

預臭氧搭配活性碳處理有機前質效能評估

蔣本基¹ 張怡怡² 宋大崑³ 林好芳⁴ 柯雅雯³

摘要

隨著地面水源污染程度的提高，傳統淨水單元已無法對水中的微量毒性有機物及其前驅物質做有效的控制，因此實在有必要對高級處理技術加以研究。本研究主要在於探討預臭氧處理對於後續活性碳處理單元吸附有機前質之影響。首先在實驗室的操作中，分別以六堵原水及人工配置之原水為實驗對象，並以半批次式操作進行臭氧氧化處理，而後再進行活性碳批次式吸附試驗，其中並以總有機碳(TOC)及消毒副產物生成潛能(DBPFP)作為飲用中有機前質的指標。另一方面，在六堵模廠進行預臭氧搭配活性碳的高級處理程序，以了解連續式操作中，此程序對於有機前質的去除效能。

在實驗室試驗結果方面，預臭氧能明顯增加活性碳對腐植酸和六堵原水的吸附能力，且活性碳對腐植酸之吸附容量較六堵原水高。若以TOC為指標，則對腐植酸而言，搭配活性碳之最適預臭氧量為3.0 mg O₃/mg TOC，六堵原水則為6.0 mg O₃/mg TOC。另外，預臭氧處理原水及腐植酸時，可使活性碳有效吸附三鹵甲烷(THM)及含鹵乙酸(HAA)前質，且當活性碳劑量小於1 g/L時，其吸附效能與活性碳濃度成正比。值得注意的是，預備實驗得知唯有預臭氧搭配活性碳處理才能有效降低DBPs生成量。

在模廠連續操作結果方面，臭氧處理後平均總THM生成潛能反而較前一處理單元(砂濾)為高，然而再經活性碳處理後，平均總THM生成潛能已降至20 ug/L以下，較之原水，總THM生成潛能平均去除率可達81%。另外，平均總HAA生成潛能可經臭氧氧化而降低，再經活性碳處理後，平均總HAA生成潛能已降至10 ug/L以下，其平均去除率達76%。顯示預臭氧搭配活性碳吸附確實可有效降低水中的有機前質。

1. 台大環境工程學研究所教授兼所長
2. 台北醫學院分析化學副教授
3. 台大環境工程學研究所碩士
4. 美國南卡大學環工碩士

一、前 言

近年來，由於工業、人口的快速成長，使得飲用水水質受到嚴重的污染，致使自來水廠必須提高加氯量以維持飲用水的安全衛生，於是氯與水源中的少量天然有機物與大量人工合成有機物作用，產生了許多消毒副產物，包括三鹵甲烷類 (THMs)、鹵丙酮 (HKs)、鹵乙腈 (HANs)、鹵乙烷、鹵乙烯、含鹵有機乙酸類 (HAAs) 等^{[1][2][3][4][5]}。其中某些化合物已經被發現具有致癌性、致突變性或致畸胎性。

原水中若有含異臭味物質或上述有機毒性物，為現行之傳統單元程序無法去除，所以必須倚賴高級處理。目前在國外已廣泛應用之方法計有氣提、臭氧、活性碳、生物膜、薄膜處理等方法。這些高級處理中，技術已轉成熟者為臭氧處理及活性碳處理。

Singer & Chang^[6]曾以 O_3 作為前氧化劑 (Preoxidant) 處理淨水場原水。結果發現，前臭氧對原水中總溶解有機碳 (TOC) 的處理並不具效益，但會改變有機物的組成而達到去除色度與降低 UV 吸收值的效果。

預臭氧的處理能直接消除消毒副產物 (DBPs) 的前質，其中在預臭氧和 THMs 的前質反應時，影響反應的因素包括臭氧劑量、pH 值、鹼度和水中有機物質的種類^{[7][8][9][10]}。

但預臭氧處理有時反而會增加含氯有機物的生成潛能^[6]。例如將原本非前驅物質的多取代基甲基苯 (poly-substituted methyl benzenes) 氧化為 THMs 前質的甲基酮類。但對於原本是 THMs 前質之芳香族類 (如 resorcinol)，經氧化斷鏈 (ring cleavage) 成非前質物，而使生成潛能降低^[11]。

至於除了 THMs 以外的其它 DBPs 在預臭氧化的過程中，其影響各有不同，像三氯乙酸 (TCAA) 之前質去除率即和 THMFP 相當^[8]，而二氯乙腈 (DCAN) 之前質則較 THMFP 更易為臭氧所去除，二氯乙酸 (DCAA) 的前質則不太受臭氧所改變，1,1,1-三氯丙酮 (TCAC) 更往往有因臭氧氧化而增加前質的現象^{[8][12]}。

若將預臭氧與活性碳吸附(GAC)吸附搭配，會使GAC對DOC、THMFP、TOXFP之吸附效能提高，且隨臭氧量之增加而增加^[13]

本研究擬採用臭氧與活性碳處理單元配合傳統處理，對原水及處理水中之三鹵甲烷(THM)及含鹵乙酸(HAA)等加氯副產物(DBPs)進行探討。其結果用以瞭解傳統淨水廠對上述毒物之去除功能外，並可提供自來水公司作為日後擴充或興建高級處理單元規劃設計之參考依據。

二、實驗方法

2.1 臭氧反應預備試驗

預備實驗的設備配置簡述如下：

1. 臭氧產生器：西德FISCHER公司出品，機型為MODEL 500，額定產量為 5 g/h，臭氧濃度為 10 mg/l~40 mg/l。此次實驗固定流量為 50 l/min，供應臭氧濃度為 18.5 mg/l。
2. 反應槽：由Pyrex玻璃製成，夾層可通恆溫水，本預備實驗通之水溫為 25°C，又O₃之實驗水量為 1 升。
3. 電磁攪拌器：本實驗固定轉速為 300 rpm。

反應開始操作十分鐘後，停止氧化劑供給，採反應時間十分鐘時之TOC分析樣品，並測液態殘餘O₃濃度。在停止氧化劑供給二小時後剩餘水樣 500 ml，依原始TOC濃度由低至高加次氯酸鈉(濃度1.75%)0.5，1，2，4，6ml。加氯後之水樣於25°C恆溫箱中置3日，而後分析。

2.2 模廠 (臭氧 / 活性炭) 實驗

圖2.1為模廠配置示意圖，表2.1為模型廠各單元設備之規格。圖2.2為臭氧反應槽規格設計，表2.2為所使用之活性炭的基本物性。

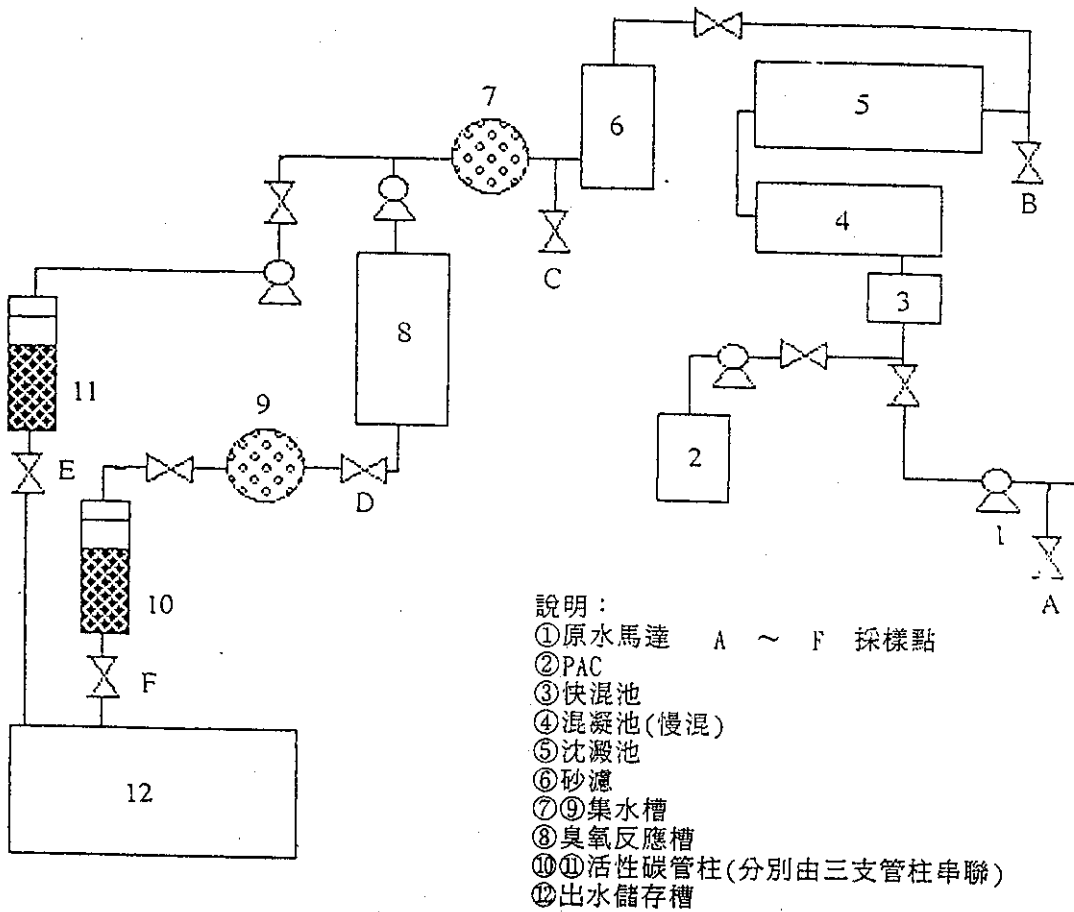


圖2.1 模廠配置圖

表2.1 六堵模廠各單元操作參數

規 格	操 作 條 件
1. 進水泵： 東元電機 1/2 HP220V	8 L/min 進水
2. 快混池： $0.32 \times 0.30 \times 0.45 = 0.0432M^3$ 鋼構	Q = 8 L/min Contact time = 5.4min G = 666sec-1 Gt = 215784
3. 慢混池： $0.5 \times 0.5 \times 0.75 = 0.1875M^3$ 鋼構3池	Q = 8 L/min contact time = $23,4375 \times 3 = 70min$ G = 44.1 sec-1 Gt = 186046
4. 過濾池： 不銹鋼水塔500L 直徑1m，填砂30cm	Q = 8 L/min 濾速 = $1cm/min = 14.4m/day$
5. O ₃ 反應槽： 抽水機 1HP, 220V $1.5 \times 0.5 \times 0.5 = 0.375M^3$	Q = 4 L/min Contact time = 93min
6. 儲槽： 不銹鋼水塔500L	Cont = 125min
7. GAC(mesh 16 × 40) 直徑10cm 填充高度(3kg) 100cm 抽水機 1HP 110V 分臭氧化及未臭氧化	Q = 2.5 L/min V = 7.85 L EBCT = 3.14min, 6.28min, 9.42min 濾速32 cm/min

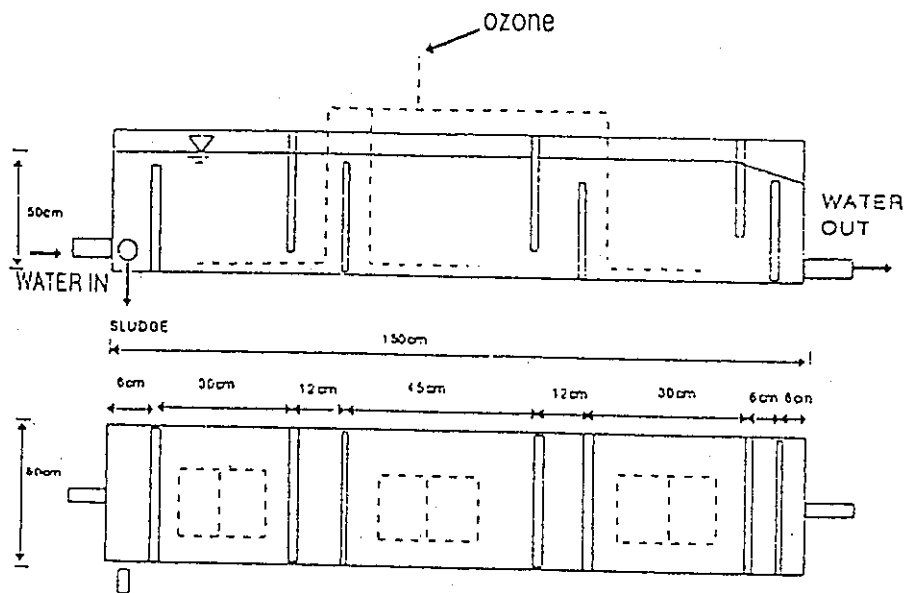


圖 2.2 臭氧反應槽

表 2.2 GAC 特性 (中國碳素出品)

粒 徑	20 x 40 (篩目)
硬 度	> 95 %
水 份	< 3 %
碘 質	> 1050 mg/g
總 表 面 積	> 1050 M ² /g
假 比 重 (Bulk density)	0.44~0.52 g/cm ³
灰 分 含 量	> 3 %

2.3 水質檢驗分析

餘氯的測定採用DPD-FAS滴定法。此方法受pH的影響很大，適用於低濃度範圍的自由餘氯及結合餘氯的測定。而氣相臭氧濃度之測定採用未緩衝碘化鉀吸收法，原理為利用臭氧氧化碘化鉀產生碘，再以硫代硫酸鈉滴定之。以上二種氧化劑的分析皆依照18版標準方法進行之，所用試劑為Merck試藥級。

三鹵甲烷類(THMs)的分析選擇美國EPA Method 8021：以吹捕—沖提法(Purge-and-Trap, P&T)為前處理，氣相層析儀(GC)配合光離子化偵測器(PID)串聯電解液電偵測器(ELCD)為檢測方法。因此法不需人工前處理，且PID串聯ELCD有很好的靈敏度，又可同時分析THMs及其他許多VOCs，所以在兼顧操作的簡易性與分析的靈敏性、準確性上，選擇此種分析方法。含鹵乙酸類的分析乃根據18版標準方法及美國EPA Method 552改良，使用醚類溶劑(MTBE)萃取水樣中之含鹵乙酸類(HAAs)後，以重氮甲烷將其酯化，而後以GC/ECD分析。

表2.3 消毒副產物之方法偵測極限(MDL)

	Compound	ug/L
THMs	Chloroform	0.61
	Bromodichloromethane	1.23
	Dibromochloromethane	1.13
	Bromoform	0.79
HAA	Monobromoacetic acid	1.46
	Dichloroacetic acid	1.83
	Trichloroacetic acid	0.65
	Dibromoacetic acid	0.95

三、結果與討論

3.1 臭氧／活性碳批式實驗對有機前質之影響

3.1.1 TOC變化之探討

本實驗以六堵水廠原水及人工配製腐植酸為水樣，並選擇中國碳素活性碳做為吸附劑實驗，批式實驗結果如圖3.1~3.2。水樣先經臭氧氧化後加入活性碳，當GAC用量增加，均使TOC下降。所加入之GAC使TOC以近似等比率予以吸附。O₃與GAC處理單元併用時，O₃之最佳劑量如圖3.3所示，活性碳對腐植酸之吸附容量較原水高，並且最適加臭氧量為3.0 mgO₃/mg TOC，較原水6.0 mgO₃/mg TOC低。

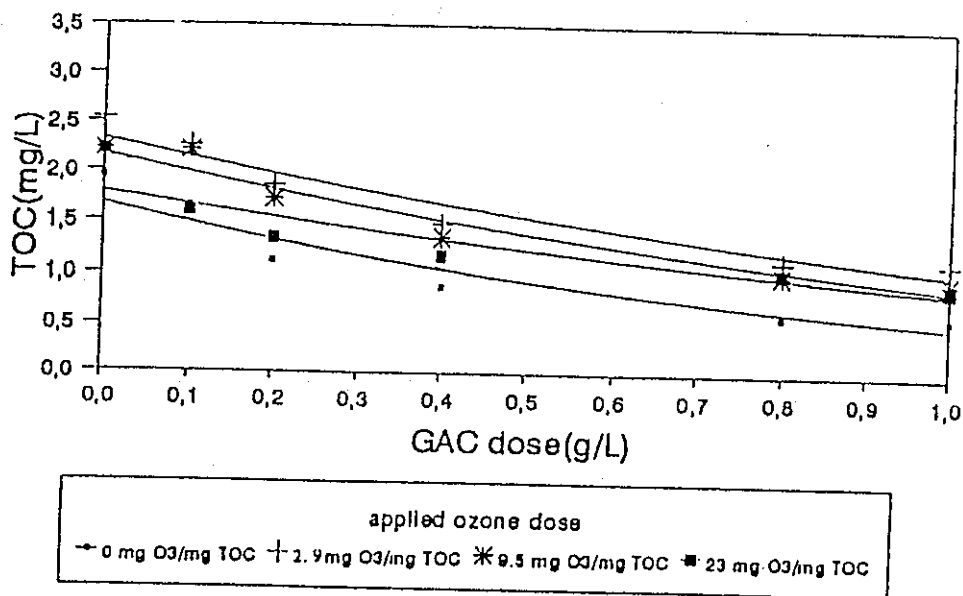


圖3.1 六堵原水經O₃/GAC處理後TOC之變化

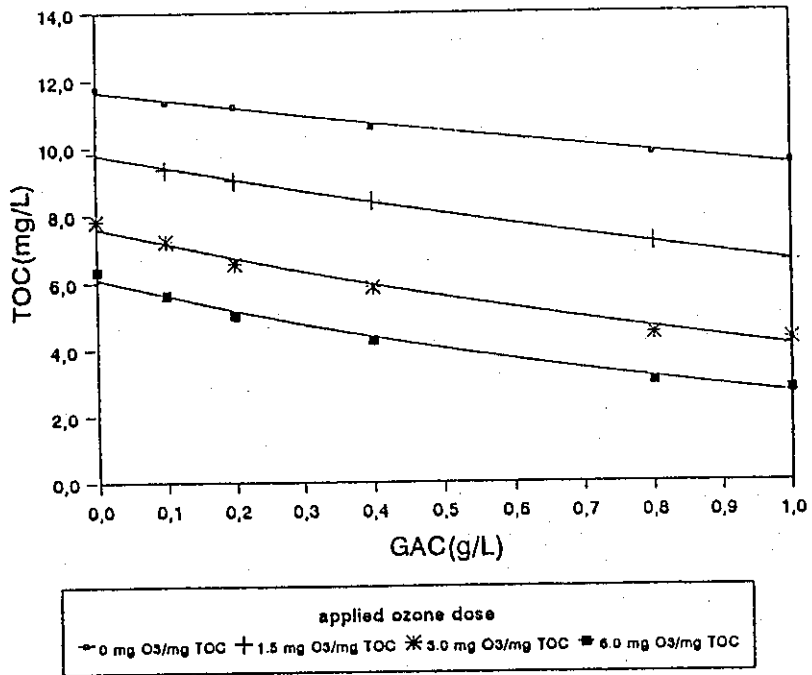


圖 3.2 腐植酸經 O₃/GAC 處理後 TOC 之變化

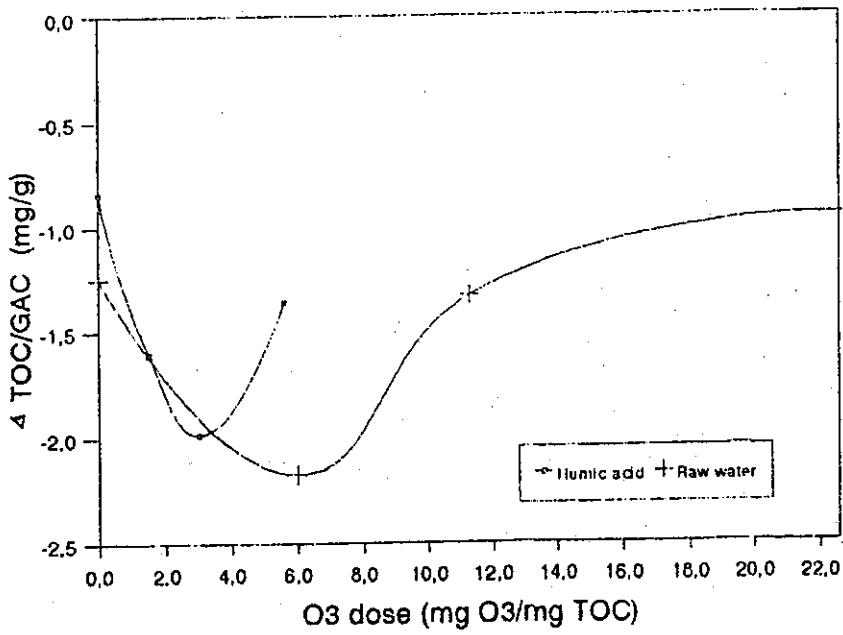


圖 3.3 臭氧對活性碳吸附 TOC 之影響

3.2 消毒副產物生成潛能之影響

由圖3.4、圖3.5及圖3.6可看出預臭氧處理原水及腐植酸，可使活性碳有效的吸附THMs及HAA前質，當活性碳量少於1 g/L時，吸附效能與活性碳濃度呈正比，且當臭氧劑量增加時，已能將水中部份之TOC氧化分解，所以當水樣經高濃度臭氧預前處理後，活性碳對THMs及HAA前質之吸附能力已漸趨平穩，由此結果可知臭氧與活性碳配對使用時，其劑量可依經濟效益做互補性的調整。

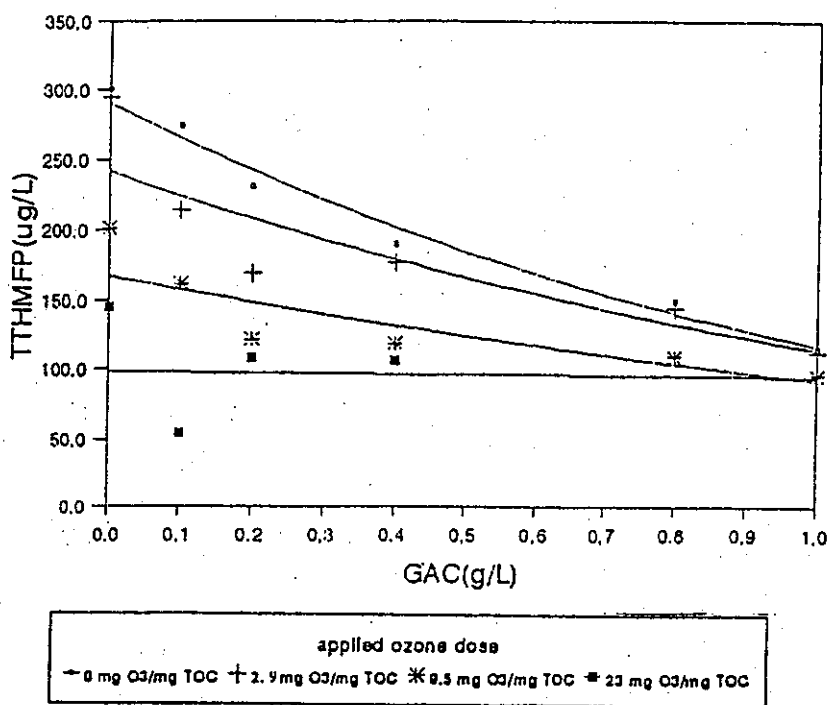


圖3.4 臭氧及活性碳對原水之三鹵甲烷生成潛能之影響

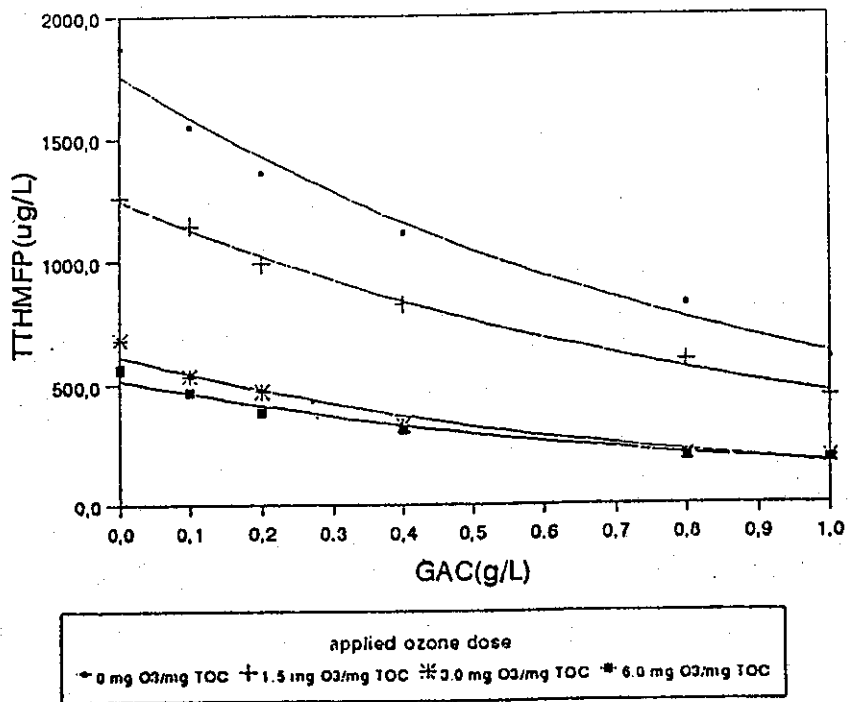


圖 3.5 臭氧及活性碳對腐植酸之三鹵甲烷生成潛能之影響

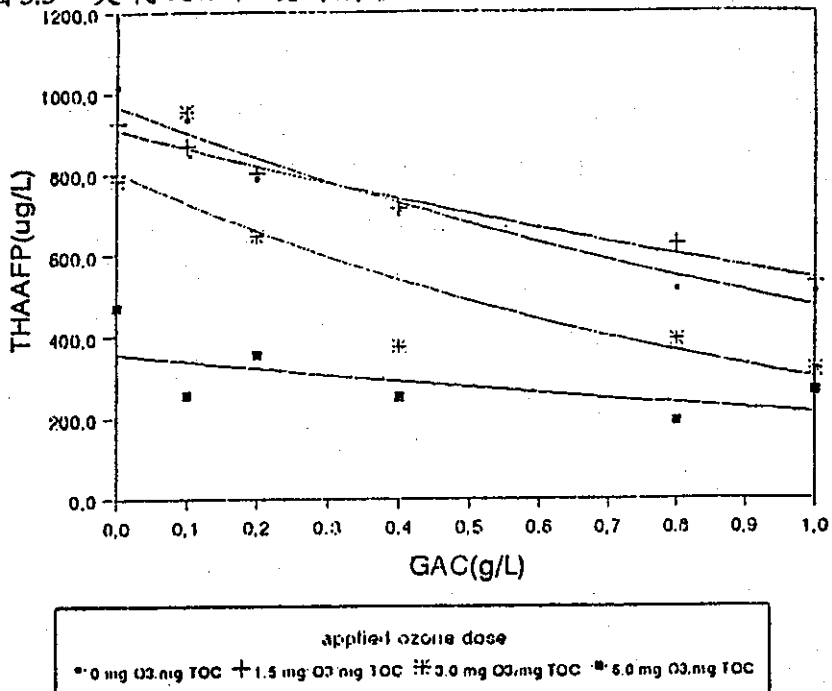


圖 3.6 臭氧及活性碳對腐植酸之鹵乙酸生成潛能之影響

3.3 模廠（臭氧／活性碳）連續操作對有機前質之影響

3.3.1 TOC變化之探討

圖3.7為83年元月14日至4月之TOC變化情形。顯示原水的TOC值約落在0.8 mg/L~4 mg/L之間。可以看出基隆河一月份的水質尚佳，二月份污染較為嚴重，三月上旬略有改善，至下旬又有惡化情形。圖3.8將TOC之平均值以月份來表示。而各單元之去除率則如圖3.9所示。各月份混沈單元之TOC去除率約為25%至41%之間，砂濾單元之去除率在13%~15%之間。觀察臭氧單元之去除率，發現臭氧後的TOC值反有增加的趨勢。GAC對TOC的去除率則由3月之5%升至4月之80%。由圖3.9可看出，先前程序的處理效能，對後續GAC的去除率影響甚大。當混沈、砂濾和臭氧的處理效率良好時，GAC的吸附必能有一定的效果。一般說來，各單元處理TOC之效率依序為GAC > 混沈 > 砂濾 > O₃。臭氧的作用可能導致有機物的改變。許多研究報告指出，臭氧氧化有機物，增加生物可分解性的有機碳，因而形成生物活性碳(BAC)並增加其去除率，此現象可由圖3.8GAC出水TOC值發現1、2、3月之濃度漸漸升高，至4月份又降低至0.18 mg/L。去除率由3月之5%上升至4月的80%，似有生物作用的跡象，值得進一步測定之。

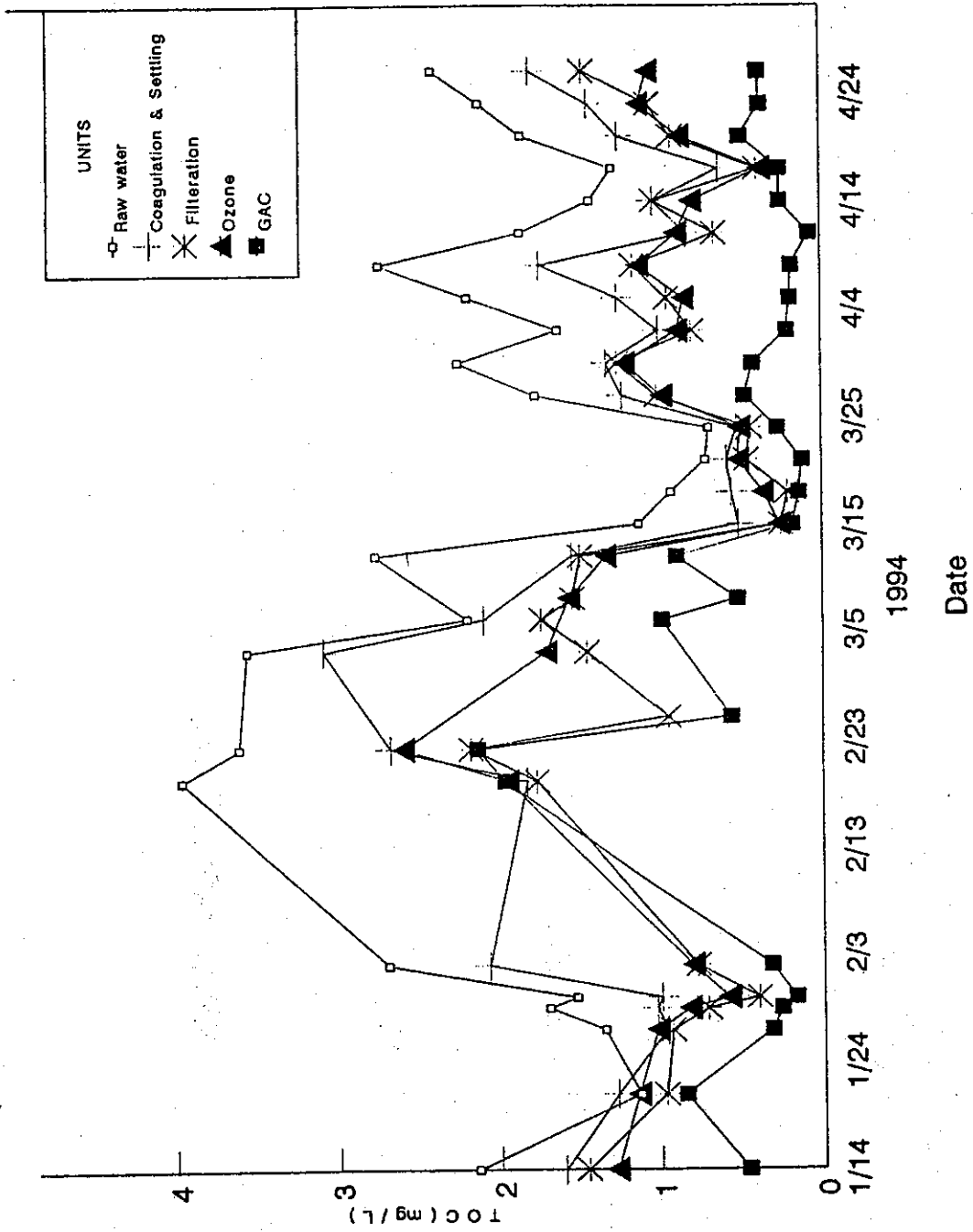


圖 3.7 六堵模廠各程序後之 TOC 變化情形

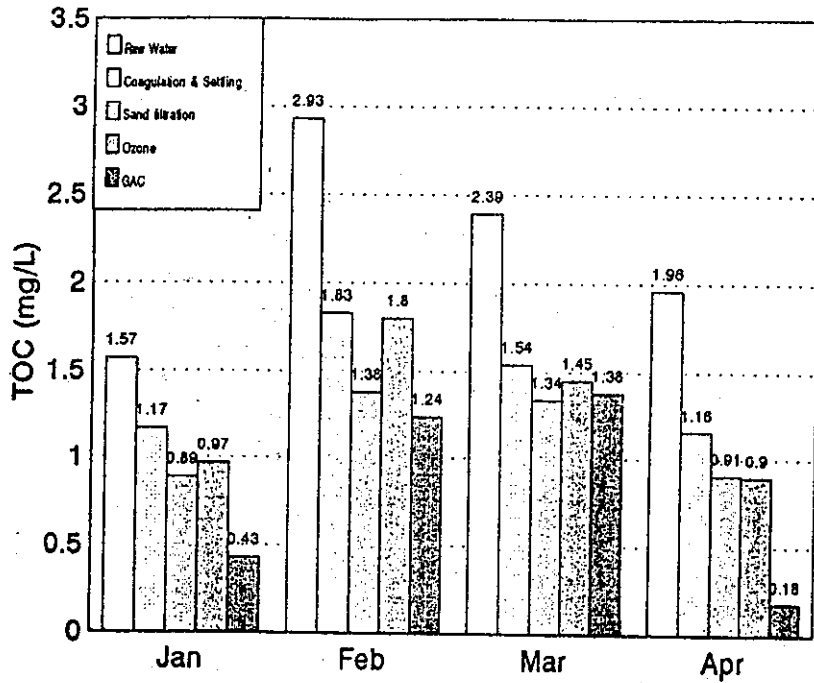


圖 3.8 六堵模廠一至四月份各程序後之 TOC 平均值

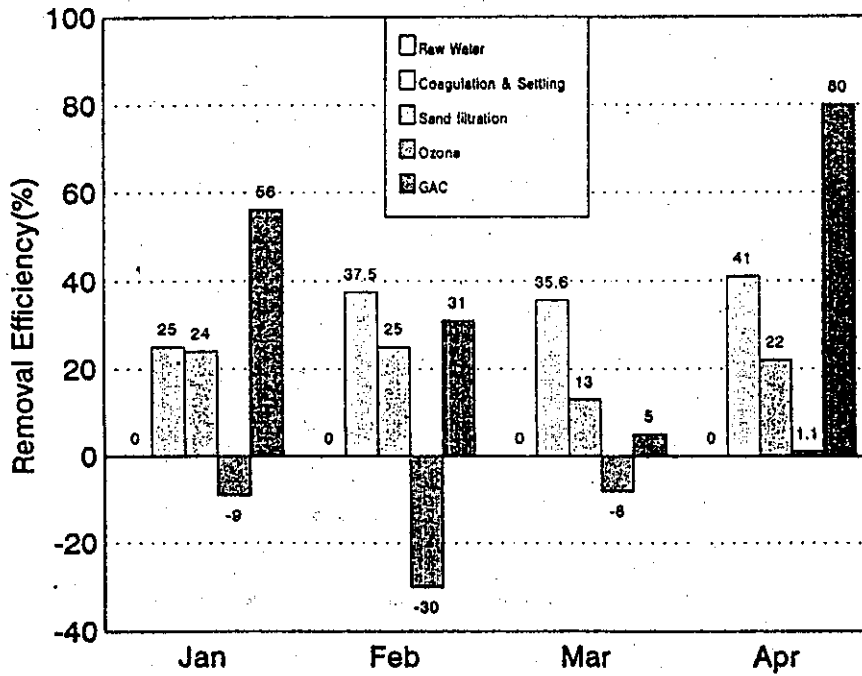


圖 3.9 六堵模廠一至四月份各程序後之 TOC 去除率

3.3.2 消毒副產物生成潛能之探討

六堵模廠各單元出水之7天THMs生成潛能的平均值以圖3.10來表示。THMsFP中最主要的成份為 CHCl_3 ，（其在原水中佔71%，而後隨著各處理單元，比例依次遞減至GAC後只佔46%）三鹵甲烷生成潛能在各單元之處理效率如圖3.11所示。對生成潛能的處理，以GAC的效果最佳（ CHCl_3 :69%、 CHBrCl_2 :65%、 CHBr_2Cl :43%）；混凝單元也具相當的效果（ CHCl_3 43%、 CHBrCl_2 47%、 CHBr_2Cl 38%）。過濾程序對THMsFP的去除並無明顯的效果。再看臭氧的單元，不僅沒有降低THMsFP，反有使其增加的趨勢。此結果與圖3.9臭氧對TOC的去除效果相似，顯示臭氧處理微量有機物除有提昇TOC之處外，並可能增加THMs之有機前質。

圖3.12為六堵模廠各單元之HAAsFP平均值。HAAsFP中以DCAA為主要成份，依次為TCAA、DBAA及MBAA。如同前述THMsFP之去除率，GAC仍為效果最佳的單元。臭氧則為去除率最差的單元。（圖3.13）

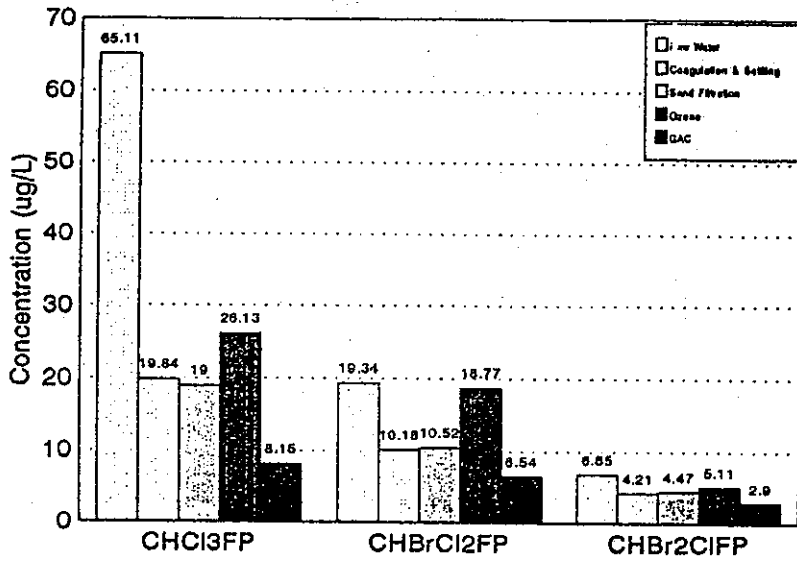


圖 3.10 六堵模廠各程序後之三鹵甲烷生成潛能平均值

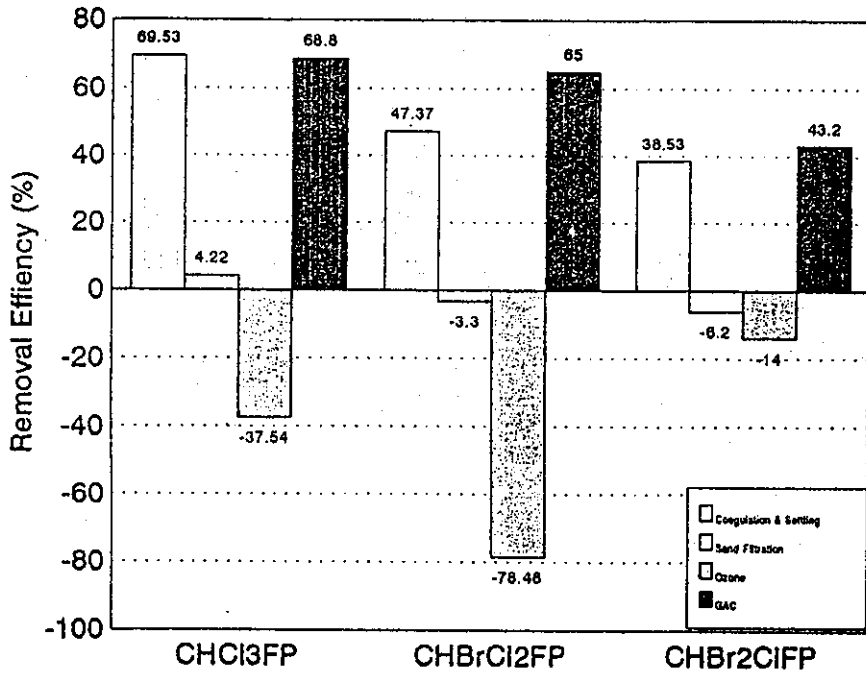


圖 3.11 六堵模廠各程序後之三鹵甲烷生成潛能去除率

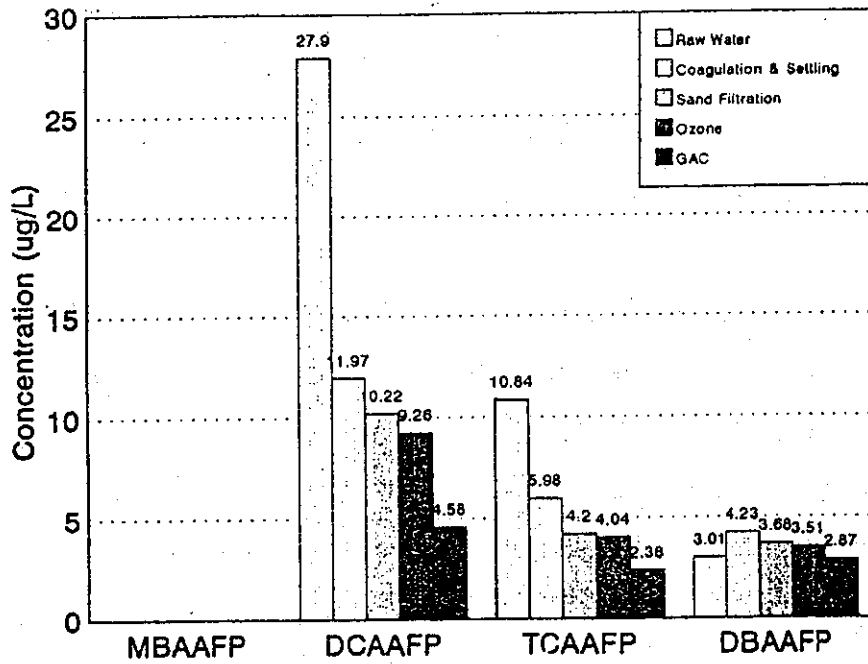


圖 3.12 六堵模廠各程序後之鹵乙酸生成潛能平均值

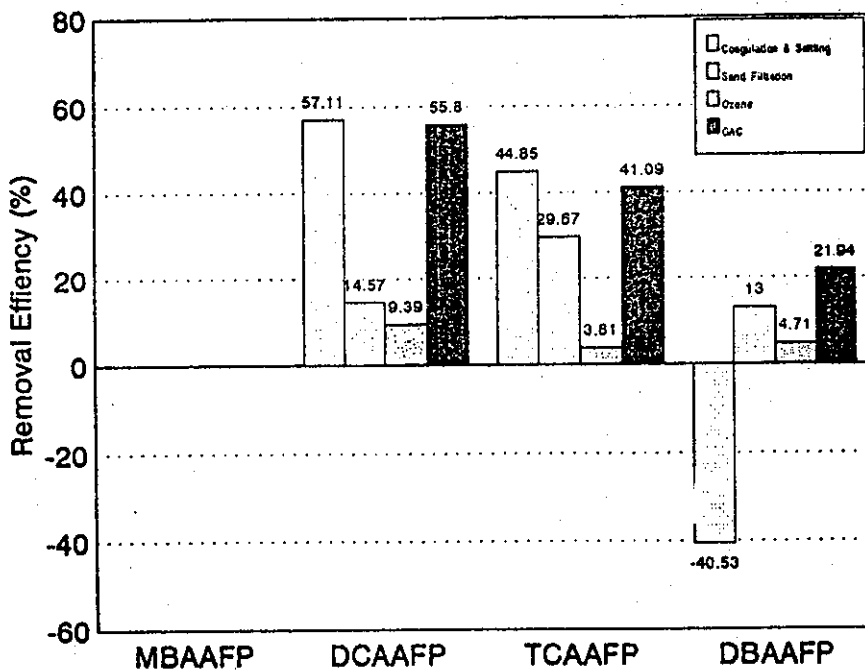


圖 3.13 六堵模廠各程序後之鹵乙酸生成潛能去除率

3.3.3 O₃/GAC與砂濾/GAC組合單元對DBPs前質之處理比較

在六堵臭氣/GAC模廠中設置兩種程序：①O₃/GAC②砂濾/GAC。比較其對DBPs及其前質之去除效率。圖3.14及圖3.15分別表示TOC及UV254之去除情況。

由圖中顯示此兩種處理程序對TOC及UV254皆具去除功能，程序I對TOC去除率有38%，程序II為20%；而UV254之去除率皆維持在50%以上。顯然程序I(O₃/GAC)較程序II(砂濾/GAC)為佳，同樣現象也發生在NH₃、鹼度、濁度之檢驗分析。

兩種程序對於消毒副產物的生成潛能的去除效果如圖3.16、3.17所示。TTHMFP在GAC吸附時，若處理水有經O₃作用，其去除率達65%，較未經O₃作用來吸附所得吸附效果的56%高出了約10%；HAAFP之去除效率由圖3.17所示，經臭氣作用後之出水，以GAC吸附(31%)反而較未經O₃作用之效率(48%)為低。

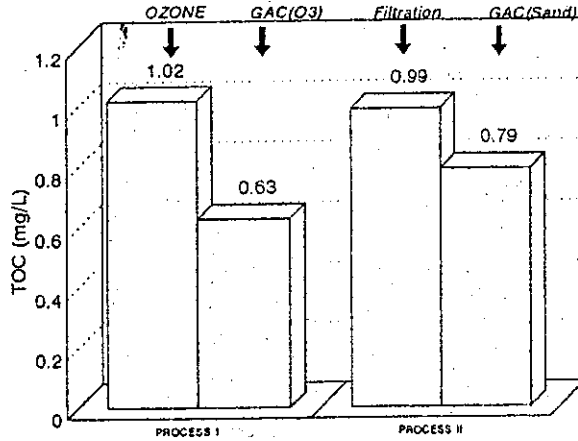


圖 3.14 O₃/GAC 及砂濾/GAC單元後之TOC平均值比較

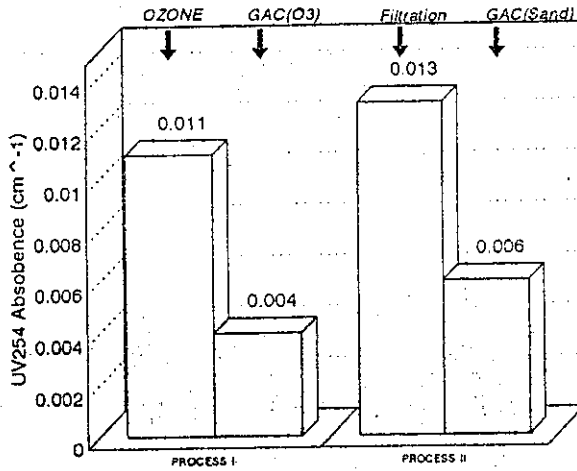


圖 3.15 O₃/GAC 及砂濾/GAC單元後之UV254平均吸收值比較

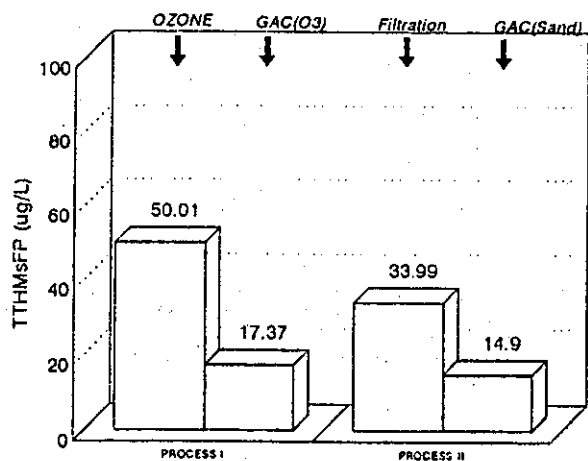


圖 3.16 O₃/GAC 及砂濾/GAC單元後之總三鹵甲烷生成潛能之平均值比較

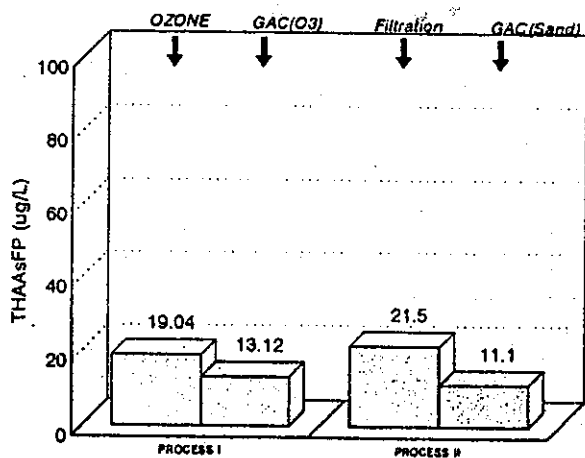


圖 3.17 O₃/GAC 及砂濾/GAC單元後之總鹵乙酸生成潛能之平均值比較

四、結 論

批式實驗中，臭氧對大分子腐植酸有機前質之TOC濃度具降低效能，但對原水TOC值影響很小，其原因可能為原水中有機前質含較少之芳香環結構(UV254低)，不易被完全分解。臭氧對腐植酸THM前質之去除較鹵化乙酸前質容易。而活性碳及臭氧配合使用確能有效降低大分子有機前質腐植酸及原水之THM、HAA前質，應為有效控制DBPs生成之可行方法。

在六堵模廠操作結果顯示，TOC有機指標，在混沈單元的去除率約在25%~41%之間；砂濾之去除率約在13%~25%之間。而臭氧對TOC的處理卻反有負效應。活性碳前各程序的處理效能，對其吸附有機物有甚大的影響。各單元處理對TOC之效率為GAC > 混沈 > 砂濾 > O₃。

六堵模廠之消毒副產物生成潛能分析，發現THMsFP中CHCl₃為最主要的成份。三鹵甲烷生成潛能在各單元的處理效率以GAC最佳，混沈次之。過濾單元對THMsFP的去除並無明顯的效果。臭氧的作用更有增加三鹵甲烷生成潛能的趨勢，比較TOC的去除效率亦有類似的結果。因此，單獨氧處理程序，並非理想的選擇。

五、參考文獻

- [1] Aggazzotti, G., and Predieri, "Survey of Volatile Halogenated Organics (VHOs) in Italy", Water Research, Vol.20, No.8, pp.959, 1986.
- [2] Trehy, M.L., R.A. Yost, and C.J. Miles, "Chlorination By-products of Amino Acids in Natural Water", Environmental Science & Technology, Vol.20, No.11, pp.117, 1986.

- [3] Stevens, A.A., L.A. Morro, C.J. Slocum, B.L. Smith, D.R. Seeger, and J.C. Ireland, "By Products of Chlorination at Ten Operating Utilities", Disinfection by-products: Current Perspective, AWWA, 1989.
- [4] 洪崇軒, "自來水中微量揮發性有機物之生成與控制", 碩士論文, 國立台灣大學環境工程學研究所, 台北, 1989。
- [5] 馬健雄, "以填充式氣提塔處理水中揮發性有機物", 碩士論文, 國立台灣大學環境工程學研究所, 台北, 1990。
- [6] Singer, P.C., and S.D. Chang, "Impact of Ozone on the Removal of Particles, TOC, and THM Precursors", AWWARF, 1989.
- [7] Riley, T.L., "the Effect of Preozonation on Chloroform Production in the Chlorine Disinfection Process", in Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol.2, 1978.
- [8] Reckhow, D.A., and Singer, P.C., "the Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and Alum Coagulation", J. AWWA, Vol.76, No.4, pp.151, 1984.
- [9] Gurol, M.D., "Factors Controlling the Removal of Organic Pollutants in Ozone Reactors", J. AWWA, Vol.77, No.8, pp.55, 1985.
- [10] Yao, C.C.D., and W.R. Haag, "Rate Constants for Direct Reactions of Ozone with Several Drinking Water Contaminants", Water Research, Vol.25, No.7, pp.761, 1991.
- [11] 楊耀名, "臭氣質量傳送對水中揮發性有機物生成與控制之影響", 碩士論文, 國立台灣大學環境工程學研究所, 台北, 1991。
- [12] Jacangelo, J.G., N.L. Patania, K.M. Reagau, E.M. Aieta, S.W. Krasner, and M.J. McGuire, "Ozonation: Assessing its Role in the Formation and Control of Disinfection By-products", J. AWWA, 1989.
- [13] Malley, J.P. Jr., "Preoxidant Effects on Organic Halide Precursors", Environmental Technology Let., Vol.9, 1988.