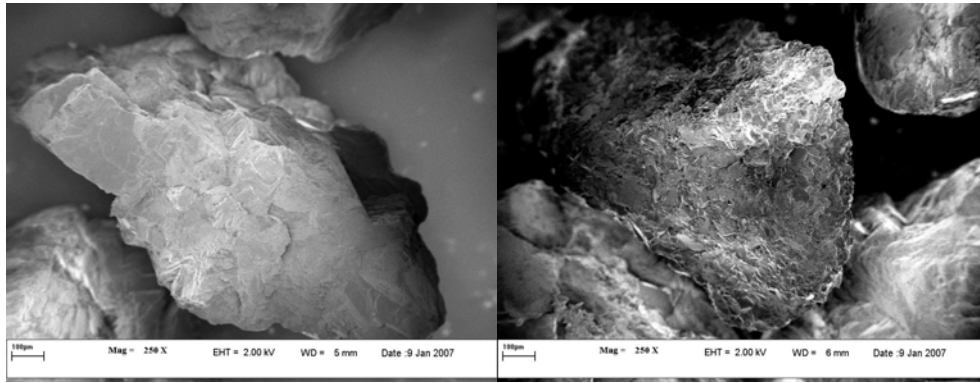


Fig.5 自來水 0 kPa 與 136 kPa 振盪系統 20min 反應後剩餘的石灰石 250 倍 SEM 圖

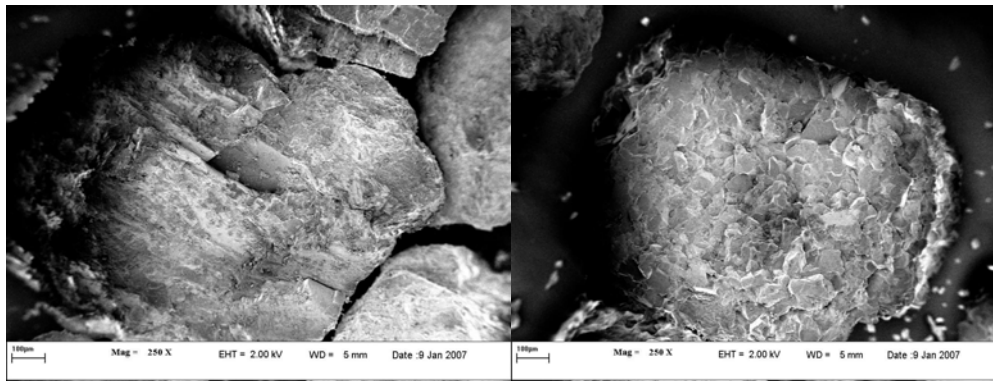


Fig.6 硫酸酸水 0 kPa 與 136 kPa 振盪系統 20min 反應後剩餘的石灰石 250 倍 SEM 圖

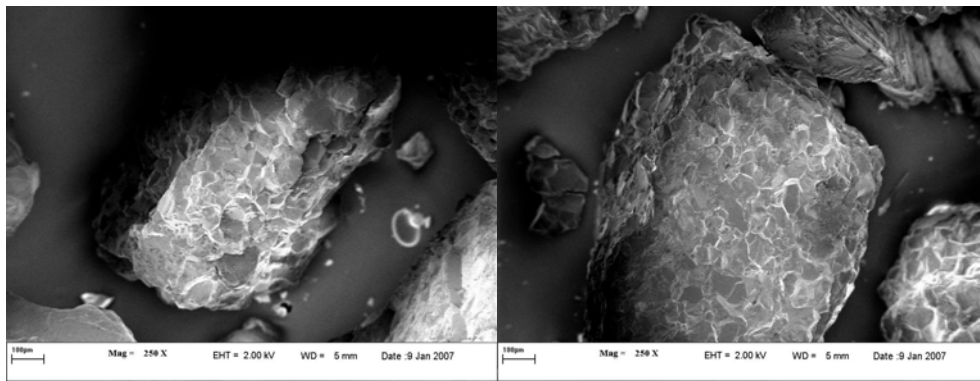


Fig.7 草酸酸水 0 kPa 與 136 kPa 振盪系統 20min 反應後剩餘的石灰石 250 倍 SEM 圖

附錄

鹼度為中和酸的能力，一般測定溶液中鹼度以滴定法測定，當溶液經由已知濃度的酸滴定至鹼度當量點時便能求得溶液的鹼度，鹼度的計算可以由下式表示：

$$Alk = C_{TH,final} - C_{TH,init} \quad (1)$$

C_{TH} 為溶液中總氫離子濃度(mol/L)，final 與 init 分別為溶液在滴定終了與溶液在滴定前的狀態。

由上述，因此，一般碳酸系統中鹼度可表示為：

$$Alk = [H^+]_{init}^{final} - [OH^-]_{init}^{final} - [HCO_3^-]_{init}^{final} - 2[CO_3^{2-}]_{init}^{final} \quad (2)$$

本研究中鹼度是以 0.1N H_2SO_4 做滴定，滴定至 pH 值 4.5，當溶液中可能有硫酸或草酸的情況下，上式可表示成：

$$Alk = [H^+]_{init}^{4.5} - [OH^-]_{init}^{4.5} - [HCO_3^-]_{init}^{4.5} - 2[CO_3^{2-}]_{init}^{4.5} - [HSO_4^-]_{init}^{4.5} - 2[SO_4^{2-}]_{init}^{4.5} - [HC_2O_4^-]_{init}^{4.5} - 2[C_2O_4^{2-}]_{init}^{4.5} \quad (3)$$

在此，我們先做以下定義：

總碳酸含量

$$C_{TCO_3} = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (4)$$

摩爾分數 α_{0,CO_3} 、 α_{1,CO_3} 及 α_{2,CO_3} 分別為

$$\alpha_{0,CO_3} = \frac{[H_2CO_3^*]}{C_{TCO_3}}; \alpha_{1,CO_3} = \frac{[HCO_3^-]}{C_{TCO_3}}; \alpha_{2,CO_3} = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_{TCO_3}} \quad (5)$$

總硫酸含量

$$C_{TSO_4} = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (6)$$

總草酸含量

$$C_{TC_2O_4} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] \quad (7)$$

可將(15)式整理成：

$$Alk = \{H^+\}_{init}^{4.5} - \{OH^-\}_{init}^{4.5} - (C_{TCO_3})(\alpha_{1,CO_3} + 2\alpha_{2,CO_3})_{init}^{4.5} - S_{init}^{4.5} - O_{init}^{4.5} \quad (8)$$

因此 C_{TCO_3} 可表示成：

$$C_{TCO_3} = \frac{-Alk - \{OH^-\}_{init}^{4.5} + \{H^+\}_{init}^{4.5} - S_{init}^{4.5} - O_{init}^{4.5}}{(\alpha_{1,CO_3} + 2\alpha_{2,CO_3})_{init}^{4.5}} \quad (9)$$