

# 粉狀活性碳控制原水中臭味之研究：

## 添加劑量及接觸時間之決定

楊豐誠<sup>1</sup> 林財富<sup>2</sup> 劉家玲<sup>3</sup>

### 摘要

南台灣地區自來水原水中臭味問題，一直是民眾所關切的問題。在常見的土霉味、魚腥味及氯味中，以土霉味物質最難去除。本研究以鳳山水庫為對象，探討利用粉狀活性碳(Powdered activated carbon, PAC)去除原水中代表性土霉味物質 2-MIB 之可行性。研究中採用兩種不同材質的活性碳，針對鳳山水庫原水進行實驗，利用等背景化合物(Equivalent Background Compound, EBC)模式結合 Freundlich 等溫吸附線，描述 2-MIB 在 PAC 上之吸附量，並利用均勻表面擴散模式(Homogeneous Surface Diffusion Model, HSDM)來模擬活性碳對 2-MIB 的吸附動力。結果發現，結合 Freundlich 等溫吸附線，HSDM 模式能準確的描述活性碳對 2-MIB 的吸附動力，並能有效的預測在不同活性碳添加計量下的吸附動力。本研究並結合嗅覺層次分析法(Flavor Profile Analysis, FPA)，以了解民眾對於臭味強度的接受程度，進而有效推估欲達成的去除效率(臭味強度)下，PAC 所需之添加劑量及接觸時間。

---

<sup>1</sup> 國立成功大學環境工程學系碩士

<sup>2</sup> 國立成功大學環境工程學系副教授

<sup>3</sup> 國立成功大學環境工程學系碩士班研究生

## 前言

自來水中的臭味問題，經常是民眾抱怨的主要原因。長久以來，民眾通常會靠自身的感覺來辨別自來水是否受到毒性物質的污染，如自來水的口感、味道等。雖然自來水中臭味物質的存在，不一定會對人體健康有影響，但民眾往往認為自來水已經遭受污染，造成民眾對自來水安全的擔心與抱怨。

根據國內學者的研究，台灣地區有一半以上的水庫被懷疑有臭味問題(c.f. Hu, 1998)，尤其是南台灣地區如澄清湖、鳳山水庫及東港溪等，其中以氣味、魚腥味及土霉味最為常見(高氏, 1998；汪氏, 2000)。氣味可用消毒劑的添加劑量來控制，魚腥味則可用氧化法去除，而土霉味在傳統處理程序則無法有效去除(汪氏, 2000)。

在國外，活性碳吸附法被廣泛的應用在臭味物質的去除上，尤其是土臭味之去除效果較其它方法有其優勢(Suffet et al. 1995； Chen et al. 1997)。通常粉狀活性碳(powdered activated carbon, PAC)用於非常態性臭味問題處理，而且設置成本遠較粒狀活性碳低。台灣南部地區水源在短時間內無法投入大量經費全面建立臭氧活性碳或薄膜處理程序，因此以粉狀活性碳技術去除水中土霉味物質，不失為一個較可行且較經濟的處理方式。

本研究使用粉狀活性碳進行原水中 2-MIB 吸附控制，以實驗及模式來推估並驗證粉狀活性碳對 2-MIB 的吸附量及吸附動力，並建立活性碳添加劑量與接觸時間與臭味物質去除效果的關係。最後結合感官分析的嗅覺層次分析法(Flavor Profile Analysis, FPA)，了解民眾可接受水中臭味物質之濃度，以推估水廠中活性碳之添加計量以及接觸時間，達到臭味控制之目的。

## 實驗設備與方法

### FPA 嗅覺層次分析法

FPA 方法最先是被食品工業所發展，而在 1981 年，第一次被美國的南加州都會

區水公司(The Metropolitan Water District of Southern California, MWDSC)應用於水中異臭味物質的分析。FPA 方法採用至少四個測試人員經過數十小時以上的訓練，達到可以描述臭味的特徵與強度，臭味強度值是以總體強度(overall intensity)來表示，也就是此一個 FPA 測試群所共同同意的臭味強度值。

本研究的 FPA 測試群，經過四十小時以上的訓練，而達到可以對水中臭味作定性及定量的分析。其臭味強度表示，採用 1(threshold)到 12 (strong) 的強度表示法，內含 7 個強弱等級的 7-point scale，其強度單位表示符號有 1 表示閾值(Odor free)、2 及 4(表示輕)、6 及 8(表示中等)、10 及 12(表示強)，並採用測試群的共識值，來作為對於味道強度單位的表示。事實上，感覺反應值(sensory responses)與臭味物質濃度的對數值通常呈一線性關係存在(the Weber-Fechner law)。若應用在味道強度表示上，可將 W-F Law 改寫，用下式來表示。

$$S = a \text{ Log} C + b$$

S=臭味強度

C=臭味物質濃度

a=常數

b=截距

### SPME 固態微萃取法

本研究參考 Lloyd 等人(1999)研究使用固態微萃取法配合氣相層析質譜儀，濃縮分析水中的超微量土霉味物質。選擇使用的吸附纖維為 Supelco 公司所製的 No.57348-UF 吸附纖維，其吸附纖維材質為 divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane。利用恆溫循環水槽(Type TLC-10D, Wisdom apparatus MFG company)以使實驗過程中有穩定的恆溫環境，然後將吸附纖維置於反應器上方頂部空間，對臭味物質進行吸附，吸附 30 分鐘後，將吸附纖維打入氣相層析儀(HP-6890)及質譜檢測器(HP-5973)進行脫附分析。

### 吸附平衡實驗

吸附平衡實驗為求得活性碳的平衡吸附量及吸附特性，研究中準備五個一升的棕色玻璃瓶，及附有 PTFE 墊片的螺旋蓋；將瓶子裝入相同濃度 2-MIB 的水樣後，

分別在不同的瓶子內放入 2 至 30 毫克不等的活性碳，並使反應瓶內無頂部空間及氣泡產生，然後加入磁石攪拌子幫助攪拌，轉速控制在 100rpm，使活性碳能均勻分布並懸浮在水樣中；並在 20°C 的恆溫箱內進行平衡吸附，平衡時間為四天。另外並有一瓶未添加活性碳，作為實驗對照組。四天後，將水樣利用 0.45  $\mu\text{m}$  的濾紙過濾後，再進行 2-MIB 的分析。

## 吸附動力實驗

本研究的吸附動力實驗採用 6 升並附有取樣口的玻璃瓶為反應瓶。先加入已知濃度的 2-MIB 水樣，再添加定量的活性碳；加入磁石攪拌子幫助攪拌，轉速控制在 100rpm，使活性碳能均勻分布並懸浮在水樣中，並在 20°C 的恆溫箱中進行吸附反應。實驗中分別在吸附時間 15、30、60、90、120、240、360 分鐘進行取樣，每次取樣 200ml，取樣後立刻用 0.45  $\mu\text{m}$  的濾紙進行過濾，再進行 2-MIB 的分析。過濾後將活性碳注入回反應瓶，並回補大約相同濃度及體積的水樣(事前先做一組實驗大略估計)，以減少實驗誤差。

## HSDM 模式

HSDM 模式假設活性碳為圓球狀，且吸附位置均勻分布，分子由吸附劑顆粒外圍表面開始擴散，並沿著孔隙表面達到吸附位置進行吸附，在傳輸中忽略下列三個主要的質量傳輸步驟的阻力：(1)溶液到吸附劑外膜的傳輸，(2)通過膜的傳輸以及(3)吸附速率限制，污染物在活性碳表面上之擴散則可以用 Fick's 第一擴散定律來描述。

應用 HSDM 模式來預測活性碳之吸附動力，必須先求得表面擴散係數(Surface Diffusion Coefficient,  $D_s$ )，通常不同的物質在不同的水中，表面擴散係數也會不同。而要求得 2-MIB 的表面擴散係數，我們必須先做一組吸附動力實驗以求得吸附動力曲線，並利用 HSDM 模式模擬在不同的表面擴散係數之下的吸附動力曲線，再將所得的各組吸附動力曲線與實驗所得的吸附動力曲線做比對，而當中與實驗值最相符的一組，其  $D_s$  值即為所求。本研究中是以最小平方誤差方法，求得  $D_s$  值的最佳化，其計算公式如下：

$$\text{Error} = \sum_{i=1}^N (C_{i,\text{Calculated}}^* - C_{i,\text{Experimented}}^*)^2$$

其中 *Error* 為平方差的和， $C_i^*$  為 2-MIB 殘留率( $C_e/C_0$ )，*Calculated* 為模式所計算的值，*Experimented* 為實驗所得的值，當 *Error* 值最小時， $D_s$  即為所求，

## 結果與討論

### 活性碳之吸附平衡結果

活性碳 Calgon WPH 及 TAC-P 在去離子水以及鳳山原水中對於不同初始濃度 2-MIB 的等溫吸附線繪如圖 1。由圖 1 可看出在去離子水中，在不同初始濃度的情況下活性碳 WPH 對 2-MIB 的吸附，除了初始濃度 1000ng/L 的吸附量較高之外，其餘初始濃度(300、100 及 80ng/L)的等溫吸附線大致相符，並可以以 Freundlich isotherm 表示。而活性碳 TAC 也有相同的吸附現象，兩者的吸附量活性碳 TAC 略大於 WPH。推測在去離子水中，較低的初始濃度(80~500ng/L)中，活性碳對 2-MIB 的吸附量不會隨著初始濃度的變化而改變。Huang 等人(1996)發現在純水中，2-MIB 初始濃度 7258 及 39ng/L 的等溫吸附線大致會落在同一條線上，本研究則在較低濃度(80~500ng/L)中有類似結果，但初始濃度為 1000ng/L 時則有些微的不同，推測因為當濃度高達 1000ng/L 時，2-MIB 與 TOC 濃度之差距已經較小，因此 EBC 模式可能已不適用，因此造成些微的影響。

天然水中往往存在天然有機質或溶解性疏水有機物，其濃度等級通常是 mg/L 左右，而 2-MIB 卻只有  $\mu\text{g/L}$ ~ng/L 之間，兩者濃度相差數個數量級，會與 2-MIB 產生競爭吸附現象，造成活性碳在天然水中(multi-solute)對 2-MIB 的吸附量低於在純水中(single-solute)的吸附量(Graham et al., 2000 ; Chen et al., 1997 ; Lalezary et al., 1986)。

由圖 1 及圖 2 可看出，活性碳 WPH 及 TAC 在鳳山原水中吸附 2-MIB 的 Freundlich Isotherm 常數  $K$ ，分別從在去離子水中的 35 以及  $47(\text{ng/mg})(\text{L/ng})^{1/n}$  左右降到 4 及  $5(\text{ng/mg})(\text{L/ng})^{1/n}$  左右，遠低於在去離子水中的吸附量，兩者相差接近一個數量級左右，證明鳳山原水中所含的天然有機質與 2-MIB 產生競爭吸附現象。

Najm 等人(1991)利用等背景化合物模式(EBC)結合理想吸附溶液理論(IAST)來

預測活性碳在天然水中對 TCP(2,4,6-trichlorophenol)的吸附量；由模式推測以及實驗結果均發現，活性碳在天然水中的吸附量，會隨著初始濃度的減少而降低。Knappe 等人(1998)也利用相同的方法發現活性碳在天然水中對 2-MIB 的吸附也會有同樣的結果。在本實驗中，可由圖 1 及圖 2 中發現，活性碳 WPH 及 TAC 在鳳山原水中對 2-MIB 的吸附量，的確也會隨著初始濃度的降低而減少，每個不同的初始濃度會有其相對的等溫吸附線。

Knappe 等人(1998)利用 EBC 模式預測活性碳在天然水中對 2-MIB 的去除效率，發現活性碳的添加劑量( $C_c$ )與 2-MIB 的殘留率( $C_e/C_0$ )的關係可用一條單一曲線表示，與 2-MIB 的初始濃度無關，而實驗所得的結果也分別落在這條曲線上。其後的研究者也有相同的結果(Gillogly et al., 1998)。圖 3 及圖 4 分別為活性碳 WPH 及 TAC 在鳳山原水中吸附 2-MIB 的 2-MIB 去除率與活性碳添加劑量關係圖。圖中顯示在不同初始濃度下，活性碳 WPH 及 TAC 在原水中對 2-MIB 的去除率與添加劑量也均分別落在同一條曲線上，代表在一定範圍的 2-MIB 初始濃度下，原水中活性碳對 2-MIB 的去除率只和活性碳添加劑量有關，而與 2-MIB 初始濃度無關。綜合以上的結果，我們如果進行一組實驗，來求得活性碳添加劑量和 2-MIB 的去除率曲線，便可以預測在不同 2-MIB 的濃度下，須添加多少的活性碳劑量，以達到去除效果。以活性碳 WPH 為例，在原水中想達到去除 80% 2-MIB 的效果，大約要添加 10mg/L 的活性碳劑量；若要到達 99% 的去除率，則大約需要添加 30mg/L 以上。

### 活性碳之吸附動力模擬及預測

HSDM 模式結合活性碳 WPH 及 TAC 在鳳山原水中的吸附動力曲線，可求得 2-MIB 的表面擴散係數。在三組不同的 Freundlich Isotherm 常數下，活性碳 WPH 所求得的  $D_s$  分別為  $1.3 \times 10^{-9}$ 、 $1.1 \times 10^{-9}$  以及  $0.9 \times 10^{-9}$  ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )，活性碳 TAC 所求得的  $D_s$  分別為  $1.9 \times 10^{-9}$ 、 $1.6 \times 10^{-9}$  以及  $1.9 \times 10^{-9}$  ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )，同一種 PAC 不同實驗條件下所得之表面擴散係數均非常相近，顯示實驗結果間應是正確，而 2-MIB 在鳳山原水中的表面擴散係數大約在  $1 \times 10^{-9}$  至  $2 \times 10^{-9}$  ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) 左右。

圖 5 及圖 6 是用 HSDM 模式對活性碳 WPH 及 TAC 在 20mg/L 的添加劑量下做最佳的模擬，並利用所得的  $D_s$  值分別來預測在 30、15 及 10mg/L 添加劑量下的吸

附動力曲線。由圖可以看出，活性碳 WPH 及 TAC 在添加劑量 30、15 及 10mg/L 的吸附動力實驗值，均分別落在 HSDM 模式所預測的動力曲線上，顯示用 HSDM 模式所預測的結果與實驗的結果是相符合的。由以上的結果可以推論，只要求得一組等溫吸附線以及一組吸附動力曲線，並結合 HSDM 模式，便可以準確預測在各種不同活性碳添加劑量下的吸附動力曲線。而在 2-MIB 初始濃度已知的條件下，可以估算出在欲達到的 2-MIB 去除效率下，活性碳的添加劑量以及接觸時間。不過由於不同水源中背景有機物濃度不同，會影響 2-MIB 在活性碳上之吸附量，因此依據一組動力與等溫吸附線，結合模式所推估得到之預測結果，只適用於同一種水源。

### 鳳山原水 2-MIB 濃度及去除效率預測

為了將粉狀活性碳處理應用到鳳山水庫淨水程序中，必須先預測鳳山原水中的 2-MIB 濃度，並結合 HSDM 模式來推估在水廠中活性碳的添加劑量以及接觸時間。汪氏(2000)針對鳳山水庫的臭味問題進行研究，發現水中 2-MIB 的濃度與水溫會呈現一個良好的線性關係，因此本研究嘗試利用鳳山水庫的水溫來預測鳳山原水中 2-MIB 的濃度。圖 7 是鳳山原水的 2-MIB 濃度與當天採樣水溫的關係圖，採樣時間為 2001 年二月初到五月底，共 14 次的採樣資料，且採樣前 1~2 週當地並無大雨發生。圖中可以看出鳳山原水的 2-MIB 濃度與當天採樣水溫呈現良好的正相關，相關係數 ( $R^2$ ) 高達 0.92。根據以上結果，我們可利用當天原水的水溫來預測當天水中 2-MIB 的濃度。

圖 8 及圖 9 為活性碳 WPH 及 TAC 對 2-MIB 去除效果的預測及實驗結果，活性碳添加劑量分別為 10、15、20mg/L，接觸時間為一小時及兩小時，並結合 FPA 進行臭味強度分析。結果顯示，在原水 2-MIB 濃度預測部分，由當天採樣水溫 29.5 °C 來計算，推估當天原水的 2-MIB 濃度為 130ng/L，結果與實際測量的 132ng/L 非常相近。在 2-MIB 去除效率部分，也發現實際的實驗結果與 HSDM 模式所預測的結果相距不大，預測值與實驗值相比，最大誤差 14.8%，最小誤差 1.1%，平均誤差 4.8%，標準偏差為 4.2%。在 FPA 分析方面，經過活性碳吸附之後，水中土霉味強度有明顯的下降，但除了活性碳 WPH 添加劑量 10mg/L 外，其餘在接觸時間一小時及兩小時的土霉味強度均相同。在吸附兩小時之後，土霉味強度可從 10 降到 6 以下，而活性碳 WPH 及 TAC 添加劑量為 20mg/L 時，可將降至 4。由以上結果可知，我們可藉由

FPA 來了解民眾對臭味強度的接受程度，並結合 HSDM 模式有效的推估活性碳的添加劑量以及接觸時間。

## 結論與建議

1. 去離子水中，在初始濃度較低的範圍下(80~500ng/L)，活性碳對 2-MIB 的吸附量不受初始濃度的影響。在鳳山原水中，活性碳對 2-MIB 的吸附量會隨著 2-MIB 初始濃度的降低而減少。
2. 在鳳山原水中，在一定的範圍的初始濃度下，2-MIB 去除率與活性碳添加劑量的關係可繪成一條單一曲線；表示 2-MIB 去除率與活性碳添加劑量有關，與初始濃度無關。
3. 在相同的原水中，利用一組等溫吸附線以及一組吸附動力曲線結合 HSDM 模式，能有效的模擬及預測在不同活性碳添加劑量下，活性碳對 2-MIB 的吸附動力。
4. 結合水溫資料、吸附實驗、HSDM 模式以及 FPA，在實驗室中，能有效的推估原水中 2-MIB 濃度、民眾能接受的臭味強度以及活性碳的添加劑量和接觸時間。

## 致謝

本研究蒙國科會(NSC-89-2211-E-006-115)及中興工程顧問社(EV-6044)補助經費，特此致謝。

## 參考文獻

1. Chen, G., Dussert, B. W. and Suffet, I. H. (1997). "Evaluation of Granular Activated Carbon for Removal of Methyl Isoborneol to Below Odor Threshold Concentrations in Drinking Water., *Wat. Research*, 31, 1155-1163.
2. Gillogly, T.E.T., Snoeyink, V.L., Elarde, J.R., Wilson, C.M. and Royal, E.P. (1998). <sup>14</sup>C-MIB Adsorption on PAC in Natural Water., *J. Am. Water Works Assoc.* 90, 89-108.
3. Graham M.R., Summers R.S. Simpson M.R. and Macleod B.W.(2000). Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters., *Wat. Res.* 34, 2291-2300.

4. Hu, T.L. (1998). The Odor Production of *Anabaena* sp. Isolated from the Inlet of a Water Purification Plant”, Proceeding of 4-th International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology, pp.149-158, Taiwan, R.O.C., March 4-5.
5. Huang, C., Benschoten, J.E.V. and Jensen, J.N. (1996). Adsorption Kinetics of MIB and Geosmin., *J. Am. Water Works Assoc.* **88**, 116-128.
6. Knappe, Detlef, R.U., Matsui, Y., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J. and M.-M. Bourbigot, (1998). Predicting the Capacity of Powered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Nature Waters, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1694-1698.
7. Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M.J. (1986). Oxidation of Five Earthy-Musty Taste and Odor Compound, *J. Am. Water Works Assoc.*, **78**, 62.
8. Najm, I. N., Snoeyink, V.L. ,and Richard, I. (1991). Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon., *J. Am. Water Works Assoc.*, **83**, 57-63.
9. Suffet, I.H., and Wable, O. (1995). Removal of Taste-and-Odor Cmpounds by Activated Carbon, In *Advances in Taste-and-Odor Treatment and Control*, Ed. by Suffet, I.H., Mallevalle, J., and Kawczynski, American Water.
10. 高小萍 (1998) 水中異臭味物質的分析，國立成功大學環境工程學系碩士論文。
11. 汪俊育 (2000) 南台灣代表性水源地臭味問題之研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文。

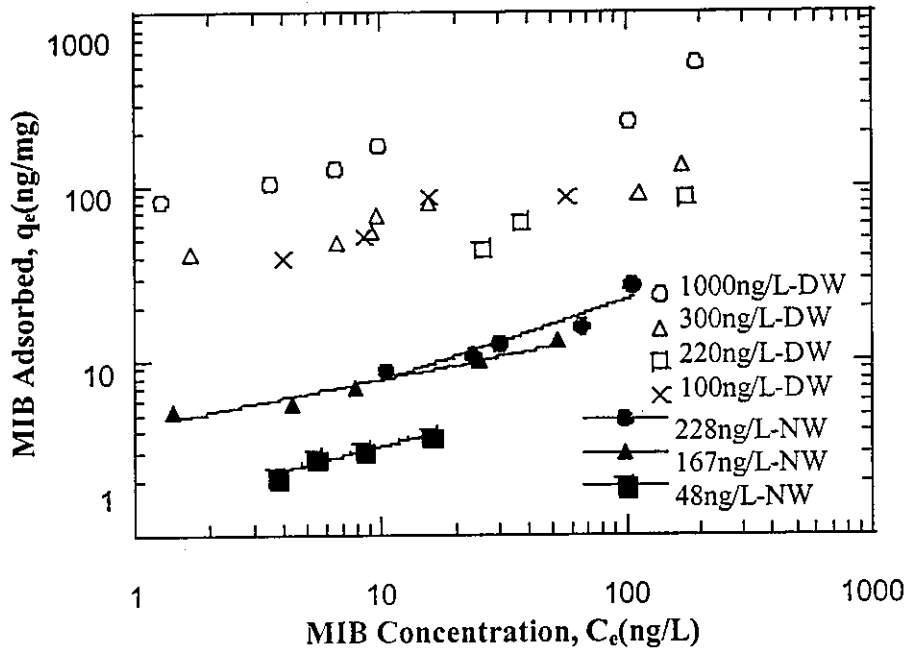


圖 1、活性炭 WPH 之等溫吸附線

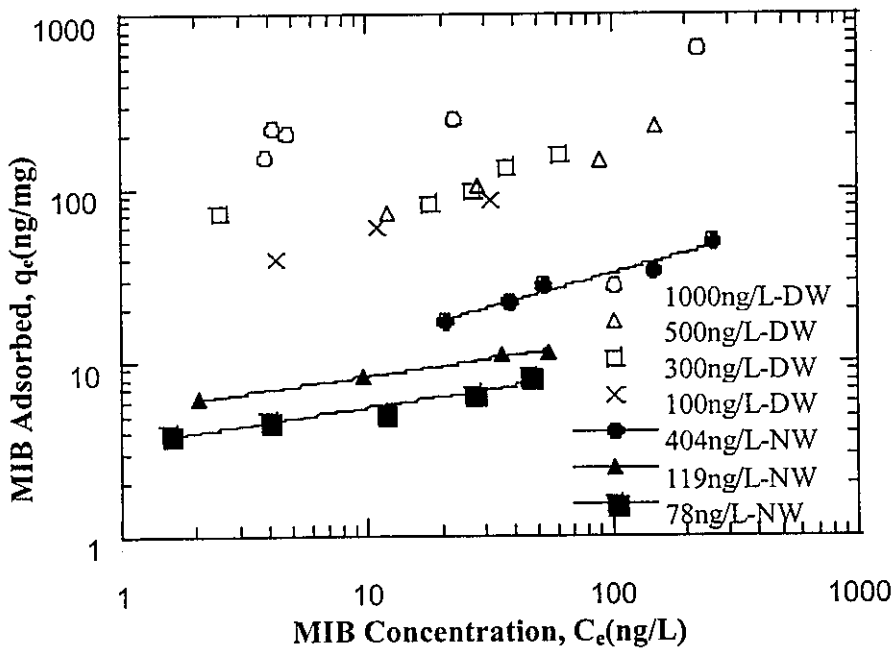


圖 2、活性炭 TAC 之等溫吸附線

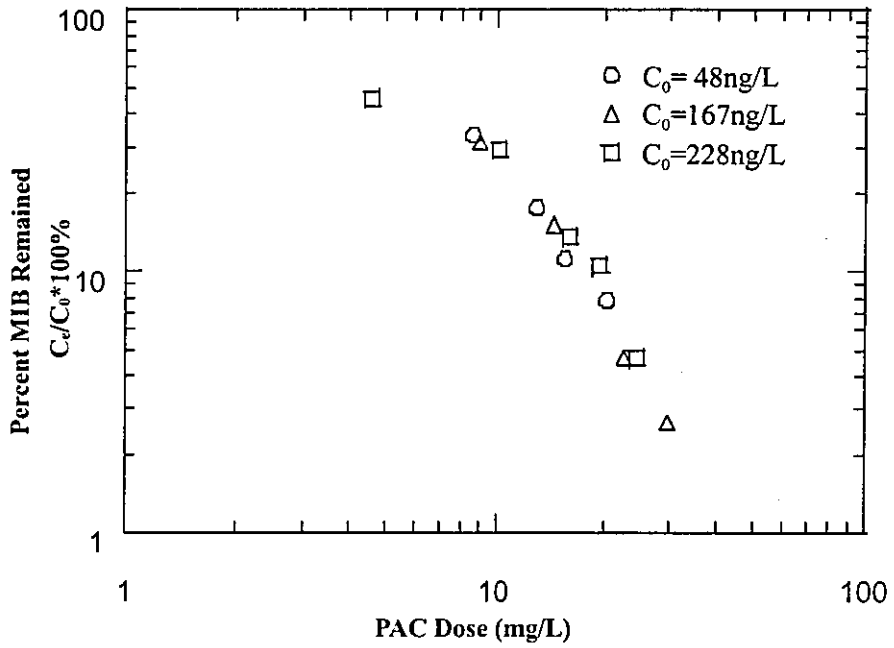


圖 3、原水中活性碳 WPH 添加劑量和 MIB 去除率關係圖

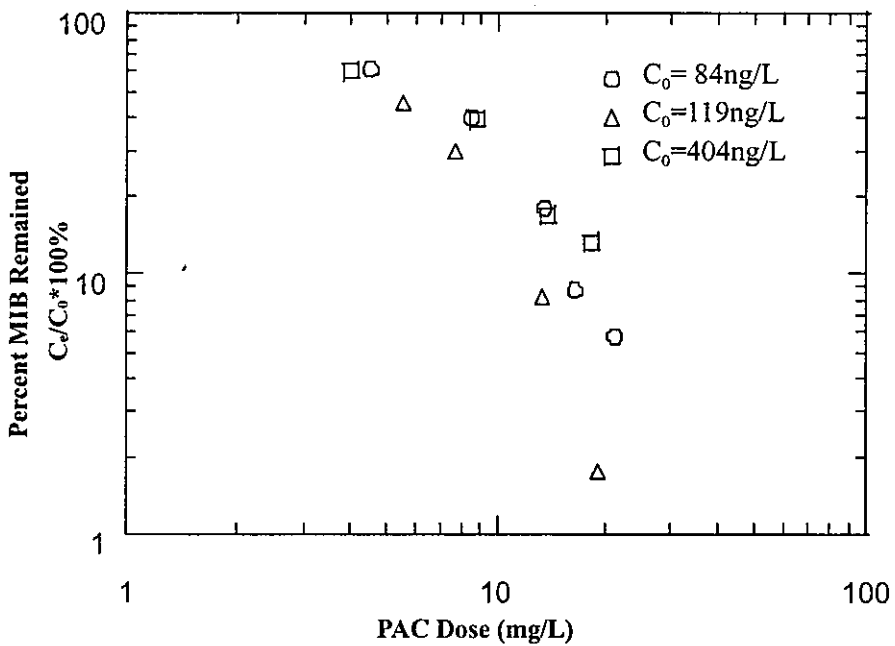


圖 4、原水中活性碳 TAC 添加劑量和 MIB 去除率關係圖

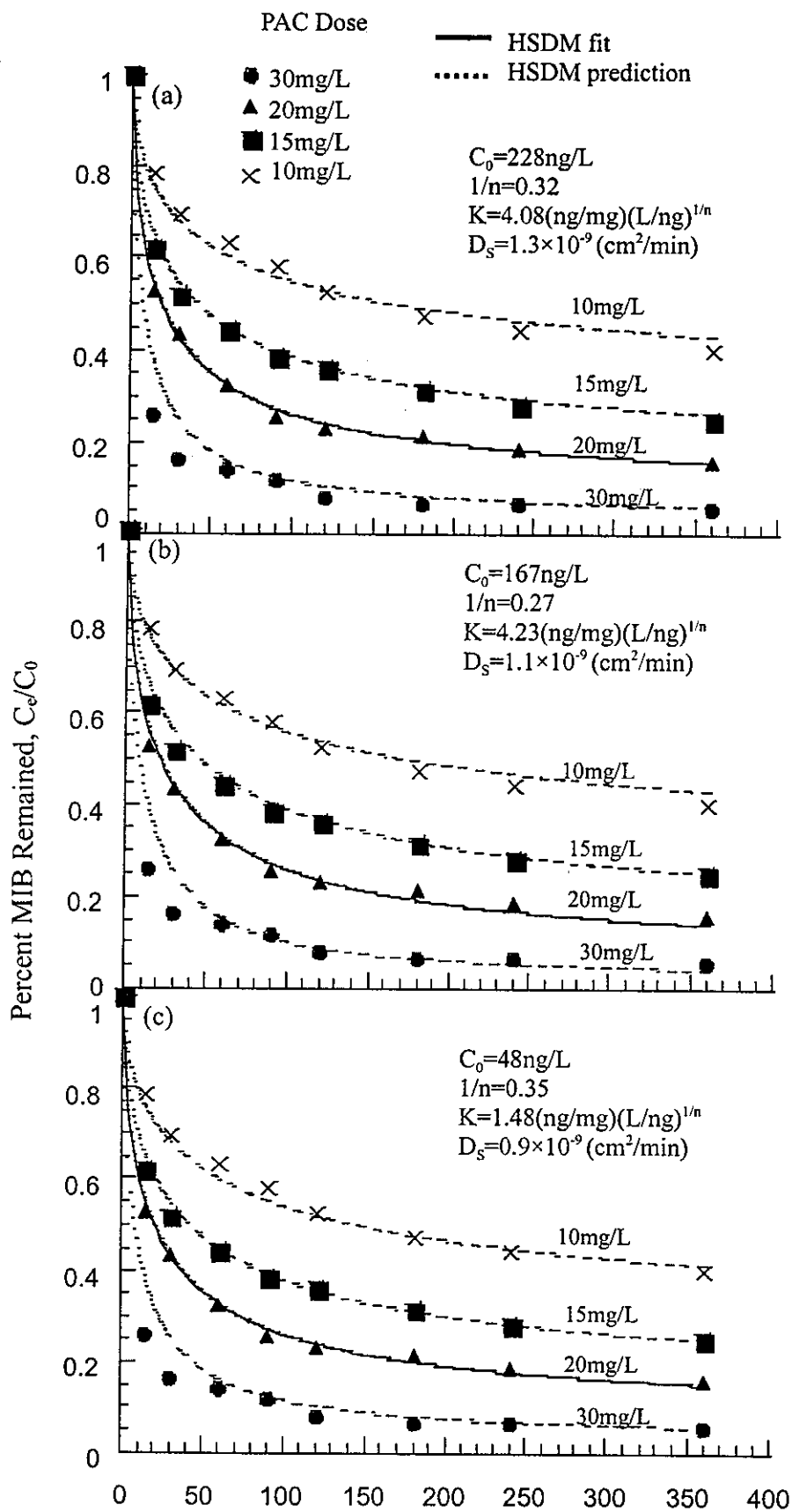


圖 5、活性炭 WPH 在鳳山原水的吸附動力預測

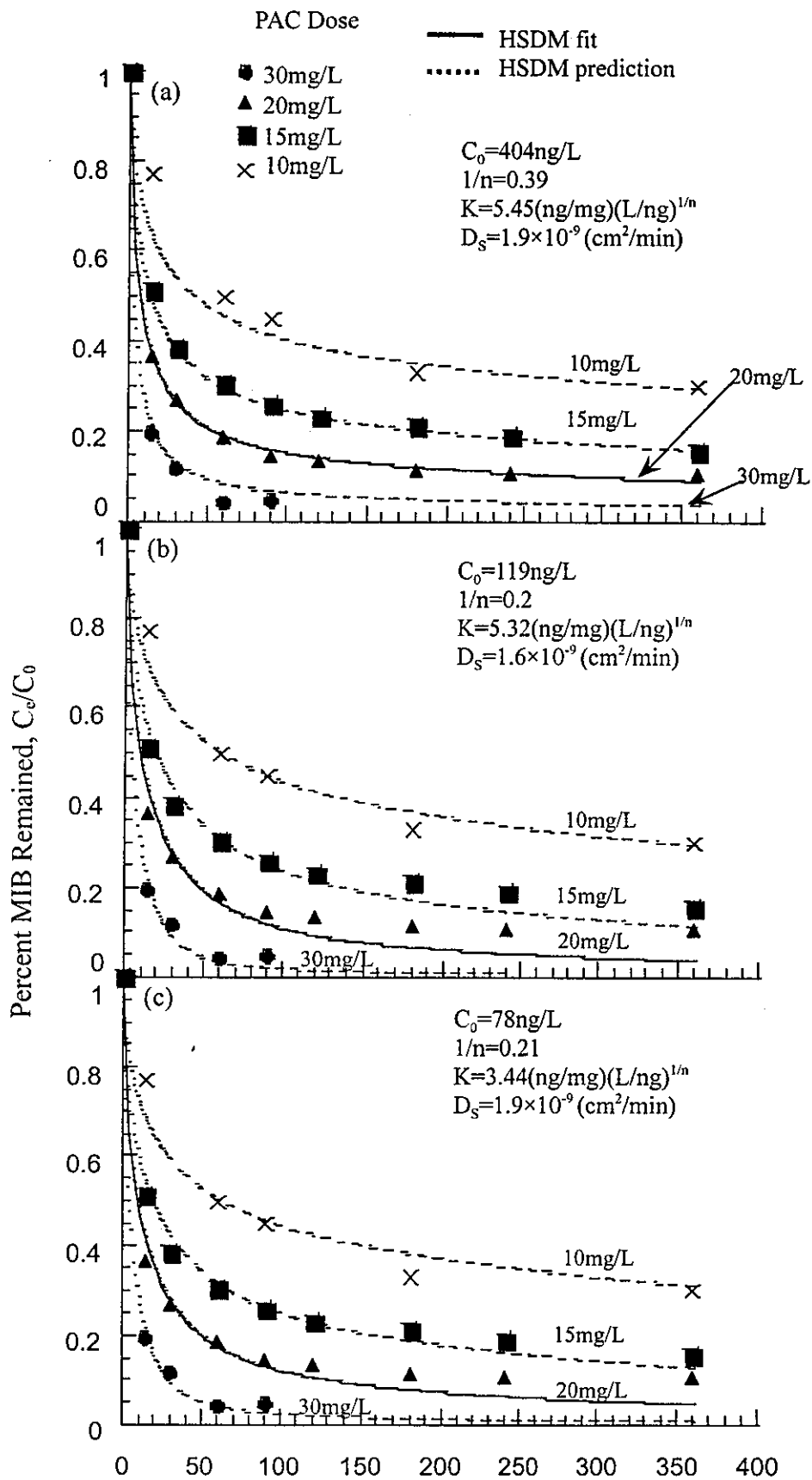


圖 6、活性炭 TAC 在鳳山原水的吸附動力預測

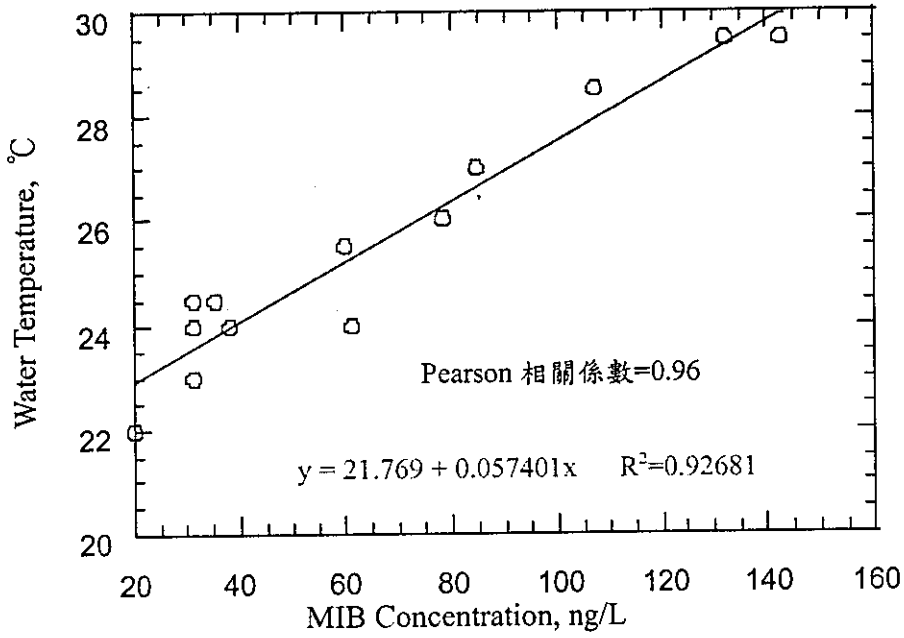


圖 7、MIB 濃度與當天水溫關係圖

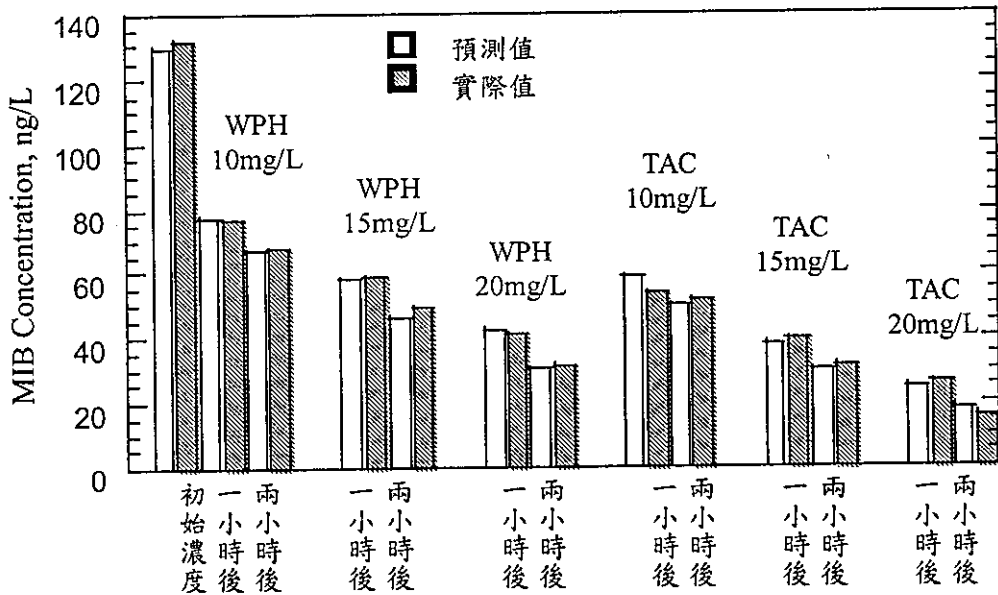


圖 8、MIB 去除效果預測及實驗結果

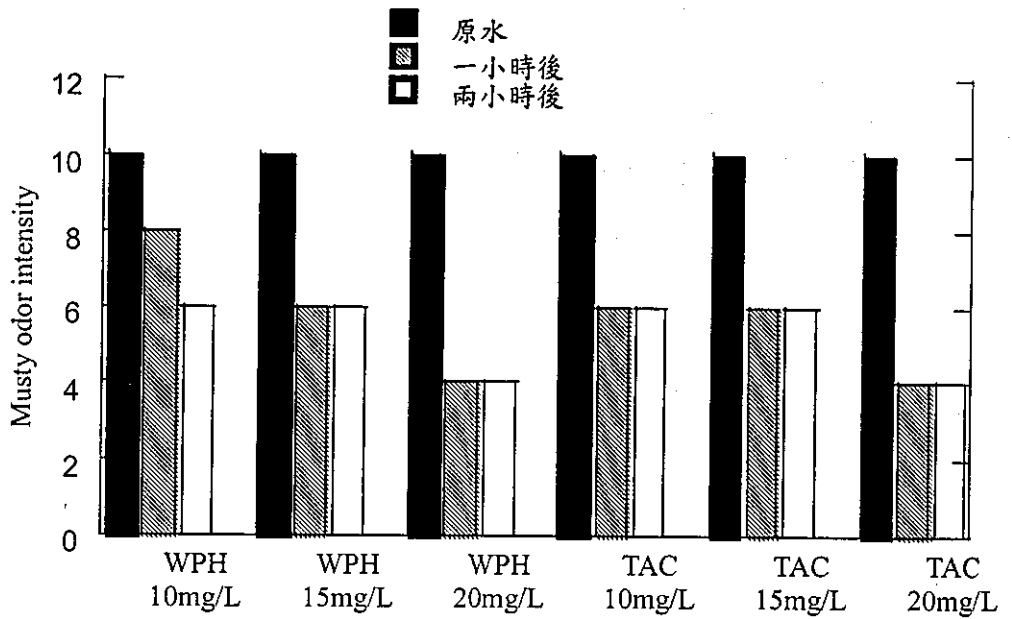


圖 9、FPA 分析結果

表 1、鳳山原水水質資料表

	pH 值	濁度(NTU)	臭度(TON)	溶氧(mg/L)	TOC(mg/L) <sup>(2)</sup>
鳳山水庫 <sup>(1)</sup>	7.5 ±0.06	5.1 ±2.50	4.3 ±0.70	2.5 ±0.65	2.8 ±0.32

註 1. 資料為 2000 年平均水質資料

註 2. 資料為 2001 年 3~5 月，共六次採樣分析資料

表 2、活性碳特性資料

	Calgon WPH	TAC-P
材質	Vegetable	Wood
BET 比表面積, m <sup>2</sup> /g	893.1	890.3
微孔體積, cm <sup>3</sup> /g	0.257	0.273
中、粗孔體積, cm <sup>3</sup> /g	0.200	0.260