

# 水中各類溶解性有機物之混凝去除

The Coagulation Removal of Various Organic Fractions from Water

黃文鑑\*

葉宣顯<sup>+</sup>

## 一、前言

原水中可能含有之有機污染物性質及種類複雜，對淨水處理及飲用水安全性有諸多負面影響，天然有機物(NOM)(例如：腐植質)被認為是加氯過程產生消毒副產物(DBPs)之主要前驅物質。人為排放至水體之有機污染物濃度近年來亦逐漸增加，甚至可能超過天然生成者。目前在去除原水中有機物之淨水技術，主要有混凝、活性炭吸附、氧化劑氧化及薄膜過濾等。早期傳統淨水程序對水中有機物之去除，主要是藉由混凝—沉澱過程，混凝劑與有機物所發生之電價中和—沉降(Charge neutralization-precipitation)或共沉降—吸附(Coprecipitation - adsorption)等機構將有機物自水中移除。一般混凝對高色度原水中之腐植酸或黃酸等大分子有機物有良好之去除效果，但對小分子或親水性強之有機物則較差，因此利用傳統混凝處理，有時仍不易將有機物去除。然而，在經濟效益的考量下，目前仍有諸多研究嘗試以改變傳統混凝操作條件，例如提高混凝劑施加量、控制pH值、及結合預氯或預臭氧處理等，此舉不僅可增加有機物之混凝效率，對後續有活性炭處理之淨水程序，亦可減輕活性炭之負荷及延長再生時間。

本研究首先以原水進行混凝試驗，藉由改變pH值、混凝劑加量及有、無預氯，探討對濁度及溶解性有機物之去除效率。再者，自原水中濃縮、萃取有機物，並將其分成厭水性酸、鹼及中性物質(Hydrophobic -acid、-base、-neutral)，及親水性酸、鹼及中性物質(Hydrophilic -acid、-base、-neutral)，其中厭水性酸再細分成腐植酸(Humic acid)及黃酸(Fulvic acid)。然後取其中較重要之幾類配製成人工原水，進行混凝試驗，探討混凝劑量、pH值及預氯等因子對各類有機物去除之影響。同時亦配合 Zeta 電位觀察有機物與混凝劑所產生膠羽間之作用機制。

## 二、實驗材料、設備與方法

### 2-1 原水採樣與配製人工原水

本研究是以臺灣南部之鳳山淨水廠原水為試驗對象，該淨水廠主要水源是來自東港溪表面水及高屏溪伏流水，二者原水由抽水站泵至鳳山水庫，並經水庫內之人工曝氣設備進行曝氣，之後再泵至鳳山淨水廠處理。本實驗主要採集之水樣是水庫進入淨水廠處理前之原水。首先實驗室混凝、預氯—混凝等試驗水樣與原水有機物萃取、分離所用之水樣，採樣之容器為20公升高密度PE蒸餾水桶(Nikko, 日本)，採樣前先利用1 N之HCl溶液及純水，將採樣瓶洗淨。現場採樣過程是選擇淨水廠原水進水口處設置之取水龍頭，先放流約10分鐘後，再進行取樣，所採集水樣體積共500公升。水樣採集後，需以黑色塑膠袋密封，防止水中有機物受日光照射產生光反應(photoreaction)。水樣運

\* 國立成功大學環境工程研究所 博士班研究生

<sup>+</sup> 國立成功大學環境工程研究所 教授

至實驗室，於4℃之冰櫃中保存。基本水質與有機物各項參數之分析水樣：採樣容器為1公升棕色細口玻璃瓶。水樣採集過程，另以攜帶之實驗室純水，採集空白水樣(sampling blank)，一併運回實驗室登錄保存。三鹵甲烷生成潛能(THM formation potential, THMFP)之採樣容器，是40ml棕色玻璃瓶(Supelcol, 美國)，採樣前，先於實驗室將玻璃採樣瓶浸泡在鉻酸洗液中24小時，徹底洗淨殘留於瓶內之污染物，再置於400℃之高溫爐中，烘燒1 hr。採樣時，將採樣瓶盛滿水樣，蓋上PTFE熱片及瓶蓋，使瓶內不留任何氣泡。

配製人工原水所需之有機物是萃取、分離自鳳山原水，所採用之有機物分離技術主要是參考Leenheer<sup>(1)</sup>之方法，利用吸附樹脂(Amberlite XAD-8, Rohm and Haas, 美國)及陽離子(AG-MP-50, Bio-Rad, 美國)、陰離子交換樹脂(Amberlite IRA-93, Rohm and Haas, 美國)，將原水中有機物依親/疏水性、酸/鹼性等分離成七類，分別為Hydrophobic -acid (再細分成Humic acid與Fulvic acid)、-base、-neutral及Hydrophilic -acid、-base、-neutral等。有關有機物濃縮、分離之詳細流程，如文獻<sup>(2,3)</sup>所述。本實驗中共取300公升原水，萃取、分離出七類有機物各2.5公升，亦即將原水有機物濃縮了120倍。混凝試驗所配製之各類人工原水，是將有機物濃縮液稀釋成適當濃度，並調整鹼度、pH值及添加背景鹽等，其組成分如表1所示

## 2-2 原水及人工配製原水之直接混凝及預氯一混凝試驗

首先取原水(pH=7.4)，分別量取1公升倒入各瓶杯中，並添加明礬混凝劑(10,000mg/L as  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  儲備液)(Merck, 德國)，並使各瓶杯之明礬加量控制在5至120mg/L之間，隨即進行瓶杯混凝試驗，快混(120rpm)5分鐘，慢混(40rpm)30分鐘，靜置30分鐘，取上澄液測定濁度、pH值，部份水樣則先經 $0.45 \mu m$ 濾紙(材質為Cellulose Nitrate, Micro-Filtration System, 美國)過濾後，分析NPDOC、A254及THMFP等有機替代參數。此外，準備另一組原水，利用0.1 N NaOH或0.1 N HCl將原水pH值分別調整在4.9、5.5、6.0、6.5、7.0及8.0，並將各pH值水樣進行混凝試驗，明礬加量範圍仍控制在5至120mg/L之間。再者，為瞭解原水預氯處理對後續混凝去除濁度、有機物之影響，將原水根據折點加氯曲線，添加適量氯(高於折點加氯量2mg/L)接觸30分鐘後，再添加明礬進行混凝試驗，並分析處理水之濁度、NPDOC及A254等參數，至於pH控制範圍及混凝劑加量均與原水直接混凝者相同。

另一部份，則將自原水中分離出之各類有機物配製成人工原水，再進行混凝或預氯一混凝試驗，主要是取Humic acids, Fulvic acids及Hydrophilic neutrals等疏/親水性有機物，配製成如表1所示成份之人工原水。首先以改變pH值及混凝劑量等操作參數進行試程(I)之直接混凝試驗，試程(II)之預氯( $Cl_2=20mg/L$ ，接觸時間=30min)一混凝試驗，及試程(III)之預氯一加入 $Na_2SO_3$ 抑制餘氯再進行混凝試驗。各組試程之混凝操作條件乃比照前述鳳山原水之混凝者。再者為瞭解三類親/疏水性有機物在預氯過程所衍生之有機物及後續混凝去除之有機物種類，本實驗中另以預氯及預氯一混凝等處理水樣各20公升，進行有機物之萃取、分離。

## 2-3 各類有機物混凝生成膠羽之Zeta電位測定

首先以Humic acid、Fulvic acid及Hydrophilic neutral等有機物，取適量配

製成各組人工原水，其中鹼度( $\text{NaHCO}_3$ )控制在150 mg/L as  $\text{CaCO}_3$ ，背景鹽( $\text{NaCl}$ 與 $\text{NaOCl}_4$ )控制在0.05 M，pH值調整在7。將各組人工原水加入50 mg/L明礬( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )，經快混(120rpm)5分鐘後，立即以Zeta電位分析儀(Lazer Zee, Model 501, Pen-Kem, 美國)測定生成膠羽之Zeta電位，部份水樣則用來量測pH值及分析NPDOC值。接著改變各組人工原水之NPDOC值，進行相同快混實驗，並量測Zeta電位、pH及NPDOC值。

## 2-4 各項有機參數分析

本研究相關之有機參數分析方法，主要是採用美國水及廢水標準檢驗方法(第十八版)<sup>(4)</sup>及文獻中記載之分析方法<sup>(5)</sup>。A254吸光值之測定是將水樣先調整pH值至7，並置於1公分光徑石英樣品槽中，以分光光度計(Model U-1100, Hitachi, 日本)在254 nm波長下分析。非氣提溶解性有機碳(NPDOC)是利用總有機碳分析儀(Total Organic Carbon Analyzer, Model TOC-5000, Shimadzu, 日本)，以高溫氧化-紅外線法(Combustion-Infrared Method)偵測之。三鹵甲烷生成潛能分析，是先將水樣注入適量 $\text{NaOCl}$ ，使在25°C培養七天後，仍殘留有2-5 mg/L之自由餘氯。之後利用硫代硫酸鈉將餘氯還原抑制，並以裝置填充充分離管柱(packed column)及電解質比導電度偵測器(Electrolytic Conductivity Detector, Model 1000, Tracor, 美國)之氣相層析儀(Gas Chromatograph, Model 3400, Varian, 美國)，配合氣提吹捕法(purge & trap, Model LCS-2000, Tekmer, 美國)偵測之。

# 三、 結果與討論

## 3-1 原水水質

圖1是本研究期間，對鳳山淨水廠原水所進行水質分析結果。鳳山淨水廠之原水是抽自其旁之鳳山水庫，水庫之進流水主要來自東港溪之表面水，部份則抽自高屏溪伏流水。前者近年來因受養豬、養鴨及社區污、廢水之污染，故氮氫及有機物含量較高，後者則因海水入侵，水質鹽化之影響總溶解性固體物(TDS)、導電度及氯離子( $\text{Cl}^-$ )或溴離子( $\text{Br}^-$ )濃度較高。因此鳳山淨水廠原水之水質，主要受這兩股水所佔比例之影響，當東港溪水所佔比例增大時，則氮氫、NPDOC值等會升高，當高屏溪伏流量增加時，則溴離子、氯離子及導電度值等會升高。另外，原水之pH值及鹼度在一整年之變動範圍，分別為7.2-8.0及146-234 mg/L。

再者，觀察原水各項有機參數值的變化(表2)，首先NPDOC值約在1.5至3.0 mg/L，與各地之表面水源相比並不高<sup>(6,7)</sup>，然而由於施加高預氯量，清水所含THM、AOX等氯化有機物濃度頗高<sup>(8,9)</sup>。至於其他有機替代參數，THMFP約在300  $\mu\text{g/L}$ 左右，HAAFP約在20-150  $\mu\text{g/L}$ 之間，而AOXFP則介於400-1000  $\mu\text{g/L}$ 之間。另外，利用有機物濃縮分離方法，對原水各類有機物進行之分析結果(表3)，顯示原水中有機物仍以親水性者為主，其中又以Hydrophilic neutrals類之小分子有機物居多。另各類有機物種單位NPDOC之THMFP、HAAFP及AOXFP值以Humic acids最高，Fulvic acids、Hydrophobic neutrals次之，而親水性之Hydrophilic neutrals單位NPDOC生成量雖不及前幾類疏水性有機物，但以生成總量來看，則僅次於Fulvic acids。

## 3-2 原水濁度、有機物之混凝去除

### 3-2-1 pH值及混凝劑加量之影響

圖2是將原水pH值調整在4.9~8.0範圍直接進行混凝，處理水殘餘之濁度及有機物(以NPDOC

值表示)，首先由明礬加量與水中殘餘濁度之關係，顯示鳳山淨水廠原水濁度去除最佳之明礬加量約在10~30 mg/L範圍，當加藥量超過30 mg/L以上，則處理水中殘餘濁度即明顯增加。而在加藥量約超過100 mg/L以後，則又見濁度略有下降之趨勢。此現象由混凝去除膠體的主要機構可解釋為，當混凝劑加量較低時，去除水中膠體之機制，主要是藉由混凝劑水解產物與膠體產生吸附及電價中和作用，而高加藥量時則以沉降掃曳機構(Precipitate & Enmeshment)為主<sup>(10)</sup>。針對原水中溶解性有機物在各pH值、明礬加量等條件進行混凝之去除情形，原水NPDOC(3.06 mg/L)最高可降至約1.5 mg/L(約50%去除率)。原水在低pH值下(4.9~6.5)進行混凝，明礬加量約在20~60mg/L範圍可獲得較佳之NPDOC去除效率，與濁度之去除相比，有較寬之明礬加量範圍。超過60 mg/L加量時，水中殘餘NPDOC值即有再升高之趨。另在較高pH值下(7.0~8.0)，水中殘餘NPDOC值大致隨著明礬加量增加而減少。此現象可能是因混凝劑本身會消耗鹼度，造成原水混凝後pH值下降，其中對低pH值原水添加高量混凝劑後，其pH值將降至混凝去除NPDOC之較佳pH值以下，故降低了NPDOC之去除率。相反的高pH值原水所添加之混凝劑，恰有助於pH值降至混凝之較佳範圍內。

另原水在不同pH值進行之混凝試驗中，可見pH值在6附近可獲得較佳之濁度去除率(如圖3所示)，然此現象在低明礬加量時較為顯著，高加量時則各pH值之差異性不大，此可能是因高加藥量下，去除濁度主要以沉降掃曳機構進行，受到pH值之影響較少。再者，原水中NPDOC去除之最佳pH值約在5.5~6.0範圍(圖4)，略低於濁度去除之pH範圍。據文獻報導<sup>(11,12)</sup>以明礬去除水中之天然溶解性有機物，在pH值介於5~6之間，有機物與明礬水解產物之作用係以電價中和及吸附沉降為主，可獲得較佳之去除效果，而pH值高於6以上時，係以有機物吸附在 $Al(OH)_3$ 之沉降物為主，故有機物之去除率較低。再者，圖5是原水進行混凝所去除之A254值、THMP與明礬加量關係，原水A254值在明礬加量60 mg/L前即有大幅降低，超過60 mg/L加量時所增加之去除效果有限。顯示主要造成A254吸光值之物質，如腐質酸(Humic acid)、黃酸(Fulvic acid)等，在較低明礬加量下即可去除。針對此現象文獻<sup>(13,14)</sup>亦曾指出大分子有機物，如Humic acid或Fulvic acid大多經由電價中和一沉降或/及吸附機構去除，因此混凝劑加量達到水中有機離子所需之中和劑量即可有良好之去除效果。另提高明礬加量所增加去除之A254物質，可能以小分子有機物為主，此類有機物主要以吸附或/及共沉降型式與膠羽作用<sup>(11)</sup>，故需較高之混凝劑量。關於此部份在後續針對各類有機物所進行之混凝試驗，將進一步加以證實。另混凝對THM前驅物亦有不錯之去除效果。尤其在高明礬加量下，可達70~80%去除率。

### 3-2-2 預氯之影響

根據原水加氯折點，以先添加19 mg/L氯接觸5分鐘，再添加混凝劑進行混凝試驗之結果顯示(圖6)，明礬加量約在60 mg/L以下，濁度之去除效果較佳，超過60 mg/L則水中殘餘濁度即明顯增加，與原水直接混凝者相比，可見原水經預氯者濁度之去除，有較寬之明礬加量範圍，且濁度之去除率可略較未加氯混凝者高。針對預氯一混凝對NPDOC之去除，可見經預氯後原水NPDOC之混凝去除效果普遍欠佳，除在高混凝劑加量及適當pH範圍下約有30~40%去除率，其餘條件下僅約10~20%，較原水直接混凝者差。

歸納以上結果，混凝去除原水中之濁度或有機物之效率與混凝操作條件，如pH值、混凝劑加量有密切關係，就pH值而言，適合濁度去除之範圍約在6.0~6.5間，在高混凝劑加量下，甚至有更大之pH操作區域。而有機物去除之較佳pH範圍則在5.5~6.0間，略低於濁度去除者。再者，混凝劑加量的控制對濁度去除之影響較大，在達最高去除率前，提高混凝劑量對濁度有正面功效，然而繼續提高加藥量，非但無助於濁度去除，反有增加殘餘濁度。反觀原水中溶解性有機物之去除，增加混凝劑加量有助於去除率之提升，如果將pH值控制在適合混凝之範圍內，去除率仍隨著加藥量之增加而增加，此現象主要是因水中溶解性有機物混凝去除之機制不同於

濁度所致，亦即除了電價中和機制外，有機物與混凝劑水解生成膠羽之共沉降或吸附作用亦為其主要去除機制。再者，針對預氯影響濁度或有機物混凝去除之結果，混凝前施加氯處理雖有助於濁度去除，但相對的卻因氯將有機物轉成親水性較強或分子較小之化合物<sup>(15)</sup>，不但造成後續混凝不易去除，更有生成鹵化有機物之危險性。因此就整體處理效益而言，預氯仍不適合在混凝前實施。

另外值得注意，在適當條件下利用混凝去除有機物及控制THM之生成雖有良好效果，但由於濁度與有機物去除之最佳混凝條件不同，為提高有機物之去除率所控制之混凝條件可能將不利於濁度之去除，以pH值7-7.5範圍之原水為例，利用提高混凝劑量可大幅增加有機物之去除，但濁度去除卻偏低，因此在考慮以提高混凝劑量增加有機物去除之同時，亦應注意對濁度去除是否有負面影響。

### 3-3 混凝對原水中各類有機物去除之探討

影響混凝去除水中溶解性有機物之各項因子，除混凝劑量、pH值等操作參數外，有機物之物化性質，如分子量、分子結構及所含官能基等亦是重要影響因子。以往對原水中有機物混凝去除之研究，因存在之有機物種類複雜，無法確實掌握各類不同性質有機物之較佳混凝條件。本試驗取自原水萃取出之數類較重要有機物，以個別單獨配製人工原水方式，進行混凝實驗，並藉由預氯處理，觀察氯對各類有機物混凝去除之影響。

圖7是Humic acid在不同pH值條件下，進行混凝之NPDOC、A254及THMFP去除情形，首先可見NPDOC、A254值在40 mg/L明礬量即有較佳之去除效果，繼續提高劑量則未見有明顯增加。另THMFP去除之較佳混凝劑量略較NPDOC、A254高，約在60mg/L。在各pH值下，混凝對NPDOC、A254及THMFP之去除，以配製pH=6至8之人工原水對NPDOC有較佳混凝去除效果，在混凝劑量超過40mg/L，去除率約可達60%，而混凝後之pH值約在5.4~7.1之間。A254混凝去除率，在明礬施加劑量超過40mg/L，pH值在6至8之各組人工原水之A254去除率相差不多，最高約可達90%。另THMFP之較佳混凝pH值約在6至7範圍，且有80%之最佳去除效果。另一類疏水性有機物Fulvic acid之混凝去除率(圖8)則普遍低於Humic acid，NPDOC最高約可去除40%，A254值約65%，THMFP約60%，同時明礬混凝劑之較佳加量約在40mg/L，提高加量對三有機參數之去除均無明顯增加趨勢。屬親水性之Hydrophilic neutral，在混凝過程所去除之NPDOC、A254及THMFP均較前二類疏水性有機物低，NPDOC最高約可去除30%，A254 40% THMFP 35%(圖9)。

綜合以上結果，顯示三類親/疏水性有機物之混凝去除率，以Humic acid最高，Fulvic acid次之，Hydrophilic neutral最低，其中前兩類疏水性有機物在40 mg/L明礬加量下，即有良好去除效果。屬親水性之Hydrophilic neutral不易混凝去除，但提高混凝劑量，去除率增加趨勢略較前兩類疏水性者明顯。且由提高明礬加量所增加之去除率來看，在本研究所控制之120 mg/L加量範圍內，似乎有正比關係。另外，由比較NPDOC、A254及THMFP等有機參數之去除情形，顯示所試驗之三類有機物均以A254值之去除率最高，THMFP次之，NPDOC則最低，表示有機物中具A254吸光性質或生成THM之前驅物，有較佳之混凝去除效果。

### 3-4 氯對混凝去除各類有機物影響之探討

圖10是Humic acid、Fulvic acid及Hydrophilic neutral等分別以直接混凝、預氯一混凝及預氯30分鐘後先以Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>去除餘氯再進行混凝等三組試程，對NPDOC之去除情形。圖中顯示直接混凝對各類有機物均有較高去除效果，而先經預氯處理之二組試程，去除率皆有降低趨勢，尤其以Humic acid及Fulvic acid較為明顯。此現象根據以往之結果<sup>(2,3)</sup>，可初步推測混凝

前之預氯處理，氯將有機物之親水性增加或分子量變小，致使後續混凝不易去除。表4是Humic acid、Fulvic acid及Hydrophilic neutral等類有機物經預氯作用所分別衍生出之各類有機物，與繼續經混凝處理所去除之有機物種。表中可見Humic acid及Fulvic acid經20 mg/L氯量接觸30分鐘後，所殘留者分別僅剩加氯前之15%及10%左右，而生成之親水性物質合計佔80%及90%。再者，繼續經混凝(Alum=50mg/L)處理，可見預氯後所殘留之Humic acid及Fulvic acid並無明顯被去除跡象，而親水性物質被去除者，Humic acid加氯衍生者約15%，Fulvic acid約20%。親水性之Hydrophilic neutral在預氯一混凝過程中則約去除15%，且處理水中其他類有機物之存在量甚低(其存在主要可能因實驗誤差所引起)。

綜合以上結果，顯見疏水性且分子量較大之Humic acid及Fulvic acid原本有良好之混凝去除效果，但經氯氧化成親水性物質，如Hydrophilic acid或Hydrophilic neutral，則其混凝去除率大幅降低，原因是親水性有機物較不易混凝去除所致。

### 3-5 各類有機物混凝生成膠羽之Zeta電位探討

圖11是以Humic acid配製人工原水，在不同NPDOC濃度下進行混凝所生成膠羽之表面Zeta電位。首先可見人工原水在未含Humic acid情況下，混凝生成膠羽，完全是由明礬混凝劑之水解產物組成，其Zeta電位偏向正值(+2.5mV)。當加入Humic acid並繼續提高加量至6 mg/L時，即可見混凝膠羽之Zeta電位逐漸往負值增加，但在Humic acid加量超過6 mg/L，即不再明顯下降。另觀察混凝後各組人工原水pH值之變化情形，發現並無明顯差異，表示造成明礬膠羽表面Zeta電位下降之原因，並非由溶液中pH值改變所造成。其可能的解釋是：溶液中帶負電位之Humic acid在混凝過程中與明礬水解產物形成錯合物(Complex)或以吸附方式鍵結在膠羽表面，造成原本略帶正電之膠羽表面電位轉降成負值，且電位下降程度隨膠羽中Humic acid鍵結量之增加而愈明顯。再者，若溶液中Humic acid濃度過高，將使明礬水解所產生膠羽與Humic acid之鍵結量達到某一飽和程度，並使膠羽表面電位不再繼續下降。此結果可由混凝後溶液中所測得之殘餘溶解性NPDOC值加以佐證，圖11顯示在初始Humic acid濃度高於6 mg/L以上，NPDOC之去除率降至約20%，表示含高濃度Humic acid之人工原水，被混凝去除之NPDOC比例反而降低。根據文獻報導<sup>(16)</sup>，以混凝劑去除水中大分子之Humic acid主要有兩種機構，(一)是帶正電之混凝劑水解產物(例如： $[M_{ex}(OH)_y]^{n+}$ )與帶負電性之Humic acid(以 $HA^{m-}$ 表示)直接進行錯合反應，並生成帶負電性之錯合物(以 $[M_{ex}(OH)_yHA]^{(m-n)-}$ 表示)，此反應機構進行較為快速，通常在混凝進行步驟中之快混階段完成(約4-5min)。(二)是混凝劑水解產物與 $HA^{m-}$ 行交換反應(exchange reaction)，例如帶正電水解產物 $[M_{ex}(OH)_y]^{n+}$ 利用其中 $(OH^-)$ 與帶負電之 $HA^{m-}$ 進行置換，產生 $(M_{ex}(OH)_{y-1}HA)^{(m-(n+1))}$ 及 $OH^-$ 離子，此反應機構進行較慢，通常發生在慢混階段。反觀本研究之混凝試驗是以明礬快混(120 rpm)5分鐘後，即進行膠羽Zeta電位及過濾液殘餘NPDOC值之量測，故明礬水解物與Humic acid間之作用機構，應屬錯合反應。其溶液中Humic acid含量在20 mg/L濃度下，所生成膠羽之Zeta電位最高可降至約-15mV。

Fulvic acid配製人工原水進行混凝，所量測之膠羽Zeta電位變化趨勢大致上與Humic acid類似(圖12所示)，當Fulvic acid加量超過6 mg/L，膠羽電位可降至最低(約-10mV~-11mV)，略遜於Humic acid(-15mV)，可能是因Humic acid在水中表現之陰電性較Fulvic acid強，且與明礬水解產物之錯合能力亦較大所致。

另一方面，在相同混凝條件下，以屬親水性之Hydrophilic neutral所配製人工原水，生成膠羽之Zeta電位(圖13所示)來看，改變溶液中Hydrophilic neutral濃度對生成膠羽之Zeta電位並無明顯差異，本試驗中曾以真空濃縮方式，將Hydrophilic neutral濃縮至NPDOC=

8.7 mg/L進行混凝，發現生成膠羽之Zeta電位為+0.6mV，與前述之Humic acid或Fulvic acid相比，顯然有很大差異。再者，混凝所去除之Hydrophilic neutral相當有限，且比較不同起始濃度之Hydrophilic neutral人工原水之混凝去除率，差異性不大，NPDOC去除率均不及5%。顯然在混凝快混階段未能對Hydrophilic neutral有機物產生去除效果，亦即此類小分子之親水性有機物與明礬水解產物，並未發生如Humic acid或Fulvic acid之錯合反應。

#### 四、結論與建議

經由本研究所獲得結果，可歸納出下列幾點結論：

1. 以明礬混凝去除鳳山原水濁度之較適加藥量約在20至30 mg/L(as  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )，提高加量反有礙於濁度之去除。在低明礬加量下，混凝pH值控制在6附近有較佳濁度去除效果，高加量下，pH值之影響則較不顯著。原水先經預氯再混凝，除可增加濁度之去除效率外，亦可擴大明礬最適加量之範圍，且在各藥量下濁度去除率受pH值之影響較不顯著。
2. 以明礬混凝去除鳳山原水中之溶解性有機物，其較適之pH值範圍在5.5至6.0之間，且在此pH範圍內其去除率大致隨明礬加量增加而增加。又各項有機參數之去除率，以THMPF最高，A254及NPDOC次之。原水預氯處理將降低混凝去除溶解性有機物效果，即使利用高明礬劑量，所增加之去除率亦有限。
3. 各類有機物單獨進行混凝，Humic acid及Fulvic acid在明礬加量40 mg/L前，幾可達最佳去除效果，繼續提高加量所增加之去除率有限。親水性之Hydrophilic neutral不易被混凝去除，但提高混凝劑量，去除率增加趨勢較前兩類疏水性有機物明顯。
4. 各類有機物先經預氯處理再進行混凝，NPDOC之去除率均較直接混凝者低，尤其以Humic acid及Fulvic acid最為明顯。其主因是氯將較易混凝去除之疏水性且大分子有機物氧化轉變成較難去除之親水性且小分子者。
5. Humic acid及Fulvic acid與明礬所生成膠羽之Zeta電位，隨有機物濃度之增加而負值愈大，而Hydrophilic neutral之系統則不論起始有機物濃度值如何，膠羽Zeta電位幾為定值，此與有機物混凝去除量一致，顯示Hydrophilic neutral與膠羽之作用程度不如Humic acid及Fulvic acid。

#### 五、誌 謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會之經費支援(計畫編號：NSC 83-0410-E-006-105)，始能完成，敬致謝忱。研究期間，水樣之採集承蒙臺灣省自來水股份有限公司所屬鳳山淨水廠人員鼎力協助，亦在此致最大之謝意。

#### 六、參考文獻

1. Leenheer, J. A. 1981, "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters," *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 15, No.5, pp.578-587.
2. 葉宣顯、黃文鑑，民國八十三年，「預氯－混凝程序中有機物變動之研究(I)」國科會委

- 託研究計畫(NSC 82-0410-E-006-121)。
3. 葉宣顯, 黃文鑑, 民國八十三年, 「預氯—混凝程序中有機物變動之研究(II)」國科會委託研究計畫(NSC 83-0410-E-006-105)。
  4. APHA, AWWA, WQF, 1992, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edition.
  5. Edzwald, J.K., Becker, W.G., and Wattier, K. 1985 "Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors," *J.AWWA*, Vol. 77, No. 4, pp. 122-131.
  6. Thurman, E.M. 1985, *Organic Geochemistry of Natural Water*, Martinus Nijhoff / Dr.W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp.15-17.
  7. Collims, M.R., Amy, G.L., and Steelink, C. 1986 "Molecular Weight Distribution, Carboxylic Acidity, and Humic Substances Content of Aquatic Organic Matter: Implications for Removal during Water Treatment," *Environ. Sci. & Technol.* Vol. 20, No. 10, pp.1028-1032.
  8. Yeh, H.H. and Huang, W.J. 1993 "The Fate of Dissolved Organics in Water Purification Processes Treating Polluted Raw Water," *Water Science and Technology*, Vol. 27, No. 11, pp. 71-80.
  9. Yeh, H.H et al., 1995 "Advanced Treatment Processes for Disinfection By-products When Treating Polluted Source Water," Paper presented at the 20 th IWSA Confress, Durban, South Africa.
  10. Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatic Chemistry : An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water*, Wiley-Interscience, New York, pp.647-674.
  11. Semmens, M.J. and Field, T.K. 1980 " Coagulation: Experiences in Organics Removal" *Jour. AWWA*, Vol.72, No. 8, pp.476-483.
  12. Edwards, G. A. and Amirtharajah, A. 1989 "Removal Color Caused by Humic Acids," *Jour. AWWA*, Vol. 77, No.3, p.50-57.
  13. Dempsey, B.A. 1989 "Reactions Between Fulvic Acid and Aluminum: Effects on the Coagulation Process," *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. L.H. Suffet and P.MacCarty, Editors. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 409-424.
  14. Hundt, T.R. and O'Melia, C.R. 1988, "Aluminum - Fulvic Acid Interations: Mechanisms and Applications," *Jour. AWWA*, Vol. 80, No. 4, pp.176-186.
  15. Yeh, H.H., Huang, W.J. and Chen, H.W. 1994 "The Reaction between Chlorine and Various Organic Fractions Extracted from Source Water," *Proceedings of 1994 AWWA Water Quality Technology Conference*, San Francisco, California, pp. 357-370.
  16. Cathalifaud, D., Wais Mossa, M.T. and Mazet M., 1992 "Preformed Ferric Hydroxide Floccs as Adsorbents of Humic Substances," *Proceeding of 1992 IAWQ & IWSA Joint Specialised Conference*, Geneva, Switzerland.

表 I 混凝與預氯—混凝試驗之人工原水組成分

Synthetic water	I	II	III
Organic fraction	Humic acids	Fulvic acids	Hydrophilic neutrals
concentration (mg/L NPDOC)	1.00	2.00	1.72
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	150	150	150
ionic strength(N)	0.05	0.05	0.05

表 2 鳳山淨水廠原水各項有機參數分析結果

項目 / 日期	82.7.12	9.6	10.6	11.9	11.11	11.16	11.23
NPDOC(mg/L)	2.90	2.30	1.60	1.70	1.61	1.99	2.03
AOXFP(μg/L)	-	-	-	613.0	357.0	-	-
THHFP(μg/L)	392.2	-	-	300.9	224.1	224.7	234.7
HAAFP(μg/L)	-	-	-	145.1	97.1	22.6	22.3
項目 / 日期	82.12.21	12.28	83.2.22	3.1	3.15	3.29	4.6
NPDOC(mg/L)	1.85	3.00	3.24	3.12	2.84	2.89	3.10
AOXFP(μg/L)	538.0	427.0	-	-	78.0	1067.0	695.0
THHFP(μg/L)	267.9	291.3	248.2	-	109.8	469.9	424.2
HAAFP(μg/L)	-	94.3	-	-	13.0	66.2	81.9

表 3 原水中各類有機物之分佈及其鹵化有機物生成潛能

Organic Fractions	NPDOC (mg/L)	THMFP* (μg Cl/L)	HAAFP** (μg Cl/L)	AOXFP (μg Cl/L)	$\frac{\text{THMFP}}{\text{NPDOC}}$ (μg Cl/mg-C)	$\frac{\text{HAAFP}}{\text{NPDOC}}$ (μg Cl/mg-C)	$\frac{\text{AOXFP}}{\text{NPDOC}}$ (μg Cl/mg-C)
<b>Hydrophobic fraction</b>							
Humic acids	0.13	36.1	20.7	54.2	277.7	159.2	416.9
Fulvic acids	0.81	91.9	37.8	206.8	113.5	46.7	258.5
Hydrophobic bases	N.A. <sup>+</sup>	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Hydrophobic neutrals	0.33	27.6	5.3	70.3	83.6	16.1	212.4
<b>Hydrophilic fraction</b>							
Hydrophilic acids	0.05	N.D. <sup>++</sup>	0.6	N.A.	N.D.	12.0	N.A.
Hydrophilic bases	0.11	7.8	3.9	24.6	70.9	35.5	243.3
Hydrophilic neutrals	1.07	55.2	18.5	89.6	51.6	17.3	83.7

\* Including the Formation Potential of CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, and CHBr<sub>3</sub>

\*\* Including the Formation Potential of MCAA, DCAA, TCAA, BCAA, MBAA, and DBAA

+ Not analyzed

++ Not detected

表 4 各類人工原水在預氯過程衍生成之有機物物種及在後續混凝處理水中之分佈情形

processes fractions	人工原水		人工原水→預氯*		人工原水→預氯*→混凝**	
	NPDOC(mg/L)	percentage(%)	NPDOC(mg/L)	percentage(%)	NPDOC(mg/L)	percentage(%)
Hydrophobic fraction						
Humic acids	2.00	100%	0.28	14.5	0.24	14.4
Fulvic acids	—	—	0.01	0.5	0.02	1.2
Hydrophobic bases	—	—	0.02	1.0	0.02	1.2
Hydrophobic neutrals	—	—	0.01	0.5	0.01	0.6
Sum	—	—	0.32	16.5	0.29	17.4
Hydrophilic fraction						
Hydrophilic acids	—	—	0.19	9.8	0.12	7.2
Hydrophilic bases	—	—	0.04	2.1	0.12	7.2
Hydrophilic neutrals	—	—	1.32	68.4	1.14	68.3
Sum	—	—	1.61	83.5	1.38	82.6
Hydrophobic fraction						
Humic acids	—	—	0.01	0.5	0.03	1.7
Fulvic acids	2.00	100%	0.18	8.7	0.20	11.3
Hydrophobic bases	—	—	0.02	1.0	0.03	1.7
Hydrophobic neutrals	—	—	0.03	1.5	0.01	0.6
Sum	—	—	0.24	11.7	0.27	15.3
Hydrophilic fraction						
Hydrophilic acids	—	—	0.22	10.6	0.09	5.1
Hydrophilic bases	—	—	0.14	6.7	0.11	6.2
Hydrophilic neutrals	—	—	1.48	71.2	1.30	73.4
Sum	—	—	1.84	88.3	1.50	84.7
Hydrophobic fraction						
Humic acids	—	—			0.02	1.2
Fulvic acids	—	—			0.01	0.6
Hydrophobic bases	—	—			0.04	2.4
Hydrophobic neutrals	—	—			0.01	0.6
Sum	—	—	NA †	NA	0.08	4.2
Hydrophilic fraction						
Hydrophilic acids	—	—			0.02	1.2
Hydrophilic bases	—	—			0.03	1.8
Hydrophilic neutrals	1.72	100%			1.46	87.4
Sum	—	—			1.59	95.2

\* Cl<sub>2</sub> dosage = 20 mg/L, Contact time = 30 min.

\*\* Alum dosage = 50 mg/L (as Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O)

† NA = not available

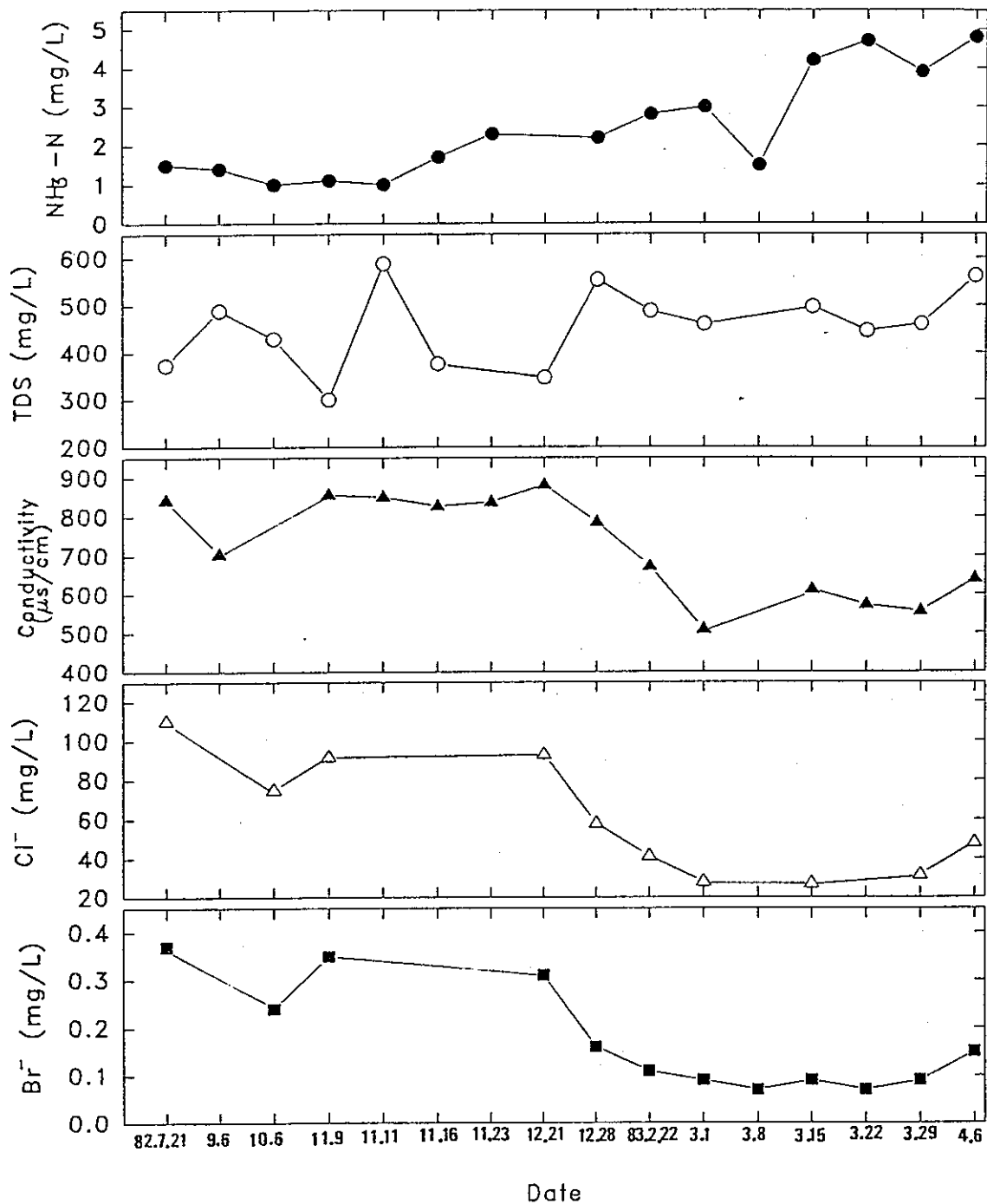


圖 1. 鳳山淨水廠原水之基本水質

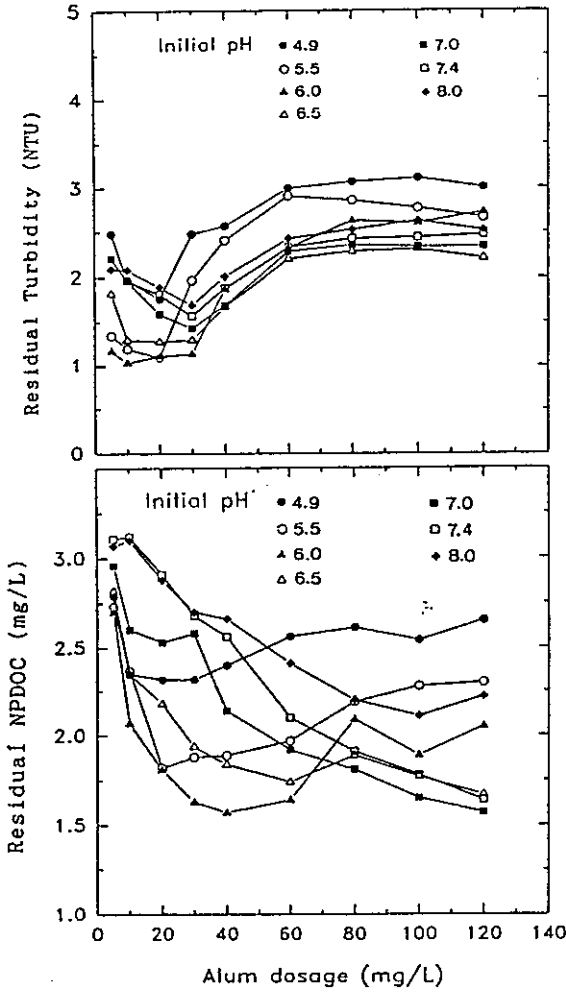


圖 2 原水以不同pH值進行混凝之殘餘濁度、NPDOC與明礬加量關係

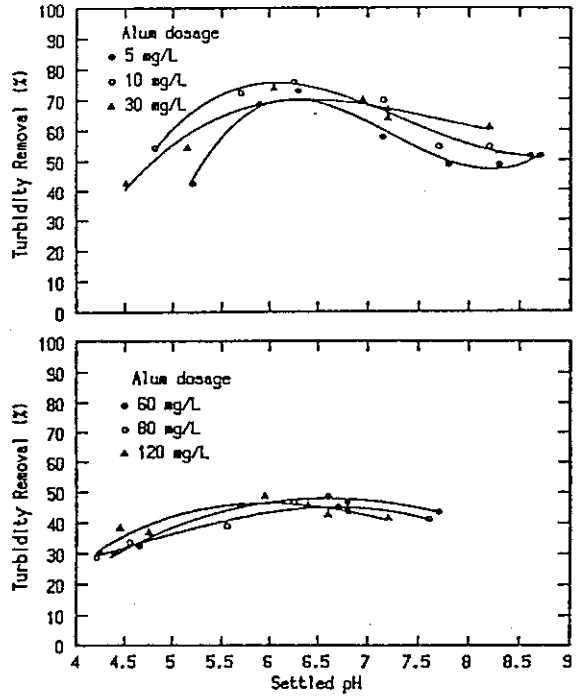


圖 3 不同明礬加量下，處理水最終pH值與濁度去除之關係

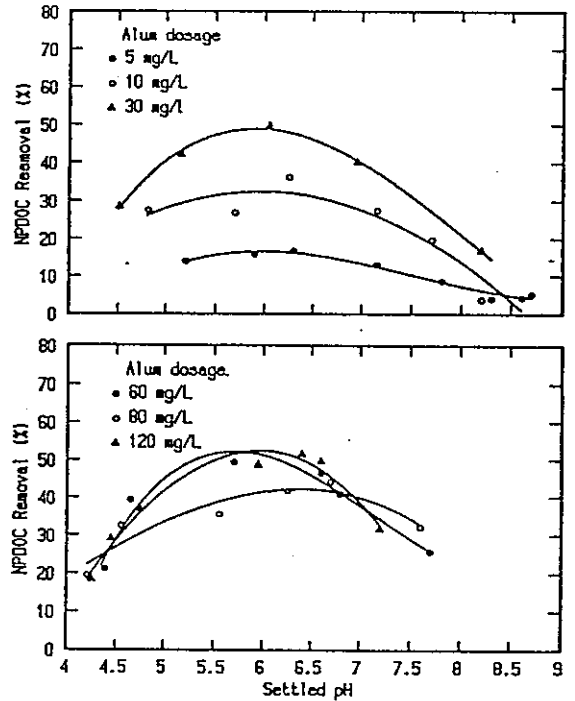


圖 4 不同明礬加量下，處理水最終pH與NPDOC去除之關係

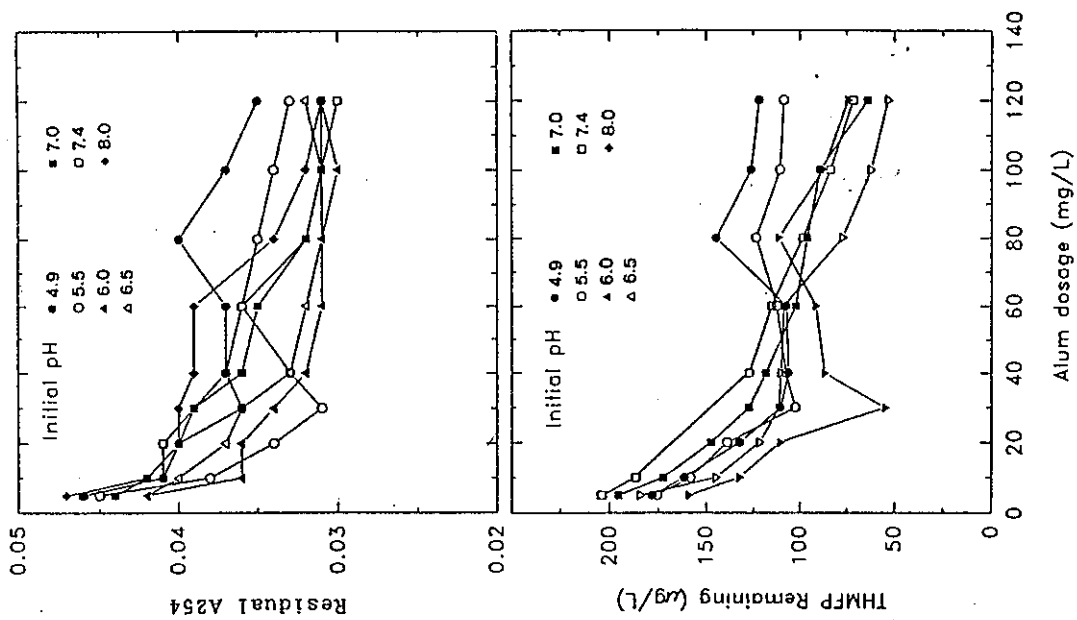


圖 5 原水以不同pH值進行混凝之殘餘A254值、THMPF與明礬加量之關係

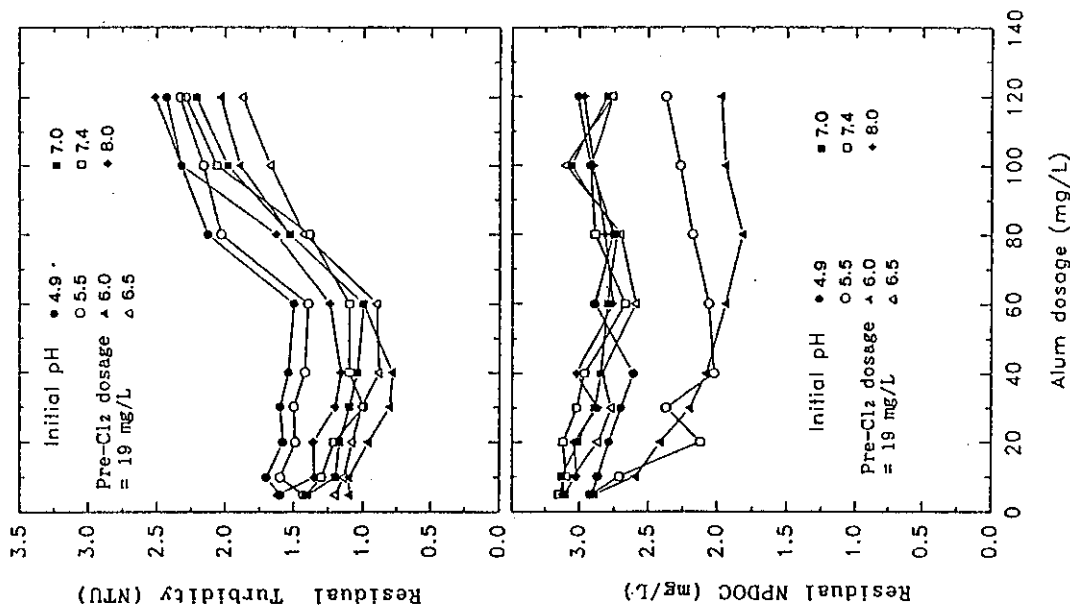


圖 6 添加氯之原水以不同pH值進行混凝之殘餘濁度、NPDOC值與明礬加量之關係

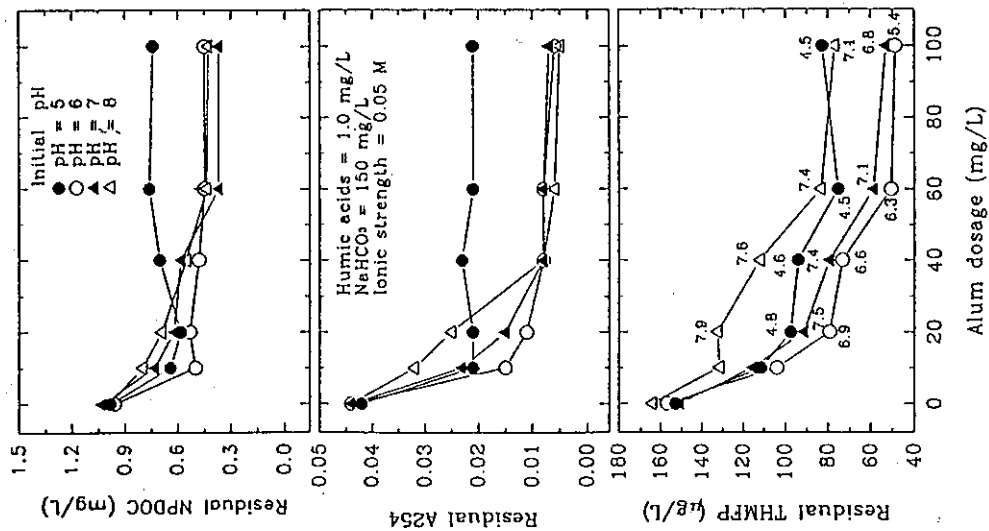


圖 7 明礬凝滷對Humic acid人工原水之NPDOC、A254及THMPF去除情形

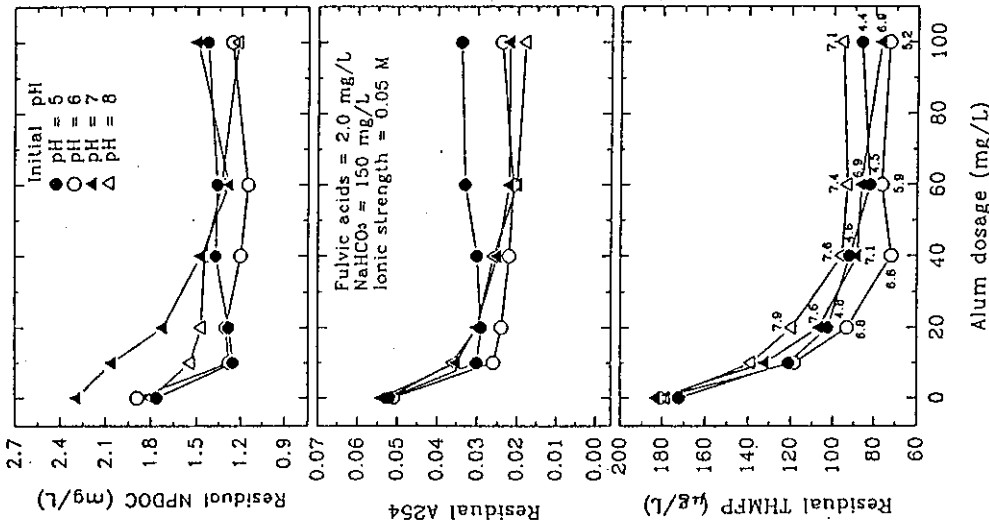


圖 8 明礬凝滷對Fulvic acid人工原水之NPDOC、A254及THMPF去除情形

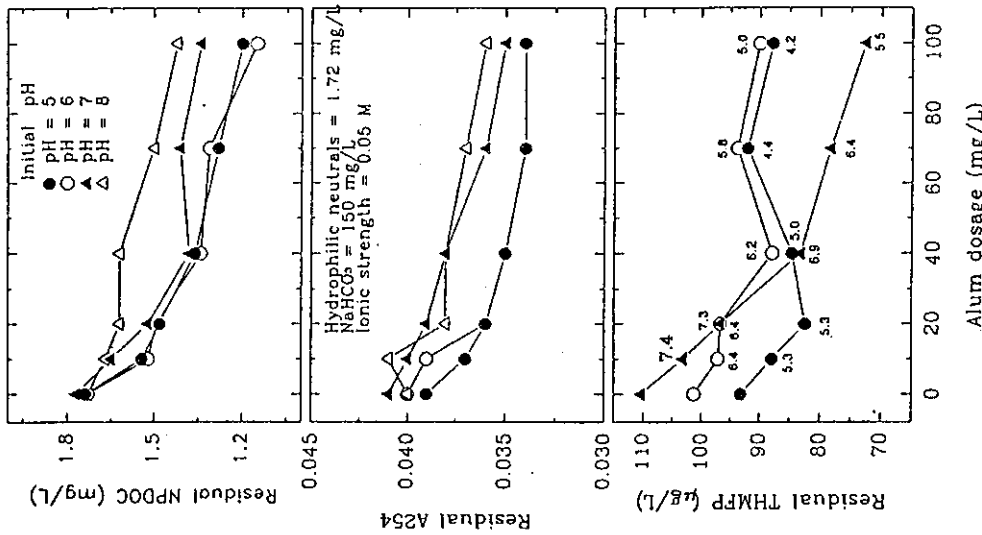


圖 9 明礬凝滷對Hydrophilic neutral人工原水之NPDOC、A254及THMPF去除情形

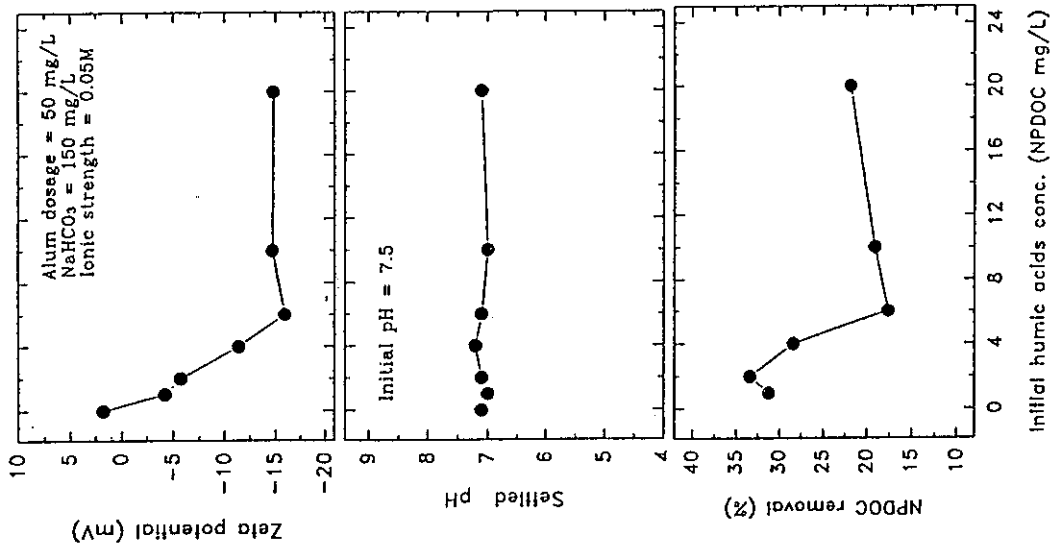


圖 11 以不同Humic acids 濃度配製之人工原水在混凝快混階段生成膠羽之Zeta potential、pH變化及NPDOC去除率

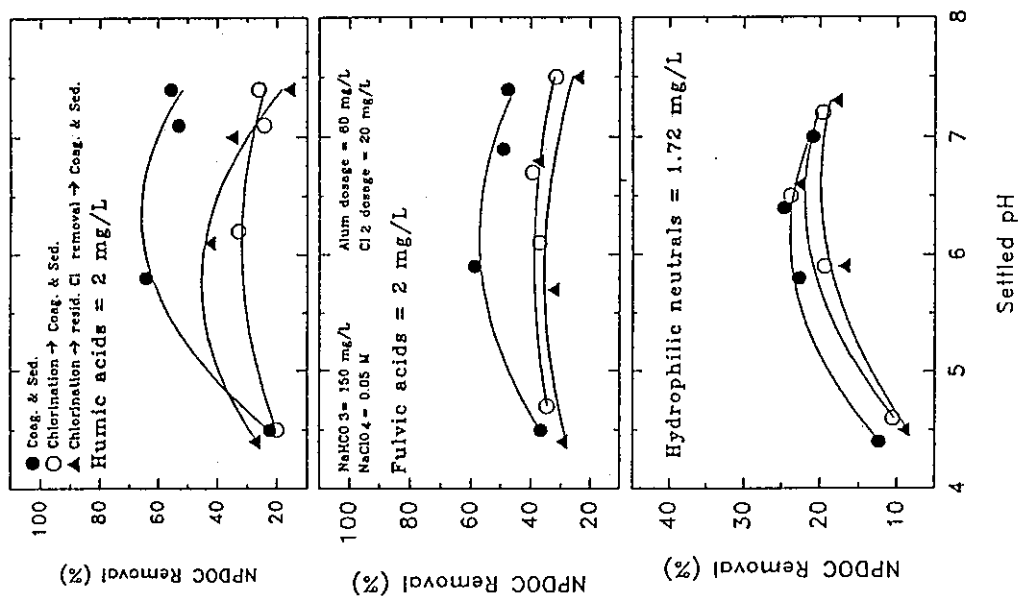


圖 10 比較各類有機物在混凝及預氯-混凝程序之NPDOC去除率

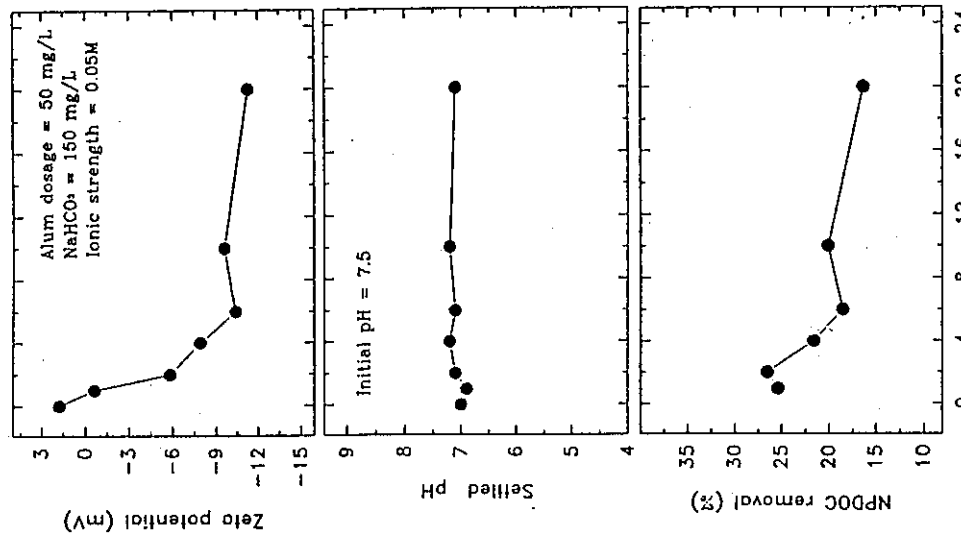


圖 12 以不同 Fulvic acids 濃度配製之人工原水在混凝快混階段生成膠羽之 Zeta potential、pH 變化及 NPDOC 去除率

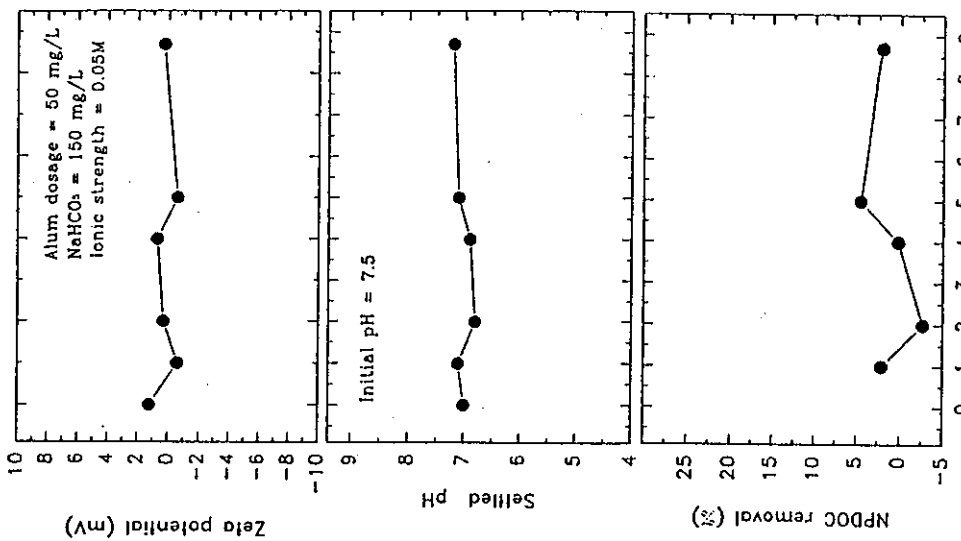


圖 13 以不同 Hydrophilic neutrals 濃度配製之人工原水在混凝快混階段生成膠羽之 Zeta potential、pH 變化及 NPDOC 去除率