

高級氧化預處理對自來水中含氯有機物生成之影響

刁秀華* 宋大崑* 柯雅雯** 蔣本基***

摘要

傳統的加氯消毒程序常導致三鹵甲烷及含鹵乙酸等含氯消毒副產物的生成。本研究主要是探討高級氧化預處理對自來水中含氯有機物生成之影響，以臭氧配合紫外線或過氧化氫的添加處理人工配置的腐植酸原水，促成自由基式的反應型態，而後經由加氯的程序，比較其與原臭氧直接式反應對於有機前驅物質的去除及加氯後消毒副產物的生成之影響。

單獨臭氧處理時，含鹵乙酸中DCAAFP的去除並不完全，而TCAAFP之去除相當緩慢，在加入過氧化氫的高級氧化處理下，兩者皆能無選擇性的被去除。相較之下，三鹵甲烷生成潛能則較易與臭氧直接反應而減少，只要反應時間夠長，其皆能有效地去除，而不同的高級氧化程度則將能加速其去除之速率。

本研究針對不同預氧化程序所建立之三鹵甲烷統計生成模式係以臭氧利用量、預氧化時間、加氯劑量及加氯時間作為參數，其高相關性說明了此模式於應用上之高可信度。

* 台灣大學環境工程學研究所碩士

** 台灣大學環境工程學研究所碩士班學生

*** 台灣大學環境工程學研究所教授

一、前 言

近年來台灣的公共給水水源普遍遭受污染已是不爭的事實，經由國內各學者專家對其中有害物質調查之結果，揭示出水源中由於受到家庭污水、農業區逕流水、垃圾滲漏水、豬糞尿廢水及工業廢水等之影響，使水體中富含許多的有機物。這些有機物經過傳統淨水過程中加氯消毒步驟後，可生成許多含氯的消毒副產物，其中出現頻率及量值最高的種類包括三鹵甲烷類和含鹵乙酸類兩種。

在美國於1979年即已訂定總三鹵甲烷(TTHMs)的最大許可容量(Maximum Contaminant Level, MCL)為0.10 mg/L，而將來很有可能將其降至5~25 μ g/L之間；而包括含鹵乙酸在內的其它消毒副產物目前雖僅管制而無確定之MCL值，但隨著USEPA自1991年起每三年訂定25項管制物質標準的程序，其它消毒副產物的MCL值亦將很快地被訂定而執行⁽¹⁾。因此國內各有關主管單位亦應及早重視自來水廠中微量毒性物質的生成問題。

針對加氯生成的消毒副產物之控制法，USEPA採取三個主要的策略來作單元處理：(1)加氯前減少水中有機前質濃度以減少消毒副產物之生成。(2)DBPs形成後以高級處理法去除之。(3)使用替代消毒劑。

本研究以高級氧化預處理期能達到策略(1)的目的。所謂高級氧化程序一般皆著重於其在反應中產生以氫氧自由基(OH)為主的高氧化力自由基，利用其與大部分有機物之高反應常數($10^8 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)處理水、廢水或甚至氣相中的污染物⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。因此，高級氧化程序中所可能採用的組合包括：(1)O₃/高pH(2)O₃/UV(3)O₃/H₂O₂(4)H₂O₂/UV。

有鑑於以往高級氧化處理的對象大部分集中在高濃度污水或特定對象之污染物，Singer⁽⁵⁾提出未來高級氧化處理的研究方針如下：

- (1)在高濃度TOC背景下對微量有機物的氧化。
- (2)對三鹵甲烷前驅物質及TOC的去除。

(3)在高鹼度下的效果研究。

本研究探討預氧化處理對自來水廠中微量毒性物質（主要為含氯有機物）的生成控制，研究的主題著重在以紫外線或過氧化氫增進預臭氧處理的效果，再配合後加氯，以評估此預氧化處理對消毒副產物生成的影響。

二、研究方法

(一)分析方法

1. 消毒副產物——三鹵甲烷類的分析。

本實驗在消毒副產物——三鹵甲烷類的分析上選擇液—液萃取法（EPA Method 501.2 改良法）⁽⁶⁾，使用非極性溶劑（正戊烷）萃取水樣中欲分析的消毒副產物，再取少量（2 μ l）萃取液以GC/ECD分析之。

2. 消毒副產物——含鹵乙酸類的分析

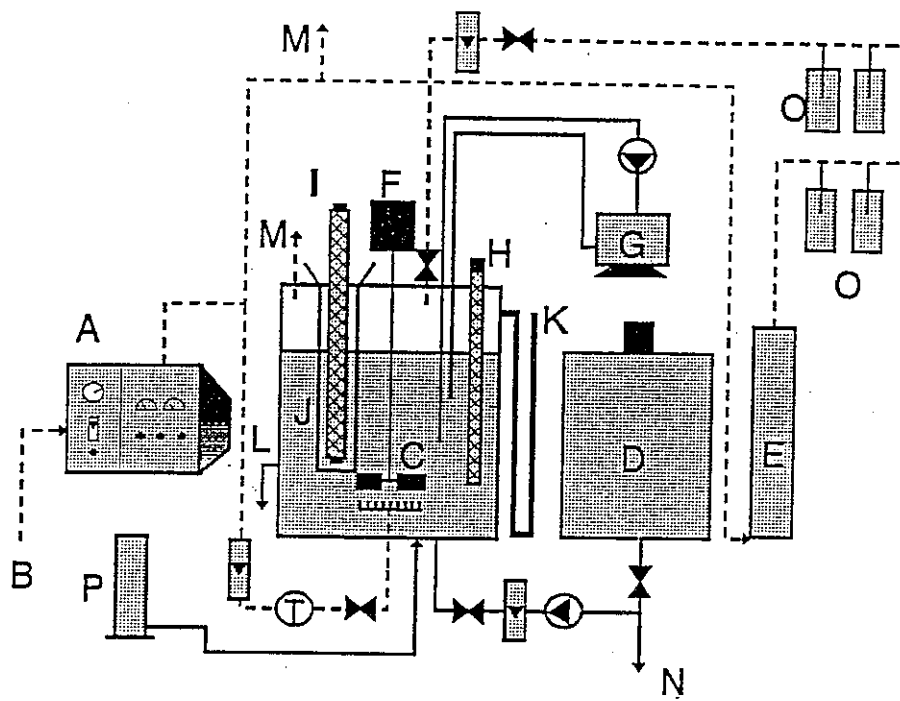
本研究針對美國EPA列管之含鹵乙酸類消毒副產物以液—液萃取法（EPA552改良法）分析之⁽⁷⁾⁽⁸⁾。使用溶劑（MTBE）萃取水樣後，經過冷凍除水以及重氮甲烷將其衍生化的處理程序，取定量處理後之液體打入GC/ECD分析。







3. 總有機碳(Total organic carbon, TOC)

本實驗以TOC當作水體中有機物濃度的指標，乃因其為綜合性的評估值，分析方法依據Standard Method第18版⁽⁹⁾。

(二)高級氧化處理消毒副產物前質試驗

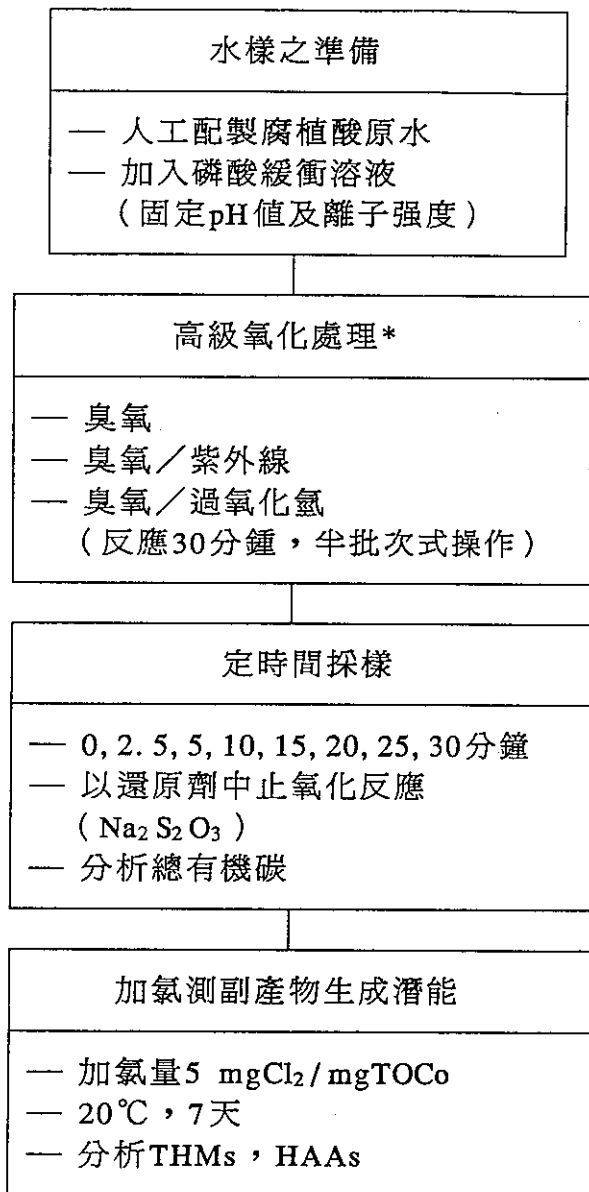
爲了了解消毒副產物前驅物質在不同氧化處理方式及劑量比例下隨時間而消長的情形，本研究以如圖一的實驗裝置進行流程如圖二之試驗。



圖例： 流量計  幫浦  氣流徑  ---
 閥  溫度計  水流徑  —

- | | |
|----------|------------|
| A. 臭氧產生機 | I. 紫外線燈管 |
| B. 氧氣入口 | J. 燈管冷卻器 |
| C. 反應槽 | K. 壓差計 |
| D. 儲水槽 | L. 液相採樣口 |
| E. 臭氧分解器 | M. 氣相採樣口 |
| F. 攪拌器 | N. 排水口 |
| G. 臭氧測定儀 | O. 碘化鉀吸收瓶 |
| H. 溫度控制棒 | P. 過氧化氫加藥器 |

圖一 實驗設備配置圖



- * 控制變因：pH 值，溫度、離子強度、攪拌速率、通氣量
 操作變因：時間、氧化劑量
 其它檢測項目：氣相氧化劑量、液相氧化劑量

圖二 高級氧化處理消毒副產物前質試驗流程

其中人工原水係由蒸餾水、腐植酸、及磷酸鹽緩衝溶液(3 ml/100 ml)所配製成，磷酸鹽緩衝溶液的添加可將pH值調整在 7.0 ± 0.5 間並提供固定的離子強度。腐植酸係美國Aldrich公司標號 HI,675-2之腐植酸鈉鹽，經測試其TOC約佔總重之33.0%。

系統操作條件如下：

- (1) 進流臭氧濃度為40 mg/L
- (2) 進氣流量為2.5 l/min
- (3) 臭氧進流劑量為100 mg/min
- (4) 攪拌強度為250 rpm
- (5) pH值 7.0 ± 0.5
- (6) 溫度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$

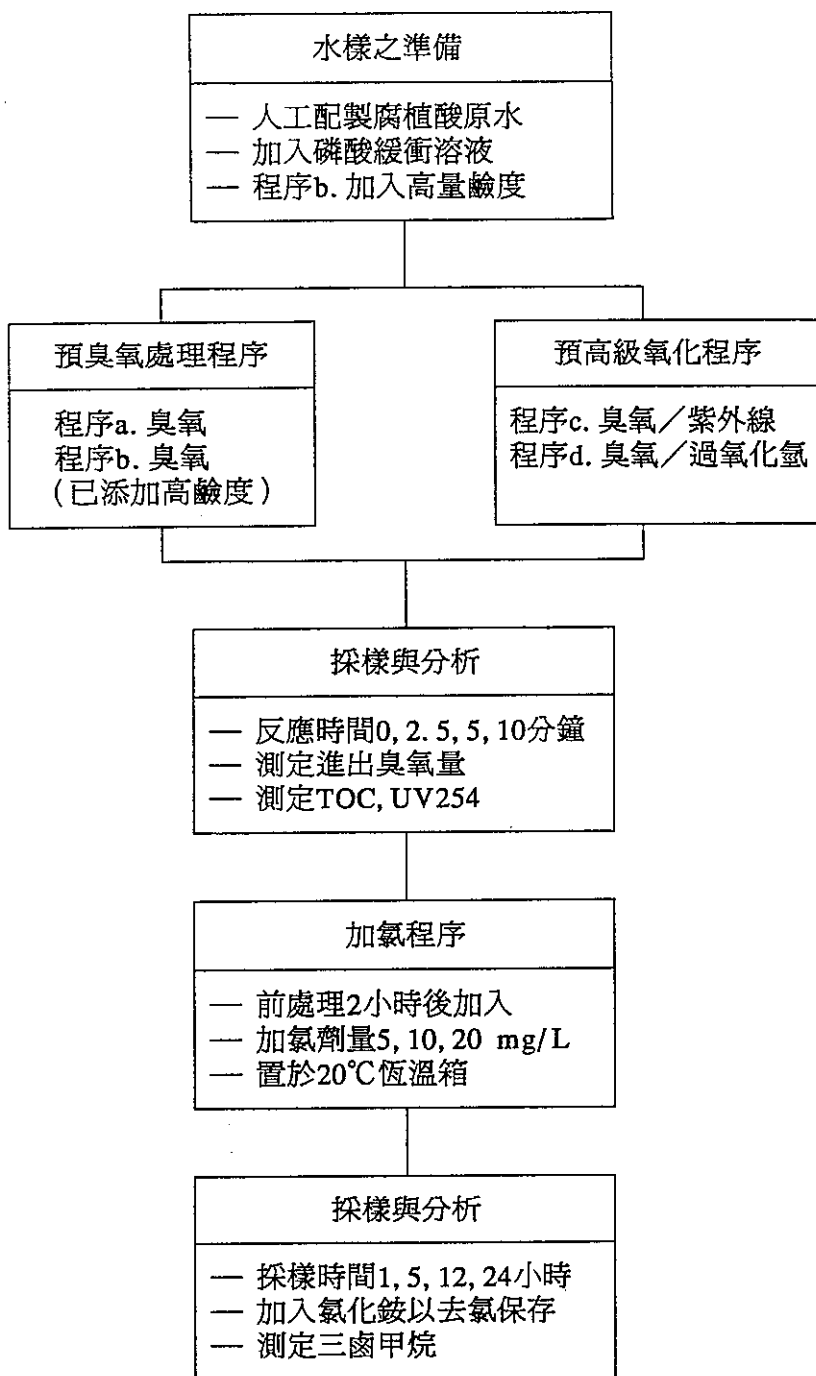
(三) 預氧化處理程序試驗

主要目的是以實驗室的操作模擬不同預氧化處理及後續加氯程序對消毒副產物中三鹵甲烷生成之影響。其流程如圖三所示。其操作條件與(二)節相同。

三、結果與討論

(一) 高級氧化處理對消毒副產物生成潛能之影響

飲用水中含氯消毒副產物之含量一般係以三鹵甲烷類(THMs)和含鹵有機乙酸類(HAAs)為主，同時兩者對健康的影響效應在醫學上亦有足夠的依據，為未來飲用水中亟待管制之項目。本實驗針對人工配製的腐植酸原水作不同的氧化程序處理，期能了解此兩種消毒副產物之生成潛能變化情形。



圖三 預氧化處理程序試驗流程圖

圖四與圖五代表的分別是在臭氧化及高級氧化過程中含鹵有機乙酸之生成潛能變化的趨勢，無論在氧化前或氧化後，含氯之有機乙酸皆較含溴之有機乙酸多，此亦為溴源的缺乏所致。在加氯反應的過程中，DCAA雖然有可能是形成TCAA前的中間產物，不過兩者生成潛能在氧化過程中的行為卻不一致，就圖六而言，TCAAFP與DCAAFP的比值在臭氧的作用中初期呈增加趨勢，達穩定飽和後再逐漸減少，亦即三氯乙酸的前質在臭氧化的初期減少的現象不若二氯乙酸明顯，而在臭氧化後期二氯乙酸前質趨於穩定時，三氯乙酸的前質仍持續有減少的現象，此說明了二氯乙酸有機前質僅部分易與臭氧行直接式反應而去除，相對地由圖五中有機前質的持續減少說明了添加過氧化氫能有效地氧化無法被臭氧直接式反應所氧化的有機前質，而圖六中 O_3/H_2O_2 程序時TCAAFP與DCAAFP之比值維持穩定亦說明了高級氧化的反應型式(自由基式反應)不具選擇性，能有效地控制部份消毒副產物之生成。

為了探討三鹵甲烷和含鹵有機乙酸兩族消毒副產物之生成潛能隨臭氧化的變化情形，吾人定義單位總有機碳中所含有之消毒副產物生成潛能為其生成潛能比，其符號之通式為DBP/TOC，其中DBP可以個別或總消毒副產物之族群代入。經此轉換後能更適切地代表水樣中生成消毒副產物的能力。

比較不同高級氧化程序對消毒副產物生成潛能的影響，以總含鹵乙酸類之生成潛能為例（見圖七），求取其於反應時間五分鐘及二十分鐘時之去除情形（見表一），結果於反應五分鐘後使用紫外線或過氧化氫之高級氧化程序無論在生成潛能或是生成潛能比皆已得明顯之去除優勢，其中又以過氧化氫催化之效果最佳。而後在反應二十分鐘時，臭氧配合過氧化氫的去除效果仍持續增加，不若臭氧程序去除效果之逐趨平緩（見圖七），此現象說明過氧化氫添加所催化之高級氧化程序於消毒副產物前質去除之優越性。紫外線催化之高級氧化程序雖亦行臭氧自由基式反應，但由於其亦引發臭氧於氣相的快速分解，因此在水中基質之紫外線吸光度不強時臭

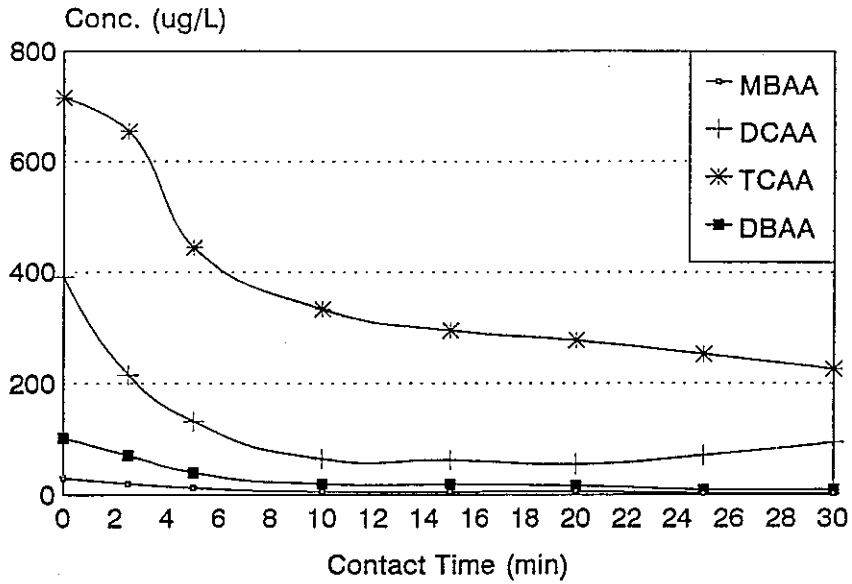


圖 四 臭氧化時間對HAA生成潛能之影響
(臭氧劑量100mg/ min)

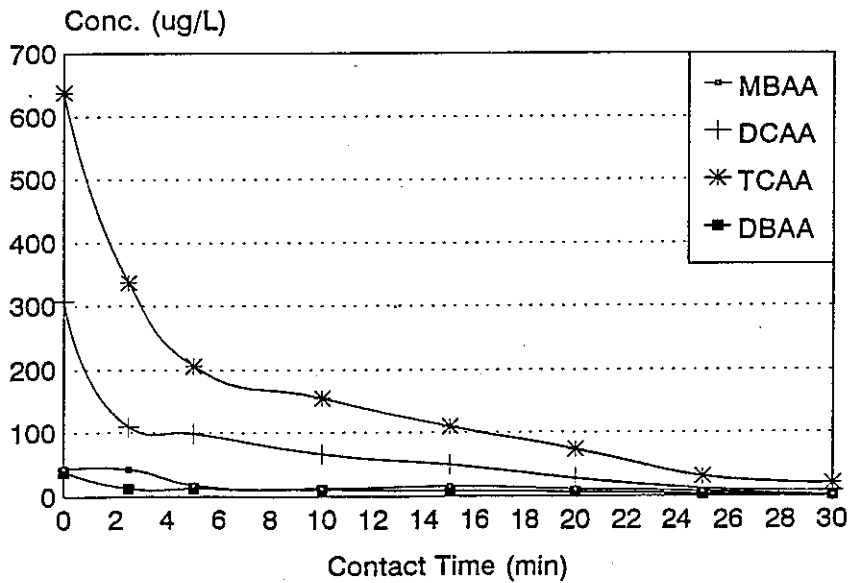
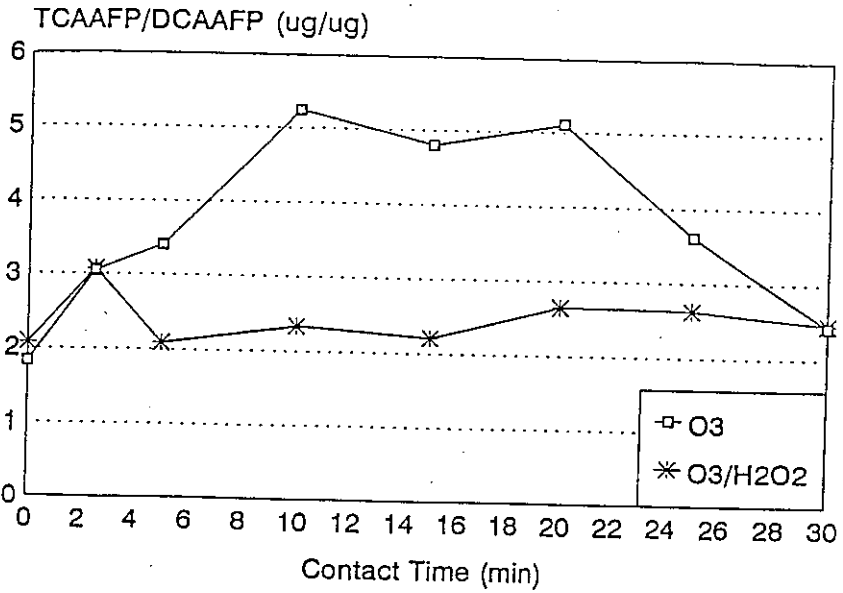
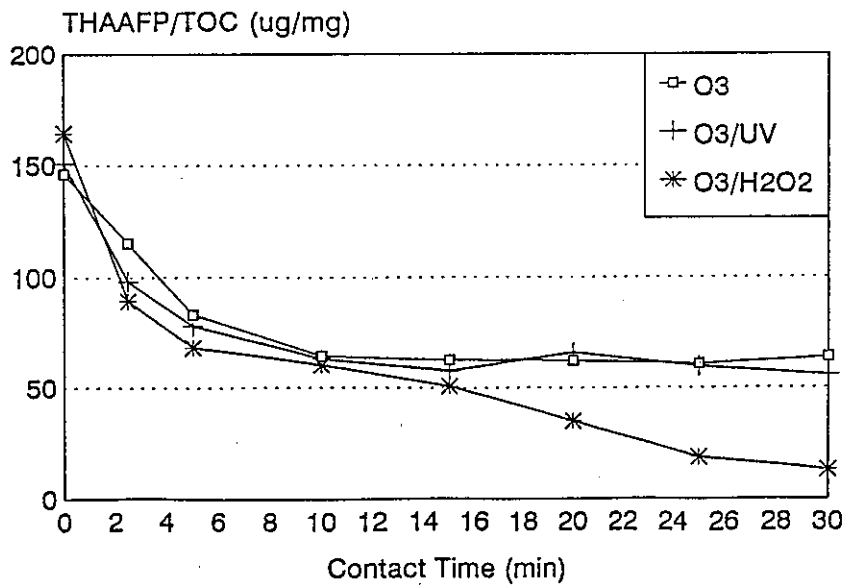


圖 五 臭氧加過氧化氫之氧化時間對HAA生成潛能之影響
(臭氧劑量100mg/ min, H₂O₂劑量24mg/ min)



圖六 臭氧加過氧化氫之氧化時間對TCAA/DCAA生成潛能比值之影響
(臭氧劑量100mg/min, H₂O₂劑量24mg/min)

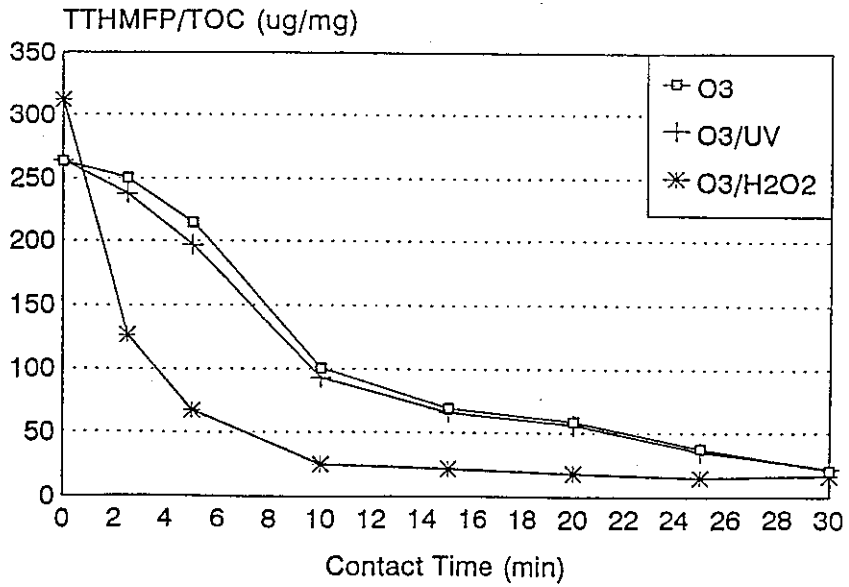


圖七 不同氧化程序下總HAA生成潛能比與時間關係
(臭氧劑量100mg/min, UV 60W/m², H₂O₂劑量24mg/min)

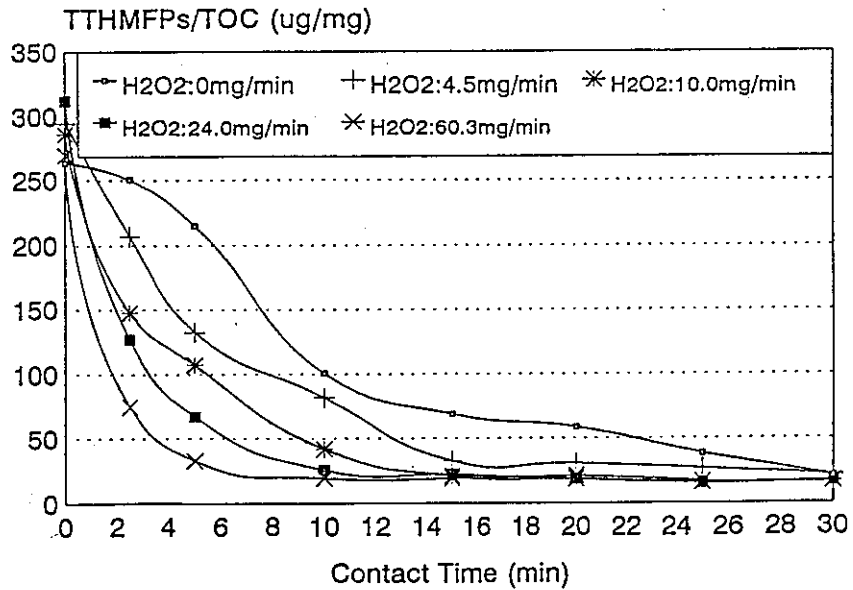
氧之質傳利用效果不彰，於是在本實驗中， O_3/UV 程序於反應初期水中仍存有紫外線吸光度時之去除效果較單獨臭氧處理佳，而後隨著具吸光度之物質的氧化分解，生成潛能之去除率不再明顯提升，在反應二十分鐘時其含鹵有機乙酸生成潛能之去除效果甚至較單獨臭氧之效果差。

三鹵甲烷類前質受三種氧化程序處理下的現象與含鹵有機乙酸相似（見圖八），其處理效果亦以 O_3/H_2O_2 最佳， O_3/UV 次之， O_3 單獨處理最差（見表一）。至於不同高級氧化程度下三鹵甲烷生成潛能的去除情形可以以改變過氧化氫劑量的結果來說明（見圖九），在反應五分鐘後，無論是三鹵甲烷生成潛能去除率(R_1)或生成潛能比之去除效率(R_2)皆隨過氧化氫供給劑量之提高而有明顯增加（表二），在反應十五分鐘時此現象雖仍存在，不過不同過氧化氫劑量之去除成果間差異性已較不明顯。一般而言，只要反應時間夠長，三鹵甲烷生成潛能皆能有效地去除，高級氧化的應用則能大幅度地提升其去除速率。

綜合上述，消毒副產物之有機前質在高級氧化程序的處理下皆能有效的去除。含鹵有機乙酸(DCAA)的前質中有部分無法由臭氧的直接式反應去除之，而TCAA則有一緩慢的去除速率，當使用高級氧化時則DCAA前質和TCAA前質皆能無選擇性的去除。相較之下，三鹵甲烷的有機前質則較易和臭氧直接反應，而不同的高級氧化程度則將能加速其去除之速率。



圖八 不同氧化程序下總THM生成潛能比與時間關係
(臭氧劑量100mg/min, UV 60W/m², H₂O₂劑量24mg/min)



圖九 不同過氧化氫劑量下總THM生成潛能比與時間關係
(腐植酸24mg/L, 臭氧劑量100mg/min)

表一 不同高級氧化程序下五分鐘及二十分鐘時消毒副產物生成潛能去除情形

消毒副產物 種類	程 序	5 分鐘時		20分鐘時	
		R ₁ *	R ₂ **	R ₁	R ₂
含鹵有機 乙酸	O ₃	49.4%	43.0%	71.4%	57.4%
	O ₃ /UV	55.5%	48.1%	72.8%	56.2%
	O ₃ /H ₂ O ₂	67.4%	58.4%	88.8%	78.6%
三鹵甲烷	O ₃	29.1%	18.5%	84.9%	77.7%
	O ₃ /UV	36.1%	25.5%	86.8%	78.7%
	O ₃ /H ₂ O ₂	83.1%	78.5%	96.8%	94.1%

臭氧供給量：100mg/min

過氧化氫供給量：24.0mg/min

紫外線供給：60W/m²

腐植酸濃度：24mg/L

* $R_1 = 1 - \text{DBPFPt} / \text{DBPFPO}$

消毒副產物生成潛能於時間t之去除率

** $R_2 = 1 - (\text{DBPFPt} / \text{TOCt}) / (\text{DBPFPO} / \text{TOCo})$

消毒副產物生成潛能比於時間t之去除效率

表二 不同高級氧化程度下五分鐘及十五分鐘時總
三鹵甲烷生成潛能去除情形

反應時間 t	5 min		15 min	
	R ₁ *	R ₂ **	R ₁	R ₂
H ₂ O ₂ 0 mg/min	29.1%	18.5%	81.2%	73.8%
H ₂ O ₂ 4.5mg/min	64.1%	55.1%	93.9%	89.1%
H ₂ O ₂ 10.0mg/min	70.3%	62.5%	96.2%	92.8%
H ₂ O ₂ 24.0mg/min	83.1%	78.5%	96.0%	93.0%
H ₂ O ₂ 60.3mg/min	90.3%	87.9%	96.23%	93.0%

臭氧供給量：100mg/min

腐植酸濃度：24mg/L

* $R_1 = 1 - \text{TTHMFP}_t / \text{TTHMFP}_0$

總三鹵甲烷生成潛能於時間t之去除率

** $R_2 = 1 - (\text{TTHMFP}_t / \text{TOC}_t) / (\text{TTHMFP}_0 / \text{TOC}_0)$

總三鹵甲烷生成潛能比於時間t之去除效率

(二)預高級氧化處理對消毒副產物中三鹵甲烷生成之影響

根據(一)節所作之論述，高級氧化對消毒副產物的去除效果於反應前十分鐘最為明顯，爲了了解預處理對於後續加氯步驟時，其與加氯條件(時間、劑量)對於消毒副產物(THM)生成之綜合效應，本研究中選擇三種典型之氧化程序(O₃、O₃/UV、O₃/H₂O₂)作預高級氧化處理實驗探討之。

同時爲了界定直接式和自由基式兩種反應途徑對消毒副產物生成之影響，本研究以過量自由基攫取劑的添加(鹼度 500mg/L as CaCO₃)去除氫氧自由基的快速連鎖反應，作爲直接式反應的結果；另以適量過氧化氫的添加，致使溶臭氧快速分解而氫氧自由基大量生成，作爲自由基式反應的結果。

而後以下式作爲三鹵甲烷之生成模式通式：

$$\text{THMs} = a * \exp(bT1) * (\text{Cl}_2)^c * (T2)^d$$

式中 a, b, c, d: 常數

T1 : 預處理時間 (min)

Cl₂ : 加氯劑量 (mg/L)

T2 : 加氯反應時間 (hr)

另定義一參數 " N "，代表單位總有機碳之臭氧傳輸量(mg O₃/mg TOC)，取代上式中的預處理時間T1，改寫上式爲全由供應劑量關係決定之生成統計模式：

$$\text{THMs} = a' * \exp(b'N) * (\text{Cl}_2)^{c'} * (T2)^{d'}$$

式中 a', b', c', d': 常數

針對四種不同程序的預處理結果，以上二式作其取自然對數處理後之多變數迴歸，結果如表三所示。由此表中的簡式可簡單的推估出腐植酸原水經不同預處理後三鹵甲烷生成量與加氯時間、加氯濃度、預處理程度間的關係。

迴歸的結果顯示無論是b或b'，O₃/UV及O₃/H₂O₂程序所得之量值皆較單獨臭氧者低，亦即驗證了預高級氧化處理於三鹵甲烷生成的控制上較預臭氧處理之效果稍佳。除此之外，過氧化氫及紫外線的添加亦讓c及c'值降低，顯示高級氧化預處理具有降低人工原水反應後與氯作用反應之活性的能力。而直接式反應的統計模式中係數b, b', c, c'皆為最大，則說明了其於三鹵甲烷的生成控制以及去除與氯之活性的效果最差。至於三鹵甲烷的生成速率則不受高級氧化或預臭氧處理間的差異影響。

事實上，臭氧的兩種反應途徑皆是相當極端的情形，一般的反應狀況下往往兩者皆同時作用，但是由本研究之研究結果發現自由基型態的反應於降低後續加氯步驟中生成的三鹵甲烷量上有較佳的效果，因此將反應轉為由自由基型態所主導將較具有效率。而這也正是高級氧化程序中臭氧添加過氧化氫或紫外線的目的。

表三 不同預處理程序下三鹵甲烷之生成統計模式

預處理程序	生成模式	式相關係數 R	數據組數
O ₃	THMs=12.015*EXP(-0.142T ₁)*(Cl ₂) ^{0.940} *(T ₂) ^{0.679}	0.9647	48
	THMs=12.389*EXP(-0.340N)*(Cl ₂) ^{0.940} *(T ₂) ^{0.679}	0.9661	48
O ₃ /UV	THMs=12.885*EXP(-0.152T ₁)*(Cl ₂) ^{0.909} *(T ₂) ^{0.662}	0.9571	48
	THMs=13.270*EXP(-0.367N)*(Cl ₂) ^{0.909} *(T ₂) ^{0.662}	0.9596	48
O ₃ /H ₂ O ₂ (自由基式反應)	THMs=13.768*EXP(-0.173T ₁)*(Cl ₂) ^{0.865} *(T ₂) ^{0.675}	0.9601	48
	THMs=15.181*EXP(-0.437N)*(Cl ₂) ^{0.865} *(T ₂) ^{0.675}	0.9667	48
O ₃ /鹼度 (直接式反應)	THMs=12.345*EXP(-0.097T ₁)*(Cl ₂) ^{1.075} *(T ₂) ^{0.598}	0.9601	48
	THMs=15.181*EXP(-0.296N)*(Cl ₂) ^{1.075} *(T ₂) ^{0.598}	0.9667	48

* 以上模式之適用條件為室溫，pH=7±1，24小時之內

** 符號意義及單位：

THMs：三鹵甲烷生成量 (ug/L) T₁：預處理反應時間 (min)

Cl₂：加氯劑量 (mg/L) T₂：加氯反應時間 (hr)

N：單位總有機碳臭氧傳輸量(mg O₃/mg TOC)

***預處理操作條件：

人工原水：腐植酸 24 mg/L

O₃供給量：100 mg/min

H₂O₂供給量：9.64 mg/min

UV強度：60 W/m²

鹼度：500 mg/L as CaCO₃

四、結 論

1. 單獨臭氧處理時，含鹵乙酸中DCAAFP的去除並不完全，而TCAAFP之去除則相當緩慢，於是總含鹵乙酸生成潛能比的去除效率於反應五分鐘時達43.0%，反應二十分鐘時僅增至57.4%。在加入過氧化氫的高級氧化處理下，DCAAFP和TCAAFP皆能無選擇性的去除，而反應二十分鐘時THAAFP比的去除效率可達78.65%。
2. 三鹵甲烷的有機前質較含鹵乙酸者易和臭氧直接反應，一般而言，只要反應時間夠長，三鹵甲烷生成潛能皆能有效地去除，高級氧化的應用則能大幅度地提升其去除速率。
3. 在一同預氧化處理後得其後加氯之三鹵甲烷生成模式方程式如下
臭氧： $THMs=12.015*EXP(-0.142T_1)*(Cl_2)^{0.940}*(T_2)^{0.679}$
 $THMs=12.389*EXP(-0.340N)*(Cl_2)^{0.940}*(T_2)^{0.679}$
臭氧／紫外線： $THMs=12.885*EXP(-0.152T_1)*(Cl_2)^{0.909}*(T_2)^{0.662}$
 $THMs=13.270*EXP(-0.367N)*(Cl_2)^{0.909}*(T_2)^{0.662}$
臭氧／過氧化氫： $THMs=13.768*EXP(-0.173T_1)*(Cl_2)^{0.865}*$
 $(T_2)^{0.675}$
 $THMs=15.181*EXP(-0.437N)*(Cl_2)^{0.865}*(T_2)^{0.675}$
臭氧／高鹼度： $THMs=12.345*EXP(-0.097T_1)*(Cl_2)^{1.075}*(T_2)^{0.598}$
 $THMs=12.841*EXP(-0.296N)*(Cl_2)^{1.075}*(T_2)^{0.598}$
4. 臭氧直接式反應的選擇性高，對於TOC、TTHMFP及THAAFP之去除能力皆不若自由基式反應來得高，不過自由基式反應所分解之臭氧量較高，尤其在UV照射下，臭氧於氣相之消耗將更明顯，因此在反應槽的設計上宜考慮兩者之效應以求得最適的處理狀況。

五、參考文獻

1. Frederick W. Pontius, "A Current Look at the Federal Drinking Water Regulations", J. AWWA, 84, 3, 36, 1992.
2. Bruno Langlais, David A. Reckhow, and Deborah R. Brink, "Ozone in Water Treatment Application and Engineering", Lewis Publishers, Inc., 1991.
3. William H. Glaze, "Drinking-Water Treatment With Ozone", Envir. Sci., Technol., 21, 3, 1987.
4. "Advanced Oxidation Processes for Control of Off-gas Emissions from VOC Stripping", AWWA Research Foundation, 1989.
5. Philips C. Singer, "Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment", J. AWWA, 82, 10, 78, 1990.
6. Bart Koch, Eric W. Crofts, Warren K. Schimpff, and Marshall K. Davis, "Analysis of Halogenated Disinfection By-products by Capillary Chromatography", Disinfection By-products: Current Perspective, AWWA. 1989.
7. Stuart Krasner, Michael J. Schimenti, and Cardelia J. Hwang, "Experience with Implementing a Laboratory Program to Sample and Analyze for Disinfection By-products in a National Study", Disinfection By-products: Current Perspective, J. AWWA, 1989.
8. Robert C. Barth, and Patricia Synder Fair, "Comparison of the Microextraction Procedure and Method 552 for the Analysis of HAAs and Chlorophenols", J. AWWA, 84,11,94, 1992.
9. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater", APHA, AWWA, WPCF, 18th Ed. (1992).