

以二氧化氯對土霉味物質 2-MIB 氧化去除之研究

*楊惠玲，**盧秀卿，***吳志超，****吳俊哲

*碩士，**學士，***副教授，****助理教授

逢甲大學環境工程與科學系

摘要

本研究乃利用二氧化氯法作為前氧化劑，藉以評估其對自來水原水中常見之土霉味物質 2-MIB 之氧化去除效果，並藉由反應動力學之探討，評估此處理方法於實際應用之可能性。實驗結果顯示當添加 1 mg/L 之二氧化氯劑量，反應時間 1~60 min，可將 100 ppt 之 2-MIB 於 5 min 內快速降解至 50 ppt，但當時間大於 10~20 min 後，反應物濃度並未有明顯再下降趨勢。而劑量試驗分別以 0.1~5 mg/L 之二氧化氯進行試驗，結果發現添加 1 mg/L 時，其單位氧化劑對 2-MIB 之去除效果可達最大降解量。初始濃度對反應之影響則分別以 100、200 ppt 進行，結果顯示初始濃度高者其降解量比初始濃度低者明顯高出許多。另本研究分別以 5、15、25、35°C 之反應溫度進行反應動力學試驗，由假一階反應動力模式求出反應速率常數 k 值，以 5°C 最小(0.010 1/s)，35°C 為最大(0.023 1/s)，溫度愈高反應愈快，且其半衰期則分佈於 71~31sec 之間。此外根據 Arrhenius' Law，2-MIB 被反應分解所需之活化能約為 20.7 KJ/mole。

導論

根據以往的研究顯示，Geosmin 與 2-MIB 為經常發生在台灣之水庫及優養化表面水體的主要導致土霉味之物質，其存在水體之濃度雖低至 ppt 級，卻仍可造成

嚴重的臭味問題，且以傳統之混凝沈澱等程序，並無法有效將其去除，導致飲用水中仍土霉味殘留，造成在適飲性之困擾(汪俊育，2000)。鑑此，如何妥善將此兩類臭味物質去除，以提升飲用水之品質，即是目前淨水處理上之一大課題！國內對於各種改善傳統水廠處理程序的研究已不少，包括高級氧化、活性碳吸附、生物處理等，然其研究方向多著重於有機物之去除與消毒副產物之生成，對於處理後之適飲問題較少探討，然目前針對此方向之相關探討除以活性碳吸附之研究稍多外，其餘之研究尚十分缺乏，然各種處理方法皆有其利弊，其使用時機與單元搭配為影響處理成效與成本之重要因子，故本研究乃以二氧化氯氧化法進行對土霉味物質—2-MIB 氧化去除之研究。

研究方法

1. 實驗材料

本研究所使用之 2-MIB 皆以 100 mg/L 之標準品(Supelco,47522-U)稀釋至所需濃度進行試驗。二氧化氯則以酸生成法製備(Standard Method 4500-ClO₂)。

2. 實驗方法

(1) 氧化反應

取已於水浴槽中恆溫約 30 min 之水樣 325 mL 至反應槽中，預攪拌 3 min，使反應系統達溫度平衡(設定溫度)後，添加二氧化氯。並於達反應時間後以亞硫酸鈉(Na₂SO₃)停止反應。後釋放出部分水樣，

使剩餘 250 mL 以進行 SPME(Solid Phase Micro Extraction)頂部空間吸附萃取，分析殘餘之 2-MIB。

(2) 2-MIB 分析—SPME 法

取 250 mL 水樣(或氧化後剩餘之水樣)於樣品槽中，添加 60 g 之 NaCl(已經適當烘乾)，於 50 °C 水浴下將纖維(Supelco,57348-U,DVB/CAR/PDMS)暴露於樣品槽頂部空間，萃取 30 min 後取出，以 GC/MS 進行分析。

結果與討論

二氧化氯對 2-MIB 氧化去除效果之評估

反應時間之影響

為瞭解時間對二氧化氯與 2-MIB 氧化反應之影響，首先乃固定劑量、反應物濃度及反應溫度進行探討不同反應時間下之反應情形。而根據文獻(USEPA,1998)經驗二氧化氯施用量一旦超過 1.4 mg/L 就極易有 ClO_2 之有害副產物生成，因此本階段試驗乃先設定劑量 1 mg/L 作為初步探討，並配製 100 ng/L 左右之 2-MIB，以反應時間 1 ~ 60 min 進行試驗。結果如圖 1 所示。由圖得知，二氧化氯可於短時間內(5 min)快速將 2-MIB 降解，達約 50% 之去除效果，而反應於 20 min 後幾乎達平衡狀態。考慮一般實廠之應用設計處理效率與場地大小的限制，隨著停留時間之加長，相對地反應槽體積必須增大，鑑此故本研究後續試驗，乃以 10 min 為反應時間。

劑量對反應之影響

本階段乃探討二氧化氯之添加量對 2-MIB 去除效果之影響，試驗中乃固定反應時間為 10 min，添加不同劑量之二氧化氯，探討其對 2-MIB 之去除效果。結果如表 1 所示。藉由二氧化氯殘餘量之分析得

知，除添加較低劑量 0.1 mg/L 外，其餘試驗皆有二氧化氯未完全消耗之情形。且以劑量 1 mg/L 時，其單位氧化劑擁有最大之處理量— 417 ng/mg ClO_2 。然當劑量為 0.1、0.5、1 mg/L 時，三者之二氧化氯耗用量雖約略相等，但 2-MIB 之濃度卻仍持續減少，顯示提高劑量，亦同時提高了 2-MIB 與氧化劑反應之機會，因而在固定之反應時間內，雖被耗用之二氧化氯量相當，但其內部之反應卻有所差異，濃度之增高，仍有提升 2-MIB 被反應分解之效果。

此外本階段之研究另以兩種不同之添加劑量(1 mg/L、0.02mg/L)，比較其反應時間與 2-MIB 濃度變化之關係，結果如圖 2 所示，發現在反應初期(3min 以內)，反以 0.02mg/L 之二氧化氯擁有較大之降解量，推論此結果乃導因於低劑量之二氧化氯添加至水樣中，其與 2-MIB 反應之機會可能大於高劑量，因高劑量之二氧化氯與水中其他物種之反應機會亦較高，並非單純用於分解 2-MIB，而當反應時間加長，仍以較高劑量之二氧化氯具較大之降解量。此亦可支持前述之結論，二氧化氯與 2-MIB 之相對濃度對反應存在相當程度之影響。

初始濃度對反應之影響

初始濃度對反應是否造成影響，本節使用不同初始濃度之 2-MIB 進行氧化。配製兩種不同初始濃度分別約為 200 與 100 ng/L，添加 0.02 mg/L 之二氧化氯進行試驗，結果如圖 3 所示，明顯可發現在相同之二氧化氯添加量及反應時間下，兩反應皆存在約 50% 之去除率，然初始濃度高者其降解去除量亦較高(196 ng/L 去除約 100 ng/L；109 ng/L 去除 46 ng/L)，故水中之 2-MIB 初始濃度亦應納入應用時之考量因子。

ClO_2 與 2-MIB 氧化動力學之探討

為進一步瞭解二氧化氯與 2-MIB 間微

觀的反應情形，本研究進一步進行反應動力之探討。其中兩者間之反應速率可以下列式子表示：

$$r = \frac{d[MIB]}{dt} = \frac{d[ClO_2]}{dt} = -k[MIB]^a [ClO_2]^b$$

考慮一般實際原水中 2-MIB 之濃度低至 ppt 級，所添加之二氧化氯濃度必遠大於 2-MIB 之濃度，故視二氧化氯之濃度為常數併入 k 值，因此本研究之反應可以假一階(Pseudo-first Order)方程式(1)表示：

$$\frac{d[MIB]}{dt} = -k[MIB]^a$$

並經由下列算式推得濃度變化與時間之關係式，藉以探討其反應動力：

$$\frac{d[MIB]}{[MIB]^a} = -k dt \Rightarrow \int \frac{d[MIB]}{[MIB]^a} = -\int k dt$$

$$a \ln[MIB] \Big|_{C_0}^C = -kt \Rightarrow \ln[C] - \ln[C_0] = -\frac{k}{a} t$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k' t \Rightarrow \text{let } k' = k$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

此外，以 $C = \frac{1}{2} C_0$ 帶入式(1)可求得一階反應動力模式之半衰期如下式(2)所示：

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \Rightarrow \ln\left(\frac{\frac{1}{2} C_0}{C_0}\right) = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln(0.5)}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{-0.69315}{k} = \frac{0.69315}{k} \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

根據上述之理論，本研究利用實驗所得之時間與濃度關係圖進一步瞭解二氧化氯與 2-MIB 之反應情形，而溫度為影響反

應動力之重要因子之一，故本研究另探討不同溫度下二氧化氯對 2-MIB 之氧化動力學。而鑑於 2-MIB 與二氧化氯的濃度限制，本研究以預估可得較明顯之降解量下，盡量降低劑量，以減少二氧化氯與 2-MIB 以外之物種反應之機會，使結果較具代表性。因此，乃配製 200 ng/L 之 2-MIB，控制 pH 值於 6.8、反應溫度分別為 5、15、25、35°C，並以先前之氧化效果為參考(2-MIB 降解量與耗用二氧化氯之莫爾比約為 1:10³ ~ 1:10⁶)，添加 0.02mg/L 之二氧化氯進行反應，結果如圖 4 所示，可以見得當反應時間相同時，溫度愈高，其可達降解量愈大。而反應速率最快速時段皆發生於前 1~2 min 內，故本試驗之反應時間乃縮短於以 1 min 內之反應為探討之基準，進行動力學之進一步分

析。以 $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ 對 t 作圖(圖 5)，經線性回歸，求得各溫度下之反應速率常數 k 值與半衰期如表 1 所示。結果顯示，溫度愈高其 k 值愈大，亦即反應愈快速。半衰期則分佈於 30~70sec 間，常溫下(25~35°C)二氧化氯可於 30~40sec 間即使 2-MIB 之降解降解至初始濃度之 1/2。

ClO₂與2-MIB反應之活化能探討

由前小節各溫度之反應常數，根據阿瑞尼士定律(Arrhenius' Law)(李尚凡等,2001)： $k = k_0 e^{-E/RT}$ ，其中 R 為氣體常數，k₀ 為頻率因子，E 為活化能，將其取自然對數，可得一線性方程式：

$$-\ln(k) = -\ln(k_0) + \left(\frac{E}{RT}\right)$$

利用絕對溫度倒數" $\frac{1}{T}$ "及速率常數之 $-\ln(k)$ 值作圖 6，可得 2-MIB 與二氧化氯反應之溫度相依線性方程式，依據方程式之斜率與 R 值之乘積即為其活化能 E，表 2 即為兩線性方程式之活化能計算表，結果得知 2-MIB 與二氧化氯反應之活化能分

別為 20.7 KJ/mole。

結論與建議

1. 於 25°C、pH 為 6.8 之環境下，1 mg/L 之二氧化氯，可將 2-MIB 於 5 min 內快速達 50% 之降解量，而 10~20 min 後並未再有顯著之降解量。相同地以 1 mg/L 之二氧化氯添加劑量可產生最高之單位氧化劑去除效果。
2. 二氧化氯對去除 2-MIB 之氧化降解能力乃隨 2-MIB 之初始濃度而增加。
3. 二氧化氯氧化 2-MIB 之反應(5~35°C 下)，其速率常數最大與最小分別為 0.0225、0.0097(1/s)，半衰期則介於 71~31 sec 之間。而二氧化氯氧化分解 2-MIB 所需之活化能為 20.7 KJ/mole。

參考文獻

1. 汪俊育 "南台灣代表性水源地臭味問題之研究"，碩士論文，成功大學，台南 (2000)。
2. USEPA. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts: Final Rule. 40 CFR Parts 9, 141 and 142. Fed Reg. 63. pp. 69390-69476(1998).

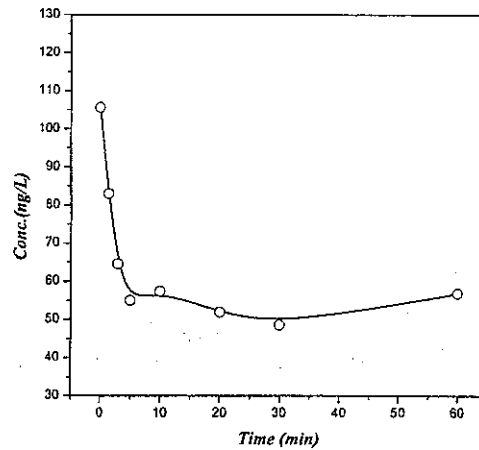


圖 1 反應時間對反應之影響(ClO₂ dose: 1 mg/L)

表 1 不同劑量對除效果之影響

Dose (mg/L)	Utilized ClO ₂ (mg/L)	MIB (ng/L)	Removal rate (%)	Removed (ngMIB/mg ClO ₂)
0	0	91.9	0	0
0.1	0.10	81.8	11.1	101
0.5	0.10	65.6	28.6	275
1	0.10	57.4	37.5	417
5	1.28	47.3	28.0	35

※ reaction time: 10 min

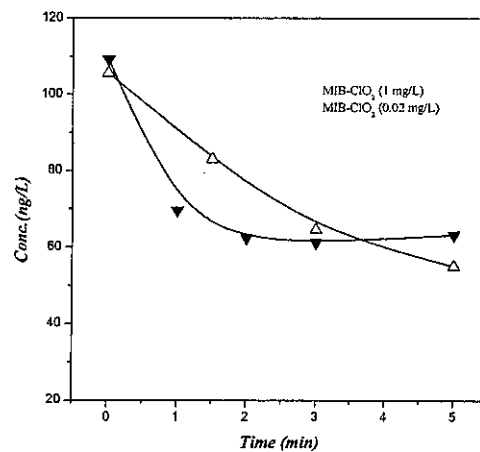


圖 2 不同時間下劑量對反應之影響

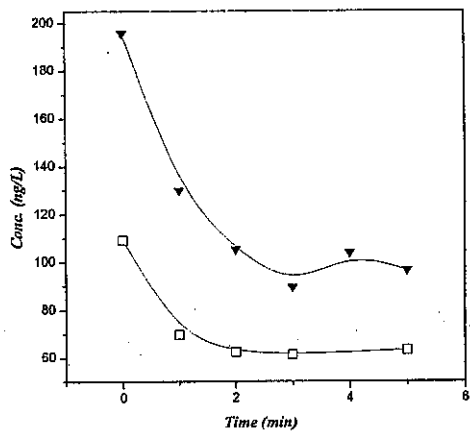


圖 3 初始濃度對反應之影響

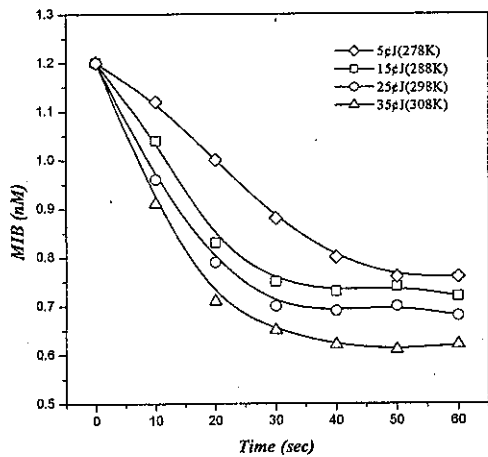


圖 4 不同溫度 2-MIB 隨時間之降解情形

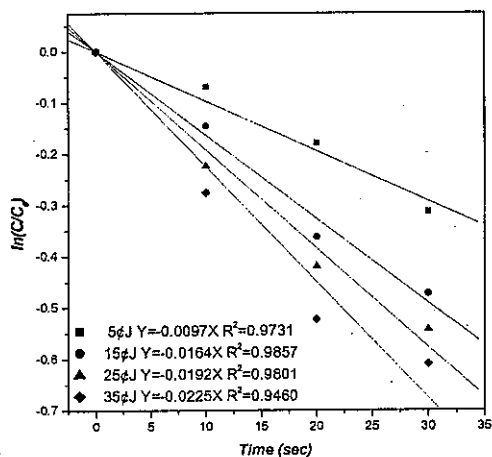


圖 5 2-MIB 與 ClO₂ 之假一階反應圖

表 2 2-MIB 與 ClO₂ 之速率常數及半衰期

	5°C (288K)	15°C (288K)	25°C (298K)	35°C (308K)
k (1/s)	0.0097	0.0164	0.0192	0.0225
t _{1/2} (s)	71	42	36	31

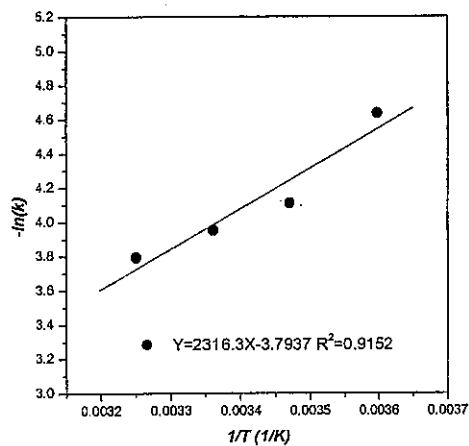


圖 6 反應速率的溫度相依性圖

表 3 反應活化能計算表

ln(k₀)	k₀ (1/s)	E/R	E (KJ/mole)
3.7937	44.420	2484.0	20.7