

二氧化氯氧化水中腐植酸對消毒副產物生成及控制之研究

*吳俊哲，**吳志超，***李榕菁，****賴怡潔

*副教授，**副教授，***碩士，****學士

逢甲大學環境工程與科學學系

摘要

本研究乃設計一實驗系統來瞭解二氧化氯對不同人工合成水樣的反應情形及對消毒副產物生成的影響。水中的有機物以人工腐植酸作為模擬的對象，並在不同酸鹼水質環境中與二氧化氯進行反應，探討各項反應參數及水質條件對二氧化氯氧化有機前質的情形、無機消毒副產物生成量及有機性消毒副產物形成潛勢移除量的影響。另外，在相同的實驗架構下加入溴離子，討論不同的溴離子與腐植酸濃度對二氧化氯氧化的競爭作用，並且瞭解溴離子對無機性含氯物種變化趨勢及有機性消毒副產物形成潛勢改變的影響。

由實驗結果可知，當二氧化氯氧化腐植酸時，只有在劑量比 2.5 (二氧化氯/有機物) 對於 UV₂₅₄ 及 THMFP 有去除效果，去除率分別為 25% 及 14%，而對於 DOC 及 HAAFP 的去除則沒有顯著的效果，此外，有機物的存在將會催化無機性消毒副產物的生成，二氧化氯在純水中因降解反應所生成的無機性副產物，約佔總加藥量的 20~30%，而經有機物催化後，其無機性副產物生成量可達 80~95%。在添加溴離子後，由溴離子的減少可知，二氧化氯或其水解中間產物 (餘氯) 將會氧化溴離子，而且溴離子被氧化後並不會形成溴酸根離子。另外，溴離子的存在對於二氧化氯氧化腐植酸之 UV₂₅₄ 及 DOC 並沒有明顯的影響，但是由於溴離子會與水中有機物競爭二氧化氯，所以會減低對 THMFP 的去除率；由於溴離子的加入反而造成有機物進行氯化反應時將能誘發更多 HAAFP 的形成。

前言

二氧化氯最初在十九世紀即被發現，但實際上一直到 1940 年 Taylor 等人發現具漂白作用的 NaClO₂ 後，才同時發現經由酸化 NaClO₂ 或氯化 NaClO₂ 反應將產生更具氧化力的 ClO₂ 氣體。此研究報告的提出對於 ClO₂ 應用於飲用水處理上的可行性隨之提高 (Taylor et al., 1940)。在 1944 年美國紐約市的 Niagara Falls 淨水廠便嘗試應用二氧化

氯處理液氯所無法控制的臭味問題 (Symons, 1979)。另外由於 ClO₂ 不會與水中的腐植質反應形成三鹵甲烷 (THMs)，也不會與氨氮反應形成氯胺；除此之外，pH 操作範圍也較傳統加氯更為寬廣 (Gordon et al., 1999)，因此 ClO₂ 被公認為控制 THMs 生成的一種替代性氧化消毒劑。在 1992 年即使用二氧化氯來取代氯作為預氧化 (Preoxidation)，以解決以氯為消毒氧化劑產生過多消毒副產物生成的問題 (Dietrich et al., 1992)。自此以後陸續有研究指出二氧化氯控制有機性消毒副產物的成果及優異的殺菌

效果，顯示淨水處理程序中以二氧化氯作為替代消毒氧化劑的可行性。加氯消毒一直是台灣自來水廠用以控制水質的傳統方法，但由於集水區水源經常受到人為過度開發及污染，使得水體受到的有機物污染問題日益嚴重，為了維持飲用水的標準，淨水處理時便必須增高加氯量，導致許多致癌性 (Carcinogenic) 及致突變性 (Mutagenic) 消毒副產物的生成，例如三鹵甲烷、鹵化醋酸及鹵化乙晴等，而其中又以三鹵甲烷及鹵化醋酸之比例最高且最容易生成 (Krasner *et al.*, 1989); 因此有機性消毒副產物的生成控制是目前迫切需要解決的問題。在國外研究經驗中，多半著重於對於消毒效率、模式的探

討以及對二氧化氯產製的研發，到近年來則加強對無機性消毒副產物的控制以及對有機性消毒副產物-三鹵甲烷的生成研究；而國內研究經驗中則多著墨在水中不同有機前質種類與特性對於消毒副產物生成分佈的差異性以及反應參數對消毒副產物生成控制的影響。本研究則在這些已知的基礎與架構下，繼續探討二氧化氯在不同酸鹼環境氧化腐植酸後，有機和無機性消毒副產物的生成分佈以及反應機制，以及延續二氧化氯氧化腐植酸的主題，在不同酸鹼環境下加入溴離子後，探討有機和無機性消毒副產物的生成分佈以及相關反應機制。

研究方法與實驗設備

本研究所使用的二氧化氯是依據 Standard Method 4500-C1O₂ B 之產製的生成裝置，如圖 1 所示。將各單元串連後，通以氮氣使各瓶產生和緩的氣泡，再以每隔五分鐘加入 5 mL 濃硫酸的速度進行二氧化氯的產製，在加入最後一次 5 mL 濃硫酸後，持續通氣半小時即可完成反應。依此方法操作可生成濃度達 500-1200 mg-ClO₂ as Cl₂/L、餘氯 < 5% 的二氧化氯，保存於無光照、4°C 的環境中即可。

二氧化氯氧化腐植酸後對有機性消毒副產物形成潛勢的改變及對無機性消毒副產物生成的影響。phase II 進行二氧化氯氧化人工合成水樣 (操作參數含腐植酸濃度、溴離子濃度及 pH) 反應試驗，藉觀察有機性消毒副產物形成潛勢的改變及對無機性消毒副產物生成的影響，探討溴離子的存在對於二氧化氯氧化腐植酸的影響，並更深入瞭解有機性消毒副產物與無機性消毒副產物間之交互反應。

為了探討二氧化氯在不同酸鹼條件下氧化有機物的機制，以及瞭解溴離子的存在對於消毒副產物生成控制的影響，本實驗將分別觀察二氧化氯氧化反應後對有機性消毒副產物形成潛勢的改變，以及對於無機性消毒副產物生成的影響，實驗設計如表 1 所示。實驗流程分為二個部分。phase I 進行二氧化氯在 DI 水中氧化腐植酸之試驗，觀察

結果與討論

phase I 二氧化氯氧化腐植酸之試驗

腐植酸在水中與二氧化氯反應 2 個小時後，UV₂₅₄ 則隨著劑量比的增加而有 19~29 % 的去除率（表 2），但 DOC 則沒有顯著的改變；表示二氧化氯與腐植酸反應機制主要是進行結構上的破壞，而非有機前質的礦化作用（Mineralization），且二氧化氯在高劑量下有利於整體的氧化反應，所以隨著二氧化氯劑量的增加，有機前質結構上的破壞將更為明顯。此外，UV₂₅₄ 與 DOC 之分析結果亦顯示，不同酸鹼環境對於二氧化氯氧化腐植酸的結果沒有明顯的影響。此結果表示實廠在處理有機前質濃度不高的水樣時，劑量比的增加將有助於氧化效果的提高，而且將不受 pH 值的影響，但是在處理高有機前質濃度之水樣時，以二氧化氯進行預氧化作用則未能提供任何效益。

經二氧化氯氧化過之有機前質進行氯化培養後，三鹵甲烷主要生成氯仿。在低有機前質濃度中，三鹵甲烷形成潛勢在最大二氧化氯劑量下有相對較低產生量，表示二氧化氯在劑量比為 2.5 mg ClO₂/mg DOC 時，才有足夠的氧化力來氧化形成三鹵甲烷的前驅物質，且去除率達 14%（表 3），此結果與先前二氧化氯氧化腐植酸對其 UV₂₅₄ 之影響相同。另外表 3 結果亦顯示，由於腐植酸是比較不容易與氯反應生成鹵化醋酸（HAAs）形成潛勢的有機前質，所以其形成潛勢明顯比三鹵甲烷形成潛勢來的小，而且在高有機前質濃度中，生成物種更以 DCAA 與 TCAA 為大宗，即使不同的酸鹼環境亦不會影響此結果。由這個結果可推測，腐植酸經二氧化

氯氧化過後有可能形成含醌類化合物，經氯化培養後易形成 DCAA 以及 TCAA，其反應路徑如圖 2 所示。（Sylvia, 2000）

就無機性消毒副產物的生成來看，由於亞氯酸根離子本身也是具有氧化能力的，只要溶液中有機前質濃度夠高，亞氯酸根離子很容易與這些有機物進行反應並迅速產生氯離子及氯酸根離子，所以在水質需二氧化氯量（chlorine dioxide demand）提高的狀態下，亞氯酸根離子生成後自然還會繼續再與有機物進行反應，導致在高有機前質濃度下單位二氧化氯之亞氯酸根離子生成量少於低有機前質濃度的情形（表 4），而氯離子單位生成量的上升可印證此點（表 5）。由不同水質酸鹼環境下來看，使用低二氧化氯劑量氧化低濃度有機前質時發現，單位二氧化氯消耗劑量之亞氯酸根離子的生成量顯然不受 pH 值的影響；但是對於高有機物濃度，尤其在 pH = 4 的條件下，單位二氧化氯之亞氯酸根離子生成量（0.49 μ mole / μ mole - ClO₂）明顯偏低，而氯離子的生成量（1.23 μ mole / μ mole - ClO₂）則相對增大；其可能的原因是水中微量有機物在酸性條件下可催化亞氯酸根的自行降解。如果以相同劑量比關係來探討，初始有機物濃度多寡對二氧化氯降解形成副產物之影響，表 4、5 之 ClO₂ = 14.81 μ mole/L 對於 DOC = 2 mg/L 及 ClO₂ = 74.05 μ mole/L 對於 DOC = 10 mg/L，兩組分析結果可得知，在相同的劑量比

條件下，低有機濃度之單位二氧化氯的亞氯酸根離子生成量較高有機濃度為高，而單位二氧化氯的氯離子生成量卻較低，表示在高有機物的環境下亞氯酸根離子被催化分解為氯離子的速率明顯提升。

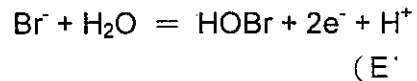
phase II 二氧化氯氧化人工合成水樣反應試驗

將不同濃度溴離子 (0.5、1 mg/L) 添加到人工合成水樣後，無論從腐植酸之 DOC 或 UV₂₅₄ 來看，溴離子對二氧化氯氧化腐植酸的反應皆沒有明顯的影響 (表 2)；而從單位 DOC 之 UV₂₅₄ 變化量來看，只有在劑量比 2.5 mg ClO₂/mg DOC 下，二氧化氯才足以改變有機前質的疏水特性，此結果與沒有溴離子參與時之氧化結果相同。此外，不同酸鹼條件亦沒有明顯的影響。所以從腐植酸之 DOC 或 UV₂₅₄ 來看，pH 值的改變與溴離子的存在，對於二氧化氯氧化腐植酸的反應皆沒有明顯的差異。

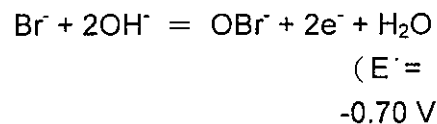
由表 3 結果顯示，針對三鹵甲烷之形成潛勢而言，在二氧化氯劑量比達 2.5 mg ClO₂/mg DOC 時，二氧化氯以移除三鹵甲烷形成潛勢可達 15%，但隨著溴離子濃度的增加，對於三鹵甲烷形成潛勢的移除率將下降到 6%，這個結果表示溴離子會與二氧化氯產生氧化還原反應，其與有機物競爭氧化劑的結果導致對有機前質氧化效果不彰，所以才造成對三鹵甲烷形成潛勢之去除率下降。反觀高有機前質濃度時，由於劑量比偏低，所以三鹵甲烷形成潛勢之總量變動不大。針對鹵化醋酸形成潛勢而言，溴離子的添加將會誘使更多的鹵化醋酸形成，而且由於二氧化氯對於鹵化醋酸形成潛勢的氧化效果不明顯 (去除率僅 2~5%)，所以溴離子的添加對於鹵化醋酸形成潛勢的氧化的影

響亦不明顯。

溴離子的添加將會耗用二氧化氯之水解中間產物 (餘氯)，導致二氧化氯的降解速度緩慢，所以氯離子的生成量亦隨之減少；亞氯酸根離子則隨二氧化氯氧化溴離子而生成，反應路徑如圖 3 所示。而當有機物參與溴離子與二氧化氯之氧化還原反應時，亞氯酸根離子的單位生成量受氧化有機物的影響而有明顯的增加，但是隨著溴離子濃度的提高，亞氯酸根離子單位生成量反而有減少的趨勢 (表 4)，主要因為亞氯酸根離子 (-1.15 V) 的氧化能力比溴離子 (-1.33 V) 高，所以當亞氯酸根離子達到臨界濃度後，便可以預期亞氯酸根離子將可以氧化溴離子而導致單位生成量的下降。此外，溴離子在水溶液中被氧化為次溴酸根離子時會釋出氫離子，所以在鹼性環境中將更有利於反應的進行，造成單位亞氯酸根離子生成量下降幅度更為劇烈，半反應式為：(White, 1999)



$$-1.33 \text{ V})$$



針對單位二氧化氯消耗劑量之氯離子生成量而言，按照先前的推論，單位氯離子生成量應隨單位亞氯酸根離子氧化溴離子之消耗而有增加的趨勢 (表 5)，而且隨著 pH 值的增加單位氯離子的生成幅度亦隨之增高。但是表 5 顯示，大多數

實驗(尤其在高鹼性條件下),單位氯離子生成量有明顯相對增高的趨勢,因此可以驗證上述亞氯酸根離子減少的現象。

添加溴離子之後,理論上 Br^- 會先被二氧化氯或其水解中間產物(餘氯)氧化形成中間產物 $[\text{HOBr}]$, 同時亦會繼續被氧化形成 BrO_2^- (Bromite) 及 BrO_3^- (Bromate); 而在較高的二氧化氯劑量下,二氧化氯在水中產生的氫氧自由基 ($\text{OH}\cdot$) 較多,氫氧自由基很容易會與 Br^- 作用產生 $\text{BrO}\cdot$, 之後再與 BrO_2^- 及 BrO^- 反應形成 BrO_3^- , 所以溴離子的濃度將隨二氧化氯劑量的增加而有減少的趨勢,同時實驗結果亦顯示 pH 值對於二氧化氯氧化溴離子的影響並不大。在本實驗過程中並無法測出 BrO_3^- 的濃度,而由圖 4 溴離子的濃度變化情形可以發現,溴離子的濃度確實有些微的減少,而且在高二氧化氯劑量下則更明顯,表示溴離子可能被氧化形成 BrO_2^- 及 BrO^- 等,但是卻未能繼續有效被反應形成 BrO_3^- 。

結論

1. 二氧化氯氧化腐植酸時,只有在最大劑量比 2.5 (二氧化氯/有機物) 對於 UV_{254} 及 THMFP 才有去除效果,去除率分別為 25% 及 14%。對於 DOC 及 HAAFP 的去除則沒有顯著的效果,而且無論水質的酸鹼條件變化皆不會影響二氧化氯對腐植酸有機特性之氧化效果。
2. 溴離子的存在對於二氧化氯氧化腐植酸之 UV_{254} 及 DOC 沒有明顯的影響,但是由於溴離子將與有機物競爭二氧化氯,導致 THMFP 的去除率 15% 下降至 6%, 同時提高 THMFP 中含溴物種的比例,以

及誘發更多 HAAFP 的形成。此外,由於溴離子還原能力強,故其將與亞氯酸根進行氧化還原反應,造成單位二氧化氯消耗量之亞氯酸根生成量將隨溴離子濃度的增加而減少,尤其在鹼性環境下更利於反應的進行。

參考文獻

1. Dietrich, A.M.; Prr, M.P.; Gallagher, D.L.; and Hoehn, R.C., (1992). Tastes and Odors Associated With Chlorine Dioxide. Jour. AWWA, 92 (6): 82-88
2. Gordon G.; Bernard Bubnis, (1999). Ozone and Chlorine Dioxide: Similar Chemistry and Measurement Issues. Ozone Science & Engineering, Vol. 21, pp.433-445
3. Krasner S.W., Mcguire M.J., Jacangelo J.G., Patania N.L., Reagen K.M., Aieta E.M., (1989), The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water, J. AWWA. 81:41-53.
4. Sylvia E.B., editor, (2000), Natural organic matter and disinfection by-products characterization and control in drinking water, American Chemical Society, pp.139-153.
5. Symons, J.M. et al, (1979)

表 1 實驗設計表

操作 參數	腐植酸濃 度	0、2、10 (mg/L)
	pH	4、7、10
	溴離子濃 度	0、0.5、1 (mg/L)
	二氧化氯 加藥劑量	0、1、5 (mg/L)
控制 參數	反應時間	2 (hr)
	反應溫度	25 (°C)
分析項目		DOC、UV ₂₅₄ 、 THMFP、HAAFP ClO ₂ 、ClO ₂ ⁻ 、 ClO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、 BrO ₃ ⁻

表 3 二氧化氯氧化對腐植酸
TTHMFP 及 THAAFP 的影響 (with
/ without Br⁻)

HA (mg/L)	Br- (mg/L)	ClO ₂ dose (mg/L)			TTHMFP (µg/L)			THAAFP (µg/L)		
		0	1	5	0	1	5	0	1	5
2	0	535	533	455	123	123	116			
	0.5	543	539	485	204	209	199			
	1	551	550	517	250	246	239			
10	0	2921	3085	3079	710	703	708			
	0.5	2950	3013	3006	770	723	738			
	1	2956	2936	2934	790	738	745			

表 2 二氧化氯氧化對腐植酸 UV₂₅₄ 及 DOC
的影響 (with / without Br⁻)

ClO ₂ dose (mg/L)	pH	Br ⁻ (mg/L)	HA = 2 (mg/L)			DOC (mg/L)			UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		
			0	1	5	0	1	5	0	1	5
4	4	0	2.08	2.10	2.09	0.22	0.19	0.18			
		0.5	2.08	1.94	1.96	0.22	0.19	0.17			
		1	2.08	2.02	1.96	0.21	0.19	0.17			
7	7	0	2.04	2.07	2.02	0.22	0.21	0.16			
		0.5	2.10	2.07	2.02	0.22	0.20	0.17			
		1	2.08	2.04	2.03	0.22	0.20	0.17			
10	10	0	2.13	1.99	1.98	0.21	0.20	0.15			
		0.5	2.02	2.09	2.04	0.22	0.20	0.15			
		1	1.99	2.10	2.06	0.20	0.19	0.15			

ClO ₂ dose (mg/L)	pH	Br ⁻ (mg/L)	HA = 10 (mg/L)			DOC (mg/L)			UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		
			0	1	5	0	1	5	0	1	5
4	4	0	9.51	9.37	8.30	0.75	0.71	0.66			
		0.5	9.59	9.44	8.61	0.76	0.70	0.67			
		1	9.67	9.21	6.72	0.75	0.71	0.66			
7	7	0	9.59	9.14	9.10	0.76	0.74	0.73			
		0.5	9.61	9.45	9.42	0.76	0.73	0.72			
		1	9.65	9.09	8.60	0.76	0.76	0.76			
10	10	0	10.21	10.10	9.32	0.78	0.76	0.74			
		0.5	10.18	9.77	9.22	0.76	0.70	0.63			
		1	10.19	10.19	10.20	0.77	0.72	0.61			

表 4 二氧化氯氧化腐植酸對單位
亞氯酸根離子生成 (with / without
Br⁻)

Formation/ ClO ₂ consumption (µmole/µ mole)	pH	Br ⁻ (mg/L)	HA = 2 (mg/L)		HA = 10 (mg/L)	
			ClO ₂ dose (µmole/L)	14.28	74.05	14.28
4	4	0	0.87	0.79	0.51	0.69
		0.5	0.74	0.74	0.50	0.68
		1	0.76	0.67	0.47	0.64
7	7	0	0.80	0.79	0.68	0.74
		0.5	0.70	0.77	0.52	0.66
		1	0.74	0.72	0.57	0.65
10	10	0	0.80	0.82	0.63	0.73
		0.5	0.79	0.73	0.49	0.63
		1	0.66	0.61	0.49	0.62

表 5 二氧化氯氧化腐植酸對單位氯離子生成 (with / without Br⁻)

Formation/ ClO ₂ consumption (μ mole/ μ mole)		HA = 2 (mg/L)		HA = 10 (mg/L)	
pH	Br ⁻ (mg/L)	ClO ₂ dose (μ mole/L)			
		14.28	74.05	14.28	74.05
4	0	0.02	0.42	0.27	0.24
	0.5	0.16	0.18	0.29	0.25
	1	0.15	0.27	0.29	0.29
7	0	0.09	0.15	0.10	0.20
	0.5	0.15	0.16	0.31	0.28
	1	0.01	0.20	0.24	0.28
10	0	0.05	0.13	0.16	0.21
	0.5	0.02	0.23	0.39	0.32
	1	0.05	0.33	0.45	0.33