

臭氧結合傳統淨水程序控制鳳山水庫原水 消毒副產物生成之研究

劉彭譽¹ 吳俊哲² 黃文鑑³ 吳志超⁴ 柯雅雯⁵ 蘇金龍⁶ 江弘斌⁷ 吳美炷⁸ 張永南⁹

- 1 逢甲大學環境工程與科學研究所研究生
- 2 逢甲大學環境工程與科學研究所助理教授
- 3 弘光技術學院環境工程衛生系助理教授
- 4 逢甲大學環境工程與科學研究所副教授
- 5 大葉大學環境工程系助理教授
- 6 台灣省自來水公司水質處經理
- 7 台灣省自來水公司水質處研究組組長
- 8 台灣省自來水公司水質處研究組
- 9 大仁技術學院環境工程衛生系

摘 要

鳳山水庫原水中氨氮以及有機碳 (TOC) 濃度偏高, 傳統淨水程序並無法有效將有機物去除, 以致後續加氯消毒時經常造成消毒副產物生成的問題, 本研究以傳統淨水程序搭配臭氧-活性碳床之氧化程序(AOPs), 利用臭氧之強氧化力使原水中有機物氧化或降解為生物可分解中間產物, 以有效控制消毒副產物生成前質, 並以生物性 (BDOC) 指標判斷處理後出流水之生物穩定性。

實驗結果顯示: 鳳山原水中有機前質 (NPDOC、A254) 以及三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 以分子量小於 1000 daltons 以下為主, 而鹵化醋酸生成潛能 (HAAFP) 則以分佈在分子量小於 50000 daltons 以下。兩試程對於有機前質及消毒副產物生成前質均可有效降低, 出流水之 THMFP、HAAFP 分別為 70 $\mu\text{g/L}$ 及 30 $\mu\text{g/L}$ 以下, 但並無顯著之差異。生物可分解有機碳 (BDOC) 的結果顯示, 試程 I 中後臭氧 (Post-ozonation) 將部分有機物氧化而提高生物可利用的基質, 在後續活性碳濾床 BDOC 值明顯下降, 顯示活性碳床內部已具生物分解能力。前臭氧單元對於處理程序並無顯著之增進效果。

一、前 言

自來水原水中因天然有機質 (NOM) 的存在而造成加氯消毒時產生三鹵甲烷 (THM) 及其他鹵化物質等消毒副產物的形成, 因為許多的消毒副產物皆具有致癌性 (Carcinogenic) 及致基因突變性 (Mutagenic), 而嚴重威脅飲用水水質安全及衛生。在歐洲以及美國, 大部分的自來水廠已使用臭氧取代氯作為處理的方式。臭氧反應後由於中間產物大量產生, 使得單位 DOC 上升; 但隨著 DOC 被氧化去除使總生

成潛勢下降 (Chiang et al., 1998)。原水經臭氧氧化後可將較高分子量之 NOM 部分氧化為低分子量的物質，而這些經氧化降解之低分子有機質具有生物可分解 (biodegradable) 之特性 (Amy et al., 1987; Anderson et al., 1985)，這些物質在後加氯消毒可能反應形成消毒副產物，或是造成後續配水系統中微生物的營養來源而快速繁殖成長 (Bouwer and Crowe, 1988)，因此，在臭氧氧化單元之後使用生物處理程序來降解這些易於分解之有機物質，則可有效控制消毒副產物前驅物質的濃度來穩定自來水供水品質。鳳山淨水廠的主要水源為東港溪水，該溪氨氮與 TOC 值偏高，因此在添加高量的前氧化劑 (氯) 時，造成清水中之 THM 與 TOX (Total Organic Halogen) 濃度偏高 (江弘斌等, 1996)。本研究分成實驗室及模廠兩部分，實驗室主要探討原水不同分子量分佈與有機前質及消毒副產物生成潛能之關係。模廠則使用臭氧 (Ozone)-活性碳床為基礎之結合式化學及生物氧化技術作為自來水中段氧化 (Intermediate-Oxidation) 之處理研究，探討對消毒副產物生成前質的控制，以及處理後出流水之水質生物穩定性。

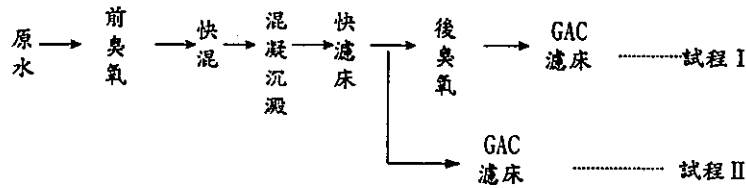
二、研究方法

1. 實驗室單元

取鳳山水庫原水以美國 Millipore 公司生產的 UF (ultrafiltration) 薄膜分離裝置，將原水分成 10000、5000、3000、1000 daltons 等不同的分子量區間，接著分析有機前質 (NPDOC 及 A254) 以及消毒副產物生成潛能 (THMFP 及 HAAFP)，以探討二者與原水分子量分佈之關係，同時原水組成的分子量分佈將可提供 NOM 轉化分解之有用資訊。

2. 模廠單元

研究設置淨水模型廠位於鳳山水庫內，設計處理水量為 120 公升/小時，處理單元包括：前臭氧 (Pre-Oxidation)、混凝沈澱、快濾床、後臭氧 (Post-Oxidation) 及活性碳濾床，模廠的處理流程如圖一所示。詳細操作規格及參數請參閱參考文獻 (吳俊哲等, 2001)。



圖一 模型廠試驗單元與流程

試驗程序可分成兩部分：試程 I 為前、後臭氧加上傳統程序，在後臭氧後接活性碳床，試程 II 為前臭氧加上傳統程序，未接後臭氧而直接進入活性碳床，藉以探討後臭氧對於試程之影響。分析項目可分成有機前質以及消毒副產物生成潛能兩大類，包括非氣提溶解性有機碳 (NPDOC)、A254 值、三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 以及鹵化醋酸生成潛能 (HAAFP)。其中 A254 以分光光度計 (Genesys5, Spectronic) 進行分析。NPDOC 分析以 Total Organic Carbon Analyzer (Model TOC-5000, Shimadzu) 分析之。三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 以 Purge and Trap Packed-Column Gas Chromatograph (GC-17A, Shimadzu 以及 Tekmar-3000, Tekmar) 分析。鹵化醋酸生成潛能 (HAAFP) 則以 Micro Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatograph Method (GC-14A, Shimadzu) 分析之。其它項目為生物可分解有機碳 (Biodegradable Organic Carbon, BDOC)，其檢驗方法是以量測水中可被微生物分解之溶解性有機碳含量 (DOC)，由培養前後之 DOC 差值表示 (Servais et al., 1989)，BDOC 代表水中生物可分解有機物的含量 (或微生物生長潛能) 亦即水質生物穩定性之高低。

三、結果與討論

1. 實驗室單元

表一為實驗室中所進行之鳳山原水各項分析試驗結果，由表中可發現原水中分子量小於 1000 daltons 之 A254 值亦明顯高於其它分子量區間且亦佔有近 40% 之 NPDOC 值。消毒副產物生成潛能中三鹵甲烷形成潛勢 (THMFP) 主要集中在分子量小於 1000 daltons，而鹵化醋酸形成潛勢 (HAAFP) 則集中在分子量小於 5000 的區間。以上結果顯示原水中有機碳主要集中在分子量小於 1000 daltons，亦是加氯消毒時生成三鹵甲烷及鹵化醋酸的主要部分。分子量大的有機物 (腐植質、黃酸)

易藉由混凝沈澱等程序來加以去除(Amy et al., 1992)，中等及小分子量的物質則易於被活性碳吸附程序所去除。因此針對原水減少 THMFP 及 HAAFP 等消毒副產物生成前質的控制技術則應著重在小分子量(小於 1000 daltons)有機物的去除。

表一 鳳山原水分子量篩分實驗之結果

分子量 項目		>10000	5000~10000	3000~5000	1000~3000	<1000
NPDOC(mg/L)		0.94	0.8	0.37	0.16	1.4
A254(cm ⁻¹)		0.002	0.003	0.007	0.001	0.038
THMFP	Chloroform	38.21	37.86	49.38	22.20	111.39
	CHBrCl ₂	0	0	0	0	81.00
	CHClBr ₂	0	0	0	0	30.40
	Bromoform	0	0	0	0	0
HAAFP	MCAA	2.14	3.03	5.35	14.82	1.48
	MBAA	1.18	01	0	1.64	1.21
	DCAA	1.17	1.02	2.83	0.41	3.34
	TCAA	2.18	2.36	3.59	2.29	5.26
	BCAA	0.34	0.34	0.32	0.59	1.19
	DBAA	3.45	1.67	1.75	0	1.98
	HAAS	8.73	8.41	13.84	14.82	13.85
THM 所佔 %		12.1	12.0	15.7	7.1	53.1
HAA 所佔 %		14.7	14.1	23.2	24.8	23.2

THMFP 及 HAAFP 之單位為 $\mu\text{g/L}$

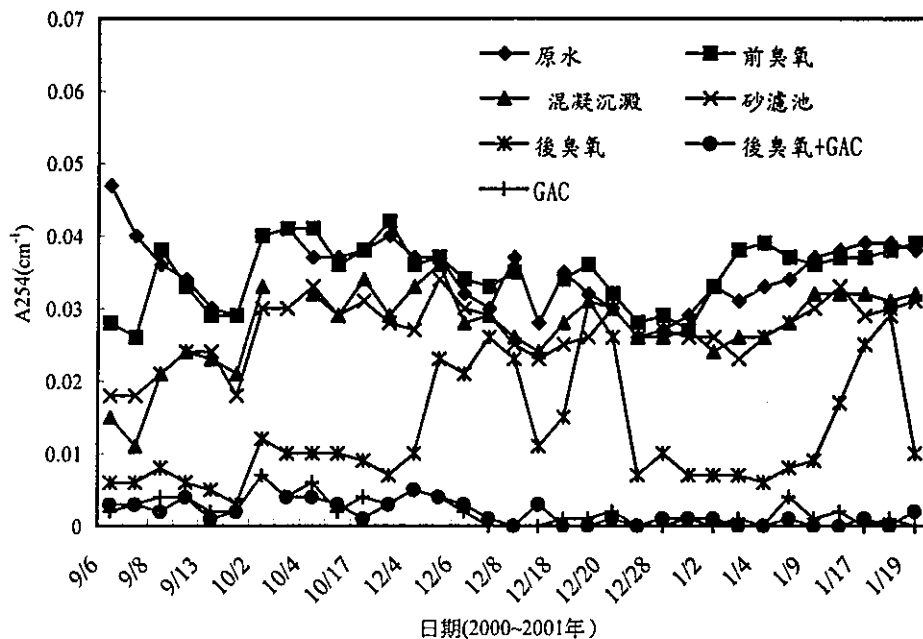
2. 模廠單元

試驗期間模廠前臭氧與後臭氧的劑量分別為 5.4mg/L、2.7mg/L，進流原水之 NPDOC 濃度介於 3~7mg/L，因此應用於臭氧的劑量則相當於 0.8~1.8mg O₃/mg NPDOC。模廠試驗部分將針對有機前質、消毒副產物的生成潛能以及水質之安全性來討論。

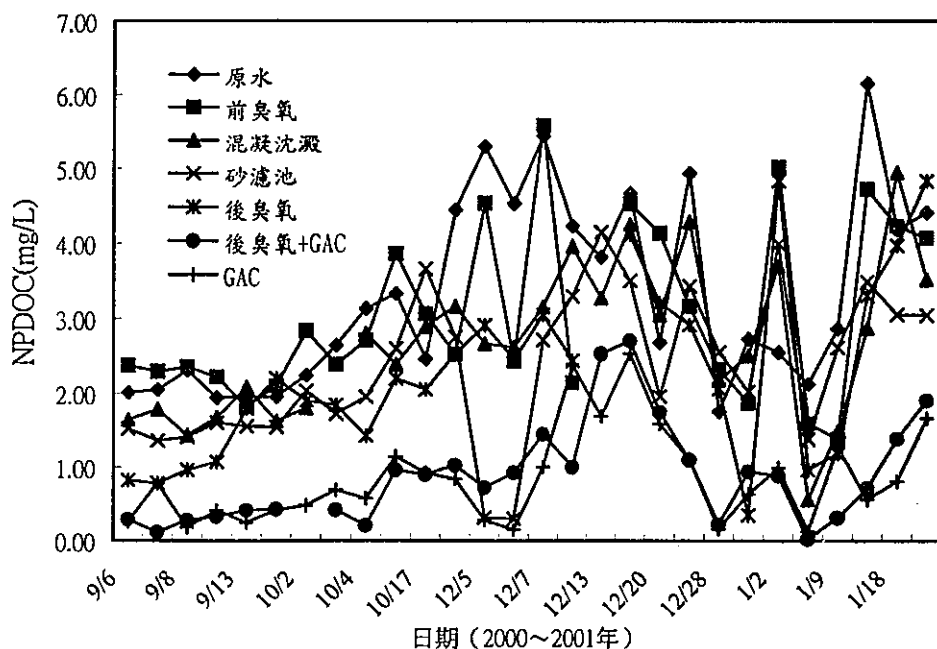
2-1 對有機前質之去除結果

圖一為鳳山原水模廠處理單元 A254 值的變化情形，進流原水 A254 值介於 0.03~0.04cm⁻¹ 之間，在前臭氧、混凝沈澱單元 A254 值有部分的減少，表示在臭氧氧化過程中，經由氧化或取代反應打破有機物之共軛鍵結及環狀結構造成 A254 值降低，試程 I 後臭氧單元降低了部分 A254，但主要的去除仍在活性碳床，試程 II 對於 A254 值之去除以活性碳床最為顯著。圖二為處理流程 NPDOC 變化情形，由圖中可發現混凝沈澱、砂濾池去除了部分的 NPDOC，但不論是試程 I 或 II 對於 NPDOC 的去除主要皆以活性碳床為主，此結果與 A254 測值以及實驗室分離原水

不同分子量的試驗結果吻合，顯示原水中經臭氧氧化後的小分子有機物藉由擴散進入活性碳的孔隙中被附著成長的生物膜所去除。對於有機前質去除而言，試程 I、II 在 NPDOC 以及 A254 之去除上兩試程間並無顯著之差異。



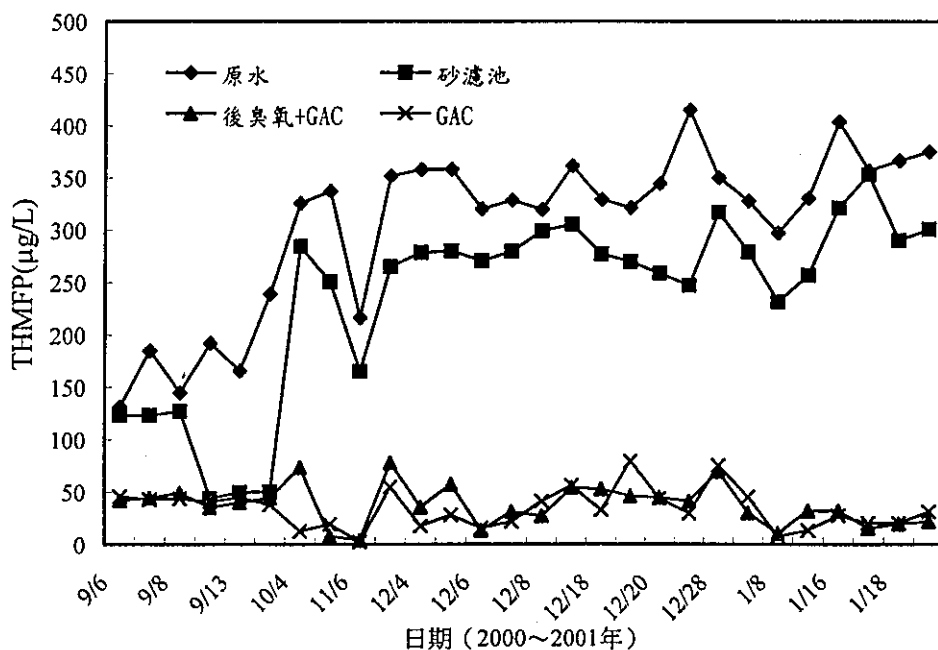
圖一 模廠處理單元出流水之 A254 變化情形



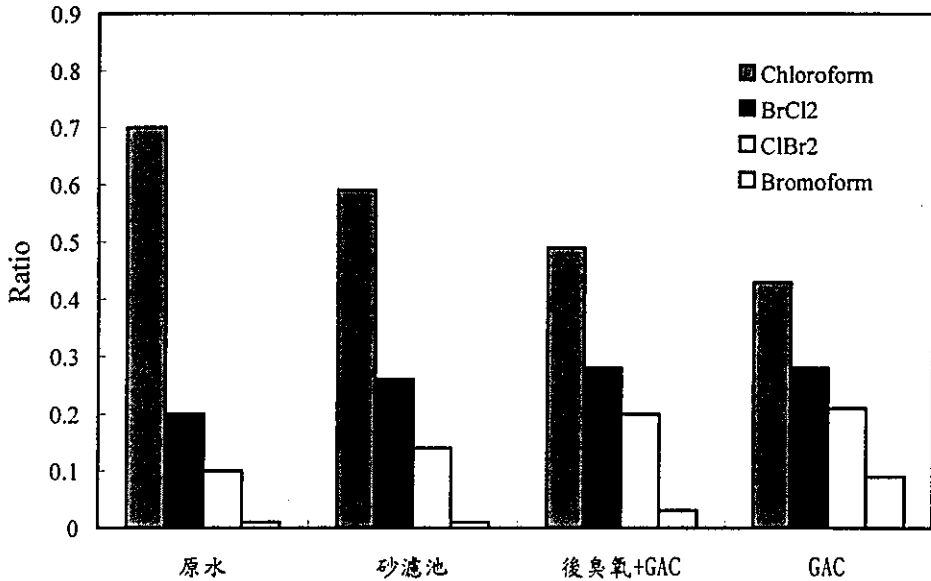
圖二 模廠處理單元出流水之 NPDOC 變化情形

2-2 消毒副產物生成潛能控制

針對處理流程中消毒副產物生成潛能之 THMFP 變化情形如圖三所示。試驗期間原水 THMFP 的變動範圍介於 120~400 $\mu\text{g/L}$ ，經砂濾池後可降低 20~40%，試程 I、II 之活性碳床出流水 THMFP 則在 70 $\mu\text{g/L}$ 以下，此應為前述 NPDOC 及 A254 值大幅下降所致。圖四為加氯培養生成 THMFP 中各物種的分佈情形，原水在試驗期間之溴離子 (Br^-) 濃度約在 100 $\mu\text{g/L}$ ，加氯培養之 THMFP 測值中約有 30% 是屬含溴物種之 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 及 CHBr_3 ，在經試程 I、II 之活性碳床後所佔比例則明顯增加，其中 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 增加較為顯著，此與對此 Yeh&Huang (1995) 曾指出，主要是水中溴離子 (Br^-) 因與臭氧反應生成 HOBr ， HOBr 易與水中屬直鏈狀之小分子有機物作用(例如 hydrophilic neutral)，而在原水中易與 HOCl 反應生成 CHCl_3 之有機物種(例如 humic acid、fulvic acid)，在經混凝-沈澱及砂濾後，有大部份已被去除，此對於活性碳床出流水而言，大部分已是屬直鏈狀之小分子有機物，因此容易與 HOBr 反應產生含溴之 THM 物種。



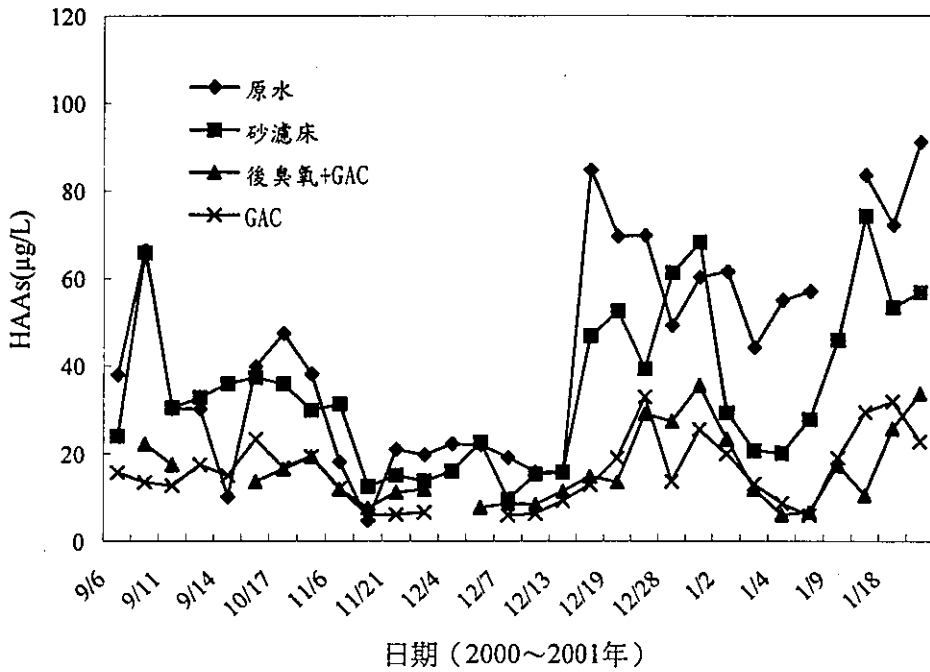
圖三 試驗模廠處理單元出流水之 THMFP 變化情形



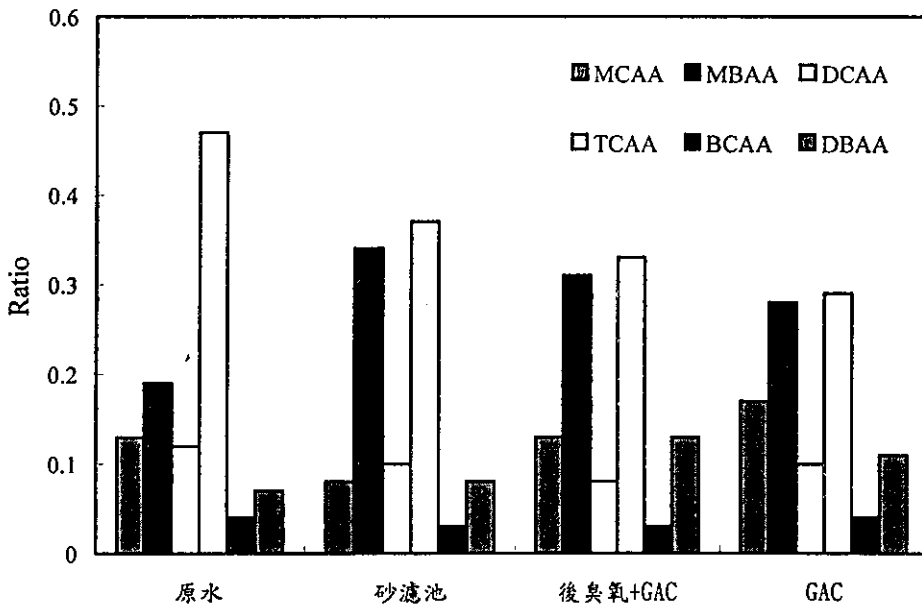
圖四 模廠處理單元出流水中 THMFP 物種分佈情形

圖五為鹵化醋酸生成潛能 (HAAFP) 在各處理流程之變化情形，原水 HAAFP 測值在 $40\sim 100\ \mu\text{g/L}$ ，含量較 THMFP 為低，試程 I、II 活性碳床出流水測值則降至 $10\sim 30\ \mu\text{g/L}$ ，顯示原水經過處理程序後，HAAs 的生成前質已被有效地降低並被去除，而兩試程之 HAAFP 測值並未有顯著差異，顯然其主要的控制因子仍是以活性碳床單元為主，此結果與 THMFP 相似。圖六為 HAAFP 中各物種的組成分佈，原水的 HAAFP 以 monobromoacetic acid (MBAA) 及 trichloroacetic acid (TCAA) 物種為主，試程 I 活性碳床單元 HAAFP 中含溴的物種明顯增加，試程 II 亦有相同結果。

由試程對消毒副產物生成潛能 (THMFP、HAAFP) 降低之結果發現，由於 THM 之生成前質中以苯環類之有機物質貢獻很大，而活性碳床對此類物質有良好之去除，所以生成 THM 的有機前質在活性碳床單元中可大幅降低，而試程 I、II 中活性碳床對於消毒副產物生成前質皆可有效地去除，但兩試程結果對於消毒副產物生成前質的控制並無顯著之差異。



圖五 模廠處理單元出流水之 HAA5 變化情形



圖六 模廠處理單元出流水中 HAA5 物種之分佈情形

2-3 處理水之安全性

表二為模廠單元出流水 BDOC 測值，砂濾床出流水之 BDOC 值為 0.26mg/L，試程 I 經後臭氧單元後，BDOC 值增加至 0.38mg/L，顯示後臭氧將有機物氧化後，增加了生物可利用的基質以致 BDOC 值增加，再經活性碳床 BDOC 降至 0.33mg

凡，顯示試程 I 中活性碳床內已具生物作用。而試程 II 對於 BDOC 未有顯著改變，反而有略微增加之趨勢，顯示試程 II 中活性碳床對於 BDOC 的吸附效果不佳，而未有微生物生長情形，與試程 I 去除的方式不同，但兩試程出流水之 BDOC 則較文獻所提之生物穩定性清水標準 0.15mg/L 略微高些 (Servais et al., 1995)。試程 I 後臭氧單元雖增加了有機物的生物可降解性，同時也促使後續活性碳床具生物活性，但出流水卻仍有生物穩定降低之疑慮，因此，試程 I 與試程 II 對於淨水程序之效益則有待更進一步之研究。

表二 處理單元生物活性碳 (BDOC) 測值

處理單元	砂濾床	後臭氧	試程 I -GAC	試程 II -GAC
BDOC (mg/L)	0.26	0.38	0.33	0.29

四、結 論

1. 鳳山原水經 UF 膜分離成不同分子量後，其中有機前質 (NPDOC、A254) 以及 THMFPP 主要分佈在分子量小於 1000 daltons 以下，而 HAAFP 則分佈在分子量小於 5000 daltons。
2. 試程 I、II 對於 THMFPP 及 HAAFP 的去除與控制主要在活性碳床單元，出流水分別為 70 μ g/L 及 30 μ g/L 以下。
3. BDOC 結果顯示試程 I 後臭氧接活性碳濾床內部已具生物作用，兩試程對於水質生物穩定性則有待更進一步之研究。
4. 後臭氧單元與生物活性碳床的串聯操作對於 NPDOC、A254、THMFPP 及 HAAFP 的去除與控制有明顯增進的效果。

誌 謝

本研究承蒙中華民國自來水協會提供經費補助使得完成；計畫執行期間，承蒙台灣省自來水公司第七區管理處相關人員提供熱心協助，在此表示十二萬分之謝意。

參考文獻

- 江弘斌，吳美炷，黃瑞聰，「台灣省自來水公司淨水場總有機鹵素與三鹵甲烷含量調查」，第二屆國際飲用水水質管理及處理技術研討會論文集，民國 85 年 5 月。
- 吳俊哲，吳志超，黃文鑑，柯雅雯，「臭氧、過氧化氫、氯胺等替代消毒劑消毒效能及消毒副產物產生之研究」，民國 90 年 5 月。
- 葉宜顯，「西歐自來水處理程式發展之近況」，自來水會刊，第 15 卷，第 4 期，pp.1-11，民國 85 年。
- Amy, G.L. et al., "Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter", *J. Am. Water Works Assoc.*, 79:1:43, 1987.
- Amy, G. L., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D., and Tan. L., "Molecular Size Distribution of Dissolved Organic Matter", *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.84, No.6, pp.67-75, 1992.
- Anderson, L. J. *et al.* "The Reaction of Ozone with Isolated Aquatic Fulvic Acid", *Org. Geochem*, 8:1:65, 1985.
- Chiang, P. C., Liang, C. H., and Chang, E. E., "Evaluation of Organic Precursors Removed by Ozonation and GAC Processes", *Proceeding of 11th IWSA-ASPAC Regional Conference*, Nov.1-5, Sydney, Australia, pp.47-54, 1998.
- Servais, P., Anzil., A. and Ventresque, C., "Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon (AOC) in Water", *Appl. Envir. Microbiology*, 55(10): 2732~2734, 1989.
- Servais, P., Laurent, P., and Randon, G., "Comparison of the Bacterial Dynamics in Various French Distribution System", *Jour. Water SRT-Aqua*, 44(1):10~17, 1995.
- Speitel, G. E. Jr., Symons, J. M., Diehl, A. C., Sorensen, H. W., and Cipparone, L. A., "Effect of Ozone Dosage and Subsequent Biodegradation on Removal of DBP Precursors", *J. Am. Water Works Assoc.*, May, 1993.
- Yeh, H. H., Huang, W. J., Hong, C. J., and Wang, S. C., "Advanced Treatment Processes for Disinfection By-products When Treating Polluted Source Water," presented at the 20th IWSA Congress, 9-15 September, Durban, South Africa, 1995.