

常用高分子凝聚劑對自來水混凝程序之影響

李俊福¹ 曾迪華² 溫璧翠³ 廖寶玫⁴

摘要

自來水廠中使用高分子凝聚劑的頻率愈來愈高，但是日本及歐洲各國對於高分子凝聚劑的安全性仍持相當的保留態度。主要原因是因為高分子凝聚劑中應用最廣的聚丙烯醯胺(Polyacrylamide, PAM)聚合物被認為可能會增加致癌風險。本研究乃探討以鈣蒙特石、伊萊石、高嶺石模擬濁度之原水添加台灣地區自來水廠常用的 Anionic Polyacrylamide、Cationic Poly Dimethyl Dially Ammonium Chloride 及 Nonionic Polyacrylamide 等三種高分子凝聚劑對混凝作用的影響及其氯化副產物之形成。當以高分子凝聚劑作為助凝劑時，三種高分子凝聚劑對於降低濁度和減少鋁劑量有正面的影響且形成的膠羽沈降性良好，可減少混凝後所需沈降時間。

淨水程序中加氯會氧化高分子凝聚劑，降低其分子量使其喪失凝聚力，而增加水中濁度，不利於混凝作用。另外，氯與高分子凝聚劑反應產生有機鹵化物，經以氣相層析質譜儀(GC/MS)鑑定發現：三種高分子凝聚劑與氯反應作用時，加氯量較高時生成物的物種較低加氯量時多。陰離子性高分子凝聚劑、非離子性高分子凝聚劑與氯反應所生成的氯仿生成量會隨著Polyacrylamide劑量的增加而增加；而陽離子高分子凝聚劑和氯反應的生成物量和其劑量間並沒有相關性。混凝過程添加高分子凝聚劑後，經加氯消毒作用所產生的副產物物中生成量最大的是氯仿，其它較常出現的生成物種包括1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三氯乙烯、順-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯等。

一、前言

高分子凝聚劑為淨水處理程序中常用之多元電解質，為一種高分子量的合成有機聚合體，對於懸浮於溶液中的小粒子有很強的作用力。常作為助凝劑、膠凝劑或混凝劑，其可經由吸附及表面電荷中和作用來加強負電粒子的混凝及沈澱效果。

1. 國立中央大學環境工程研究所副教授
2. 國立中央大學環境工程研究所教授
3. 國立中央大學環境工程研究所碩士
4. 國立中央大學環境工程研究所博士班研究生

高分子凝聚劑除了形成較大且可快速沈降的膠羽外，並能減少污泥產量，且其效率受水中pH值的影響不大，可降低淨水及廢水處理之操作成本及增加廢水處理量。

高分子凝聚劑應用於飲用水處理程序上已相當普遍，在美國的自來水處理廠中，使用高分子凝聚劑的頻率愈來愈高，而在日本及歐洲各國則仍對使用高分子凝聚劑的安全性持保留態度。主要是因為高分子凝聚劑中應用最廣的聚丙烯醯胺(Polyacrylamide, PAM)聚合物被認為會增加致癌風險；此外，在多元電解質的製造過程常會含有一些污染物，包括殘餘的單體、其他的反應物及副產物等，這些物質可能對人體產生不良的影響，且高分子聚合物和其產生的污染物也可能與淨水程序的其他藥劑(如氯、臭氧等氧化劑)反應生成有害的二次污染物。由於考慮污染物可能產生的不良影響，瑞士及日本都禁止在飲用水處理中使用高分子聚合物，日本且將其應用範圍侷限於污泥處理上，西德和法國則嚴格限制高分子聚合物的使用比例及劑量。

為了解高分子凝聚劑在國內的使用情形，本研究首先對國內各自來水廠進行問卷調查。調查指出本省自來水淨水廠所使用之高分子凝聚劑均由外國進口，大多在原水濁度偏高時才添加作為助凝劑，加藥量最高為1.0mg/l，而主要混凝劑大多為多元氯化鋁(PAC)或硫酸鋁。值得注意的是由於水源水質日趨惡化，使得絕大多數的淨水廠都採取了前、後加氯並行的方式，以提昇淨水水質，但此一措施同時也可能增加了二次副產物的形成潛能。

本研究之目的即期望經由模擬目前國內自來水淨水程序，評估高分子凝聚劑在其中扮演之角色。實驗中選用高嶺土、蒙特石及伊萊石等三種不同晶格結構之黏土模擬水中之濁度來源。加入多元氯化鋁為混凝劑，並選取國內常用之陰離子性、陽離子性與非離子性等三種高分子凝聚劑，探討其對混凝作用的影響及氯化副產物之生成效應。

二、實驗方法

2.1 餘氯之測定

餘氯之測定採用Standard Method 408.D之DPD-FAS滴定法。

2.2 原水之配製

採用自來水(Tap Water)為水源，先將其煮沸後持續沸騰15分鐘，以去除水中的揮發性有機物。再將冷卻後的水加入不同黏土以模擬水中濁度來源。水樣加入黏土後以磁石攪拌機攪拌一小時，待靜置2分鐘讓石英砂稍微沈降，以濁度分析儀量

測其濁度。本研究中模擬水樣濁度所選用的三種黏土：高嶺土(Kaolinite)、蒙特石(Montmorillonite)及伊萊石(Illite)均購自University of Missouri-Columbia。

2.3 化學混凝試驗

採用由本省各自來水廠所提供的高分子凝聚劑，各凝聚劑的性質如下表。

Polymer種類	型態	主要組成	提供水廠
Anionic	粉末狀	Copolymer Acrylamide / Trimethyl-aminoethyl acrylate	台南山上淨水廠
Cationic	粉末狀	PolyDADAAC, Poly Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride	桃園大湳淨水廠、桃園石門淨水廠、桃園龍潭淨水廠、三峽板新淨水廠
Nonionic	粉末狀	Polyacrylamide	由積勝貿易公司提供

混凝試驗之步驟如下：

- 以圓形燒杯取一升以黏土模擬之原水，量測原水濁度。
- 加入多元氯化鋁(PAC)作為混凝劑，以100rpm快混1分鐘，30rpm慢混3分鐘，重複加入混凝劑直到產生膠羽為止，此即為混凝之最小加藥量。
- 取一升的水樣六瓶至於Jar Test機上（前加氯於此時將次氯酸鈉水溶液加入水樣中），快速攪拌30秒。
- 加入最小劑量混凝劑，以200rpm攪拌30秒，加入高分子凝聚劑後以100rpm快混3分鐘，30rpm慢混15分鐘，靜置15分鐘，取出上層液，測其濁度。
- 將上層液置於棕色瓶中（後加氯於此時將次氯酸鈉水溶液加入水樣中），水平振盪3小時，水樣以Purge & Trap連接GC/MS分析水中揮發性有機物。

2.4 水中揮發性有機物的分析

以Tekmar LSC 2000吹捕-沖提濃縮器(Purge & Trap Concentrator)配合氣相層析儀(HP 5890 II型)與質譜儀偵測器 (HP 5971 Series Mass Selective Detector)分析水中下列二十三種揮發性有機物：

No.	名稱	No.	名稱
1	Benzene(C ₆ H ₆)	13	1,1-Dichloroethene
2	Bromoform(CHBr ₃)	14	trans-1,2-Dichloroethene
3	Bromodichloromethane	15	1,2-Dichloropropane
4	Carbon Tetrachloride(CCl ₄)	16	cis-1,3-Dichloropropylene(CHCl=CHCH ₂ Cl)
5	Chlorobenzene(C ₆ H ₅ Cl)	17	trans-1,3-Dichloropropylene(CHCl=CHCH ₂ Cl)
6	Chloroform(CHCl ₃)	18	Ethylbenzene
7	Dibromochloromethane(CHBr ₂ Cl)	19	1,1,2,2-Tetrachloroethane(CHCl ₂ CHCl ₂)
8	Dichloromethane(CH ₂ Cl ₂)	20	Toluene(C ₆ H ₅ CH ₃)
9	1,2-Dichlorobenzene	21	1,1,1-Trichloroethane(CCl ₃ CH ₃)
10	1,4-Dichlorobenzene	22	1,1,2-Trichloroethane(CCl ₂ HCH ₂ Cl)
11	1,1-Dichloroethane	23	1,1,1-Trichloroethene(CIHC=CCl ₂)
12	1,2-Dichloroethane		

三、結果與討論

3.1 以高分子凝聚劑作為助凝劑之混凝作用

化學混凝程序中混凝劑的主要作用為破壞膠體粒子的穩定性，當混凝劑加入水中後，將使電雙層中擴散層之正電荷離子濃度增高，故可壓縮擴散層並減低靜電斥力，膠體粒子即會因凡得瓦爾力作用而互相接近，同時降低能量障礙，使膠體粒子相互碰撞而凝絮。本實驗以多元氯化鋁作為混凝劑，其化學式為 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ ，係一鹼性多核錯合物，分子量在1000以下，其特點為：對有色度原水的混凝效果良好、適用於高濁度原水、加藥量較小、在低溫環境下仍不減其混凝效果。

助凝劑乃是使混凝劑能充分發揮其效能以提高混凝效果，並可節省混凝劑之藥量，去除水中有機色度而改善混凝作用。作為助凝劑之高分子，其本身須具有吸附膠體之官能基，而能形成"膠體-聚合物"結合體。一般作為助凝劑之聚合物並非產生電性中和作用，而是藉由吸附及架橋作用得以形成易於沈澱之膠羽。

圖1為以Ca-蒙特石、高嶺石及伊萊石模擬濁度500NTU之原水添加三種高分子凝聚劑作為助凝劑，經混凝後水樣殘留之濁度變化圖。由圖知，三種黏土模擬之原水若只加入PAC作為混凝劑，則混凝後其殘留濁度多在20NTU左右；添加三種高分子凝聚劑助凝後殘留濁度會降至10NTU以下，三種高分子凝聚劑的助凝效果以陽離子性高分子凝聚劑最佳，陰離子性及非離子性高分子凝聚劑的效果則相差不多。此外，以三種黏土模擬濁度為50NTU與5000NTU時亦有類似的情形。

觀察高分子凝聚劑作為助凝劑之混凝作用發現，對於三種不同黏土模擬濁度去除之效果並沒有明顯的差異，但在混凝過程中發現陽離子高分子凝聚劑所形成之膠羽其沈澱效果最好，在混凝結束之初即已形成大塊狀的沈澱。不同濁度(50NTU、500NTU、5000NTU)之原水為達到良好混凝作用，在高濁度時所需之高分子凝聚劑劑量較低濁度時多，但是這並不代表高分子凝聚劑劑量愈高其助凝效果愈佳，若添加太多的高分子凝聚劑反而會形成反效果。

3.2 預氯化對混凝程序之影響

表1為三種不同黏土模擬濁度為50NTU之水樣經預氯化後混凝之殘餘濁度的比較：經過混凝後，添加1mgCl⁻/l水樣其餘氯量皆為ND，添加50mgCl⁻/l的水樣其餘氯量約在2.0~3.0mg/l之間。若只添加多元氯化鋁作為混凝劑而不添加助凝劑時，氯具有助凝之作用，預氯化作用對於促進混凝效果和降低濁度有正面的影響，且氯的添加量多者其助凝效果愈佳。氯可助凝的原因可能有二：(1)顆粒狀有機污染物在預氯

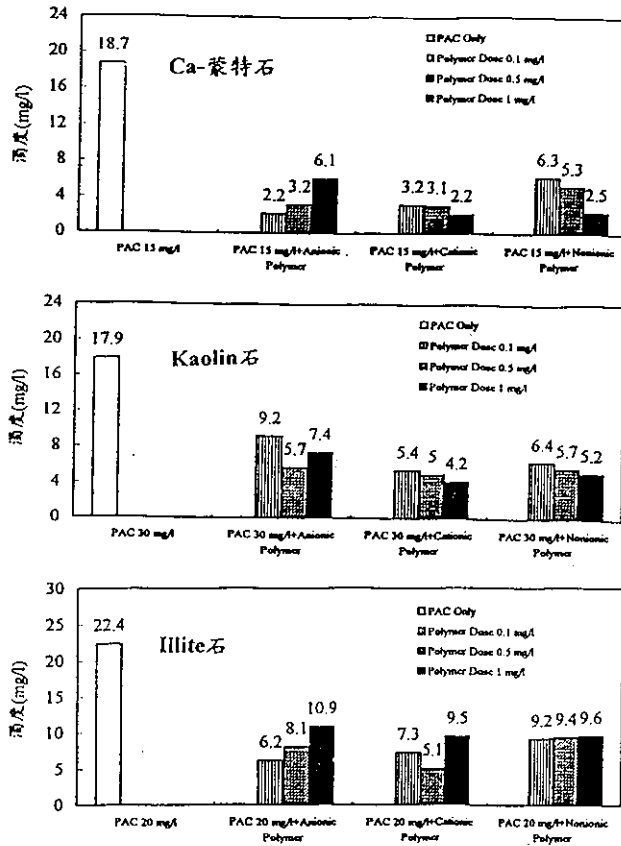


圖1 以黏土模擬濁度500NTU原水添加高分子凝聚劑作為助凝劑，經混凝後水樣之殘留濁度

表1 以黏土模擬濁度50 NTU水樣經預氯化後混凝之殘餘濁度結果

黏土	Polymer 劑量 (mg/l)	Ca-蒙特石			Kaolin 石			Illite 石		
		PAC 劑量 : 10 mg/l			PAC 劑量 : 20 mg/l			PAC 劑量 : 10 mg/l		
		加氯量(mg/l)			加氯量(mg/l)			加氯量(mg/l)		
		0	1	50	0	1	50	0	1	50
Anionic	0.1	1.9	2.1	2.4	3.2	3.3	3.5	3	3.3	3.8
	0.5	3.4	3.8	4.3	3.7	3.9	4.3	3.6	4	4.1
Cationic	0.1	1.7	2.6	2.7	3.3	3.5	3.4	2.9	3.1	4.1
	0.5	1.5	3.1	3.7	3	4	4.8	2.3	3.9	4.4
Nonionic	0.1	1.8	1.9	3.2	3.3	3.7	11.7	2.8	3.1	4.4
	0.5	1.6	2.7	3.7	3.1	3.1	9.6	2.7	3.8	4.8

化處理時即被氯分解，消耗在有機污染物顆粒上的混凝劑即可作用於去除濁度物質上。(2)自由餘氯的存在可能會改變顆粒表面性質降低膠羽的負電荷，降低Zeta Potential，減少顆粒間的排斥作用。

水樣經預氯化處理後加入Polymers作為助凝劑時發現：三種黏土所模擬之原水於加入三種不同Polymers後水樣中殘留的濁度反而增加，加氯量愈多則水樣殘餘之濁度愈高。可見，水樣加入高分子凝聚劑作為助凝劑時，預氯化作用對於濁度的去除會有負面的影響，且加氯量和殘餘濁度間成正比關係。

Aizawa曾經研究探討氯化作用對於Polyacrylamide分子量的影響，結果發現Polyacrylamide的分子量會隨著氯化反應時間的增加而降低，在3小時內Polyacrylamide的分子量由 10^6 降至30000左右。因此加入Polymers的水樣經預氯化作用後濁度反而增加的原因可能是：自由餘氯氧化三種Polymers並降低其分子量，當Polymers分子量降低至某一程度時其黏性便會降低且喪失混凝效力，導致膠羽的膠凝程度變差形成微細膠羽，上層液之濁度因此上升。

3.3 高分子凝聚劑氯化反應之副產物

陽離子及非離子性高分子凝聚劑之結構中所含的酮基或陽離子高分子凝聚劑中的環狀氮基，可能會和OCI-發生化學反應生成消毒副產物。消毒副產物之生成機制複雜至今仍未完全確定，不易深入研究。為探討Anionic Polyacrylamide、Cationic Poly Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride及Nonionic Polyacrylamide等三種高分子凝聚劑單獨與氯反應可能產生的產物，於是在含氯量分別為1 mg/l及50 mg/l的水溶液中添加0.1、0.5、1.0、2.0及3.0 mg/l等不同劑量的高分子凝聚劑，在密閉系統中使其充分反應3小時，反應後取其上層液分析其含氯產物之生成情形，結果分述如下：

陰離子性高分子凝聚劑(Polyacrylamide)與氯反應後所生成之含氯產物在含氯量為1mg/l的溶液中主要有1,1-二氯乙烯、反1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、一氯苯、1,4-二氯苯的生成。加氯量增為50mg/l時，除了出現上述幾種化合物外，還有氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷的出現，總有機氯化物的生成量與加入的陰離子高分子凝聚劑量間並沒有規則的變化，但是氯仿的生成量會隨著Polyacrylamide添加量的增加而增加。若計算各個樣品所分析之含氯產物生成量總合後會發現，溶液含氯量增加時，總含氯產物量亦會增加。當加氯量為1mg/l時，其含氯產物之總生成量皆在50 μ g/l以下；加氯量增為50mg/l後，總氯化產物量多在45 μ g/l以上。

陽離子性高分子凝聚劑與氯反應後所生成之含氯產物在含氯量為1mg/l時生成

的主要產物僅有甲苯及1,4-二氯苯的生成，氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷則有偶而出現。當加氯量增為50mg/l時，氯仿出現的頻率增加，除上述幾種化合物出現外還出現了1,1-二氯乙烯及四氯化碳。將不同加氯量下含氯產物總生成量相比較發現，加氯量低(1mg/l)時，含氯產物總生成量在6~30μg/l左右；加氯量增為50mg/l時，相對的其含氯副產物總生成量也較高，約在10~66μg/l。但是總有機氯化物生成量和陽離子高分子凝聚劑添加量間並沒有直接而明顯的關係。

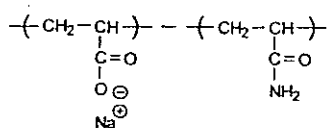
非離子性高分子凝聚劑(Polyacrylamide)與氯反應後所生成之含氯產物在含氯量為1mg/l的溶液中有1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、甲苯、反-1,3-二氯丙烯、二溴一氯甲烷、一氯苯、1,4-二氯苯的產生。加氯量增為50mg/l時，氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷的出現頻率都增加。比較高低加氯量之總產物生成量發現，含氯量高者其副產物總生成量(38~79μg/l)會較低加氯量之副產物總生成量(24~65μg/l)高；當非離子性高分子凝聚劑劑量增加時，氯仿生成量也有隨著之增高的趨勢。

3.4 高分子助凝劑氯化作用產生的消毒副產物

高分子凝聚劑及其伴隨的不純物於自來水淨水過程中可能會與氯等消毒劑發生反應。本實驗將以三種高分子凝聚劑作為助凝劑，進行混凝及氯化反應之研究，探討在混凝前加氯及混凝後加氯程序中高分子凝聚劑和氯反應可能產生的副產物種類。

A. 陰離子性高分子凝聚劑

陰離子高分子凝聚劑應用於混凝沈澱時，通常甚少單獨使用，一般多配合無機鹽混凝劑使用，藉由架橋作用形成更大的膠羽。陰離子性高分子凝聚劑的分子內常含有carboxylic acid官能基，聚丙烯醯胺共聚物為此類高分子凝聚劑中的主流，凝聚劑的性能視其carboxylic acid官能基數目多寡之不同而不同。對於處理廢水的種類、處理目的、處理方法的不同，必須選擇不同carboxylic acid基含量的聚合物使用。Polyacrylamide的結構式如下：



Ca-蒙特石模擬濁度之原水，添加陰離子高分子凝聚劑作為助凝劑後，混凝前加氯方式所產生的副產物生成量最高的物種是氯仿，其次分別有一溴二氯甲烷、三氯乙烯、二溴一氯甲烷、乙基苯、二氯乙烯、苯及1,4-二氯苯的產生。混凝後加氯

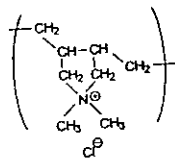
下，除了上述幾種化合物出現外尚有一氯苯的產生。Kaolinite石所模擬之原水，添加陰離子高分子凝聚劑作為助凝劑後，經混凝前氯化方式處理，生成量最高的副產物是氯仿，且氯仿的生成量會隨著高分子凝聚劑劑量的增加而增加；混凝後加氯生成量最多的也是氯仿，但是其生成量卻不會隨著凝聚劑劑量的增加而增加，可能是因為混凝效率不同，使得上層液殘留之Polymer量不同，生成之氯化副產物量自然沒有規則可言。Illite石模擬之原水，添加陰離子高分子凝聚劑作為助凝劑後進行混凝，結果發現，混凝前加氯所生成的副產物種類較混凝後加氯所生成的多。混凝前加氯的副產物中生成量最高者為氯仿，其次是1,1-二氯乙烯，另外還有一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、順,反-1,3-二氯丙烯的生成。混凝後加氯生成的副產物則只有1,1-二氯乙烯、二氯甲烷及氯仿三種。

表2為由三種不同黏土模擬濁度之原水，添加陰離子性高分子助凝劑，分別在混凝前及混凝後進行加氯作用，其消毒副產物之生成總量表。表中顯示，以陰離子高分子凝聚劑助凝時，不同濁度來源對所生成的含氯副產物總量影響不大。含濁度之原水經化學混凝、沈澱後，其生成的副產物種類較陰離子凝聚劑單獨氯化時少，可能是因為部分化合物在混凝時即被去除所致；雖然生成的物種較少，但由生成總量表可知含黏土顆粒時副產物之生成總量較高，推測可能是黏土顆粒提供了反應位置讓氯與高分子凝聚劑作用，因此其副產物總生成量會較高。

由表可知，不論加氯的方式為何，當加氯量提高至50mg/l時，所生成的副產物總量也會跟著提高。因為在加氯反應中，水中的無機物如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 H_2S 、 NH_3 等會消耗所加入的氯，當無機物的耗氯量達到飽合時，多餘的氯才有機會和有機物反應，此時加入的氯量會與含氯副產物的生成量成正比。

B. 陽離子性高分子凝聚劑

陽離子高分子凝聚劑多是具有胺基、胺鹽或銨基等官能基之化合物，並以游離狀帶有正電荷。本研究採用之陽離子高分子凝聚劑為Poly Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride，其結構式如下：



當三種黏土所模擬原水添加陽離子高分子助凝劑時，其有機氯化物生成總量如表3所示。結果顯示，水中無黏土存在時，Polymers與氯反應所生成的副產物

表2 以黏土模擬原水，添加陰離子凝聚劑生成之消毒副產物總量表

黏土	Ca-蒙特石						Kaolin 石						Illite 石	
	濁度 (NTU)	前加氣		後加氣		加氣量	前加氣		後加氣		前加氣		後加氣	
		1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l		1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l
0	0.1	15.3	84	---	---	84	15.3	84	---	---	15.3	84	---	---
	0.5	40.8	86	---	---	86	40.8	86	---	---	40.8	86	---	---
	1.0	39.1	63.5	---	---	63.5	39.1	63.5	---	---	37.1	63.5	---	---
50	0.1	91.8	135.2	87.45	130.9	113.9	230.85	113.9	112.75	137.45	77.5	109.85	97.55	192.7
	0.5	101.05	121.65	103.1	131.35	100.7	92.7	100.7	183.45	270	259.75	249.5	209.8	151.1
	1.0	92.95	127.3	78	92.2	100.4	73.15	100.4	114.25	147.5	101.1	216.5	175	136.3
500	0.1	117.45	244.4	146.5	131.5	147.9	143.3	147.9	56	252.45	36.15	83.6	36.15	42.95
	0.5	219	146.6	155.5	241.5	147.15	146.95	147.15	83.15	119.85	49.15	59.35	55.65	76.8
	1.0	146.1	183.8	148	158	220.2	128.3	220.2	152.25	135.8	49	81.85	64	73.6
5000	0.1	104.8	143.75	87.05	130.65	83.15	83.15	13.65	87.7	171.35	108.3	158.05	83.2	89.66
	0.5	116.05	155	161.6	95.25	141.85	81.85	141.85	117.55	218.75	82.7	153.7	69.25	89.05
	1.0	120.55	141.9	95.15	158.6	137	65.55	137	92.7	128.3	38.95	176.3	75.4	102.3

單位：μg/l

表 3 以黏土模擬原水，添加陽離子凝聚劑生成之消毒副產物總量表

黏土		Ca-蒙特石				Kaolin 石				Illite 石			
		前加氣		後加氣		前加氣		後加氣		前加氣		後加氣	
濁度 (NTU)	Polymer 劑量(mg/l)	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l
0	0.1	6.7	10	---	---	6.7	10	---	---	6.7	10	---	---
	0.5	6.7	10.4	---	---	6.7	10.4	---	---	6.7	10.4	---	---
	1.0	12.55	60.5	---	---	12.55	60.5	---	---	12.55	60.5	---	---
50	0.1	102.3	140.45	104.6	218	219.75	166.8	76.95	113.2	65.55	117.2	75.3	110.75
	0.5	92	156.1	122.2	213	65.85	105.45	98.1	75.4	65.55	93.95	123.95	121.9
	1.0	91.35	155.85	188.75	176	92.9	172.8	147.5	130.1	65.7	97.8	92.45	136.55
500	0.1	134.9	208.7	105.5	106	85.35	104.6	179.85	83.65	60.05	38.1	72.3	97.7
	0.5	148.3	167.1	106	202.5	85.1	121.05	165.2	78.35	111.35	57.1	36.2	55.8
	1.0	150.65	184.5	235.5	179.5	104.6	178.65	152.7	45.1	99.2	53	70.95	50.2
5000	0.1	158.85	158.85	103.5	147.75	92.85	136.3	92.6	140.2	100.75	151.95	140.65	97.3
	0.5	138.9	140.5	144.65	128.9	75.4	92.7	118.5	76	149.85	141.45	109.95	110.7
	1.0	95.65	140.1	115.35	157.3	121.4	100.95	101.9	127.3	135.6	168.15	91.25	110

單位：μg/l

總量(<60.5µg/l)較黏土存在時低很多。推測可能是加入黏土後，高分子助凝劑被吸附在黏土顆粒表面，提供一良好的場所使氯與高分子凝聚劑反應。另外，三種不同黏土中，鈣蒙特石和陽離子凝聚劑反應所生成的副產物總量較其它二種黏土高。因為鈣蒙特石的陽離子交換當量(120meq/100g)較高嶺石(2meq/100g)、伊萊石(9meq/100g)高出許多，陽離子高分子凝聚劑進入鈣蒙特石懸浮液後即與黏土顆粒層隙間的陽離子進行交換作用，陽離子凝聚劑取代原本在層隙間的陽離子，陽離子凝聚劑與黏土顆粒結合的複合體形成一個介質，可以促進氯化副產物的生成。

Ca-蒙特石模擬的原水，添加陽離子高分子凝聚劑作為助凝劑，混凝前加氯所生成的物種中以氯仿的生成量最多，其次是四氯化碳、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、苯、乙基苯、二氯甲烷、1,4-二氯苯、反-1,3-二氯丙烷、甲苯等化合物。混凝後加氯除了生成上述幾種化合物外，還有1,1-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯、一氯苯及1,2-二氯苯的產生。Kaolinite石模擬濁度之原水，添加陽離子高分子凝聚劑作為助凝劑，分別在混凝前及混凝後加氯。結果發現，Kaolin石模擬之原水在加入陽離子高分子凝聚劑助凝時，混凝前後加氯二種方式所產生的副產物種類相差不多，主要會產生二氯甲烷、氯仿、苯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、甲苯、乙基苯、反-1,3-二氯乙烯及1,4-二氯苯等化合物。Illite石模擬濁度之原水，添加陽離子高分子凝聚劑作為助凝劑，在混凝前加氯及混凝後加氯所產生的化合物大同小異，混凝前加氯主要是以氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、順，反-1,3-二氯丙烯為主；混凝後加氯的則有氯仿、1,1-二氯乙烯、順，反-1,3-二氯丙烯的產生。

由表3得知，當加氯量由1mg/l提高至50mg/l時，不論加氯的方式為何，三種黏土模擬原水中的總氯化副產物生成量會隨著加氯量增加而增加。

C. 非離子性高分子凝聚劑

非離子性高分子凝聚劑大多具有-CONH₂基及-O-基等電中性之極性基，此類凝聚劑並不具電荷，在水溶液中藉著質子化作用(Protomation)產生暫時性的電荷，其凝結作用主要是以氫鍵結合。由進口高分子凝聚劑之積勝公司所提供之非離子性高分子凝聚劑為Polyacrylamide，其性能在非離子性高分子凝聚劑中是屬於較好者，其結構式如下圖。此劑中含有吸聚力強的醯胺基，以螺旋狀形式出現，水溶性大，當其水合後分裂成離子，負電荷彼此排斥，螺旋狀結構被打開。

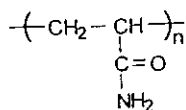


表4為三種黏土模擬濁度之水樣經非離子性高分子凝聚劑助凝，加氯消毒後生成之副產物總量表。比較發現，以非離子性高分子凝聚劑處理三種黏土水樣，經氯化處理後，高嶺石的含氯副產物總生成量較鈣蒙特石及伊萊石的生成量低，推斷其原因可能是，非離子凝聚劑進入黏土懸浮液中會立刻與黏土顆粒作用，三種黏土的單位比表面積大小依序為：鈣蒙特石(800m²/g)>伊萊石(80m²/g)>高嶺石(15m²/g)，高嶺石的比表面積為最小，所以反應後所生成的副產物總量比另二種黏土少。

Ca-蒙特石模擬的原水，添加非離子性高分子凝聚劑作為助凝劑，比較其前加氯和後加氯二者的差異後發現，混凝前加氯所生成的副產物物種較混凝後加氯多。混凝後加氯所生成的物種中以氯仿的生成量最多，其次是苯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、乙基苯、二氯甲烷、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、甲苯、反-1,3-二氯丙烷等化合物。混凝前加氯除了生成上述幾種化合物外，還有1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、反-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、順-1,3-二氯丙烷、一氯苯的產生。Kaolinite石模擬濁度之原水，添加非離子性高分子凝聚劑作為助凝劑，比較後發現，Kaolinite石模擬之原水在加入非離子性高分子凝聚劑助凝時，混凝前後加氯二種方式所產生的副產物種類相差不多；產生的副產物種類有主要會產生氯仿、苯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、乙基苯、二氯甲烷、甲苯、1,2-二氯苯及1,4-二氯苯等化合物。Illite石模擬濁度之原水，添加非離子性高分子凝聚劑作為助凝劑，分別在混凝前後加入1 mg/l及50 mg/l，主要生成的副產物有氯仿、苯、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、乙基苯及二氯甲烷及1,4-二氯苯。

四、結論與建議

4.1 結論

本研究乃以Ca-蒙特石、高嶺石、伊萊石模擬原水濁度並添加三種高分子凝聚劑作為助凝劑，探討其對混凝程序的影響並以氣相層析質譜儀(GC/MS)分析氯化副產物之生成效應，獲致以下幾點結論：

- 1.水樣在混凝前以預氯處理則氯會氧化本實驗所用之三種高分子凝聚劑，使其分子量降低，喪失其凝聚效力，造成水樣濁度增加，對於濁度之去除有負面的影響。
- 2.添加三種高分子凝聚劑作為助凝劑時必須降低多元氯化鋁的劑量，以免造成濁度上升；在最小混凝劑劑量下，三種高分子凝聚劑對於50NTU、500NTU及5000 NTU水樣的濁度去除效果均良好，大致上以陽離子高分子凝聚劑的助凝效果最好。在高濁度時欲達到良好濁度去除效果，則所需的高分子凝聚劑劑量較低濁度時高，但是若添加太多的高分子凝聚劑則反而會造成濁度的上升的反效果。
- 3.三種高分子凝聚劑單獨與氯反應作用時，加氯量較高時生成物的物種較低加氯量

表 4 以黏土模擬原水，添加非離子凝聚劑生成之消毒副產物總量表

黏土 (NTU)	Ca-蒙特石						Kaolin 石						Illite 石			
	前加氣		後加氣		前加氣		後加氣		前加氣		後加氣		前加氣		後加氣	
	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l	1 mg/l	50 mg/l
0	64.9	42.7	---	---	64.9	42.7	---	---	64.9	42.7	---	---	64.9	42.7	---	---
50	39	37.6	---	---	39	37.6	---	---	39	37.6	---	---	39	37.6	---	---
500	25.5	44.5	---	---	25.5	44.5	---	---	25.5	44.5	---	---	25.5	44.5	---	---
5000	101.85	183.85	102.9	40.8	83.1	110.9	65.95	132.7	82.85	137.5	87.35	136.1	184.75	101.15	159.1	137.95
	113.3	92.75	87	86.8	65.7	166.35	121.3	75.5	83.7	128.45	184.75	101.15	184.75	101.15	159.1	137.95
	102.4	181.65	110.15	108.9	65.95	105.2	266.2	123.2	82.9	160.25	159.1	137.95	184.75	101.15	159.1	137.95
	135.45	214	90	216	126.85	125.6	50.1	93.5	71	124.2	42.55	42.85	83.95	118.05	66.85	83.5
	150.4	202.15	116.5	264	149	171.55	50.5	68.15	64.6	191.6	83.95	118.05	83.95	118.05	66.85	83.5
	176.4	271.05	158	208.5	123	160.45	36.15	36.15	55.65	125.75	66.85	83.5	66.85	83.5	66.85	83.5
	104.55	236.85	107.75	174.9	101.15	120.4	104.7	146.3	115.9	147.25	92.05	162.3	92.05	162.3	92.05	162.3
	105.6	202.8	145.2	113	127.5	119.8	154.3	121.85	118.95	103.1	158.4	105.7	158.4	105.7	158.4	105.7
	149.8	228.8	98.85	131.6	112.1	153.5	92.75	153.2	112.85	83.8	115.05	157.05	115.05	157.05	115.05	157.05

單位：µg/l

時多。陰離子性高分子凝聚劑、非離子性高分子凝聚劑與氯反應所生成的氯仿生成量會隨著Polyacrylamide劑量的增加而增加；而陽離子高分子凝聚劑和氯反應的生成物量和其劑量間並沒有相關性。

4. 混凝過程添加高分子凝聚劑後，經加氯消毒作用所產生的副產物物中生成量最大的是氯仿，其它較常出現的生成物種包括1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三氯乙烯、順-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯等。上述副產物以四氯化碳及三氯乙烯之量超過國內飲用水管制標準之頻率最高。
5. 三種黏土所模擬原水添加陽離子高分子助凝劑時，鈣蒙特石所生成的副產物總量較其它二種黏土高。推測可能是因為鈣蒙特石的陽離子交換當量較高嶺石、伊萊石高出許多，陽離子高分子凝聚劑進入鈣蒙特石懸浮液後即與黏土顆粒層隙間的陽離子進行交換作用，陽離子凝聚劑取代原本在層隙間的陽離子，陽離子凝聚劑與黏土顆粒結合的複合體形成一個介質，可以促進氯化副產物的生成。

4.2 建議

1. 水中所殘留高分子凝聚劑的分析方法至今仍無法獲得完整的資料，生產高分子凝聚劑之國外廠商均將其視為商業機密而不願透露。建議自來水廠應對進口高分子凝聚劑之貿易公司施加壓力，以獲得各種高分子凝聚劑之正確分析方法。
2. 國內對於高分子凝聚劑應用於飲用水處理上的使用劑量未有明文管制，建議有關單位參考原高分子凝聚劑在國外之使用管制規範訂出建議添加量，以確保其在飲用水處理上之安全無虞。

五、參考文獻

1. 張怡怡，"飲用水水質處理藥劑管理規範公告前置作業"，行政院環保署研究報告，1994
2. Aizawa, T., Magara, Y. and M. Musashi, "Problems with Introducing Synthetic Polyelectrolyte Coagulants into the Water Purification Process", *Water Supply*, Vol.9, Jonkoping, pp.27~35,1991
3. AWWA Committee Report, "Survey of Polyelectrolyte Use in the United States", *Journal of American Water Work Association*, No.74, pp.600~608, 1982
4. Fiessinger, F., J. Mallevalle, and Bruchet, "How Safe Are Organic Polymers in Water Treatment?", *Journal American Water Works Association*, Vol.76, Iss 2, pp.87, 1984
5. Healey, T. W. and V. K. LaMer, "The Adsorption-Flocculation Reaction of a Polymer with an Aqueous Colloidal Suspension", *J. Phys. Chem.*, No.66, pp.1835~1867, 1962
6. Letterman, R. D. and R. W. Pero, "Contaminants in Polyelectrolytes Used in Water Treatment", *Journal of American Water Work Association*, pp.87~97, November 1990
7. Mangravite, F. J., "Synthesis and Properties of Polymer Used in Water Treatment Process", AWWA Sunday