

臭氣氧化腐植酸之脫色反應

The Decolorizing Reaction of Humic Acid by Ozonation

張鎮南* 許靜芬*

摘要

腐植酸(Humic Acid)為自來水加氯消毒生成三鹵甲烷(Trihalomethane)之主要前驅物質，且為飲用水天然水源中色度之主要來源之一，本研究以自行配製之腐植酸溶液模擬原水，利用臭氣為脫色劑進行脫色反應，反應過程中，同時監測ORP、pH、溫度，了解臭氣對腐植酸之氧化程度。

本研究反應置於密閉5升反應槽恆溫控制下回分式操作實驗，在臭氣氧化脫色過程中，同時監測ORP(氧化還原電位)，觀測以臭氣脫色之程度，建立以ORP為腐植酸脫色之控制參數。水樣以自行配製之腐植酸溶液進行測試時，不論有無溴離子存在，原水顏色皆可被處理至可接受之範圍內。

建立以ORP控制脫色之模式如下：

$$ADMI = A \times e^{-B(ORP)}$$

其中 ADMI=色度值

ORP=氧化還原電位(mV)

利用此依模式可以達到ORP控制腐植酸脫色的目的。

關鍵字：ORP、ADMI、腐植酸、臭氣、色度、溴

* 東海大學環境科學研究所

一、文獻回顧

(一) 色度之測定方法

1. 色度的定義(張氏 1991, 廖氏 1990)

- (1) 色的表示：物體的色是光照射物體，其反射光映於眼中，刺激網膜，傳到腦細胞所產生的感覺。觀看色彩時，知其何色的心理印象稱為色相(Hue)。而有關色之明暗，此稱為色之明度(Luminosity)。將明度、色相一定的色映於銀幕上，重疊另一種白色光源，當後者光增強，則銀幕上的色稀釋，此印象稱為彩色(Chroma)或飽和度(Saturation)，色相與彩色合稱為色度。
- (2) 色與構造：有機化合物之色是由於吸收的可見光線中之一定波長，反射其它部份，因而在吾人眼中呈現色感，吸收的波長色稱為光譜色(Spectral)，反射而吾人感覺的色稱為餘色(Complementary Color)。眼睛感受的光波長範圍約4000-7000Å，而被吸收的波長愈長時，其餘色愈深色，愈短時愈淺。
- (3) 色的區分：真色(True Color)，表示水中之濁度(Turbidity)被去除，而顯現出來溶解性的顏色。
外觀色(Apparant Color)，包含水溶液中的溶解性物質及懸浮微粒、膠質所表現出來的顏色，沒有經過過濾或離心去除較大顆粒，所表現出來的外觀顏色。

2. 色度分析方法

針對美國飲用水所採用之鉑鈷比色法(黃棕色系)、美國阿拉巴馬州所採用之ADMI法及我國所採用之透視度法作一介紹。

- (1) 鉑鈷比色法：依Standard Method方法配製500鉑鈷單位之溶液。

實驗施測用的各種色度可由此種溶液加以稀釋，從0-70單位，可保持9個月，以納氏管為比色管。比色時，色度小於70的水樣可由標準液直

接比色，假如水樣的色度超過70，可先用蒸餾水稀釋至標準液(0-70)的比色範圍內，所測的色度乘上原溶液和稀釋倍數的關係式，即可得真正的色度。

(2)ADMI：此法係由美國染料製造協會(American Dye Manufactures Institute)針對色度的特性和利用光的原理所發展出來的技術，係將色依主波長的流明度和飽和度推算而得。

根據Young-Helmholz的三色說和Grassmann所提出的定律為基礎，任何顏色皆可由紅、黃、藍三色所組成，依三原說之光譜和光譜極值之間的關係，以三原色的混合比例表示色的感覺程度，其有色樣品三色激值X、Y、Z表示如下：

$$X = \frac{\int_{380}^{780} X_{\lambda} E_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{380}^{780} E_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda} \quad \text{-----飽和度} \quad (1)$$

$$Y = \frac{\int_{380}^{780} Y_{\lambda} E_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{380}^{780} E_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda} \quad \text{-----流明度} \quad (2)$$

$$Z = \frac{\int_{380}^{780} Z_{\lambda} E_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{380}^{780} E_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda} \quad \text{-----清晰度} \quad (3)$$

其中 X_{λ} 、 Y_{λ} 、 Z_{λ} 為光譜極值

E_{λ} =標準光源在各波長之能量

P_{λ} =試料相對於標準白色體的分光反射率

在求得X、Y、Z後，經由查表得 V_x 、 V_y 、 V_z ，再求DE值如下

式：

$$DE = \{ (0.23 \Delta V_y)^2 + [\Delta(V_x - V_y)]^2 + [0.4 \Delta(V_y - V_z)]^2 \}^{1/2} \quad (4)$$

$$\Delta V_y = V_{ys} - V_{yc} \quad (5)$$

$$\Delta(V_x - V_y) = (V_{xs} - V_{ys}) - (V_{xc} - V_{yc}) \quad (6)$$

$$\Delta(V_y - V_z) = (V_{ys} - V_{zs}) - (V_{yc} - V_{zc}) \quad (7)$$

s=水樣

c=空白(blank)

V_x 、 V_y 、 V_z 為Munsell轉換值

再由DE求出ADMI值

ADMI有三種計算方式，分別為：

$$\text{ADMI 1} = 328.183 \times \text{DE} - 8.938 \quad (8)$$

$$\text{ADMI 2} = \frac{\text{DE}}{0.00350 - (\text{DE} \times 0.000269)} \quad (9)$$

$$\text{ADMI 3} = \frac{\text{DE} \times 1400}{\text{光徑}(\text{cm})} \quad (10)$$

對於同色系不同濃度有不同的吸光度，不同色系的廢水在不同濃度下，其吸收度也不盡相同。此外，混系可視為各單色系之合成，其吸收度可視為各單色系之吸收度總和，依據Beer理論：

單色系時

$$A_i = a_i b c_i \quad i=1, 2, \dots, n \quad (11)$$

混色系時

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = b \sum_{i=1}^n a_i c_i \quad i=1, 2, \dots, n \quad (12)$$

其中 A_i = 單色系之吸光率

A = 混色系之吸光率

a = 吸光係數

b = 光徑槽寬度

c = 濃度

(二) 脫色反應動力式之探討

1. 氧化還原反應與氧化還原電位(ORP)

氧化還原反應在自然水體及廢水處理系統中，都扮演著極重要的角色。加氯消毒、臭氣氧化、COD分析、溶氧分析，甚至於活性污泥系統、厭氧消化、自然水體之自淨作用，這些與環境工程息息相關的單元，皆屬於氧化還原反應。(楊氏, 1987)

(1) 氧化還原反應基本原理

氧化還原反應基本是水溶液中電解化學物質，因電子轉移而改變物種之氧化(或還原)狀態之反應，主要由氧化半反應及還原半反應構成，兩者必相伴發生，被氧化者稱為還原劑，被還原者稱為氧化劑。

(2) Nernst 方程式(楊氏, 1987)

由熱力學之化學平衡中，自由能的變化 ΔG 表示經由化學反應過程所能得到或放出之最大能量，若運用於氧化還原反應中， ΔG 表示反應中電位能之變化，即

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad (13)$$

其中 ΔG =Gibbs自由能變化(cal/mol)

n =轉移電子之mol數

F =Faraday常數=23061(cal/mol-volt)

E_{cell} =電池電位(volt)

若反應是在標準狀態下，即25°C、1atm，且所有物種都是單位活性度，則 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ 之反應自由能

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \left[\frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \right] \quad (14)$$

其中 G =Gibbs自由能變化

G° =標準狀況下自由能變化

R =氣體常數 1.98(cal/mol · °K)

T =溫度(°K)

經轉換，可獲得

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \right] \quad (15)$$

式(15)即為Nernst方程式，若反應平衡時， $G=0$ ，即 $E=0$ ，式(15)可簡化為

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (16)$$

K 為氧化還原之平衡常數

(3) 氧化還原電位(ORP)

氧化還原電位基本上是反應水溶液中許多反應的電位變化，是一種混合電位變化，在自然水體或廢水處理系統中測定的氧化還原電位指在電極表面附近進行反應的物種變化電化活性物質，在電位的測定上若考慮Nernst方程式

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (17)$$

其中 Red: 還原物種

Ox : 氧化物種

2. 脫色反應動力模式

張氏(1991)等在利用氧化劑去除染整廢水的色度過程中，Nernst模式：

$$\text{ORP} = \text{ORP}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ADMI}_0]}{[\text{ADMI}]} \quad (18)$$

其中 ORP° = 加入氧化劑前廢水之氧化還原電位(mV)

ORP = 加入氧化劑後廢水之氧化還原電位(mV)

ADMI_0 = 加入氧化劑前廢水之色度

ADMI = 加入氧化劑後廢水之色度

(三) 臭氣對色度之影響

飲用水中之天然色度多半是由腐植質所引起，色度一般是由聯結在化合物上之未飽和有機發色團所引起的。臭氣特別易與這類未飽和基發生反應，將聯結兩碳原子之雙鍵打斷，而形成酮類或酸類，此時色度消失。(Adin, 1983)

Amy等(1991)以含腐植質之有顏色地下水為研究對象，經臭氣處理後，發現所加入之臭氣量愈高，則對顏色之去除效果愈佳，最高可達80%以上之色度去除率。此外，由於臭氣氧化，使得UV吸光度/TOC的比值降低，表示具顏色之腐植質部份被氧化成非腐植質物質，使得色度降低。

二、實驗設備與方法

本研究以腐植酸溶液為對象，調整離子強度約為0.1M，通入臭氣，每隔5-10分鐘採樣一次，並記錄ORP，採樣完後通入氮氣趕走臭氣，進行色度(ADMI)分析。

(一) 儀器

- (1) Shimadzu UV-1201 分光光度計
- (2) IBM PC/AT 個人電腦(以RS-232C與UV-1201連線)
- (3) ADMI 自動化系統控制系統程式及計算程式
- (4) 1cm 石英光徑槽

(二) 步驟

- (1) 利用RS-232介面使分光光度計和個人電腦連線
- (2) 先用蒸餾水作分光光度計的儀器校正及空白實驗，再測試水樣的透光率。空白實驗及水樣透光率測試皆使用1公分的光徑槽，其掃描波長從400nm每隔10nm記錄一次透光率直至700nm為止。共得31組透光率值，皆記錄在個人電腦內。
- (3) 將上述所得31組數值輸入ADMI計算公式內，求出DE值及ADMI值。
- (4) ADMI之步驟流程及系統流程見圖1及圖2。

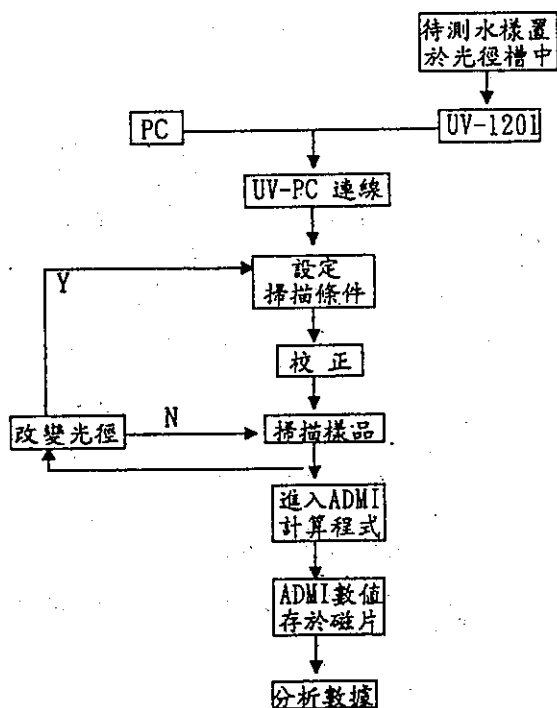


圖1 ADMI之步驟流程

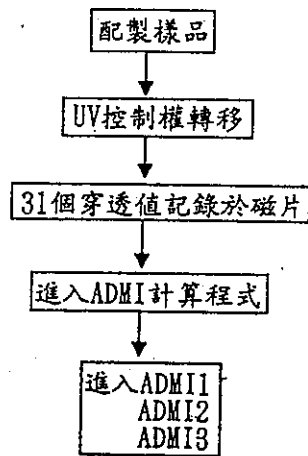


圖2 ADMI之系統流程

(三) 實驗設備

本實驗的實驗設備配置如圖3所示。而各單元略述如下：

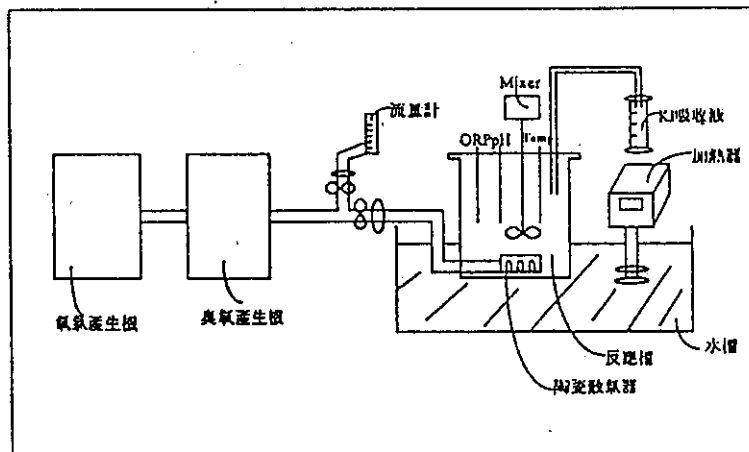


圖3 實驗設備配置圖

1. 臭氧產生機：型號為RX0-5，額定產量為14-16g/hr，濃度為4-5% by weight。

2. 流量計：外接不銹鋼接頭，以抗臭氣，流量範圍為0-10mL/min。

3. 碘化鉀吸收液：吸收反應槽流出之臭氣。

三、結果與討論

含溴(Br⁻)及不含溴離子之50mg/l腐植酸溶液經臭氣氧化80mins後，ADMI值逐漸下降(如圖4所示)，臭氣通入反應槽後，ORP一路上昇，由200mV上升到900-1000mV時，ADMI可由初始的600-700ADMI被處理至25-35ADMI，亦即可達90%以上之去除率，因此理論上可應用ORP作為控制臭氣反應至可接受之ADMI色度值。

若將ORP及ADMI值經迴歸後，可獲得以下之方程式：

$$ADMI = A \times e^{-B(ORP)} \quad (19)$$

在不同控制參數下，所得之A、B值及方程式之R²值示如表1、2。A值代表腐植酸在當時情況之被脫色特性，A值大表示較不易被脫色(即需要較高之ORP值)，B值代表臭氣氧化能力強弱之參數，B值大，表示在低ORP即可達到脫色目的，亦即少量氧化劑即可產生較大的氧化能力。(示如圖5)

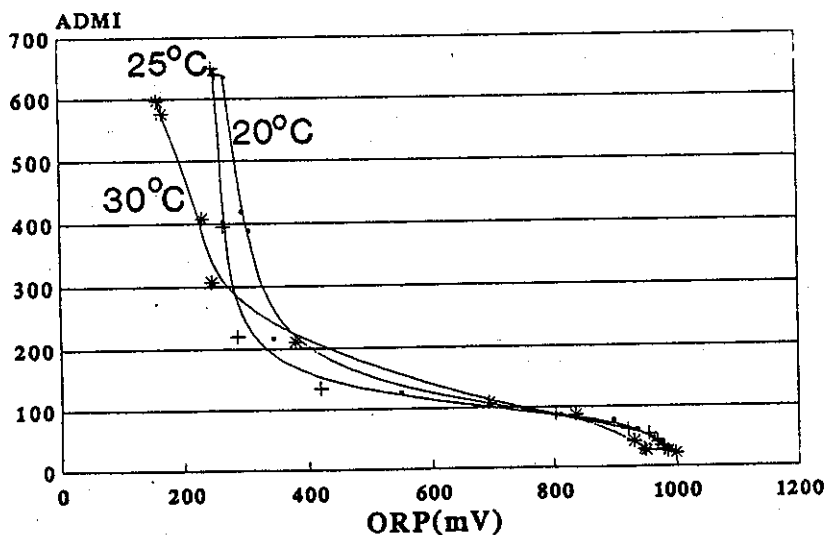


圖4 不含溴離子，不同溫度下之ADMI與ORP關係圖

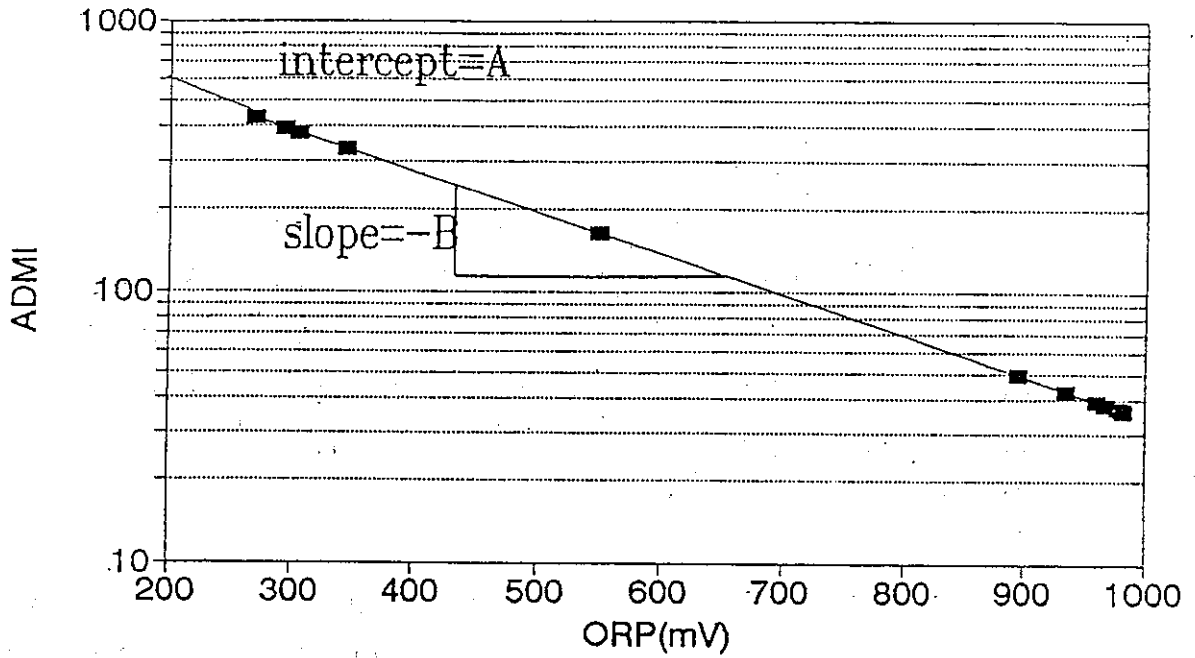


圖5 不含溴離子， $\text{pH}=7.0\pm 0.2$ ， 20°C 之ORP與ADMI關係圖

表1 含溴離子， $\text{pH}=7.0\pm 0.2$ 不同控制參數之方程式 $\text{ADMI}=A \times e^{-B(\text{ORP})}$ 之A、B值及方程式 R^2 值

| 溫度 | [Br](mg/l) | A | B | R^2 |
|----------------------|------------|---------|---------|-------|
| 20°C | 0 | 1082.39 | 0.00345 | 0.935 |
| | 1.04 | 1006.4 | 0.00276 | 0.910 |
| | 3.02 | 1035.48 | 0.00289 | 0.877 |
| | 5.31 | 1257.03 | 0.00271 | 0.854 |
| 25°C | 0 | 954.00 | 0.00329 | 0.910 |
| | 1.04 | 983.23 | 0.00336 | 0.926 |
| | 3.02 | 1140.65 | 0.00303 | 0.856 |
| | 5.31 | 1056.95 | 0.00280 | 0.879 |
| 30°C | 0 | 957.27 | 0.00357 | 0.962 |
| | 1.04 | 754.11 | 0.00330 | 0.901 |
| | 3.02 | 920.58 | 0.00274 | 0.905 |
| | 5.31 | 1041.66 | 0.00274 | 0.846 |

表2 不含溴離子時，不同控制參數之方程式 $ADMI=Ae^{-B(CORP)}$ 之A、B
值及方程式R²值

| 溫度 | pH | A | B | R ² |
|------|---------|---------|---------|----------------|
| 20°C | 7.0±0.2 | 1082.39 | 0.00345 | 0.935 |
| | 8.0±0.2 | 734.72 | 0.00321 | 0.895 |
| | 9.0±0.2 | 743.56 | 0.00312 | 0.924 |
| 25°C | 7.0±0.2 | 954.00 | 0.00329 | 0.910 |
| | 8.0±0.2 | 692.28 | 0.00336 | 0.886 |
| | 9.0±0.2 | 517.95 | 0.00269 | 0.857 |
| 30°C | 7.0±0.2 | 957.27 | 0.00357 | 0.962 |
| | 8.0±0.2 | 893.09 | 0.00356 | 0.955 |
| | 9.0±0.2 | 791.21 | 0.00293 | 0.890 |

含溴離子之情況下，若不考慮溫度變化，僅考慮溴離子濃度時， \bar{A} 值(不同溫度之A值的平均值)隨溴離子濃度增加而增加(除 $[Br^-]=1.04\text{mg/L}$ 外)， \bar{B} 值(不同溫度之B值的平均值)則隨溴離子濃度增加而遞減(示如表3)，表示在低溴離子濃度時，臭氣氧化脫色的能力較強。若不考慮溴離子濃度變化，僅考慮溫度變化時， \bar{A} 值隨溫度增加而遞減， \bar{B} 值則隨溫度增加而增加(除25°C外)(示如表4)，表示溫度愈高，則腐植酸易被臭氣氧化脫色。

在不含溴的狀況下，若不考慮溫度變化，僅考慮pH值影響時(示如表5)， \bar{A} 值隨pH值增加而遞減， \bar{B} 值亦隨pH值增加而略減(pH=8.0±0.2除外)，但不同pH值下的 \bar{B} 值相差有限，不若 \bar{A} 值的影響大，因此在比較 \bar{A} 值的結果發現在高pH值時，腐植酸較易被臭氣氧化脫色。若不考慮pH值僅考慮溫度變化時(示如表6)， \bar{A} 值會隨溫度上升而略為減少(除30°C外)， \bar{B} 值結果亦同，但不同溫度時之 \bar{B} 值相差有限，在比較 \bar{A} 值的結果發現，溫度愈低則腐植酸不易被臭氣氧化脫色。

表3 含溴離子時，不考慮溫度變化，不同溴離子濃度之 \bar{A} 、 \bar{B} 值

| | \bar{A}^* | \bar{B}^* |
|-----------------------------|----------------|-----------------|
| No Br ⁻ | 997.89±73.20 | 0.00344±0.00014 |
| [Br ⁻]=1.04mg/L | 914.58±139.45 | 0.00314±0.00033 |
| [Br ⁻]=3.02mg/L | 1032.24±110.07 | 0.00289±0.00015 |
| [Br ⁻]=5.31mg/L | 1118.55±120.17 | 0.00275±0.00005 |

註：*樣品數n=3

表4 含溴離子時，不考慮溴離子濃度，不同溫度之 \bar{A} 、 \bar{B} 值

| | \bar{A}^* | \bar{B}^* |
|------|----------------|-----------------|
| 20°C | 1095.33±112.26 | 0.00295±0.00034 |
| 25°C | 1033.71±83.42 | 0.00312±0.00026 |
| 30°C | 917.16±120.70 | 0.00309±0.00042 |

註：*樣品數n=4

表5 不含溴離子時，不考慮溫度變化，不同pH值之 \bar{A} 、 \bar{B} 值

| | \bar{A}^* | \bar{B}^* |
|------------|---------------|-----------------|
| pH=7.0±0.2 | 997.89±73.2 | 0.00322±0.00030 |
| pH=8.0±0.2 | 773.36±105.84 | 0.00338±0.00018 |
| pH=9.0±0.2 | 681.24±146.02 | 0.00291±0.00022 |

註：*樣品數n=3

表6 不含溴離子時，不考慮pH值，不同溫度之 \bar{A} 、 \bar{B} 值

| | \bar{A}^* | \bar{B}^* |
|------|---------------|-----------------|
| 20°C | 853.56±198.22 | 0.00326±0.00017 |
| 25°C | 721.41±219.48 | 0.00311±0.00037 |
| 30°C | 880.52±83.74 | 0.00335±0.00037 |

註：*樣品數n=3

將上述所得之結果整理如表7，討論在含溴離子及不含溴離子的情況下，A、B值與pH值、溫度、及溴離子濃度之相互影響。

表7 含溴離子及不含溴離子時，方程式 $ADMI=Ae^{-B(ORP)}$ 中A、B值與pH、溫度、溴離子濃度之相互關係

| | No | Br ⁻ | Br ⁻ | |
|-------|------|-----------------|-----------------|------|
| | A | B | A | B |
| pH 愈高 | 愈低 | 差異不大 | --- | --- |
| 溫度愈高 | 差異不大 | 差異不大 | 愈低 | 差異不大 |
| 溴離子愈高 | --- | --- | 愈高 | 愈低 |

四、結論

1. 利用 $ADMI=A \times e^{-B(ORP)}$ 之色度去除模式，可藉由ORP來控制飲用水中之色度。
2. 在臭氧氧化腐植酸反應中，不含溴離子時，pH值、溫度愈高，則腐植酸較易被氧化脫色。含溴離子時，溫度、溴離子濃度愈低，則腐植酸易被臭氧氧化脫色。
3. 在本研究中，無論在何種控制條件下，當ORP上升至900mV左右時，色度之去除率可達90%以上。

五、參考文獻

1. 廖述良，「水污染防治策略及其經濟效益研究—透視度、色、濁度及懸浮固體物之關係」，行政院環保署期中報告（1990）
2. 張鎮南、涂朝陽、商文麟，「以自動化ADMI分析技術作為廢水色度監測之研究」，東海大學環境科學系研究報告（1991）
3. 張鎮南、涂朝陽、商文麟，「水質色度分析技術之研究」，中國環境工程學刊，第一卷，第一期（1991）
4. 楊萬發，水及廢水處理化學，國立編譯館（1987）

5. 張鎮南、余瑞芳、陳瑞亮，「生物處理之染整廢水之脫色反應」，東海大學環境科學系研究報告(1991)
6. Adin, A., J. Katzhendler, D. Alkaslassy and Ch. Rav-Acha, "Trihalomethane Formation in Chlorinated Drinking Water", *Wat. Res.*, Vol. 25, No. 7, pp. 797-805(1983).
7. Tan, Lo, G. Amy, M. Rigby, J. Renna, and K. Kemp, "Ozonation of Colored Groundwater Pilot-Scale and Full-Scale Experiences", *Ozone Sci. & Engerg.*, Vol. 13, No. 1, pp. 109-125(1991).
8. Tan, Lo, Gary Amy, "Comparing Ozonation and Membrane Separation for Color Removal and Disinfection By-product Control", *J.AWWA.*, Vol. 83, No. 5, pp.74-79(1991).