

# 高錳酸鉀前氧化劑與加強混凝間之最佳調配

陳怡萱<sup>1</sup> 陳郁仁<sup>1</sup> 王典雅<sup>2</sup> 葉宣顯<sup>3</sup>

## 摘要

本研究除探討以高錳酸鉀取代前氣去除水中鐵及錳外，並藉由高錳酸鉀氧化過程中所形成鐵及錳之氧化物，以增進有機物去除，進而降低消毒副產物之生成。取澄清湖淨水廠及鳳山淨水廠之原水作為試驗水樣，加入高錳酸鉀後，比較不同 pH 值、添加量及反應時間之操作條件下，上澄液中所含殘留有機物及鐵、錳之量，以決定高錳酸鉀作為前氧化劑之最佳操作條件，再經不同劑量之明礬進行瓶杯試驗。由文獻上之資料指出，高錳酸鉀無論對於鐵、錳之氧化，或對於有機前質 (precursors) 之去除，均以鹼性 pH 值下有較好之效果，然而前氧化後，如欲以加強混凝 (enhanced coagulation) 來增加有機物前質之去除，則通常需在較低 pH 值下進行。兩者之間應如何調適，以發揮高錳酸鉀前氧化之最佳處理效果為本研究探討重點。

實驗結果發現，澄清湖及鳳山淨水廠之原水以高錳酸鉀作為前氧化劑時，當氧化劑濃度分別為 0.75 及 1.00 mg/L，反應時間為 5 分鐘時，即可有效降低水中之有機物及鐵之濃度，若 pH 值能控制在 9.0 以上，則效果更佳。試驗原水以濾紙除去水中之粒子後，加入高錳酸鉀所生成之二氧化錳等電位點約為 2.0，低於文獻所指 2.8~4.5。至於澄清湖原水於實驗室進行瓶杯試驗所得之高錳酸鉀劑量，應用於澄清湖模型廠內混凝、沉澱及過濾之傳統淨水處理程序中，總鐵的變化情形與實驗室之瓶杯試驗結果相似；至於總錳量方面，模廠清水不似瓶杯試驗上澄液有偏高之問題。高錳酸鉀與加強混凝之間的最佳調配程序，若以 NPDOC 及 THMFP 之去除為準，可考慮之二種操作方式為原水調降 pH 值至 6.5，再同時添加高錳酸鉀及明礬，或者原水調降 pH 值至 6.5，添加明礬，先快混，於慢混時，再加高錳酸鉀。

## 一、前言

國內近年來由於水源遭受人為污染嚴重，目前多數淨水廠多採用預氣法來作為因應對策，也就是在淨水程序之始，即利用氣來氧化水中污染物，例如氯氣、鐵、錳，同時可控制淨水設施內藻類及其他生物之繁殖，以減輕後續處理程序之負擔。然而在實施預氣處理時，氯亦可與水中之有機物作用，除生成三鹵甲烷 (trihalomethanes)、鹵化醋酸 (haloacetic acids) 等消毒副產物 (disinfection by-products) 之外，對於有機物性質亦可能造成某種程度的改變，進而影響後續淨水單元 (如混凝) 之處理效率。再者，前氣使整個淨水流程都保持有餘氯，造成清水中生物可利用之有機碳 (Assimilable Organic Carbons, AOC) 增加，有利於配水管網內微生物之繁殖，影響水質甚大。

1. 國立成功大學環境工程學系碩士班研究生
2. 國立成功大學環境工程學系博士後研究員
3. 國立成功大學環境工程學系教授

目前先進國家多將氯保留作為消毒劑，甚或僅為維持配水系統內之餘氯量使用，而不作為氧化劑。然而，取消前加氯程序，可能會導致沉澱池或快濾池上滋生藻類或其它生物，並產生臭及味等問題，故在考量減少消毒副產物形成及藻類滋生之前題下，找尋另一氧化劑替代前加氯是有其必要性的。

高錳酸鉀 (potassium permanganate,  $\text{KMnO}_4$ ) 作為前氧化劑可見於國外淨水廠。高錳酸鉀為一強氧化劑，可氧化鐵、錳，去除臭及味，除色度，並可控制淨水程序中生物之生長，降低清水需氯量，以減少消毒副產物之生成。而且，高錳酸鉀之加藥設備較臭氣、二氧化氯等替代消毒劑簡單、安全，應可適合於國內小型水廠取代氯作為前氧化劑之優先考量。

本研究主要是針對高錳酸鉀於淨水程序應用上，瞭解於不同的 pH 值、氧化劑添加量及反應時間下，對於高錳酸鉀前氧化程序及處理水質之影響。另外，由文獻上之資料指出 (Ladbury *et al.*, 1958; Knocke *et al.*, 1994)，高錳酸鉀無論對於鐵、錳之氧化，或對於有機前質 (precursors) 之氧化，均以鹼性 pH 值下有較好之效果，然而前氧化後，如欲以加強混凝 (enhanced coagulation) 來增加有機物前質之去除，則通常需在較低 pH 值下進行。兩者之間應如何調適，以發揮高錳酸鉀前氧化之最佳處理效果為本研究探討重點。期望本研究能提供國內淨水廠在操作上之參考。

## 二、實驗方法

本研究主要以澄清湖淨水廠及鳳山淨水廠之原水作為試驗對象，以高錳酸鉀作為淨水程序之前氧化劑時，評估其對於鐵、錳及有機物之去除情形。

試驗程序分為二個階段進行，第一階段是取澄清湖原水在實驗室進行瓶杯試驗，探討其於不同 pH 值、氧化劑添加量及反應時間，高錳酸鉀去除有機物及鐵、錳之影響。另添加高錳酸鉀於鳳山淨水廠之原水，經不等劑量之混凝劑 (鋁鹽) 進行混凝後，藉由不同 pH 值之變化下，期能瞭解高錳酸鉀與加強混凝之間的最適操作程序。第二階段則是於澄清湖淨水廠內所設之高級淨水處理模型廠進行試驗，該流程程序為原水/快混池/慢混池/沉澱池/快濾床與活性炭濾床並聯/加氯消毒，其為模擬澄清湖淨水廠內現有傳統淨水程序，但不實施前加氯，因此於 89.5.1 ~ 89.5.15 之試驗期間，施加定量之高錳酸鉀於該流程之原水，以印証實驗室所得之結果，於模型廠試驗期間，原水進流量 109 L/min，混凝劑為液態硫酸鋁 (7.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，快混池及慢混池之攪拌機轉速分別為 110 rpm 及 14 rpm，傾斜管沉澱池溢流率  $69.76 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ，快濾床採雙層濾料，下層為石英砂 25 cm (有效粒徑 0.51 mm)，上層為無煙煤 35 cm (有效粒徑 0.89 mm)，濾速為 200 m/day，活性炭床亦採雙層濾料鋪設，下層為石英砂 25 cm (有效粒徑 0.51 mm)，上層為粒狀活性炭 (Filtrisorb 820, Calgon) 35 cm。

瓶杯試驗之方式為取水樣置於數個一公升的燒杯中，以 6 N HCl 或 1 N NaOH 調整欲試驗水樣之 pH 值，再加入一系列的混凝劑 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 或高錳酸鉀劑量之後，使用瓶杯試驗機 (Phipps & Bird, U.S.A.) 進行快混 (100 rpm) 3 分鐘，慢混 (35 rpm) 15 分鐘，接著靜置適當時間之後，採取上層澄清液分析鐵、錳、NPDOC 等水質參數。至於界達電位 (zeta potential) 之量測是使用 Zeta 電位分析儀 (Lazer Zee, Model 501, Pen-Kem, U.S.A.)，而其他各項水質參數分析方法，乃參考美國水及廢水標準檢驗法第 20 版之分析方法。

### 三、結果與討論

#### 1. 高錳酸鉀操作條件之決定

澄清湖原水 (88.11.30) 進行瓶杯試驗時，僅變化高錳酸鉀劑量之條件下進行，而不改變原水之 pH 值。圖一(a) 顯示，高錳酸鉀殘留量與添加量為線性關係。當高錳酸鉀劑量大於 0.8 mg/L 時，NPDOC 減少量趨於穩定 (圖一(b))。高錳酸鉀劑量增至 0.3 mg/L 時，總鐵量則可降至 0.07 mg/L。此結果應是原水中之鐵受高錳酸鉀氧化形成氫氧化鐵 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) 之固體物 (Knocke *et al.*, 1994)，並於 0.2  $\mu\text{m}$  之濾膜過濾後去除 (圖一(c))。至於總錳部分，原水總錳為 0.02 mg/L (圖一(d))，原已符合飲用水水質小於 0.05 mg/L 之標準，但由於加入高錳酸鉀後，殘留錳無法有效去除，而使得總錳量隨高錳酸鉀之添加而提高。

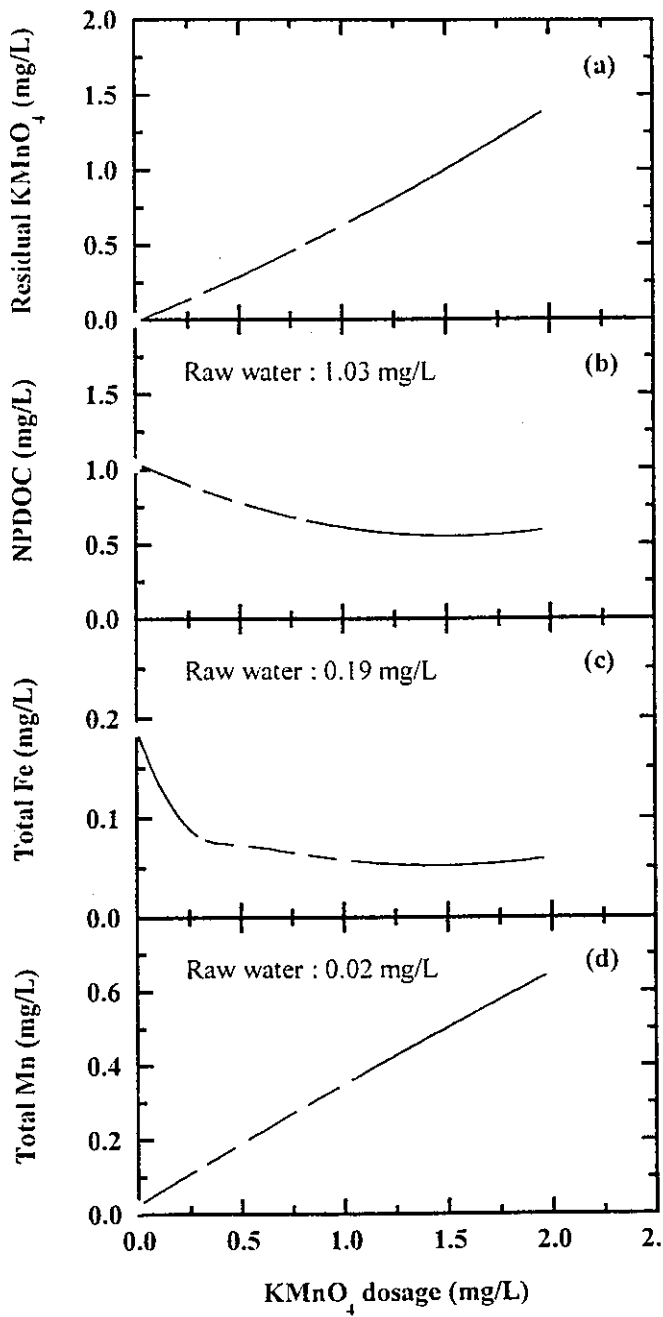
由於高錳酸鉀之反應以在高 pH 值時 ( $\text{pH} > 8.0$ )，有利於二氧化錳膠羽之生成，因此對於有機或無機物質之去除會有較好的效果 (Ladbury *et al.*, 1958)。圖二為澄清湖原水 (88.12.21) 及經調高 pH 值至 9.0 之後，分別添加 0.75 mg/L 的高錳酸鉀，在三小時之反應期間高錳酸鉀及 NPDOC 殘留量的變化，至於總鐵及總錳的殘留變化如圖三所示。

圖二顯示，pH 9.0 時在不同反應時間殘留之高錳酸鉀均較 pH 8.3 為低，此應是較高 pH 值有利於二氧化錳之生成，故其殘留高錳酸鉀量相對減少。至於有機物之去除，大致因較高的 pH 值可形成較多二氧化錳及氫氧化鐵 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) 膠羽，此種氫氧化物因對有機物質有吸附效果，故高 pH 值相對地對 NPDOC 之去除也會增加。不管 pH 值為 8.3 或 9.0，兩者似乎於反應時間約在 100 分鐘時，對水中有機物去除量有最佳之效果 (圖二(b))，至於在 100 分鐘之後，殘餘有機物量有提高的現象，目前不明其原因，有待後續進一步探討。至於總鐵、溶解性鐵、總錳及溶解性錳之變化 (圖三)，約在反應 5 分鐘左右即可達到穩定。另外，不管在 pH 值為 8.3 或 9.0 時，總錳之含量約為 0.26 mg/L，其並不隨反應時間之延長而有減少之趨勢，但溶解性錳之殘留則低至接近偵測極限，顯示總錳主要以粒徑大於 0.2  $\mu\text{m}$  之二氧化錳為主 (因溶解性錳之測定是以 0.2  $\mu\text{m}$  濾膜過濾)，或許其顆粒粒徑較小，故其沉降性不佳，難以於重力沉降過程中去除。至於總鐵部分，可發現其值降低，而溶解性鐵之含量介於 0.01 ~ 0.02 mg/L，約佔總鐵之一半。

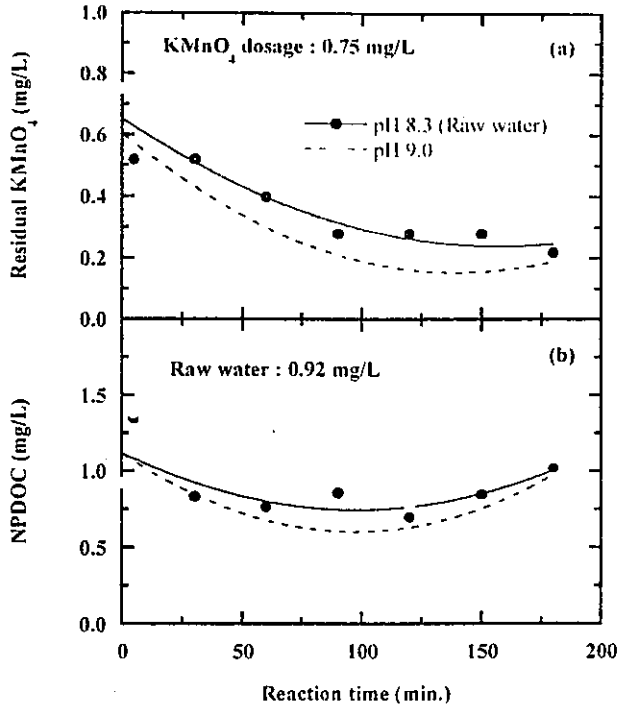
#### 2. 澄清湖模型廠試驗

以高錳酸鉀為前氧化劑於實驗室之試驗時，總錳量始終無法達到小於 0.05 mg/L 濃度的標準，因此，將高錳酸鉀添加於澄清湖模型廠中，期能藉由流程中的過濾程序以降低總錳含量。圖四為於混凝程序之前，添加 0.75 mg/L 高錳酸鉀劑量於原水，各處理單元出水鐵及錳物種的變化情形。於模廠試驗期間 (89.5.1 ~ 89.5.15)，原水總鐵及總錳含量分別介於 0.22 ~ 0.15 mg/L 及 0.03 ~ 0.04 mg/L 的範圍 (圖四(a)(b))，沉澱後出水之總鐵量即可降至 0.12 mg/L，已趨近穩定狀態；總錳量則可降至約 0.02 mg/L 左右，當沉澱出水再分別流經砂濾床及活性碳床單元之處理，均可使總錳再降至 0.01 mg/L。因此可知，添加 0.75 mg/L 高錳酸鉀於澄清湖淨水程序中，不會有總錳量過高的問題。

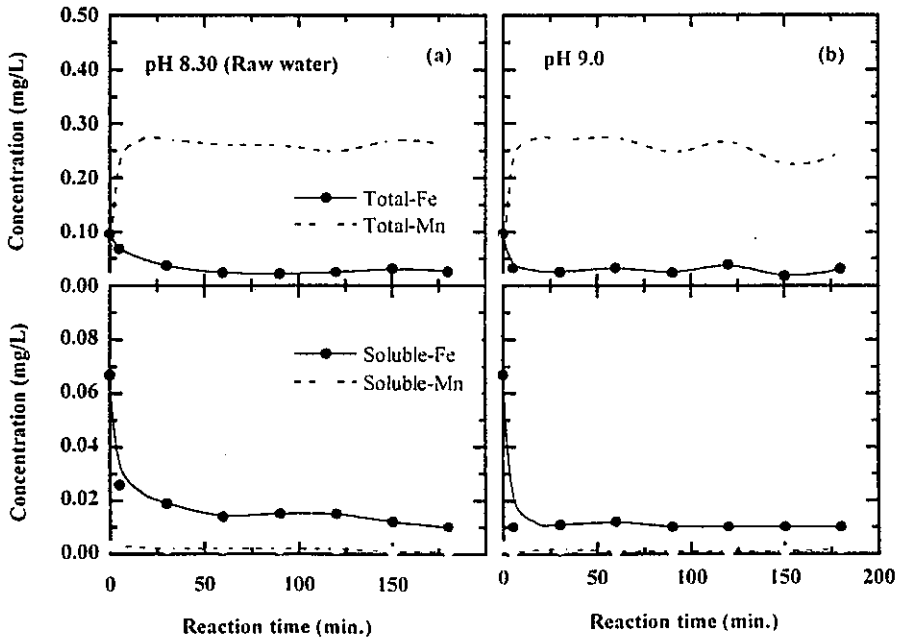
另於澄清湖模型廠進行不同高錳酸鉀劑量對於除藻效果的影響。在快混池進流處加入濃度 0.5 ~ 1.75 mg/L 之高錳酸鉀，使其反應約 2.5 小時後，分別於原水、沉澱出流水、砂濾出流水三處取樣，計數其藻類濃度變化情形。試程中原水所含藻類並不多，約在 1,200 ~ 3,200 counts / mL，其中的優勢藻種為 *Melosira*，約佔總藻數量的 60 ~ 80 %。根據結果得知在未加高錳酸鉀時，經過混凝沉澱後出水的 *Melosira* 和總藻的去除



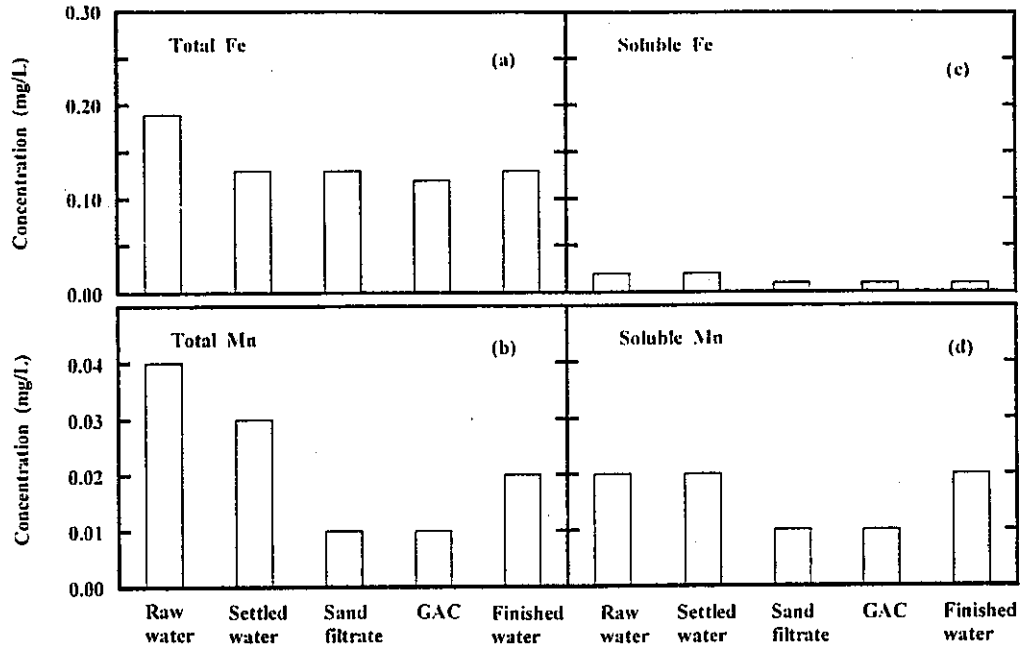
圖一 澄清湖原水 (88.11.30) 添加不等量之高錳酸鉀之後，主要參數之變化情形 (原水 pH : 7.98)



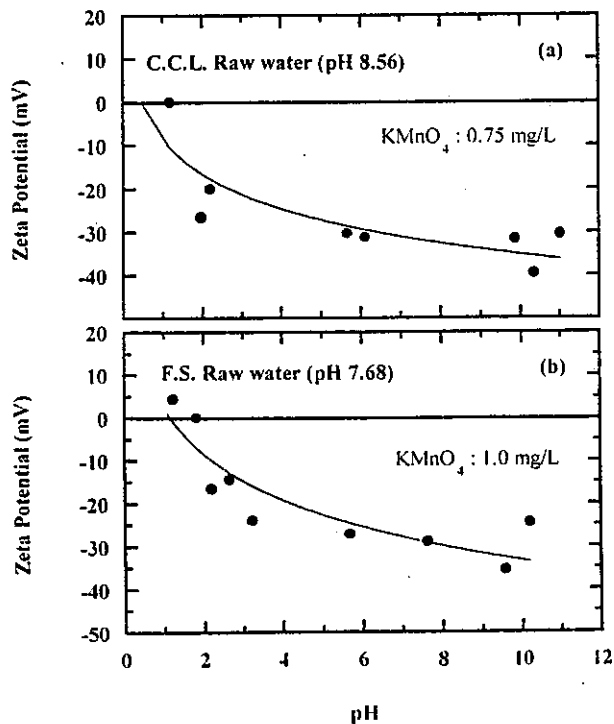
圖二 澄清湖原水 (88.12.21) 添加 0.75 mg/L 高錳酸鉀，於三小時的反應期間，殘留高錳酸鉀量以及 NPDOC 之變化



圖三 澄清湖原水 (88.12.21) 添加 0.75 mg/L 高錳酸鉀，於三小時的反應期間，鐵及錳物種之變化 (原水總鐵：0.10 mg/L，總錳：0.01 mg/L，溶解性鐵：0.07 mg/L，溶解性錳：0.003 mg/L)



圖四 添加 0.75 mg/L 高錳酸鉀劑量於澄清湖模型廠試驗期間 (89.5.1 ~ 89.5.15)，各處理單元鐵及錳物種之變化 (混凝劑：70 mg/L 液態硫酸鋁 (7.5 %  $Al_2O_3$ ))



圖五 澄清湖原水 (89.3.2) 及鳳山原水 (89.3.2) 經 0.45  $\mu m$  濾膜過濾，並添加高錳酸鉀後，界達電位 (zeta potential) 與 pH 值之關係

率分別為 62 % 及 58 %，再經過快濾床後之總去除率則分別為 95.3 % 及 96.3 %，當加了高錳酸鉀之後，混凝沉澱出水之 *Melosira* 和總藻之去除率分別可達 88 % 及 85 % 以上，再經過砂濾之後的總去除率則再提高至 99.9 % 及 99.4 % 以上。當高錳酸鉀劑量為 1.25 mg/L 時，可使藻類之去除率達到最佳，因此添加適量的高錳酸鉀確定可增進藻類之去除效果。

### 3. 界達電位之試驗

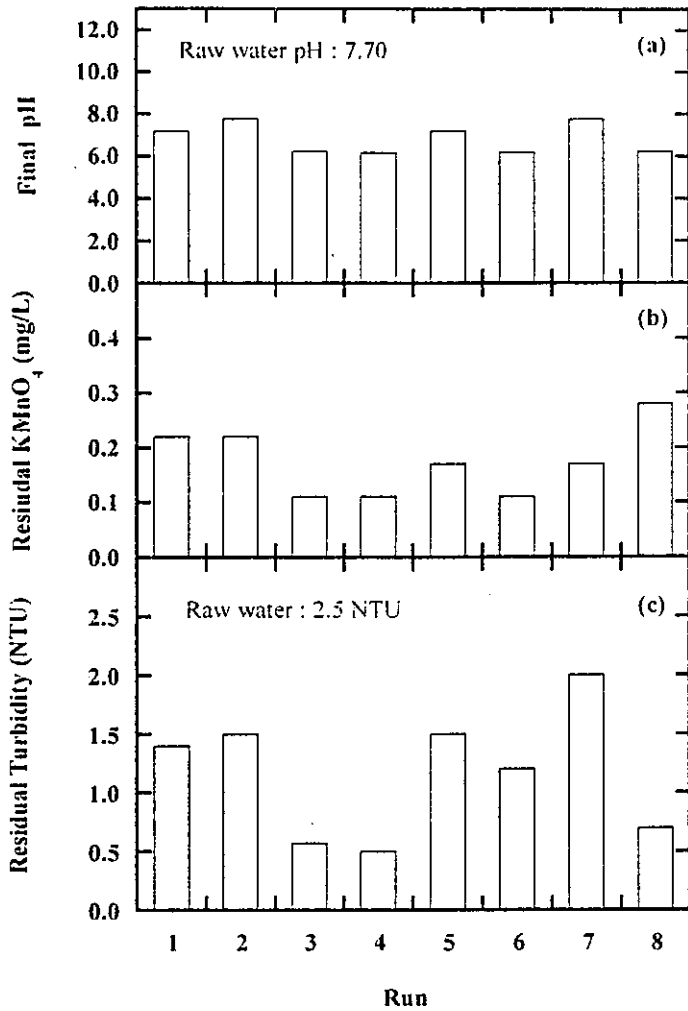
圖五為澄清湖及鳳山原水 (89.3.2) 先經 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜去除水中粒子後，再調整水樣 pH 值並分別加入 0.75 mg/L 及 1.0 mg/L 的高錳酸鉀後，所測得界達電位 (zeta potential) 之結果。澄清湖及鳳山原水加入高錳酸鉀後之界達電位均介於 -20 ~ -25 mV 的範圍，等電位點 (zero point of charge, ZPC) 均落在 2.0，略低於文獻所提二氧化錳之  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  在 2.8 ~ 4.5 之間 (Morgan & Stumm, 1964)，表示兩種原水加入高錳酸鉀所形成之二氧化錳膠羽表面可能有親水性有機物 (帶負電荷) 吸附所致，另亦可推知在自然水體之中性 pH 值下，水中二氧化錳之表面帶電性應以負電性為主，然此區水中有機物亦以帶負電荷為主，因此，澄清湖及鳳山淨水廠之原水中所含的有機物質，主要以混凝去除為主，而添加高錳酸鉀對於有機物去除之增進效果則有限。

### 4. 加強混凝試驗

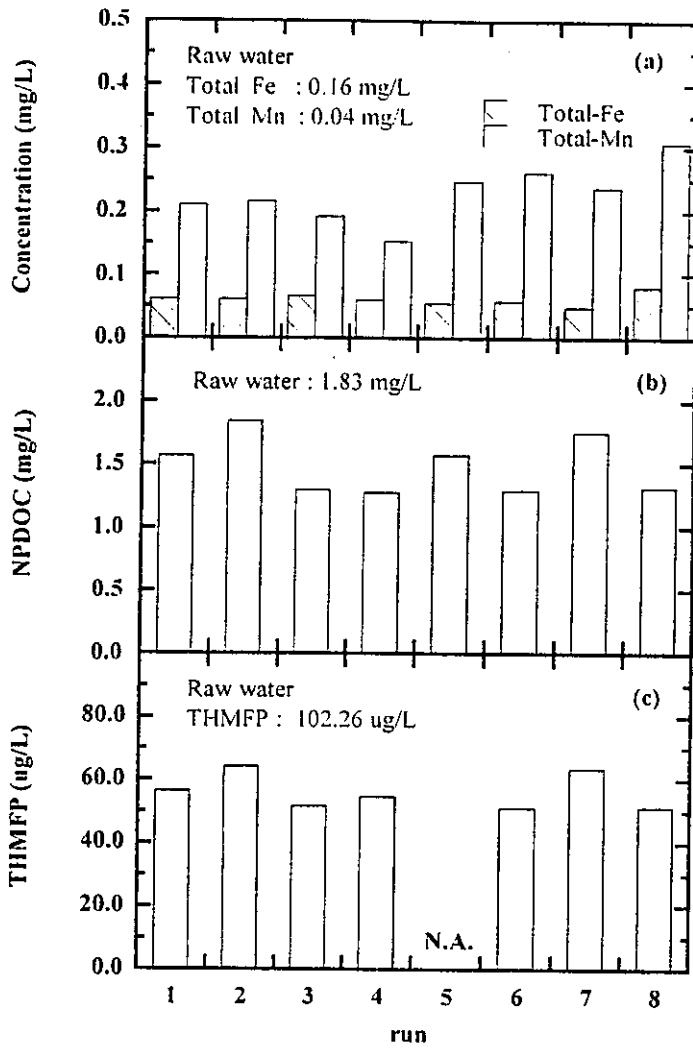
取鳳山原水 (89.1.19) 作為試驗水樣，進行以高錳酸鉀為前氧化劑與加強混凝間之最適操作方式。共進行八個試程，各試程之操作方式如下所述。1：原水加高錳酸鉀，接觸 5 分鐘後，添加明礬，進行混凝。2：原水調高 pH 值至 9.0，加高錳酸鉀接觸 5 分鐘後，添加明礬，進行混凝。3：原水加高錳酸鉀，接觸 5 分鐘後，再調降 pH 值至 6.5，添加明礬，進行混凝。4：原水調高 pH 值至 9.0，加高錳酸鉀接觸 5 分鐘後，再調降 pH 值至 6.5，添加明礬，進行混凝。5：原水同時添加高錳酸鉀及明礬之後，進行混凝。6：原水調降 pH 值至 6.5，再同時添加高錳酸鉀及明礬，進行混凝。7：原水調高 pH 值至 9.0，再同時添加高錳酸鉀及明礬之後，進行混凝。8：原水調降 pH 值至 6.5，添加明礬，先快混，於慢混時，再加高錳酸鉀，隨後靜置沉澱。

對於殘留高錳酸鉀濃度，整體而言，以低 pH 值較高 (圖六(a)(b))，其原因為高 pH 時，高錳酸鉀易進行氧化作用形成二氧化錳，致使殘餘高錳酸鉀之量降低，此結果與之前試驗結果相近；至於濁度部分 (圖六(c))，低 pH 之殘留濁度也較高 pH 為低，此因高 pH 時，高錳酸鉀可形成大量低粒徑之二氧化錳及明礬形成膠羽之共同效應所致。

圖七為八個試程上澄液之總鐵、總錳、NPDOC 及 THMFP 之比較。圖七(a) 顯示，所有試程總鐵之含量均較原水為低，顯示鐵可被高錳酸鉀氧化成鐵之氫氧化物而去除。其中以試程 8 之殘留總鐵偏高，可能由於此試程係將水樣調降 pH = 6.5，先進行混凝後，再加高錳酸鉀，因低 pH 時，高錳酸鉀之氧化力較低，故相對地鐵之殘留量也增加。至於錳方面，所有試程之總錳均較原水為高。在 NPDOC 之去除部分 (圖七(b))，以試程 2 最差，其次為試程 7，再者為試程 1，而低 pH 部分 (試程 3、4、6、8) 均有較佳之去除效果，至於試程 2 對 NPDOC 去除不佳之原因，則可能為高錳酸鉀氧化有機物，促使其轉化成親水性有機物質，使其不易被明礬混凝去除，且高 pH 已偏離明礬混凝之最佳範圍了。而提高 pH 值之後，高錳酸鉀與明礬同時加入之試程 7，其 NPDOC 去除則較試程 2 略佳，此應是在高錳酸鉀未將部分有機物性質轉變之前，已為明礬去除所致。至於明礬與高錳酸鉀同時加入或分開添加，只要 pH 值控制於酸性的範圍，NPDOC 均可藉由明礬去除，且亦不受高錳酸鉀氧化改變有機物性質之干擾。



圖六 鳳山原水 (89.1.19) 添加高錳酸鉀於混凝程序中之不同位置，其殘留 pH 值、殘留高錳酸鉀及濁度之變化



圖七 鳳山原水 (89.1.19) 添加高錳酸鉀於混凝程序中之不同位置，其殘留總鐵、總錳、NPDOC 及 THMFP 之變化

至於 THMFP 的分析 (圖七(c))，其值大小依序為試程 2、試程 7 及 1，而試程 3、4、6 及 8 之值屬較低部分，此結果與 NPDOC 之殘留量一致，故從 THMFP 及 NPDOC 之去除效果推斷，顯然試程 3、4、6 及 8 均是可行的操作方式。然試程 3、4 均需兩階段整 pH 值，故在實廠應用上，不若試程 6、8 僅調降 pH 值之操作方便。

#### 四、結論

澄清湖及鳳山淨水廠之原水以高錳酸鉀作為前氧化劑時，當氧化劑濃度分別為 0.75 mg/L 及 1.00 mg/L，反應時間為 5 分鐘時，即可有效降低水中有機物及鐵之濃度，若 pH 值能控制在 9.0 以上，則效果更佳。試驗原水以濾紙除去水中之粒子後，加入高錳酸鉀所生成之二氧化錳等電位點約為 2.0，低於文獻所指 2.8~4.5。澄清湖原水於實驗室進行瓶杯試驗所得之高錳酸鉀劑量，應用於澄清湖模型廠內混凝、沉澱及過濾之傳統淨水處理程序中，總鐵的變化情形與實驗室之瓶杯試驗結果相似；至於總錳量方面，模廠清水不似瓶杯試驗上澄液有偏高之問題，顯示其可藉由快濾床移除。高錳酸鉀與加強混凝之間的最佳調配程序，若以 NPDOC 及 THMFP 之去除結果，可考慮之二種操作方式為原水調降 pH 值至 6.5，再同時添加高錳酸鉀及明礬，或者原水調降 pH 值至 6.5，添加明礬，先快混，於慢混時，再加高錳酸鉀。至於高錳酸鉀對於澄清湖原水藻類的控制方面，添加高錳酸鉀劑量 0.5~1.75 mg/L 的範圍，均可使混凝沉澱出水之 *Melosira* 和總藻分別可以達到至少 88% 及 85% 以上的去除率，再經過砂濾之後的總去除率則可再提高至 99.9% 及 99.4% 以上，其中又以 1.25 mg/L 的劑量去除效果最佳。

#### 誌謝

感謝行政院國家科學委員會 (NSC89-2211-E006-018) 及台灣省自來水公司提供研究經費，使本研究得以順利完成。

#### 四、參考文獻

- 葉宣顯 (2000) “澄清湖高級淨水處理模型廠試驗研究 (第二年)-期中報告”，台灣省自來水股份有限公司。
- Morgan, J. J. and Stumm, W. (1964) “Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide”, *J. of Coll. Sci.*, 19 : 347-359.
- Carlson, K. H. and Knocke, W. R. (1999) “Modeling Manganese Oxidation with  $KMnO_4$  for Drinking Water Treatment”, *J. of Environ. Eng. ASCE*, 125 : 10 : 892-896.
- Knocke, W. R., Shorney, H. L. and Bellamy, J. D. (1994) “Examining the Reactions Between Soluble Iron, DOC and Alternative Oxidants During Conventional Treatment”, *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 86 : 1 : 117-127.
- Ladbury, J. W. and Cullis, C. F. (1958) “Kinetics and Mechanism of Oxidation by Permanganate”, *Chem. Reviews*, 58 : 3 : 403-438.