

淨水前加氯之消毒效率及其對混凝沉澱的影響

Disinfection Efficiency by Prechlorination and its Effect on Coagulation in Water Treatment

黃志彬¹、王瓊淑²、黃英治³、林慶春⁴

摘要

國外淨水廠以後加氯消毒處理為主，故淨水加氯相關研究通常只針對後加氯消毒，然而由於台灣地區原水氯氮偏高且多藻類的特性，水廠加氯操作通常以原水前加氯配合清水加氯，加氯不只應用在消毒並進行氯氮的氧化，因此加氯時需同時考量消毒及氧化反應之需氯量；鑑此，國外消毒實務經驗並未能真正適用於國內的淨水工程上。

本研究以兩方向探討消毒效率影響：一為不同加氯劑量下，消毒效率的變化與接觸時間及餘氯形成的關係；其次針對不同前加氯型式探討其對消毒效率與混凝效率的影響。此外，並對照水廠各淨水單元處理後水的採樣分析，探究實場前加氯與各淨水單元的配合操作，消毒及混凝沉澱的處理成效。

實驗結果顯示，現場前加氯操作就消毒觀點而言，對於現行管制之總菌落數及大腸桿菌群密度皆能符合標準，然而前加氯量則有過量之虞；此外，結果亦顯示，混凝劑具些微殺菌效果，而混凝劑與消毒劑同時存在時並不會降低消毒效率，但消毒劑若未充分混合即加入混凝劑則會降低混凝效率。

一、前言

為確保飲用水水源水質、提昇公眾飲用水品質及維護國民健康，我國主管機關特於中華民國八十六年五月二十一日公佈「飲用水管理條例」，根據上述條例，環保署於同年九月二十四日發佈「飲用水水源水質標準」，對於以地面水或地下水體作為自來水或簡易自來水者，要求原水水質應符合大腸桿菌群密度等十個項目最大限值規定；同年十一月十九日公佈「飲用水水源水質改善計劃書審核作業要點」，指出「…申請核准時，需提出改善計劃書。如違反本標準之水質項目僅大腸桿菌群一項，且該淨水場之淨水處理已有混凝、沈澱、過濾、消毒或具有同等效力之設備時，可免依附件五格式提出改善計畫書，但必須提出六次檢驗期間之加氯量、總三鹵甲烷及消毒效率之分析報告」(第七條第五項)。為確保飲用水水質對消費者健康的安全無虞，歐美各國均將消毒效率列入淨水廠淨水處理效能評估的重點，如美國環保署於1989年所頒定之「表面水處理法

¹ 國立交通大學環境工程研究所教授

² 國立交通大學環境工程研究所研究生

³ 臺灣省自來水公司三區檢驗室主任

⁴ 臺灣省自來水公司三區新竹給水廠第一淨水廠

則 (Surface Water Treatment Rule, SWTR)」中，就對使用地表水水源為主要原水之淨水廠，提出處理後之清水需達 3-log 的梨形鞭毛蟲失活率及 4-log 的腸道性病毒失活之消毒效率要求。

自從消毒劑與現代淨水工程設備的改善後，各項水媒疾病才逐漸有效的被控制，在 1939 年折點加氯理論被提出並成功地應用於淨水廠實廠操作，氯於各國自來水處理的應用更為普及；依據折點加氯理論，氯與原水中氯氮反應後的餘氯主要為自由餘氯及結合餘氯(一氯胺、二氯胺及三氯胺)，其中自由餘氯及一氯胺的最早被應用於消毒工程上，隨後 Saunier (1976)於其研究報告中提出各餘氯物種隨時間的變化並同時證實二氯胺及三氯胺亦具消毒能力^[1]；消毒動力理論首由 Chick-Watson (1908)提出，之後各國學者分別就不同消毒劑及微生物進行相關研究^[2,3,4,5,6]，但研究過程大都以人工原水進行，並未同時考慮自然水體中氯胺形成及消毒效率的變化，此外，國內淨水廠為氧化水中氯氮避免造成後續淨水處理的負荷，淨水處理大都為前、後加氯操作，就消毒效率而言，前、後加氯因水質條件不同，在加氯量以及有效接觸時間上會有顯著的差異，故國外相關研究結果並不一定適用於國內水質或現場的操作狀況。

本研究主題之一即為探究在不同加氯劑量下氯氮氧化形成結合餘氯與消毒效率的關係；此部份將由水中初始氯氮與加氯劑量比、接觸時間來探討其與微生物失活的關係。其次，在相關調查報告指出，台灣地區部分水廠前加氯點與混凝加藥點大都同時位於快混池^[7]，以本研究中新竹給水廠第一淨水廠為例，前加氯點與混凝加藥點幾近為同一點，在氯與混凝劑於快混池混合反應的過程中，對消毒效率或後續混凝沉澱效率之影響，亦為本研究探討重點之一。

二、實驗方法及設備

本研究分析方法均依照環保署公告之標準方法及美國 APHA 所出版之水及廢水標準檢驗方法第 19 版。批次實驗反應槽為規格長 11.5 公分、寬 11.5 公分及高 21.0 公分之方形壓克力槽，距底部 5.0 公分處有一閘門控制取樣口；實驗時槽內水樣體積為 2.0 L，攪拌槳葉面積為 7.6 cm × 2.5 cm，快混轉速為 200 rpm，慢混轉速為 30 rpm，。

水廠淨水單元處理評估

選定評估水廠為新竹給水廠第一淨水廠，水廠原水水源主要抽取頭前溪地表水，經由抽水站後取水後進入淨水廠之淨水流程，經水躍池曝氣前加氯、混凝加藥，再經膠凝沉澱池處理、快濾池過濾並後加氯消毒處理，最後進入清水池貯存。水廠現場加氯消毒點共有三處，包括位於原水進流處的前加氯點及快濾池後的後加氯點，此外，沉澱池後另有一中加氯點，前加氯為氣水，中加氯及後加氯為次氯酸鈉；水廠一般現場操作以前加氯配合後加氯為主。設計之最大處理水量為 89,000 CMD，每日平均出水量為 65,000 CMD。

本研究於去年十一月起至今年五月止，連續對新竹給水廠第一淨水廠各處理單元後水進行採樣，所採水樣除水溫、pH 於現場進行分析，其餘水樣於 4°C 冷藏下運回實驗室進行總菌落數及大腸桿菌群密度分析。

不同加氯劑量下餘氯變化與消毒效率之影響

在 Javert (1981) 的文章中記載，次氯酸與氯氣在 25°C 於水中反應形成一氯胺、二氯胺與三氯胺的反應速率分別為 1.5×10^{10} 、 1.0×10^6 、 $126 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1[5]}$ ，換言之，氯胺在加氯後幾秒內即反應形成，因此分別於總反應時間 1 分鐘、16 分鐘及 30 分鐘後取樣分析，取樣同時記錄 pH 與水溫，並隨後進行餘氯與總菌落數及大腸桿菌群密度的分析。

消毒劑為次氯酸鈉，加氯劑量範圍為 0~5 mg/l 之間，因新竹給水廠第一淨水廠原水氯氣一般濃度均小於 0.1 mg/l 且現場前加氯操作量一般介於 1~3 mg/l 之間，故此加氯範圍可同時涵蓋理論折點加氯點及水廠一般加氯劑量。

不同加藥型式對消毒效率與混凝效率影響

在飲用水處理效率的改善工程中，化學加藥點是一個可彈性改變的操作項目，儘管在化學加藥點的應用方面已有許多實務經驗，但此部份仍是許多水廠操作上最可能出現問題的地方^[8]。消毒劑與混凝劑是目前水廠最普遍添加的兩種化學藥品，以台灣地區各淨水廠而言，消毒劑的使用主要以氯或次氯酸鈉為主，混凝劑的使用則為多元氯化鋁(PACl)。

本研究將以新竹給水廠第一淨水廠現場加藥方式與其他加藥型式，瞭解其間消毒效率與餘氯形成、混凝效率的變化。本實驗擇以下四種淨水快混池加藥型式做研究：型式 1 只加入消毒劑 NaOCl 後快混，型式 2 為模擬現場加藥型式以 NaOCl 與 PACl 同時添加快混，型式 3 則先加入 NaOCl 快混 1 分鐘後再加入 PACl 快混，型式 4 則為單獨加入 PACl，所有加氯量及加藥量相同於當天現場操作值；本試驗於快混 1 分鐘後進行第一次取樣，記錄 pH、水溫，並作餘氯與總菌落數、大腸桿菌群密度分析。反應繼續進行慢混、沉澱程序後進行第二次取樣，紀錄 pH、水溫，並作餘氯與總菌落數、大腸桿菌群密度分析，此階段並作上澄液之殘餘濁度分析。

三、結果與討論

前加氯配合水廠各淨水單元消毒效率理評估以新竹給水廠第一淨水廠為例

本研究自去年十一月至今年五月共進行六次採樣，其中第四次採樣當天由於水質狀況不穩定，水廠現場加氯改由同時執行前加氯、中加氯及後加氯，第五次採樣當天由於加氯機器維修，故現場操作只以後加氯消毒。

表 1 為六次採樣各處理單元後水所檢測出總菌落數量與自由餘氯、一氯胺、二氯胺及三氯胺量。六次採樣中，原水中總菌落數分布範圍為 $9.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$

CFU/ml，平均 1.3×10^4 CFU/ml。由表可知除第五次採樣外，其餘水樣在混合池後總菌落數即達到 99.43% 的去除率，再經混凝沉澱程序後去除率上升至 99.86%；而由未前加氣的第五次水樣分析結果得知，混合池後總菌數去除率為 41.25%，再經過混凝沉澱程序後增加至 51.88% 去除率，可見若未前加氣而只以混凝沉澱過程仍可去除部分微生物。

表 1 新竹第一淨水廠各淨水單元後之總菌落數與水中餘氯量

項 目	Mean CFU ml ⁻¹ (Mean removal %)					Pre-Chlorine dose mg/l	Free chlorine residual as Cl ₂ mg/l				水 廠 加 氯 點
	原水	混合池	沉澱池	快濾池	清水		混合池	沉澱池	快濾池	清水	
各處理 單元後水 Sample Date 11/28/1997 Sample No. 一	9.0 × 10 ⁴ (0)	93 (98.96)	NA [†]	5 (99.94)	1 (99.99)	6.5	1.4297	0.4480	0.6265	0.4567	前、後加氣
							0.2419	0.0875	0.0399	0.0281	
							NA	NA	0.2077	NA	
							0.5614	0.2695	0.0493	0.0247	
							2.2330	0.8050	0.9235	0.5095	
1/9/1998 二	1.1 × 10 ⁴ (0)	79 (99.25)	8 (99.92)	2 (99.98)	1 (99.99)	2.7	0.9298	0.4235	0.7260	0.6125	前、後加氣
							0.0886	0.0875	0.0689	0.0689	
							NA	NA	0.0208	NA	
							0.1326	0.0860	0.0493	NA	
							1.1510	0.5970	0.8650	0.6814	
2/16/1998 三	9.9 × 10 ¹ (0)	35 (99.65)	5 (99.95)	2 (99.98)	NA	3.1	0.4128	0.4084	0.7990	0.4722	前、後加氣
							0.3105	0.1021	0.0715	0.0310	
							0.068	0.0412	0.0340	0.0340	
							NA	0.1361	0.0510	0.0340	
							0.7913	0.6879	0.9550	0.5712	
3/30/1998 四	1.5 × 10 ⁴ (0)	11 (99.93)	60 (99.61)	4 (99.97)	1 (99.99)	2.0	0.1613	0.0226	1.7098	0.2484	前、中、後加氣
							0.1129	0.0968	0.2742	0.1774	
							NA	0.1048	0.2984	0.0161	
							0.2742	NA	NA	0.1774	
							0.5484	0.2242	2.2824	0.6193	
4/17/1998 五	2.0 × 10 ⁴ (0)	11750 (41.25)	9625 (51.88)	NA	NA	0.0	NA	NA	1.866	0.3013	後加氣
							NA	NA	0.6232	0.1808	
							NA	NA	0.2701	0.2170	
							NA	NA	NA	0.2170	
							NA	NA	2.7593	0.9161	
5/7/1998 六	1.1 × 10 ⁴ (0)	68 (99.38)	3 (99.97)	3 (99.97)	2 (99.98)	1.0	0.4467	0.2702	0.2233	0.2978	前、後加氣
							0.1064	0.0213	0.0957	0.0213	
							0.0851	0.0213	0.1914	0.0850	
							0.0425	NA	NA	0.0638	
							0.6806	0.3128	0.5105	0.4679	

[†]NA : not available.

表 2 為六次採樣各處理單元後水所檢測出大腸桿菌群密度與加氯單元後後自由餘氯、一氯胺、二氯胺及三氯胺量。大腸桿菌群密度分布範圍為 $1.8 \times 10^3 - 4.1 \times 10^3$ CFU/100 ml，平均 3.0×10^3 CFU/100 ml。將六次採樣大腸桿菌群去除率作一比較，具前加氯的水樣在混合池後大腸桿菌群密度即達到平均大於 99.69% 的去除率，再經過膠凝沉澱程序後平均去除率上升至 99.94%；而未前加氯的第五次水樣在混合池後大腸桿菌群去除率為 93.71%，再經過膠凝沉澱程序後去除率增加至 95.54%，而六組水樣經後加氯在清水中皆無檢測出大腸桿菌群。故對大腸桿菌群的去除而言，應以後加氯消毒即可將之有效去除。

表 2 新竹第一淨水廠各淨水單元後之大腸桿菌群密度與水中餘氯量

項 目	Mean CFU 100 ml [†] (Mean removal %)					Pre-Chlorine dose mg/l	Free chlorine residual as Cl ₂ , mg/l				水 廠 加 氯 點
							monochloramine as Cl ₂ , mg/l	dichloramine as Cl ₂ , mg/l	trichloramine as Cl ₂ , mg/l	total chlorine residual as Cl ₂ , mg/l	
各處理 單元後水	原水	混合池	沉澱池	快濾池	清水		混合池	沉澱池	快濾池	清水	
Sample Date 11/28/1997 Sample No. 一	1.8×10^3 (0)	10 (99.43)	NA [†]	3 (99.83)	NA	6.5	1.4297	0.4480	0.6265	0.4567	前·後加氯
							0.2419	0.0875	0.0399	0.0281	
							NA	NA	0.2077	NA	
							0.5614	0.2695	0.0493	0.0247	
							2.2330	0.8050	0.9235	0.5095	
1/9/1998 二	2.8×10^3 (0)	8 (99.71)	2 (99.93)	1 (99.96)	NA	2.7	0.9298	0.4235	0.7260	0.6125	前·後加氯
							0.0886	0.0875	0.0689	0.0689	
							NA	NA	0.0208	NA	
							0.1326	0.0860	0.0493	NA	
							1.1510	0.5970	0.8650	0.6814	
2/16/1998 三	2.0×10^3 (0)	5 (99.75)	1 (99.95)	1 (99.95)	NA [†]	3.1	0.4128	0.4084	0.7990	0.4722	前·後加氯
							0.3105	0.1021	0.0715	0.0310	
							0.068	0.0412	0.0340	0.0340	
							NA	0.1361	0.0510	0.0340	
							0.7913	0.6879	0.9550	0.5712	
3/30/1998 四	3.5×10^3 (0)	16 (99.54)	NA	NA	NA	2.0	0.1613	0.0226	1.7098	0.2484	前·中·後 加氯
							0.1129	0.0968	0.2742	0.1774	
							NA	0.1048	0.2984	0.0161	
							0.2742	NA	NA	0.1774	
							0.5484	0.2242	2.2824	0.6193	
4/17/1998 五	4.1×10^3 (0)	2.5×10^2 (93.71)	183 (95.54)	NA	NA	0.0	NA	NA	1.866	0.3013	後加氯
							NA	NA	0.6232	0.1808	
							NA	NA	0.2701	0.2170	
							NA	NA	NA	0.2170	
							NA	NA	2.7593	0.9161	
5/7/1998 六	4.0×10^3 (0)	NA	NA	NA	NA	1.0	0.4467	0.2702	0.2233	0.2978	前·後加氯
							0.1064	0.0213	0.0957	0.0213	
							0.0851	0.0213	0.1914	0.0850	
							0.0425	NA	NA	0.0638	
							0.6806	0.3128	0.5105	0.4679	

[†]NA : not available.

由水廠前加氯量與混合池後及混凝沉澱後微生物失活率的關係顯示，現行前加氯量與加藥方式可使總菌落數及大腸桿菌群的失活率維持在現階段飲用水水質標準內，但前加氯量的多寡與指標微生物的去除率相關性不明顯，故前加氯劑量有可能已過量。

不同加氯劑量與消毒效率關係批次實驗

本批次實驗原水採樣時間為民國 87 年 1 月 9 日，原水採自新竹給水廠第一淨水廠原水，現場 pH 及水溫分別為 7.58 及 21.5°C，原水氯氣濃度為 0.18 mg/l；批次實驗加氯劑量範圍由 0 至 5 mg/l，與當天初始氯氣濃度換算 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 介於 1.9~38.2 之間，在此加氯範圍可觀察水中氯胺物種隨劑量生成的變化；理論上在一般水體平均 pH 時，一氯胺於 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 為 3~5 時將成為水中的優勢物種，大於 5 後一氯胺將繼續與次氯酸鈉反應產生二氯胺，當 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 大於 7.6 後，三氯胺會開始生成，其中二氯胺與三氯胺於水中比較不穩定。

由於使大腸桿菌群達到 99% 失活率所需的次氯酸劑量極低，由 LeChevallier (1990) 文章中所記載，當接觸時間乘消毒劑量小於 0.1 min-mg/l 時即可使大腸桿菌群達到 99% 失活率^[9]；本實驗結果顯示，大腸桿菌群只有在加氯劑量小於 0.5 mg/l 且反應 1 分鐘時被檢測出，故本實驗微生物存活率隨加氯劑量及時間變化主要以總菌落數為觀察對象。

(1) 1 分鐘快混後

圖 1 為反應 1 分鐘後，總菌落數在不同加氯量時的存活數目與水中自由餘氯、一氯胺、二氯胺、三氯胺及總餘氯量。由 1 分鐘後餘氯生成結果顯示，一氯胺在 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 為 3 後逐漸增加，在 5~7 間出現最大值；二氯胺在 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 為 7 後逐漸生成，在比值 8 時出現最大值；三氯胺主要在 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 為 3~7。三氯胺隨劑量與時間的產生近年來開始注意，因其是加氯處理後飲用水味道的來源且會刺激眼睛，但所幸其十分容易揮發並易被光解，故於水中殘留性差；由理論可知，三氯胺的形成應在 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 大於 7.6 時或 pH 小於 4.4 才會產生^[10]，但在本批次反應 1 分鐘後卻在 $[Cl_2]/\text{初始}[NH_3-N]$ 為 3~7 之範圍被檢測出，探究其原因可能為原水中有機氮存在與氯的反應，此外，水中磷酸鹽或硝酸鹽的濃度亦會影響三氯胺的形成^[5]。

由圖中總菌落數的存活趨勢顯示，在加氯劑量 0~0.75 mg/l 之間，總菌落數隨加氯量的增加呈線性減少，減少幅度由 11,000 CFU/ml 至 35 CFU/ml，此結果與 Chick-Watson 關係式中，消毒效率隨消毒劑濃度增加的理论吻合；然而在加氯劑量 0.75 mg/l 之後，總菌落數減少的幅度趨於平緩，變動範圍只由 35 CFU/ml 至 20 CFU/ml，此現象疑與 Chick-Watson 理論不符。

綜合原水加氯後餘氯與總菌落數的變化可知，在 1 分鐘極短的反應時間內，只要十分低的氯劑量即可使總菌落數及大腸桿菌群達到現行飲用水水質標準。而相關文獻指出，加氯劑量在滿足需氯量後，微生物去除率會急速增加^[11]，故

可知若欲達有效之消毒效率，加氯量操作量只要略大於需氯量。由結果中亦證實，加氯劑量從 0.75 mg/l 至 5 mg/l 之間，氯劑量的增加對於總菌落數的減少並無增加太多的效益。

(2) 總反應時間 16 分鐘後

反應繼續進行 15 分鐘後(總接觸時間 16 分鐘)，水中自由餘氯、結合餘氯與總菌落數的變化如圖 2 所示。自由餘氯在此反應期間繼續被消耗，一氯胺的濃度亦隨反應時間而減少，減少幅度由 0.05 ~ 0.33 mg/l as Cl_2 ，最大值在 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 為 4 的位置，濃度在 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 大於 14 後減少幅度較大，而二氯胺在此範圍內(即 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 大於 14)的濃度變化恰呈上升的趨勢，顯示此反應時間內一氯胺亦繼續與氯氣進行氧化反應，由 Jafert (1992)所提出氯氣反應途徑推論^[5]，自由餘氯的消耗可能導因於與一氯胺及二氯胺的氧化反應。此階段反應三氯胺只在 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 為 7 及 8 的時候被檢測出，由可能的反應途徑顯示，一氯胺、二氯胺將會繼續與三氯胺進行氧化反應，氧化產物可能為 N_2 、 H_2O 、 Cl^- 或 NO_3^- 等。總餘氯減少幅度介於 0.01 ~ 0.40 mg/l 之間，減少幅度隨劑量上升而增加，在低劑量時(即 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 小於 3 時)總餘氯之減少主要為自由餘氯的減少，結合餘氯總量幾乎不變，顯示此時水中反應以一氯胺反應為主，在加氯量 0.75 mg/l 至 1.25 mg/l 時(即 $[\text{Cl}_2]/[\text{NH}_3\text{-N}]$ 為 4 ~ 7)，總餘氯的減少主要為自由餘氯與三氯胺的減少，當加氯量大於 1.5 mg/l 時，主要為自由餘氯與一氯胺的減少。

各加氯劑量總菌落數隨反應時間的變化而持續減少，在加氯量 0.5 mg/l 時減少範圍由 423 CFU/ml 至 153 CFU/ml，為各劑量再經 15 分鐘反應時間後總菌落數減少幅度最大者，由反應 1 分鐘與 16 分鐘間餘氯的變化顯示，在 0.5 mg/l 劑量時水中餘氯是以結合餘氯為主，其中又以一氯胺為優勢物種，顯示此期間的消毒效率源自於一氯胺的作用。

(3) 總反應時間 30 分鐘後

圖 3 分別為反應 30 分鐘後，總菌落數在不同加氯量時的存活數目與水中自由餘氯、一氯胺、二氯胺、三氯胺及總餘氯量。結果顯示，在加氯劑量小於 0.5mg/l (即 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 小於 3)時，因水中幾乎無自由餘氯存在，故在反應 16 分鐘至 30 分鐘期間總餘氯的變化主要來自於一氯胺、二氯胺的減少，意謂此狀態下是由一氯胺、二氯胺進行氧化及消毒；而加氯量在 0.5 mg/l 至 1.5 mg/l 之間 (即 $[\text{Cl}_2]/$ 初始 $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 介於 3 ~ 8 之間)，餘氯量變化來自自由餘氯(減少量介於 0.01mg/l ~ 0.02mg/l 之間)、一氯胺(減少量介於 0 ~ 0.2mg/l 之間)及二氯胺(減少量介於 0.01mg/l ~ 0.1mg/l 之間)，而三氯胺的濃度在 1.0、1.25 及 1.5 mg/l 三個加氯劑量處經此反應時間後，反而有增加的趨勢，至 1.5 mg/l 達到最高點，之後又逐漸降低，三氯胺增加的濃度經估算後約為一氯胺、二氯胺與氯進行氧化反應所減少的濃度，故此加氯劑量範圍自由餘氯與一氯胺、二氯胺的減少應

為反應產生三氯胺。在高加氯量時(即加氯劑量 2.5 mg/l)，餘氯的減少來自於自由餘氯與二氯胺，此加氯量與現場前加氯量相近，由第二次採樣餘氯分析顯示，氯消耗主要亦以自由餘氯為主，由於現場耗氯因子較複雜，包括管線、陽光、加藥方式等皆有可能為影響因子，故耗氯量往往大於實驗室結果。由反應時間 30 分鐘後總餘氯的曲線圖顯示，本實驗中折點加氯點並不明顯，原水中有機氯的存在可能會造成此現象，然而此部份在未來可做更進一步的探討。

(4) 總菌落數的消滅程度隨時間的變化

以 0.25、0.50、1.50 及 2.50 mg/l 四個加氯點作總菌落數隨時間變化的比較於圖 4，此四劑量 $[Cl_2]/$ 初始 $[NH_3-N]$ 分別為 1.4、2.8、8.3 及 15。由氯 - 氨反應的理論得知，一氯胺為 $[Cl_2]/$ 初始 $[NH_3-N]$ 為 3 ~ 5 時的優勢物種，故以 0.25、0.50 mg/l 兩個劑量作比較，是為了觀察加氯低劑量而水中消毒劑存在以一氯胺為主時之消毒效率的變化；若以 $[Cl_2]/$ 初始 $[NH_3-N]$ 為 7.6 時為理論折點加氯點，則 1.5 mg/l 約等於理論折點加氯點的劑量；此外，加氯量 2.5 mg/l 則代表超量加氯時之狀態。

由結果顯示，在 1 分鐘快混後總菌落遞減的速率隨加氯量增加而上升，此部份變化與 Chick - Watson 所提出的消毒動力學理論，總菌落數失活率隨接觸時間而呈線性增加相吻合。在反應 1 分鐘後至 30 分鐘期間，結果顯示除了加氯量 0.25 mg/l 仍無法達到目前法令要求的消毒效率標準外，其餘劑量在適當接觸時間後均可符合現行飲用水水質標準所要求的小於 100 CFU/ml；加氯劑量 0.5 mg/l 在此階段微生物遞減速率的變化梯度為四個加氯量中變化較大者，對照水中餘氯之變化，此劑量下在 1 分鐘混合後殘餘的自由餘氯僅有 0.04 mg/l，而結合於餘氯分別為一氯胺 0.35 mg/l 及二氯胺 0.07 mg/l，可知一氯胺為水中優勢物種；此趨勢顯示進行前加氯進行消毒時，加氯劑量僅需在 $[Cl_2]/$ 初始 $[NH_3-N]$ 為 3 ~ 4 時，只要足夠的接觸時間，仍可達到使總菌落數失活的目的，雖然大多數的研究報告指出，氯胺所需的接觸時間比氯多^[12,13,14]，但由 Shull 於實廠實驗證明，實廠中的操作與實驗室對消毒效率的報告仍有出入，現場操作可以配合其他混凝、沉澱及過濾設備而提昇微生物的去除率^[13]。由本實驗結果反應與現場操作消毒效率對照比較亦可發現，當天在混合池後的水中相同加氯劑量下之消毒效率不若實驗室中佳，但繼續混凝沉澱處理後總菌落數存活數目急速銳減，銳減原因可能為消毒接觸時間的延長造成消毒效率的增加或混凝沉澱機制的去除，依 Chalapati 在其文獻中提出，藉由微生物附著懸浮固體上隨懸浮固體去除，在停留時間 1 ~ 2 小時的沉澱池可去除 30 ~ 50% 的病毒，若停留時間為 2 ~ 3 小時則可去除 50 ~ 60%^[15]。而由表 1 及表 2 可知目前現場前加氯操作量於混合池及沉澱池後有三氯胺被檢測出，三氯胺的味道可能造成飲用水處理的另一個問題。

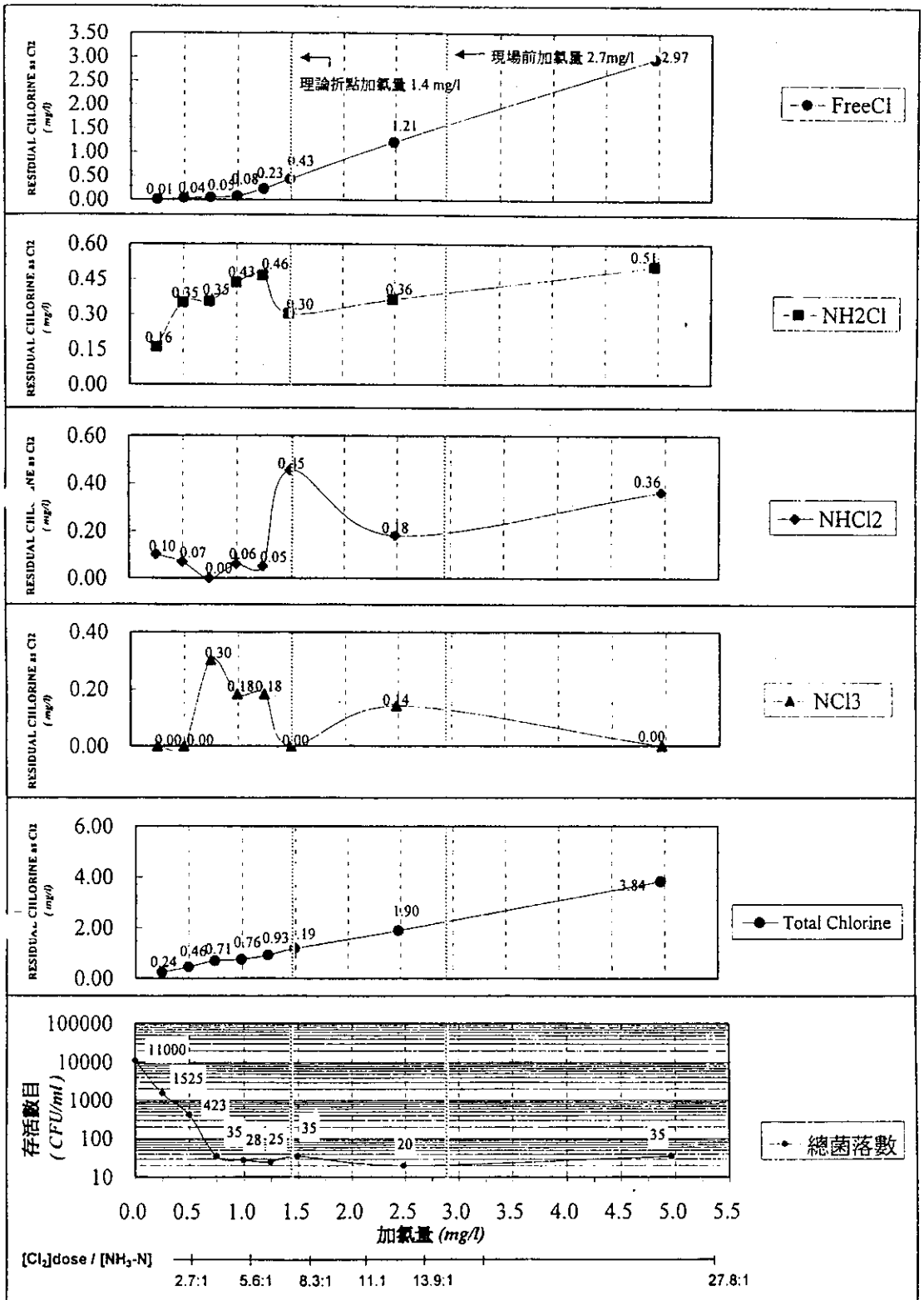


圖1 原水加氯接觸時間1分鐘後之餘氯量及總菌落數與加氯量之關係

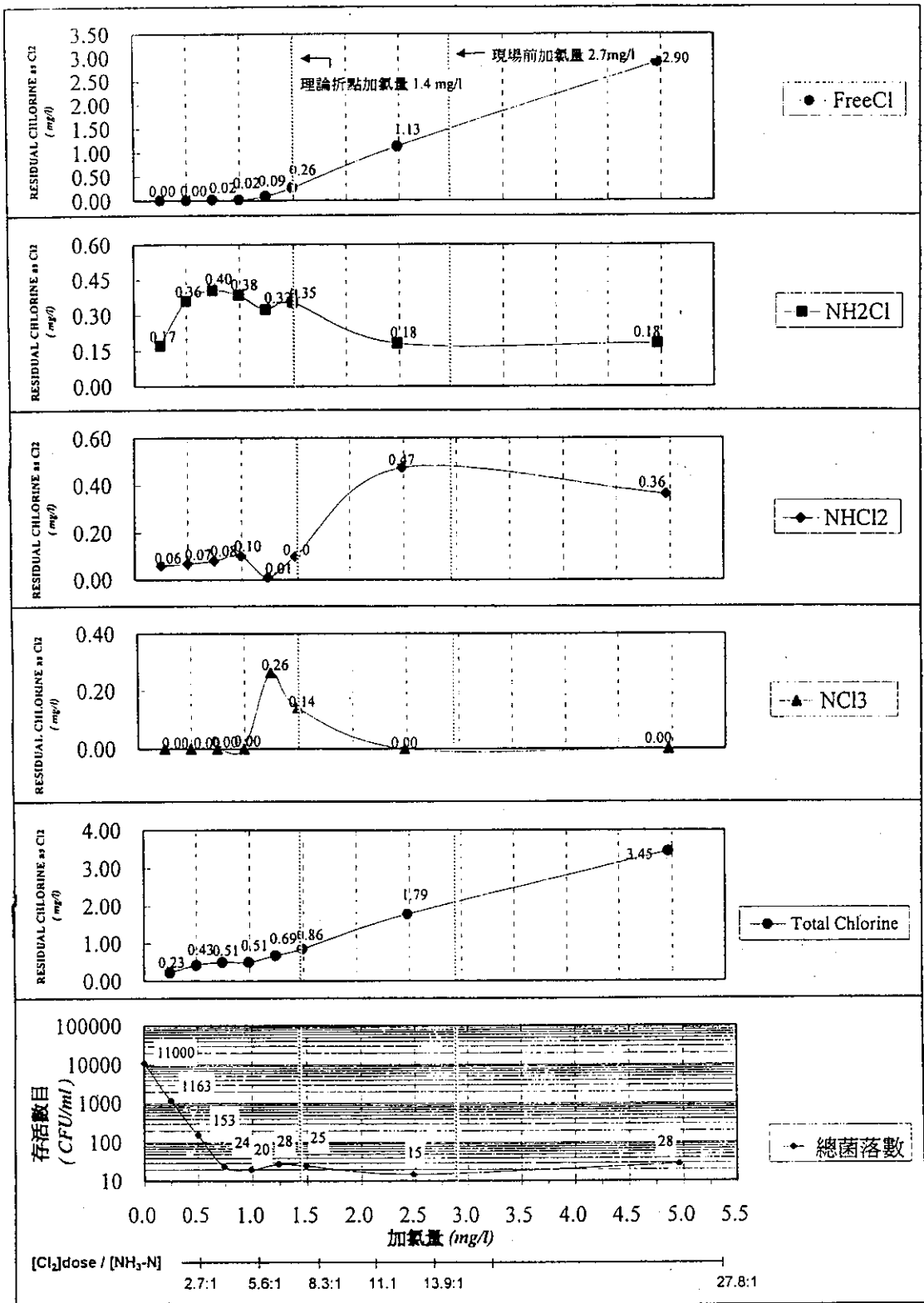


圖2 原水加氯接觸時間16分鐘後之餘氯量及總菌落數與加氯量之關係

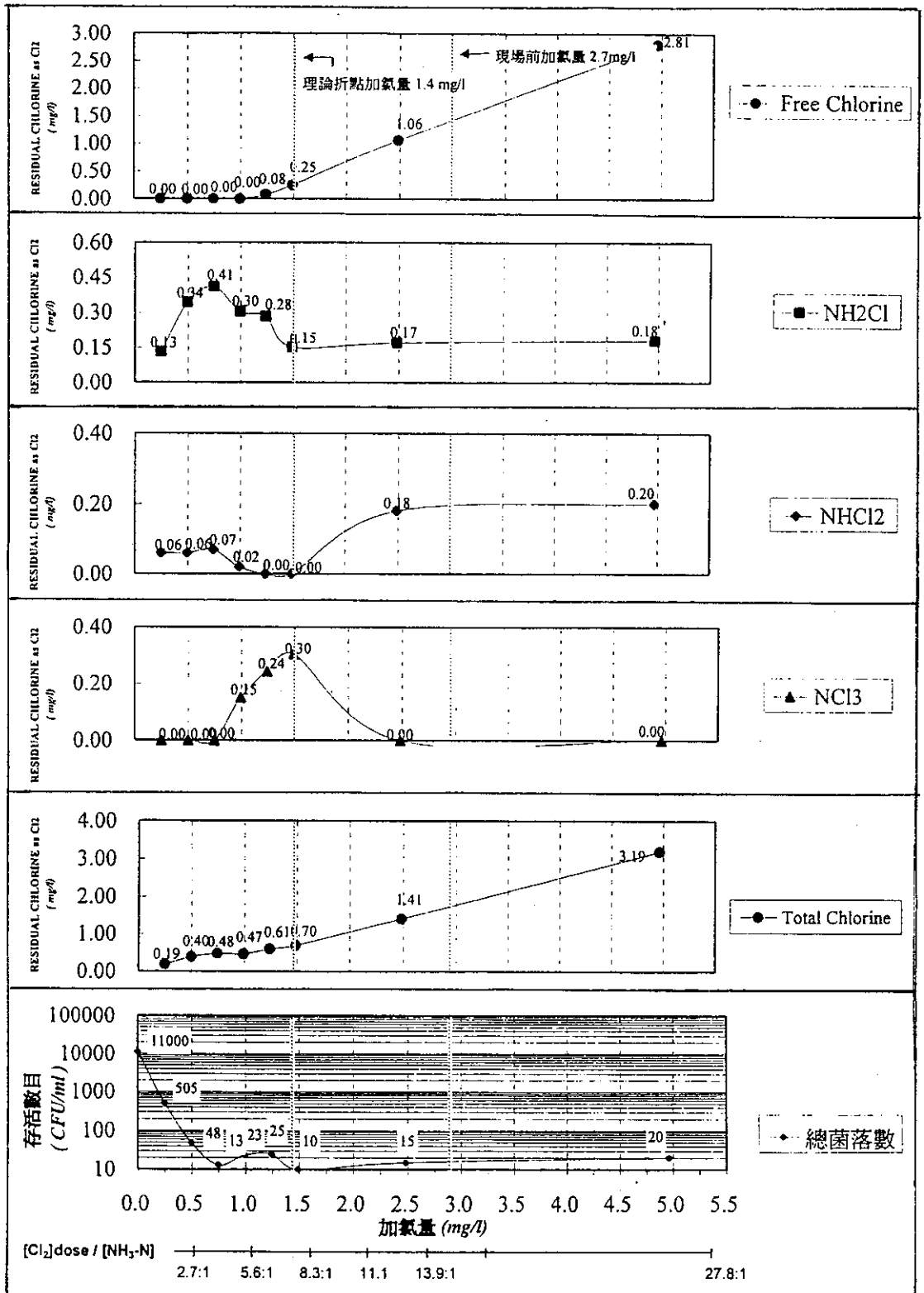


圖3 原水加氯接觸時間30分鐘後之餘氯量及總菌落數與加氯量之關係

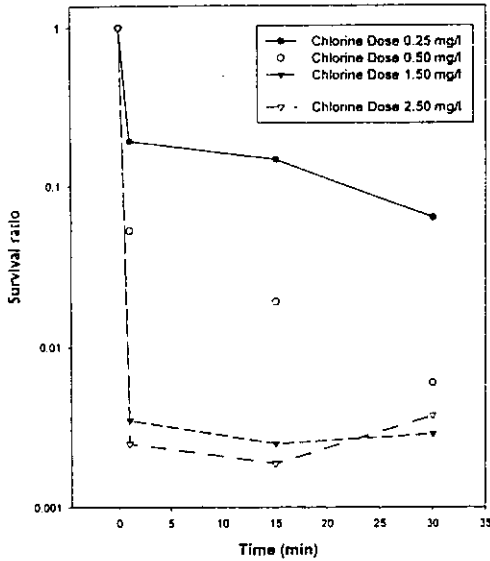


圖4 不同氯劑量下總菌落數存活率隨時間之變化

不同加藥型式對消毒效率與混凝效率影響

(1) 消毒效率

本批次實驗原水採樣時間為民國87年4月17日，採自新竹給水廠第一淨水廠原水，現場 pH 及水溫分別為 7.59 及 22.6°C，濁度 45 NTU；批次實驗加藥量同當天現場前加氯量 (3.0 mg/l) 及混凝加藥量 (1.6 mg/l)。快混反應後第一次取樣，加藥型式 1、2 及 3 自由餘氯分別為 0.53、0.39 及 0.43 mg/l，一氯胺分別為 0.64、0.63 及 0.64 mg/l，二氯胺為 0.37、0.35 及 0.36 mg/l，

而總餘氯量分別為 1.54、1.37 及 1.43 mg/l，各組實驗中皆無三氯胺被檢出；型式 4 因無加入 NaOCl，故無餘氯被檢測出。由上述結果顯示型式 1 為四個加藥型式反應後所測得總餘氯量最高者，顯示型式 1 反應進行時氯消耗量最少，而型式 2 的總餘氯最低顯示當次氯酸鈉與 PACl 同時加入原水時會增加需氯量，此情形在次氯酸鈉先快混 1 分鐘後再加 PACl 可避免，但仍比次氯酸鈉單獨反應時需氯量多。由上述餘氯物種的分布得知，加藥型式 2 的較其他加藥型式減少的餘氯濃度主要為自由餘氯之濃度。

表 3 為第一次取樣總菌落數及大腸桿菌群密度；加藥型式 1 的總菌落數存活數最高，而型式 2、型式 3 兩個程序快混後所測出的總菌落數相差不大；在此加氯劑量快混後型式 1、2 及 3 皆已無大腸桿菌群被檢出。由總菌落數快混後存活數目顯示，加入混凝劑後消毒效率並未受影響，且去除率反而增加，而由加藥型式 4 未加氯總菌落數及大腸桿菌群在此階段的存活率 (N/N_0) 分別為 0.74 及 0.84，由於此階段採樣時尚未進行沉澱程序，顯示混凝劑在與微生物接觸後有些微殺菌或消毒的功能，但詳細殺菌機制仍待進一步探討。

表3 四種加藥型式快混後之總菌落數及大腸桿菌群密度

加藥型式	1	2	3	4
總菌落數 CFU/ml	343	295	300	14,800
N/N_0	0.017	0.015	0.015	0.740
大腸桿菌群密度 CFU/100ml	ND	ND	ND	3360
N/N_0	0.000	0.000	0.000	0.840

N: 經反應時間後存活的菌落數

N_0 : 初始菌落數 (總菌落數為 2.0×10^4 CFU/ml, 大腸桿菌群密度為 4,100 CFU/100ml)

第二次取樣餘氯分析結果加藥型式 1、2 及 3 自由餘氯分別為 0.39、0.34 及 0.27 mg/l，一氯胺分別為 0.45、0.50 及 0.43 mg/l，二氯胺為 0.32、0.27 及 0.36 mg/l，而總餘氯量分別為 1.16、1.11 及 1.07 mg/l，各組實驗中皆無三氯胺被檢出；型式 4 因無加入 NaOCl，故不會有餘氯被檢測出。總餘氯仍以加藥型式 1 為 1.16 mg/l 最高，最低者為型式 3，與沉澱後濁度分析數據對照比較，型式 3 的濁度去除率為 94.5% 大於型式 2 的濁度去除率 90.0%，故造成此現象的原因應為隨膠羽顆粒沉澱；表 4 為第二次取樣總菌落數及大腸桿菌群密度，總菌落數同樣的也以型式 3 的去除率最高，原因亦應與混凝去除效果有關，微生物可能包含於懸浮固體內或在自然水體中隨分子碰撞吸附黏著於黏土分子表面，原本可以保護微生物避免氯消毒的懸浮顆粒於此階段隨沉澱去除，過去消毒文獻中指出濁度將降低消毒效率^[9]，但此結果顯示，適當配合現場其他淨水程序可提昇微生物去除率；此現象亦可由現場數據證明，前加氯快混後再經混凝沉澱程序，對於總菌落數的去除可增加 10%~40%^[17]。

表4 四種加藥型式經快混及混凝沉澱後之總菌落數及大腸桿菌群密度

加藥型式	1	2	3	4
總菌落數 CFU/ml	165	58	15	13,900
N/N ₀	0.008	0.003	0.001	0.695
大腸桿菌群密度 CFU/100ml	ND	ND	ND	2500
N/N ₀	0.000	0.000	0.000	0.610

N: 經反應時間後存活的菌落數

N₀: 初始菌落數(總菌落數為 2.0×10^4 CFU/ml, 大腸桿菌群密度為 4,100 CFU/100ml)

(2) 混凝效率

圖 5 為混凝沉澱後的殘餘濁度分析結果，由本結果發現，不同加藥方式會對混凝效果造成影響，加藥型式 3 濁度去除效果明顯勝過加藥型式 2。此結果與過去研究報告指出前加氯具助凝的功用說法有些差異。就美國各水廠過去的使用經驗，前加氯對於促進混凝效果及降低濁度具正面的效果，著實地降低了混凝劑用量^[8]，且氯的添加量多者其助凝的效果越佳^[7]，目前所提出之研究結果大致趨向兩原因：(1) 前加氯會氧化部分可能干擾混凝效果之有機污染物，Hazen (1992) 亦提出此現象在臭氧或二氧化氯的應用上亦有相類似的情形。(2) 自由餘氯的存在可能會改變顆粒表面的性質降低膠羽的負電荷，降低界達電位，減少顆粒間的排斥作用。然而，真正促使混凝劑量減少的原因並不盡為人知^[8]。

由相關現場調查資料顯示亦有濁度去除效果隨前加氯量增加而降低的現象^[17]，其原因可能前加氯將部份大分子有機物氧化成小分子，導致其結構上得改變，增加其親水之性質，而使混凝劑無法與之作用將之去除。此外，氯是否會直接與多元氯化鋁反應，而造成混凝效率之影響。本研究中另以皂土配製人工原水並加入不同 PACl 劑量，圖 6 即為所作最適加藥量曲線最適加藥量約 1.0 mg/l，為更清楚觀察濁度的變化，另取 0.6 mg/l 及 0.8 mg/l 兩劑量，由圖可知此

兩劑量的為濁度去除變化最明顯處；圖 7 即為此三個劑量下，不同加藥模式對混凝效果的變化，經由重覆試驗結果亦顯示不同加藥方式會對混凝效果造成影響，在以皂土配置的人工原水上加藥型式 3 濁度去除效果勝過加藥型式 2。

理論上，次氯酸鈉與一氯胺在 25°C 的氧化電位分別為 1.49 V 與 0.75 V，顯示一氯胺的氧化能力低於次氯酸鈉許多；將兩種消毒劑分別進行加藥型式 2 即加藥型式 3 的實驗，圖 8 即為兩種消毒劑在不同加藥型式下對混凝沉澱影響的結果，由圖可知當消毒劑與混凝劑同時加藥時，加入次氯酸鈉的水樣殘留濁度為 5.8 NTU，為一氯胺的一倍以上。但若將消毒劑先快混 1 分鐘再加入混凝劑 PACI，則混凝沉澱效果並無降低的情形發生。而圖 9 顯示不同加氯劑量下，NaOCl 與 PACI 同時加藥時，殘留濁度隨加氯劑量增加而升高。圖 10 為以不同快混間隔時間代表不同混合強度將自由氯均勻化的程度，在間隔時間後加入混凝劑快混 1 分鐘，經混凝沉澱後比較其殘餘濁度的差異，重覆實驗結果顯示加氯後未均勻化會造成後續混凝效果的影響，影響程度隨混合強度的增加而減少。

綜合上述混凝加藥結果顯示，正確的前加氯與混凝加藥點的操作設計是必須的，除親水性/疏水性有機物與氯的作用外，不適當的混合攪拌將同時降低混凝效率及水中微生物去除率。

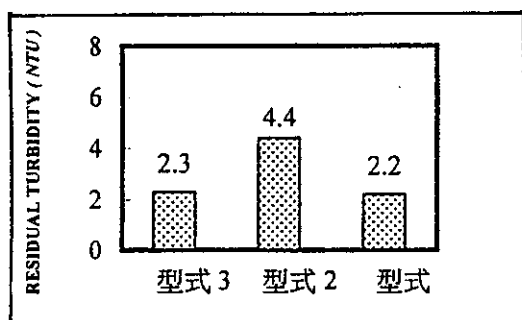


圖 5 不同加氯方式對原水水樣混凝效果的影響

(採樣日期: 5/7/1998, 初始濁度: 45 NTU)

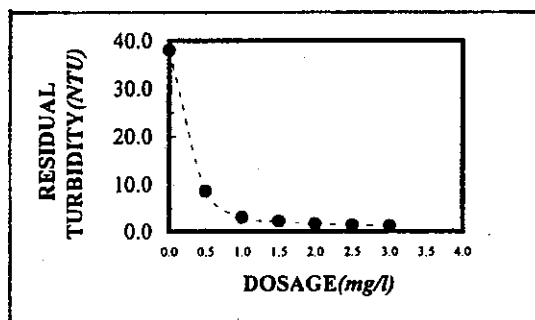


圖 6 皂土水樣之 PACI 加藥量與殘餘濁度的關係

(溫度: 25°C, pH=7.0, I=0.01M, 濁度來源: 皂土, 初始濁度: 38 NTU)

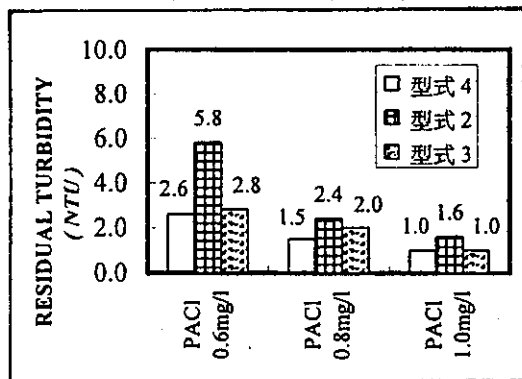


圖 7 不同加氯方式對皂土水樣混凝效果的影響

(溫度: 25°C, pH=7.0, I=0.01M, 濁度來源: 皂土, 初始濁度: 38 NTU)

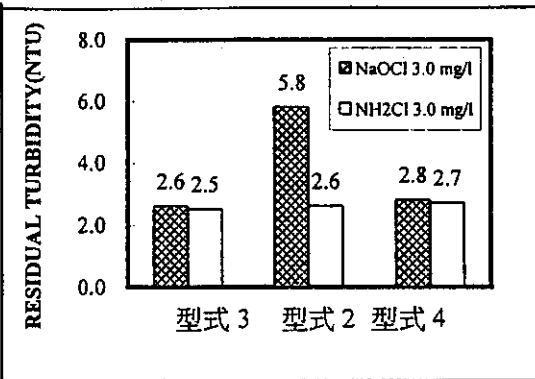


圖 8 次氯酸鈉及氯胺在不同加藥方式下對皂土水樣混凝作用的影響

(溫度: 25°C, pH=7.0, I=0.01M, 濁度來源: 皂土, 初始濁度: 38 NTU, PACI: 0.6 mg/l)

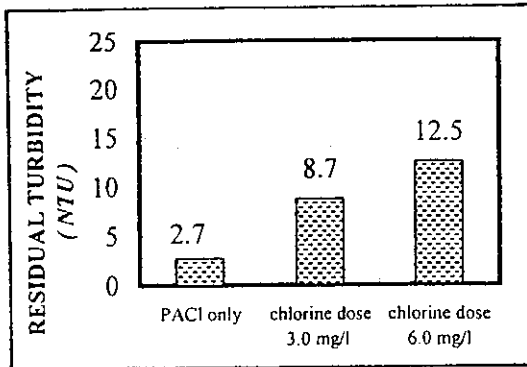


圖9 不同氯劑量對皂土水樣混凝效果影響

(溫度：25°C, pH=7.0, I=0.01M, 濁度來源：自上, 初始濁度：38 NTU, PACl：0.6 mg/l)

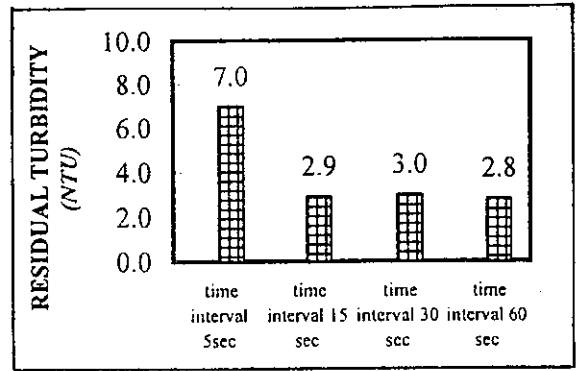


圖10 快混消毒劑與混凝劑加藥時間間隔對混凝效果的影響

(溫度：25°C, pH=7.0, I=0.01M, 濁度來源：自上, 初始濁度：38 NTU, PACl：0.6 mg/l)

四、結論

1. 以新竹給水廠第一淨水廠為例，前加氯操作量在混合池就可達到總菌落數 99.39% 的去除率及大腸桿菌群 99.64% 的去除率，其去除率與現場前加氯量並無顯著相關性。若無前加氯單靠混凝沉澱單元，於沉澱池後可有總菌落數 51.88% 的去除率大腸桿菌群 95.54% 的去除率。
2. 由實驗批次實驗顯示，只要 $[Cl_2]/[NH_3-N]$ 為 3:1~4:1 的劑量，接觸時間達 30 分鐘後即可使總菌落數小於 100 CFU/ml 及大腸菌落群密度小於 1 CFU/100ml。
3. 混凝劑在與原水微生物混合接觸後具殺菌作用。
4. 當混凝劑與消毒劑同時存在時並不會降低消毒效率，但消毒劑若未充分混合即加入混凝劑則會降低混凝效率。

誌謝

研究期間承蒙新竹給水廠第一淨水廠人員鼎力相助，特此誌謝。

參考文獻

- [1]White, G. C. (1992) *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 3rd, New York, USA.
- [2]Haas, C.N. and Karra, S.B. (1984) Kinetics of Microbial Inactivation by Chlorine-I : Review of Results in Demand-Free Systems, *Wat. Res.*, 18:11:1443.
- [3]Haas, C.N. and Karra, S.B.(1984) Kinetics of Microbial Inactivation by Chlorine-II : Kinetics in the Presence of Chlorine Demand, *Wat. Res.*, 18:11:1541.
- [4]Haas, C.N.; Joffe, J.; Anmangandla, U.; Jacangelo, J.G. and Heath M. (1996) Water Quality and Disinfection Kinetics, *J. AWWA*, 95:12:104.
- [5]Jafvert, C.T.; and Valente, R.L (1992) Reaction Scheme for the Chlorination of Ammoniacal Water, *Environ. Sci. Technol.*, 26:3:577.
- [6]Kouame, Y. and Haas, C.N. (1991) Inactivation of E. coli by Combined Action of Free Chlorine and Monochloramine, *Wat. Res.*, 25:9:1027.
- [7]Hazen and Sawyer (1992) *Disinfection and Alternatives for Safe Drinking Water*, Van Nostrand Reinhold, USA.
- [8]李俊福、曾迪華等 (1996) 「常用高分子凝聚劑對自來水淨水影響之評估」, 中華民國自來水協會。
- [9]LeChevallier, M.W.; Evans, T.M. and Seidler R.J. (1981) Effect of Turbidity on Chlorination Efficiency and Bacterial Persistence in Drinking Water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 42:1:159.
- [10]Wolfe, R.L.; Ward, N.R.; and Olson, B.H. (1984) Inorganic Chloramine as Drinking Water Disinfectants: A Review, *J. AWWA*, 76:5:74.
- [11]LeChevallier, M.W. and Mcfeters, G.A. (1985) Enumerating Injured Coliforms in Drinking Water, *J. AWWA*, 86:5:96.
- [12]Kirmeyrt, G.J. et al. (1993) *Optimizing Chloramine Treatment*, AWWARF, USA.
- [13]Shull, K.E. (1981) Experience with Chloramine as Primary Disinfectants, *J. AWWA*, 73:2:104
- [14]Wolfe, R.L.; Ward, N.R.; and Olson, B.H. (1985) Inactivation of Heterotrophic Bacterial Populations in Finished Drinking Water by Chlorine and Chloramines, *Wat. Res.*, 19:11:1393.
- [15]Environmental Protection Association (1991) *Handbook of Optimizing Water Treatment Plant Performance Using the Coposite Correction Program*, EPA/625/6-91/027,EPA,USA.
- [16]American Public Health Association (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, AWWAWEF, USA.
- [17]王瓊淑 (1998) 「淨水前加氯之消毒效率及其對混凝沉澱的影響」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。
- [18]鄭育麟 (1993) 「環工指標微生物」, 復文書局, 台南市。