

# 高級淨水程序應用於山上自來水廠淨水處理 及消毒副產物控制之模廠研究

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

- 1 逢甲大學環境工程與科學研究所研究生
- 2 弘光技術學院環境工程衛生系助理教授
- 3 逢甲大學環境工程與科學研究所助理教授
- 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

山上淨水廠原水中 TOC 以及溴離子含量偏高，因此經過加氯消毒之後，容易生成大量的消毒副產物，導致出水水質不佳，因此，本研究乃針對山上原水以預臭氧(Pre-ozonation)處理搭配傳統淨水程序以及活性炭吸附床，以探討高級淨水程序對於山上原水中消毒副產物生成前質的控制以及對 THMFP、HAAFP、Bromate 等消毒副產物的生成影響，並同時以生物性指標(AOC)來判斷活性炭床處理後水之生物活性。

試驗結果顯示：試程 I（前臭氧+傳統程序+後臭氧+活性炭）、試程 II（前臭氧+傳統程序+活性炭）出流水之 THMFP、HAAFP 都均分別低於 80 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$  以下，顯示兩試程對於山上原水消毒副產物生成前質均有良好之去除效果，但兩試程結果並無顯著之差異，此亦顯示砂濾後單獨使用活性炭吸附即可有效去除水中有機前質。在溴酸鹽之控制上則發現經後臭氧(Post-ozonation)單元後其濃度約為 25 $\mu\text{g/L}$ ，再經活性炭濾床後溴酸鹽則部分還原或去除而降至 10 $\mu\text{g/L}$  以下。另因山上原水原已含較高之溴離子濃度因此亦造成 THMFP、HAAFP 中以含溴的物種分別佔達 48%、41%。試程 I 後臭氧單元後 AOC<sub>Total</sub> 則明顯提高，並且以 NOX 可利用基質為主，再經活性炭床後 AOC<sub>Total</sub> 明顯降低，顯示活性炭床已具有生物活性，並對 AOC 有良好的去除效果。

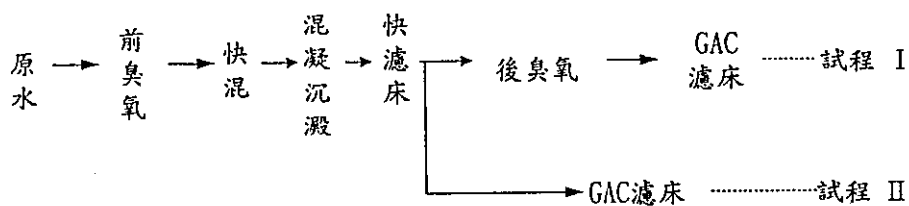
## 一、前 言

水是人類所賴以生存的重要因素之一，自來水水質的良窳也同時代表著高度文明重要指標的意義。加氯消毒為淨水程序用以控制水質衛生指標的傳統方法，

加氯消毒副產物是由消毒劑—氯和水中所含的天然有機物(NOM)所反應生成的，由於消毒副產物大多為已確定或疑似致癌性、致突變性物質，所以自來水中消毒副產物的生成與控制問題必定越來越受到重視。影響加氯消毒副產物生成的因素很多，主要有：有機前質、加氯劑量、pH 值、溫度、反應時間、溴離子濃度等(刁氏，1993)。近年來有關臭氧與水中溴離子的反應逐漸為人所重視，產生的溴酸鹽(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Bromate)為疑似致癌性物質。Bromate 的生成主要是與溴離子濃度、溫度、殘餘臭氧濃度、接觸反應時間及 pH 值有關(Holmes et al., 1994; Amy et al., 1993; Siddiqui et al., 1995; Kruithof, 1993)。此外，pH 值、鹼度和溫度的增加會促進 Bromate 的生成，而加酸或 ammonia 則能控制 Bromate 的生成(Galey et al., 2000)。根據江弘斌等(1996)之調查發現，台南山上淨水廠之原水中的 TOC 與氯離子、溴離子含量偏高，經過前加氯處理後，易有消毒副產物之生成。本研究乃針對山上淨水廠之原水特性探討以前臭氧接觸取代加氯並搭配活性碳床吸附之模廠淨水程序，對消毒副產物與生成前質之控制及出流水水質生物穩定性之影響。

## 二、研究方法

本模廠乃位於鳳山水庫內，試驗期間則以水車載運山上原水至模型廠之大型貯存槽中以進行連續試驗，整個模廠操作時間為 90 年 2 月 7 日~20 日，模廠設計的處理量為 120 升/小時。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 模型廠處理流程

試驗的程序可分為兩部分：試程 I 為混凝、膠凝、沈澱、快濾加上前臭氧(Pre-Oxidation)及後臭氧(Post-Oxidation)與活性碳濾床；試程 II 則為經前臭氧及傳統程序後不再加後臭氧而直接進入活性碳床，此二試程試驗主要在探討臭氧

對於消毒副產物的生成之影響以及其對於生物活性碳床 (BAC) 處理效果之影響。有機前質的主要分析項目為非氣提溶解有機碳 (NPDOC) 及 A254 值；而消毒副產物生成潛能的分析項目則包括三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 與含鹵乙酸生成潛能 (HAAFP)；其它的分析項目包括溴離子(Bromide)、溴酸鹽(Bromate)等。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。溴離子及溴酸鹽則以 Ion Chromatographic Method(DX-100, Dionex)。生物可利用有機碳 ( Assimilable Organic Carbon, AOC) 的分析則依 van der Kooij(1982)所發展之方法，將水樣培養之 P17 及 NOX 生長之最大菌落數 (N<sub>max</sub>) 的平均值，乘以 1000 除以各菌種之產率 (Yield value)，可分別求得 AOC<sub>P17</sub> 和 AOC<sub>NOX</sub> 值，此兩者相加即為 AOC<sub>total</sub> (  $\mu\text{g acetate-C/L}$  )，其中 AOC 分析的純菌主要為 *Pseudomonas fluorescens* strain P17 及 *Spirillum species* strain NOX 兩株菌。P17 菌株可利用較廣泛的營養源，如碳水化合物、氨基酸、芳香環酸及羧酸 (carboxylic acid) 等物質，但 P17 不會利用臭氧處理後之產物，如草酸(oxalic acid)，所以必須另外植入 NOX 來利用 P17 不能利用之草酸。此部分之實驗則於成功大學進行分析。

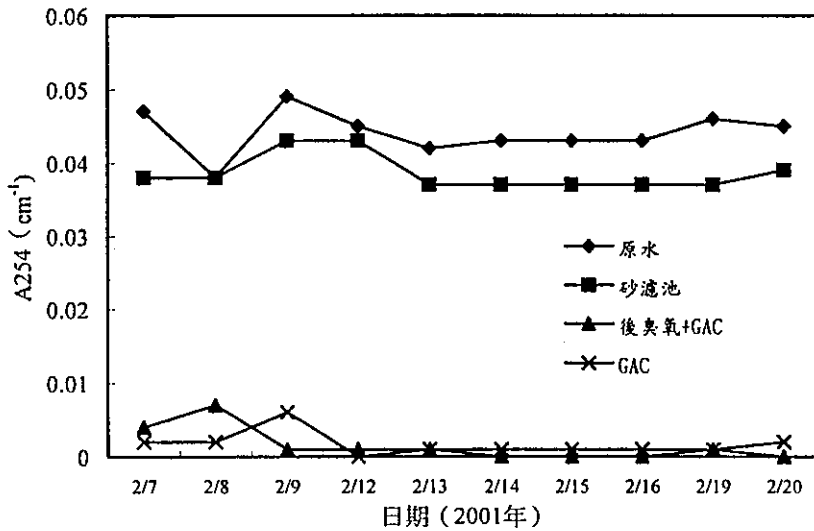
### 三、結果與討論

以下將針對有機前質之去除、溴酸鹽之生成去除、消毒副產物的生成潛能與處理水之安全性等四項進行討論。研究期間試程 I、II 中前臭氧劑量均控制在 5.4mg/min，試程 I 中後臭氧的劑量則為 2.7mg/min，因山上原水 NPDOC 介於 3~6mg/L 之間，應用臭氧劑量則相當於 0.9~1.8mg O<sub>3</sub> / mg NPDOC。此外，山上原水之溴離子濃度約都維持在 300  $\mu\text{g/L}$  上下。

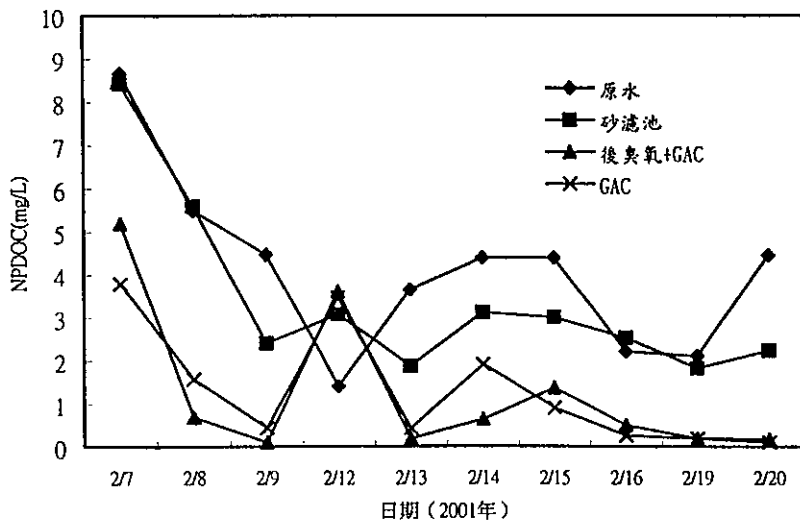
#### 1. 有機前質之去除：

圖二~圖四分別為山上原水及經模廠處理單元處理後之 A254、NPDOC 及 SUVA (A254/NPDOC) 值。由圖中可知，原水之 A254 值、NPDOC 及 SUVA 值分別介於 0.04~0.05  $\text{cm}^{-1}$ 、3~6mg/L 以及 0.5~2 L/mg-cm，由此可知原水中含類似腐植酸、黃酸等易被混凝去除之大分子有機物含量不高。此一特性亦顯示傳統

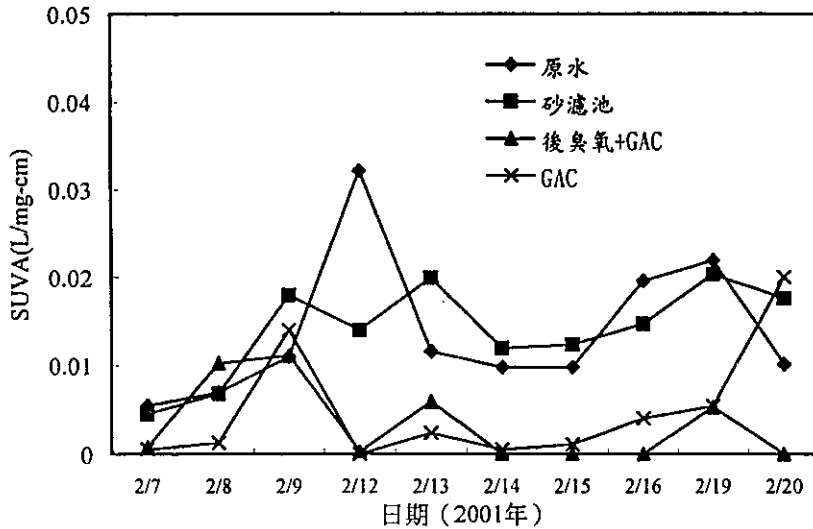
之混凝沈澱程序應無法大幅去除此類有機物，此亦可由圖中經混凝沈澱-砂濾後出流水之 A254 值或 SUVA 值變動不大加以證實。然經由活性碳濾床後出流水 A254 值、NPDOC 與 SUVA 值均呈明顯下降之結果得知，山上原水中 NPDOC 可能有大部分是屬活性碳易吸附之小分子有機物。再者藉由試程 I 與試程 II 出流水水質未有明顯之差異可知，兩試程對於有機物的去除主要是在活性碳床單元之吸附，後臭氧對於有機物的去除並未有明顯增進之效果，而兩試程中活性碳床主要是以單純的吸附機制去除有機物。



圖二 模廠處理單元出流水之 A254 值變化情形



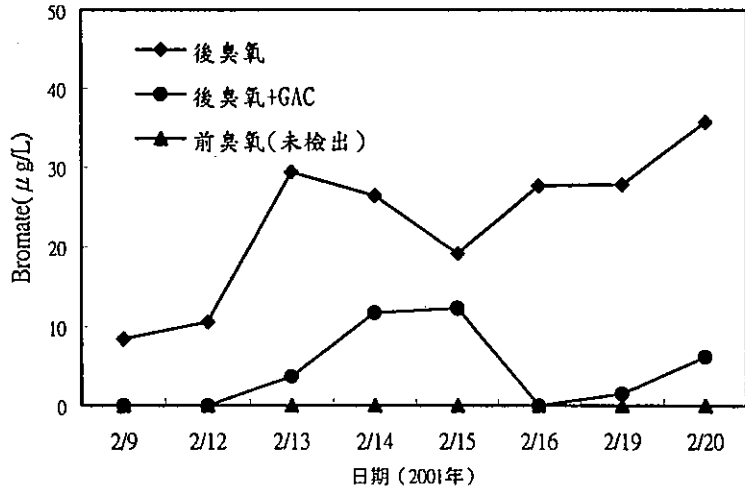
圖三 模廠處理單元出流水之 NPDOC 變化情形



圖四 模廠處理單元出流水之 SUVA 值變化情形

## 2. 溴酸鹽之生成與去除

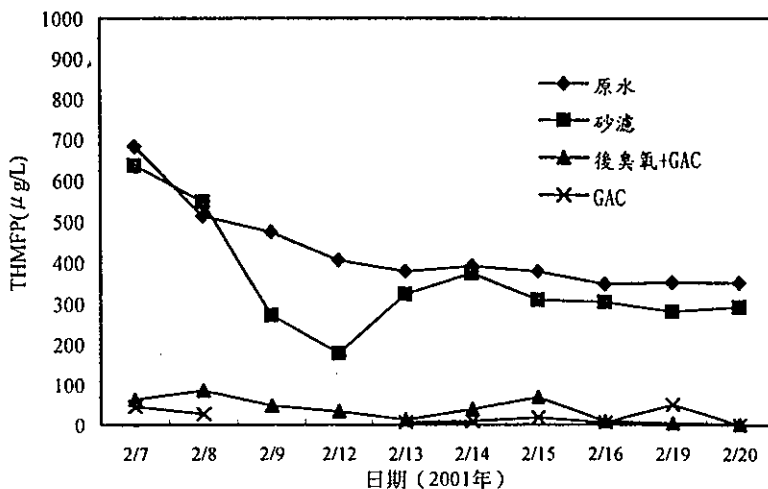
圖五為山上原水經模廠處理單元處理後溴酸鹽的生成情形。試驗期間於前臭氧後之採樣均未有溴酸鹽之檢出，溴酸鹽的生成主要在試程 I 中的後臭氧單元以及後臭氧後活性碳床單元，而試程 II 中的未接後臭氧之活性碳床出水則未檢測出溴酸鹽。造成此溴酸鹽之生成變化原因，筆者認為主要是因原水中含有許多會跟溴離子與臭氧競爭反應的還原性物質同時原水 NPDOC 及氨氮也較高，因此使得前臭氧單元中殘餘臭氧濃度不足以達到反應生成溴酸鹽。而在試程 I 後臭氧單元中競爭性的物質因已被前臭氧、混凝沈澱及砂濾床等單元所去除，溴離子能直接與臭氧產生反應生成中間產物 (HOBr/OBr<sup>-</sup>)，後臭氧單元中的殘餘臭氧再與生成的 HOBr/OBr<sup>-</sup> 繼續反應生成溴酸鹽。由圖中之測值可知後臭氧單元所產生的溴酸鹽濃度約在 10~30 μg/L 間，但經過活性碳床後溴酸鹽濃度則降至 10 μg/L 以下，溴酸鹽降低的原因可能是活性碳床的吸附溴酸鹽而降低，或是溴酸鹽被還原成溴離子所致。



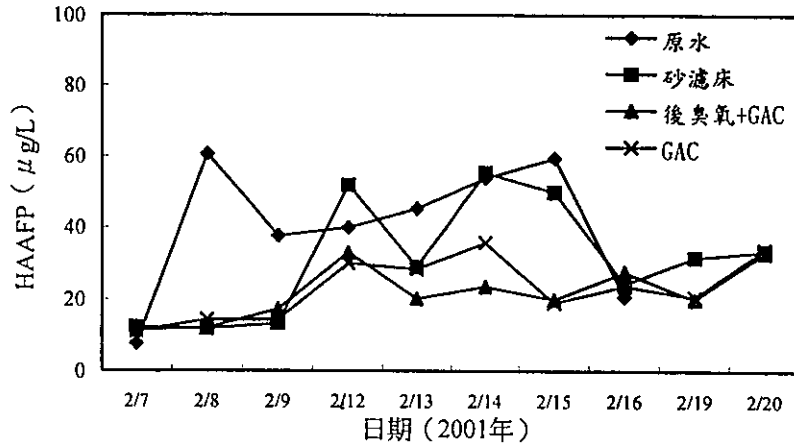
圖五 模廠處理單元出流水之 Bromate 變化情形

### 3. 消毒副產物的生成潛能:

圖六及圖七分別為山上原水及經模廠處理單元後 THMFP、HAAFP 的生成情形。山上進流原水的 THMFP 及 HAAFP 分別介於 300~400  $\mu\text{g/L}$ 、40~60  $\mu\text{g/L}$  間，此二潛值在經混凝沈澱及快濾之傳統程序後略有下降，但再經後臭氧及活性碳處理後則分別大幅降至 100、30  $\mu\text{g/L}$  以下，顯然後臭氧與活性碳對於消毒副產物生成前質的去除與控制具有良好的效果。如前所述，模廠處理單元對於有機前質的去除主要均發生在活性碳床單元，而有機物大幅地被去除直接導致了 THMFP 及 HAAFP 之降低，由此亦可驗證有機物乃主要構成山上處理水中 THMFP 及 HAAFP 之生成。

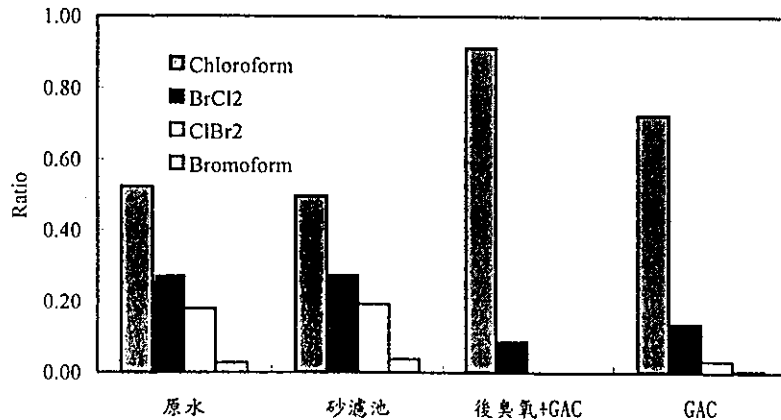


圖六 模廠處理單元出流水之 THMFP 變化情形

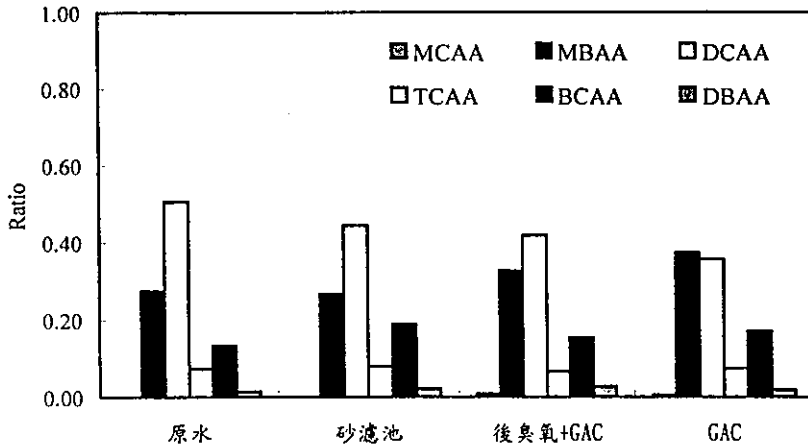


圖七 模廠處理單元出流水之 HAAFP 變化情形

圖八及圖九分別為試程 I、II 各單元出流水生成的 THMFP、HAAFP 中各物種的分佈情形。山上原水 THMFP 生成物種的分佈中含溴物種包括  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ 、 $\text{CHClBr}_2$  以及  $\text{CHBr}_3$  共三種，其總和濃度約佔了 48%，而山上原水的 HAAFP 中有高達 41% 是屬於含溴的物種-monobromoacetic acid (MBAA)、bromochloroacetic acid (BCAA)、dibromoacetic acid (DBAA)，此偏高之溴系物種主要乃應導因於山上原水中溴離子濃度較高。另由試程 II 活性碳床出流水 HAAFP 生成物種中含溴的物種佔了 56%，略微高於試程 I 之 51%，此因試程 I 中部分溴離子與後臭氧作用生成了溴酸鹽，而試程 II 僅單以活性碳床來去除溴離子，因此試程 II 活性碳床出流水 HAAFP 中含溴的物種較試程 I 來得高。此外，在 THMFP 中也與溴酸鹽的生成相類似，此乃意味山上原水在處理程序中溴離子濃度降低的原因與臭氧反應生成溴酸鹽以及經由活性碳床所吸附有關。



圖八 模廠處理單元出流水之 THMFP 物種之分佈情形



圖九 模廠處理單元出流水之 HAAFP 物種之分佈情形

#### 4. 處理水之水質安全性

臭氧之氧化功能主要以大分子有機物進行斷鍵成較小之有機物或將生物難分解之有機物破壞其結構後形成一些較易為生物分解之有機碳(BDOC)，因此舉凡經臭氧程序之出流水需格外加以注意其後可能產生之效應；如後加氯(post chlorination)消毒可能仍然會與此 BDOC 反應形成含氯消毒副產物，或是這些殘餘小分子有機質造成後續配水系統中微生物營養源而導致微生物快速繁殖成長進而危害水質安全性(Bouwer and Crowe, 1988)。因此在臭氧單元之後宜串接一生物活性碳濾床 (GAC) 以吸收先前已被臭氧斷鍵之小分子以有效地減低消毒副產物之產生及生物再滋長而穩定供水品質。分析處理水 AOC 之含量已廣泛用於表示出流水之生物穩定性，如有高含量之 AOC 的檢出則意味配水管網內有極高之微生物生長可能。AOC 測值是以 strain P17 及 strain NOX 可利用基質之總和來表示，若 AOC 中 strain P17 的測值較高，則意味著水中多以 strain P17 可利用之基質為主，這類物質則可藉由混凝沈澱去除，而 strain NOX 可利用的基質其親水性以及極性較高因此混凝沈澱並無法將其去除，則須藉助生物法或活性碳吸附的方式，因此，優勢菌種不同則表示基質形式不同而去除的方式也將有所差異，此二菌生長所消耗之碳量總和即為水體中 AOC 含量，而 AOC 的測值則代表水質生物穩定性之高低。

表 1 為原水各單元之 AOC 測值，山上原水中以 strain P17 可利用之基質為主，其中  $AOC_{P17}$  為  $22.2\mu\text{g-acetate-C/L}$ 、 $AOC_{NOX}$  則為 7.5，如取  $AOC_{Total}$  值與 NPDOC 值相比則可發現 AOC 佔 NPDOC 比例低於 1%，此乃顯示原水中可為微生物利用之碳源比例甚低。單由  $AOC_{Total}$  變化情形來看，前臭氧出流水  $AOC_{Total}$  經混凝沈澱、砂濾處

理後降至 15，其中以 AOC<sub>P17</sub> 下降最為明顯，故混凝沈澱、砂濾對於 strain P17 可利用基質去除效果較對 strain NOX 所能利用者佳，而經試程 I 後臭氧單元出流水 AOC<sub>Total</sub> 則明顯提高至 98，顯然後臭氧將部分水中有機物氧化大幅轉換生成 AOC<sub>NOX</sub> 可利用之基質。臭氧後經活性碳濾床其 AOC 值則又降至 36，降低了近 60%，此乃意味試程 I 之活性碳床內已具有生物性，並對 AOC 產生吸收去除效果。試程 II 砂濾後直接進入活性碳床 AOC<sub>Total</sub> 已降至 8.3，顯示原水中 strain P17 可利用的基質已被混凝沈澱所去除，而活性碳床主要去除則以 AOC<sub>NOX</sub> 為主，因此，兩試程中活性碳床所去除的是以 strain NOX 可利用的基質為主。此外，根據試程 I、II 活性碳床之 NPDOC 測值顯示，兩試程之活性碳床對 NPDOC 值之去除率並無顯著差異，由 AOC<sub>Total</sub> 值來看，試程 I 後臭氧提高了 strain NOX 利用之基質，活性碳床對於 AOC<sub>NOX</sub> 亦有去除效果（60%以上），卻增加了出流水之 AOC<sub>Total</sub>，故試程 II 出流水生物穩定性則較試程 I 高。而試程 I 後臭氧氧化有機物的同時也伴隨了溴酸鹽的產生，導致出流水臭氧副產物的形成，因此，後臭氧的應用對於淨水程序並無顯著增進效益。

表 1 原水及經模廠各單元處理出流水之 AOC 分析值

項目	山上原水	前臭氧	砂濾	試程 I - 後臭氧	試程 I - 活性碳床	試程 II - 活性碳床
AOC <sub>P17</sub>	22.2	31	3.6	13.6	7.9	3.3
AOC <sub>NOX</sub>	7.5	11.1	11.3	83.9	28.5	5
AOC <sub>Total</sub>	29.7	42.1	14.9	97.5	36.4	8.3

單位：μg-acetate-C/L

#### 四、結 論

1. 山上原水中之有機前質（NPDOC 及 A254）可藉由活性碳單元以吸附機制來去除。而後臭氧化程序對其去除效率並無顯著貢獻。
2. 山上原水經前臭氧單元後因原水中競爭性物質存在並未有溴酸鹽之檢出，但如再經後臭氧接觸後則發生溴酸鹽的生成，但經活性碳床後則可處理至 10 μg/L 以下。
3. 試程 I、II 均可有效降低消毒副產物的生成前質，由於原水溴離子含量較高，使得生成的 THMFP、HAAFP 中含溴的物種明顯偏高。

4.  $AOC_{Total}$  經兩活性碳床後明顯降低，顯示活性碳床已具有生物活性，試程 I 中的後臭氧明顯提高了  $AOC_{Total}$ ，同時也伴隨溴酸鹽的產生，因此，對淨水程序而言，後臭氧並無增進之效益。

## 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營業處王國堅經理及第七區管理處相關人員提供熱心協助，僅此致上最高之謝意。

## 參考文獻

- 刁秀華，「高級氧化預處理對自來水中含氮有機物生成之影響」，碩士論文，國立台灣大學環境工程研究所，臺北，1993。
- 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。
- 蔣本基，櫻基中，「矩形加氯池中總三鹵甲烷(TTHM)生成預測模式之研究」，第三屆水利工程研討會論文集，民國 75 年 5 月 30，31 日。
- 賴文亮，葉宣顯，曾怡禎，林銘洲，廖雅齡，「淨水程序與清水水質生物穩定性間關係之研究」，第十六屆自來水研究發表論文集，民國 88 年 11 月。
- Amy, G., Siddiqui, M., Zhai, W., and Debroux, J., "National Survey of Br<sup>-</sup> in Drinking Waters", *Jour: AWWA, Annual Conference Proceedings*, San Antonio, Texas, 1993.
- Bouwer, E J. and Crowe, P. B., "Biological Process in Drinking Water Treatment", *Jour: AWWA*, 80:9:82-93, 1988
- Galey, C., Gatel, D., Amy, G., and Cavard, J., "Comparative Assessment of Bromate Control Options", *Journal of Ozone Science & Engineering*, Vol. 22, No. 3, pp.267-278, 2000.
- Holmes, J. F., Rodman, D. J., and Ehrlich, F. H., "Optimisation of Ozone Processes for Disinfection and Advanced Oxidation of Drinking Waters in the UK, USA and the

Netherlands”, Proceedings of IOA Regional Conference, Zurich, Aug.30-Sep.2, 1994.

Kruithof, J., Meijers, R., and Schippers, J., “Formation, Restriction of Formation and Removal of Bromate”, *Water Supply*, Vol. 11, No. 3-4, pp.331-342, 1993.

Siddiqui, M., Amy, G., and Rice, R., “Bromate Ion Formation: A Critical Review”, *Journal of American Waterworks Association*, Vol. 87, No. 10, pp.58-70, 1995.

Van der Kooij, D., Visser, A., W. A. M., “Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water”, *Jour AWWA*, 1982.