

# 應用活性碳濾床控制臭氧消毒副產物 — 溴酸鹽及醛類有機物之研究

黃文鑑\*、溫家秀\*\*、謝瑞緣\*\*

## 摘要

本研究以未遭污染之地下水為背景水樣，以添加  $\text{BrO}_3^-$  或醛類等臭氧副產物方式配置原水，利用通入活性碳濾床，移除此類副產物，探討重點包括活性碳種類、空床接觸時間 (EBCT)、進流水  $\text{BrO}_3^-$ 、醛類濃度及兩類副產物共存時之吸附干擾性。結果顯示所選用之兩種活性碳中以 GAC-a 對  $\text{BrO}_3^-$  有較佳去除能力，可能是此類活性碳含有較多之鹼性官能基。控制進流水  $\text{BrO}_3^-$  濃度在  $250 \mu\text{g/L}$  條件下，活性碳在初期連續操作前 160 天 (累積進流量約 6200 倍濾床體積)，出流水  $\text{BrO}_3^-$  測值均低於偵測極限，同時由出流水中  $\text{Br}^-$  離子濃度變動情形，推測水中  $\text{BrO}_3^-$  主要是被活性碳還原成  $\text{Br}^-$ ，且有部分仍鍵結於活性碳表面。濾床操作後期， $\text{BrO}_3^-$  有逐漸升高趨勢，而在累積進流量約達 9400 倍濾床體積，發現活性碳已達吸附飽和，吸附容量為  $1.12\text{mg-BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ 。另比較不同空床間處時間 (EBCT) 對  $\text{BrO}_3^-$  之去除效率，顯示濾床操作 EBCT 對進流水  $\text{BrO}_3^-$  之吸附還原效率影響不大，但整體之吸附容量，仍以 EBCT 控制在 15 分鐘者較佳。

活性碳濾床對六種醛類有機物之吸附效率，差異頗大，其中對甲醛(formaldehyde)及乙醛(acetaldehyde)等低碳數者，具有較佳吸附率。針對  $\text{BrO}_3^-$  與醛類有機物在粒狀活性碳表面之競爭吸附所作的探討，由添加  $\text{BrO}_3^-$ 、甲醛及乙醛之吸附實驗結果，粒狀活性碳對於  $\text{BrO}_3^-$  之去除容量受甲醛或乙醛之影響顯著，同時 GAC 對醛類之吸附能力亦因  $\text{BrO}_3^-$  影響而降低，原因可能是活性碳表面之某些官能基與  $\text{BrO}_3^-$  行氧化還原反應，失去吸附能力，導致 GAC 對後者添加之醛類有機物無法發揮吸附功效。

## 一、前言

國內原水水質遭受污染程度日益嚴重，彰顯出淨水廠沿用預氯法所產生消毒副產物之問題，目前採用高級淨水程序已漸成共識，其中引進臭氧作為消毒劑或氧化劑之構

---

\* 弘光技術學院環境工程學系 助理教授

\*\* 弘光技術學院環境工程學系 大學部兼任助理

想，亦倍受重視。然而使用臭氧處理，雖然可降低三鹵甲烷（THMs）或鹵化醋酸（HAAs）等氯化有機物生成，但事實上，臭氧副產物在給水中仍有潛在危害，例如在含有溴離子（ $\text{Br}^-$ ）的原水，若有足夠之臭氧劑量，將產生溴酸鹽（bromate,  $\text{BrO}_3^-$ ）副產物<sup>(1-2)</sup>。再者，臭氧雖然具強氧化能力，但仍然無法將原水中所含天然有機物氧化成無機態，而容易產生有機性臭氧副產物，包括醛類（aldehydes）、羧酸類（carboxylic acids）及酮類（ketone）等<sup>(3)</sup>。另一方面，活性碳應用在淨水處理上，對有機污染物有良好去除功效，近年來發現臭氧後接活性碳床的組合程序，對降低清水生物潛勢—即增加水質生物穩定性有相當助益<sup>(4-5)</sup>。此程序主要作用機制是利用活性碳濾床內之吸附及生物作用，將臭氧氧化生成之生物可利用有機物去除，因此一般常稱之為生物活性碳（BAC）。此外，活性碳亦可藉由表面鍵結之某些官能機與  $\text{BrO}_3^-$  形氧化還原反應，將吸附在 GAC 表面之  $\text{BrO}_3^-$  進一步轉變成  $\text{Br}^-$ ，因此 GAC 對於  $\text{BrO}_3^-$  之控制亦漸受重視<sup>(6-8)</sup>。本研究以臭氧副產物  $\text{BrO}_3^-$  及醛類為對象，探討 GAC 濾床對其之去除率，實驗中以地下水為背景水樣，藉添加  $\text{BrO}_3^-$  及六種醛類化合物進行吸附，同時利用吸附實驗探討  $\text{BrO}_3^-$  與醛類之競爭吸附現象。

## 二、實驗材料、設備及方法

### 2-1 實驗材料及設備

#### 1. 試驗原水：

本研究用於活性碳吸附之原水主要是以中部地區深井地下水為背景水樣，表 1 為原水之基本性質，溶解性有機碳約  $0.81\text{mg/L}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$  及  $\text{Br}^-$  測值則低於偵測極限值，顯示此地下原水未遭受人為之污染及海水入侵，實驗原水是以控制適量之 bromate 及醛類（包含 formaldehyde、acetaldehyde、propionaldehyde、butyraldehyde、valeraldehyde 及 glyoxal），分別或混合加入背景水樣中，同時利用 80 公升貯桶（PE 材質）儲存。

表 1 背景地下水基本水質

項目	數值
pH	7.4
Alkalinity	105as CaCO <sub>3</sub>
Turbidity	< 1 NTU
Conductivity	214 ug/cm
Brominde	< 0.02 mg/L
Chloride	4.3 mg/L
Ammonia-nitrogen	< 0.01 mg/L
Dissolved organic carbon	0.81 mg/L
Hydrophobic organic fraction	0.23 mg/L
Hydrophilic organic fraction	0.58 mg/L

2. 活性碳：

活性碳的選取是根據目前國內、外水廠或實驗室使用之較普遍之商品，選取兩種粒狀活性碳（Granular Activated Carbon，簡稱 GAC），實驗中以 GAC-a 及 GAC-b 代號表示之，表 2 是兩種 GAC 之基本物化性質。

表 2 兩種選用之粒狀活性碳物理化學特性

	GAC-a	GAC-b
Origin	Bituminous	Bituminous
Iodine Number, mg/g (Min)	1050	900
Surface area, m <sup>2</sup> /g	1000	920
Moisture, Weight % (Max %)	2	2
Abrasion number (Min)	75	75
Effective size, mm	0.55-0.75	1.0-1.2
Uniformity coefficient (Max)	1.9	1.5
Ash Weight % (Max)	6	6
Density, g/mL	0.44	0.51
Acid group (meq/100g-GAC)	30	48
Base group (meq/100g-GAC)	60	37

### 3. 活性碳吸附設備

主體是玻璃製之吸附管柱，尺寸為 5x 50 cm 及 3x 30 cm，粒狀活性碳填充高度為 40 cm 及 19 cm，試驗水樣於貯桶內以定量式蠕動幫浦 (Peristaltic Pump, Cole-Parmer, USA)，通入活性碳吸附管柱內，同時利用體積流量率定方法，檢查濾床出流水之流量。

#### 2-2 濾床吸附實驗

將背景水樣配置成實驗之原水，調整合適當濃度之 bromate 或醛類，利用定量幫浦打入活性碳濾床內，各部分實驗步驟分述如下：

##### 1、bromate 吸附實驗

利用人工配置原水將 bromate 添加至  $250 \mu\text{g/L}$  濃度，再將原水分別通入兩種粒狀活性碳濾床內控制濾床接觸時間 (EBCT) 為 15min，於固定時間採集出流水，分析 bromate 及 bromide 之濃度。令一組實驗是取 GAC-a，將相同濃度原水以 EBCT=8min 之流量通入，藉此比較 EBCT 對 bromate 去除之影響。

##### 2、醛類吸附實驗

本實驗選取六種醛類作為目標物，以背景地下水添加方式，混和加入六種醛類物種 (包含 formaldehyde、acetaldehyde、propionaldehyde、butyraldehyde、valeraldehyde 及 glyoxal)，控制每一醛類物種濃度在  $20 \mu\text{g/L}$ ，EBCT 值控制在 15min。

##### 3、bromate 混合醛類之吸附實驗

以 formaldehyde 及 acetaldehyde 兩種醛類加入含 bromate 之配置原水中，其中混合後醛類濃度為  $20 \mu\text{g/L}$ ，bromate 為  $250 \mu\text{g/L}$ ，將原水以 EBCT=15min 控制流量通入含 GAC-a 之濾床中，同時定時於出流水取樣分析 bromate 及兩種醛類濃度。

#### 2-3 水質分析方法

本實驗中各項基本水質、有機替代參數、溴酸根 ( $\text{BrO}_3^-$ ) 及醛類之分析方法，是參考環保署環境檢驗所之水質檢驗方法與美國水及廢水標準檢驗法 (Standard Method, 19th ed., 1995)。其中  $\text{Br}^-$ 、bromate 利用標準檢驗法之離子層析 (Ion Chromatography) 法分析，所使用儀器為 (Dionex, DX-100, 美國) 配置有保護管柱 (Guard Column, Model AG9-SC, Dionex)、分離管柱 (Separator Column, Model AS9-SC, Dionex) 及比導電度

偵測器。總有機碳 (TOC) 利用總有機碳分析儀 (Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu, TOC-5000, 日本), 醛類分析方法採美國水及廢水標準檢驗法 19 版 Liquid-Liquid Extraction

### 三、結果與討論

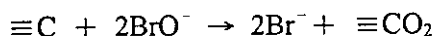
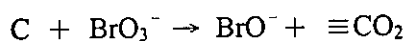
#### 3-1 活性炭濾床對 $\text{BrO}_3^-$ 之吸附效率

圖 1 是進流水  $\text{BrO}_3^-$  控制在  $250 \mu\text{g/L}$  條件下, 空床接觸時間 (EBCT) = 15min, 兩種活性炭對  $\text{BrO}_3^-$  之吸附曲線圖, 首先 GAC-b 對之  $\text{BrO}_3^-$  吸附, 在吸附初期連續操作 110 天前 (累積進流量約 6200 倍濾床體積), 出流水  $\text{BrO}_3^-$  測值均低於偵測極限值 (MDL =  $1.2 \mu\text{g/L}$ ), 操作後期則發現出流水  $\text{BrO}_3^-$  有逐漸升高的趨勢, 在累積進流量達 8900 倍濾床體積 (約 150 天), GAC-b 已達吸附飽和, 計算之吸附容量為  $0.81\text{mg-BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ 。另外, GAC-a 濾床之貫穿曲線約在 160 天發現出流水有  $\text{BrO}_3^-$  貫穿 (breakthrough), 截至目前操作 250 天後, 仍有約 50% 之去除率, 吸附容量約  $1.12 \text{mg-BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ 。比較兩種活性炭之吸附貫穿曲線圖, 顯示 GAC-b 對  $\text{BrO}_3^-$  有較佳之去除能力, 文獻報導不同活性炭對  $\text{BrO}_3^-$  去除效率差異, 與活性炭之等電位點 (isoelectric point,  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) 及表面鍵結之酸鹼官能基 (acid-basic groups) 有關, 一般而言, 活性炭含有較多鹼性官能基及較高  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  對  $\text{BrO}_3^-$  較能發揮吸附或還原力<sup>(9)</sup>, 本研究所篩選的兩種活性炭以 GAC-a 具有較高之鹼性官能基及  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ , 藉此研判, 這種現象應是造成此種活性炭對  $\text{BrO}_3^-$  高去除率之主因之一。

針對變化活性炭濾床 EBCT 與  $\text{BrO}_3^-$  之去除關係, 圖 2 顯示 EBCT 分別為 8min 及 15min 在濾床操作前期對  $\text{BrO}_3^-$  之去除幾無差異, 但貫穿點之發生時間則以 15min 較晚, 兩者約相差 25 天 (約 1500 倍濾床體積), 此現象表示濾床 EBTC 對  $\text{BrO}_3^-$  去除率影響不大, 但因本實驗選取之兩種 EBCT 值乃是模擬一般 GAC 濾床對有機物吸附之較合適接觸時間, 而 GAC 與  $\text{BrO}_3^-$  之接觸反應主要以氧化-還原為主, 反應時間可能較 GAC 吸附有機物所需進行之內、外部擴散少, 因此本實驗所控制之 EBCT 值似乎已高於 GAC 去除  $\text{BrO}_3^-$  所需者, 故造成兩種 EBCT 值之差異不大。

再者, 圖 3 為 GAC-a 及 GAC-b 兩濾床出流水中  $\text{Br}^-$  離子之變動情形, 兩濾床在始動初期, 出流水  $\text{Br}^-$  偏低, 約經一星期後  $\text{Br}^-$  提高至約  $85\text{-}110 \mu\text{g/L}$ , 並維持至濾床貫穿點發生, 之後成逐漸降低之趨勢, 此現象顯示在初期, 因活性炭濾床水力狀況不穩定,

同時可能在表面有某些物質釋放出來，導致對  $\text{BrO}_3^-$  未發生去除效果，在操作一段時間後，濾床逐漸趨穩，對  $\text{BrO}_3^-$  亦有吸附還原效果產生，因此  $\text{BrO}_3^-$  在活性炭表面被還原為  $\text{Br}^-$ ，其反應式根據文獻報導<sup>(10)</sup>可概略以下式表示：



式中  $\text{C}$  表活性炭表面， $\equiv\text{CO}_2$  表活性炭表面之氧化態，反應過程活性炭官能基先將吸附之  $\text{BrO}_3^-$  還原成  $\text{BrO}^-$ ，接著進一步轉變成  $\text{Br}^-$ ，其中有部分之  $\text{Br}^-$  釋放於水相中，本實驗採用之兩種活性炭，對  $\text{BrO}_3^-$  之去除能力，分別為 GAC-a: 1.12mg- $\text{BrO}_3^-$  /g-GAC, GAC-b: 0.81mg- $\text{BrO}_3^-$  /g-GAC 同時穩定操作期間出流水中偵測得之  $\text{Br}^-$  濃度，估算約有 54-70% 之  $\text{Br}^-$  釋放至水中，其餘部分研判仍鍵結於活性炭表面，根據文獻報導，此鍵結在活性炭表面之  $\text{Br}^-$ ，將可能與  $\text{BrO}_3^-$  在 GAC 之表面官能基行競爭反應，以減少  $\text{BrO}_3^-$  被 GAC 還原去除之機會。

### 3-2 活性炭濾床對醛類有機物之吸附效率

本項實驗是取 GAC-a 活性炭進行對混合 formaldehyde、acetaldehyde、propionaldehyde、butyraldehyde、valeraldehyde 及 glyoxal 等六種醛類之原水進行吸附，原水中每一種醛類濃度均控制在  $20 \mu\text{g/L}$ 。圖 4 為活性炭濾床對六種醛類之吸附曲線，顯示濾床對六種醛類之吸附率，差異頗大，整體而言，對低碳數 formaldehyde 及 acetaldehyde 低碳數，具有較佳吸附率，而屬較高碳數之 propionaldehyde、butyraldehyde、valeraldehyde 及 glyoxal 則較差，平均去除率僅約 20-30%。再者，針對 formaldehyde 及 acetaldehyde 之貫穿曲線來看，兩者均約在進流水累積至 2000 倍濾床體積時達到貫穿，此結果與 3-1 節之 bromate 相比，顯然活性炭對醛類有機物之吸附容量遠低於 bromate，原因可能是活性炭表面鍵結之官能基吸附與醛類有機物之間具有吸附選擇性，亦即僅有表面某些官能基能與醛類產生吸附作用。

### 3-3 溴酸鹽類醛類在吸附過程之相互影響

本實驗利用背景水樣，添加入溴酸鹽及醛類 (formaldehyde 及 acetaldehyde)，再通入 GAC-a 濾床進行吸附，目的在模擬進流水同時含有 bromate 及醛類等臭氧副產物時，活性炭發揮之去除效率，同時利用前述單一物種吸附結果與本實驗進行比較，藉此探討

bromate 與醛類共存於臭氧處理水中，在後續活性碳濾床內是否有相互影響或競爭吸附現象。圖 5 是分別以 formaldehyde 及 acetaldehyde 添加入含  $250 \mu\text{g/L}$  之 bromate 背景水樣中，通入活性碳濾床，並採出流水分析 bromate 結果，含 formaldehyde 進流水中，出流液 bromate 之貫穿點約發生在 3500 倍濾床體積，含 acetaldehyde 者約在 2000 倍濾床體積，與 3-1 節原水未含醛類物種結果比較（圖 6），顯示活性碳濾床對 bromate 之去除效率受原水中之醛類影響頗大。以活性碳吸附過程之擴散，吸附及脫附機制觀點，兩種以上被吸附質在活性碳吸附過程可能產生競爭吸附或彼此干擾吸附，文獻<sup>(11-12)</sup>中曾指出原水中存在之溶解性有機物（例如 humic substances）會以競爭或阻礙活性碳表面吸附官能基或活性點（activated sites）方式減少 bromate 之去除，另濾床內產生生物作用之生物活性碳（Biological activated carbon, BAC），在活性碳表面具反應或還原能力之官能基亦可能受濾床內為生物或其他物質氧化，造成對 bromate 之還原力降低<sup>(13)</sup>。圖 3-6 含醛類 Formaldehyde 原水所導致 bromate 降低之情形，研判可能是醛類有機物在活性碳表面官能基造成干擾或競爭結果，至於在濾床操作後期是否有微生物生成，導致官能基被氧化失去還原 bromate 能力，則仍有待進一步證實。

再者，針對比較活性碳單獨吸附醛類（formaldehyde）及醛類與 bromate 共存條件下，醛類之吸附去除率，圖 7 顯示 formaldehyde 在未含 bromate 條件下，濾床貫穿點約在 1500 濾床體積，而含 bromate 者約在 300 濾床體積，出流水即有明顯甲醛濃度。此現象推測是 bromate 氧化活性碳表面某些官能基，造成甲醛之吸附量減少。

#### 四、結論

- 1、粒狀活性碳濾床對臭氧副產物  $\text{BrO}_3^-$  的去除相當有效，以本研究採用之兩種活性碳估算，濾床內每克活性碳分別約可去除 1.12mg 及 0.81 mg  $\text{BrO}_3^-$ 。
- 2、本研究以一般吸附有機物之空床接觸時間，結果發現在濾床控制之空床接觸時間對  $\text{BrO}_3^-$  去除影響不大。
- 3、活性碳濾床對醛類有機物之吸附性，以低碳數之 formaldehyde 及 acetaldehyde 兩種醛類有較佳效果，高碳數普遍較差。

- 4、原水同時存有  $\text{BrO}_3^-$  及醛類物種情況下，活性碳對兩物種之吸附率均較單獨進行吸附者差，研判  $\text{BrO}_3^-$  與醛類在濾床吸附過程，於活性碳表面可能有某種程度之競爭反應。

## 誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會提供經費補助（計劃編號：89-2211-E-241-005）特此誌謝。

## 參考文獻

- 1、Brunet, R., Bourbigot, M. M., and Dore, M., "The Influence of the Ozonation Dosage on the Structure and Biodegradability of Pollutants in Water, and Its Effect on Activated Carbon Filtration," *Ozone Sci. Eng.*, 4:15-32, 1982.
- 2、Miltner, J., Shukairt, M. and Summers, R., "Disinfection By-Product Formation and Control by Ozonation and Biotreatment," *Jour. AWWA*, 84:11:53-62, 1992.
- 3、Orlandini, E., Kruthof, J. C. Siebel, M. A. and Schippers, J. C., "Assessing Ozonation as Pretreatment for Granular Activated Carbon Filtration," IOA Regional Conference, Zurich, 1994.
- 4、DeWaters, J. E. and DiGiano, F. A., "Influence of Ozonated Natural Organic Matter on the Bio-degradation of a Micropollutant in a GAC Bed," *Jour. AWWA*, 82:8:69, 1990.
- 5、Servais, P., Billen, G., Bouillot, P., and Benezent, M., "A Pilot Study of Biological GAC Filtration in Drinking Water Treatment," *Jour. Water SRT-Aqua*. 41:3:163-168, 1992.
- 6、Price, M. L., "Ozone and Biological Treatment for DBP. Control and Biological Stability," AWWARF, Denver, 1994.
- 7、Price, M. L. et al., "Evaluation of Ozone/Biological Treatment for Disinfection By-Product Control and Biologically Stable Water," *Ozone Sci. & Eng.*, 15:95, 1993.
- 8、Kransner, S. W., Scimenti, M. J., and Coffey, B. M., "Testing Biologically Active Filters for Removing Aldehydes Formed During Ozonation," *Jour. AWWA*, 85:5:62, 1993.
- 9、Siddiqui, M., Amy, G. L., and Rice, R. Q., "Bromate Ion Formation: A Critical Review," *Jour. AWWA*, 87:10:58-70, 1995.
- 10、Amy, G. M., et al., "Threshold Levels for Bromate Ion Formation in Drinking Water," IWSA Workshop, Paris, 1993.
- 11、Yamada, H., "By-Products of Ozonation of Low Bromide Waters and Reduction of the by Products by Activated Carbon," 11<sup>th</sup> Ozone World Congress, San Francisco, Calif., 1992.
- 12、Siddiqui, M., et al., "Bromate Ion Removal by Activated Carbon," *Water Research*, 30:7:1651-1660, 1996.
- 13、Asami, M., et al., "Bromate Removal During Transition From New Granular Activated Carbon (GAC) to Biological Activated Carbon (BAC)," *Water Research*, 33:12:2797-2804, 1999.

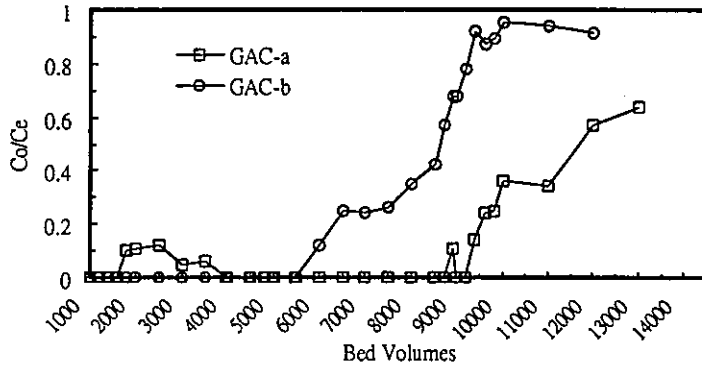


圖 1 兩種粒狀活性碳對 Bromate 之去除貫穿曲線圖 (EBCT=15min, Co=250 ug/L)

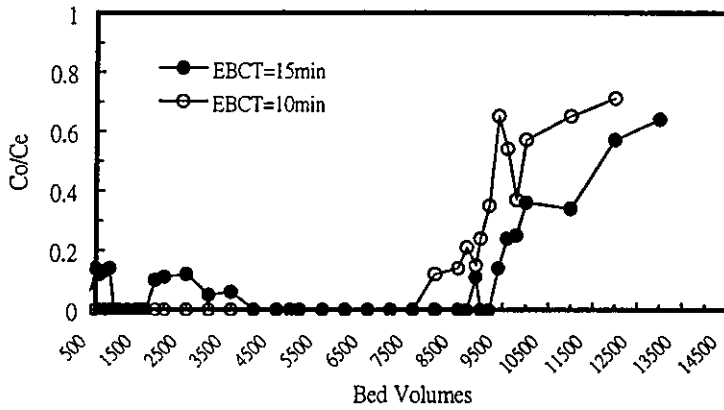


圖 2 濾床空床接觸時間(EBCT)對 Bromate 去除效率之影響

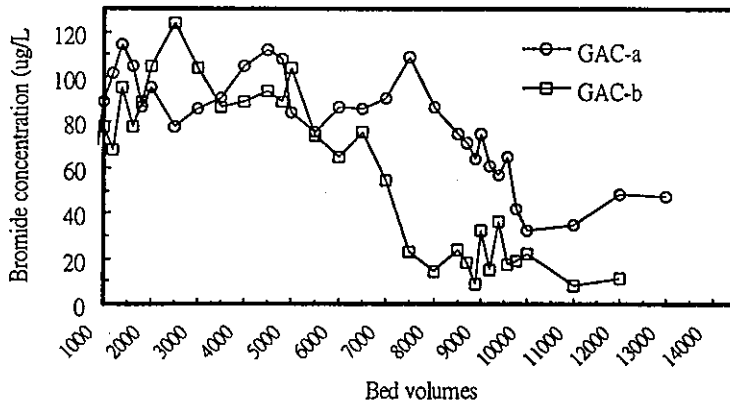


圖 3 活性碳濾床出流水中 Br<sup>-</sup>之濃度變化

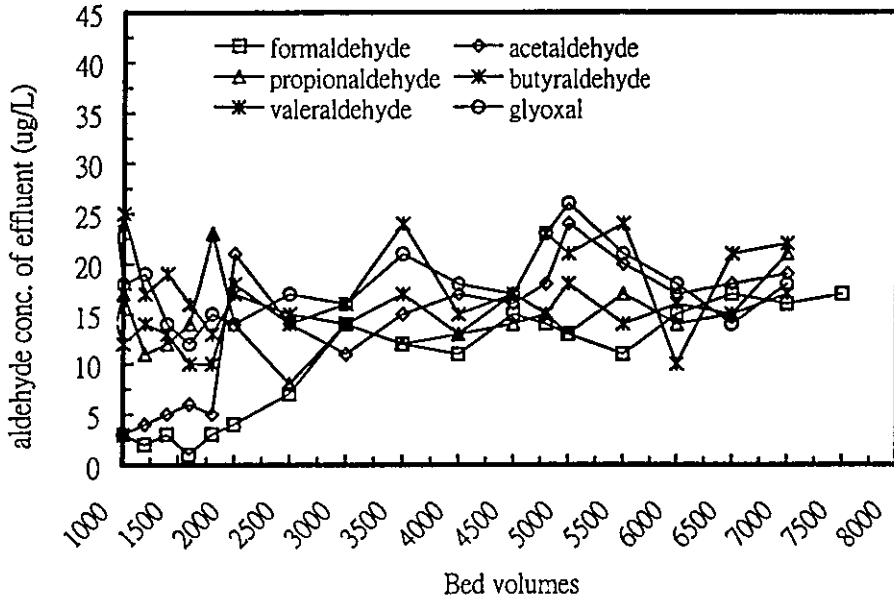


圖 4 六種醛類在活性碳濾床出流水中之變動情形 (EBCT=15min, Co=20ug/L)

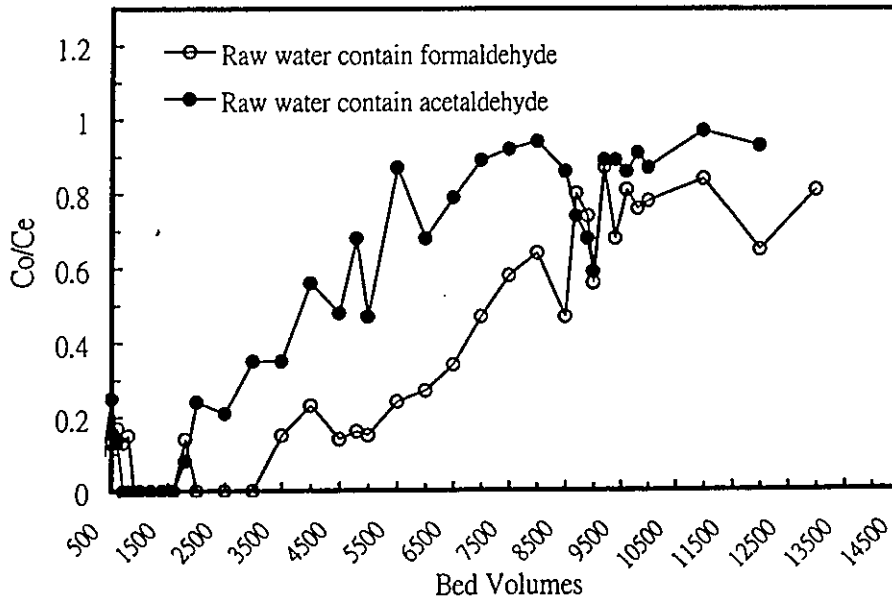


圖 5 原水含醛類物種對活性碳濾床去除 Bromate 之影響

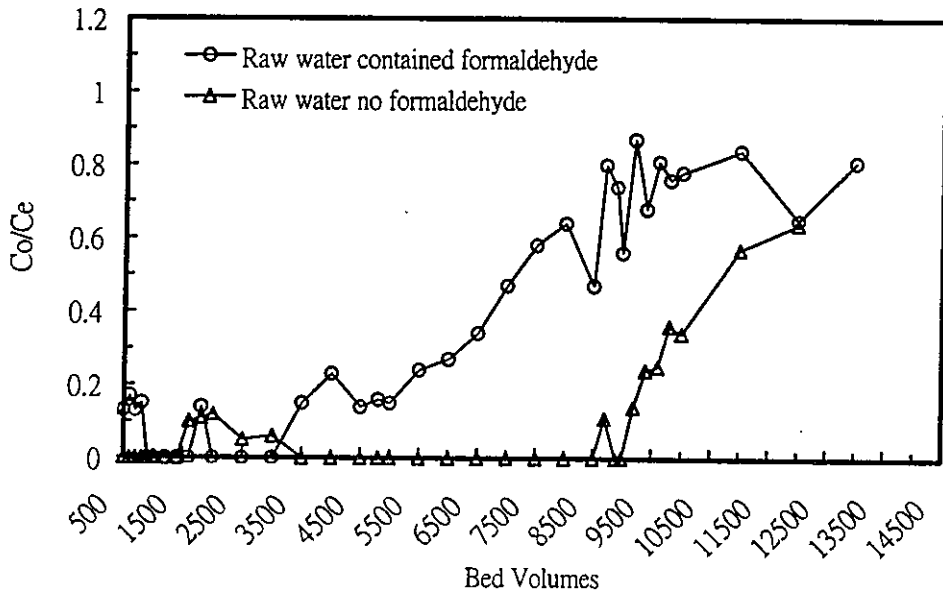


圖 6 比較原水含醛類有機物對活性碳濾床去除 Bromate 之影響

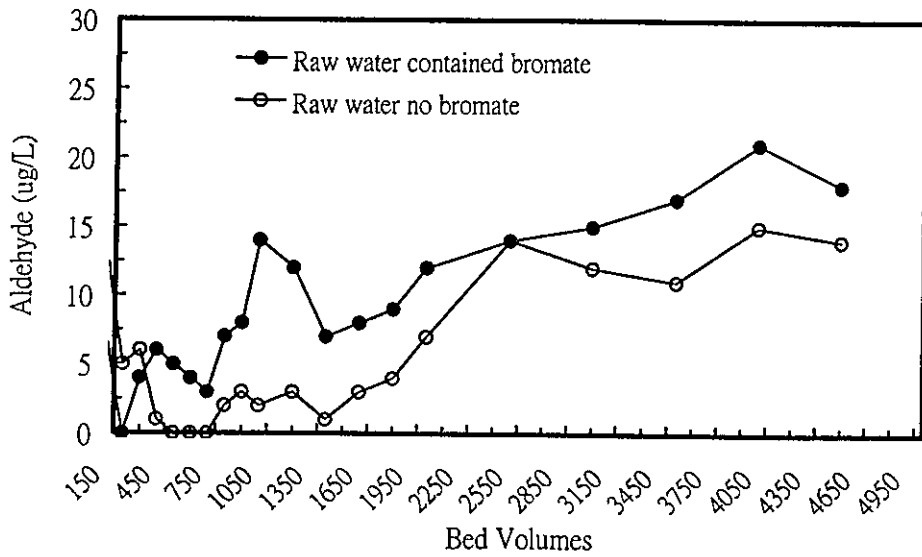


圖 7 比較原水含 Bromate 對活性碳濾床吸附 formaldehyde 之影響