

# 生物活性碳濾床對水中天然有機物之生物降解的影響

陳昌佑<sup>1</sup> 李宜珮<sup>2</sup> 盧至人<sup>2</sup>

1. 弘光技術學院環境工程系

2. 國立中興大學環境工程系

## 摘要

水中天然有機污染物 ( Natural Organic Matters, NOMs )於傳統淨水廠之去除效果並不顯著，特別是水中溶解性有機物 ( Dissolved Organic Carbon, DOC )。為提升傳統慢砂濾床(Slow sand Filter, SSF)對有機物質之去除效果，將其改為粒狀活性碳三明治濾床 (Granular Activated Carbon Sandwich Filter, GACSF)來提高有機物的去除效率。本研究是利用三鹵甲烷的小分子有機前質(precursor)-對羥基苯甲酸(p-Hydroxy-benzoic acid, PHBA)，利用改變粒狀活性碳三明治濾床之活性碳量和濾床中的位置效果及植種與否的最佳條件，探討在淨水程序中有機物的生物降解效率。為使 GAC 不達到吸附飽和現象，因此利用 Freundlich 等溫吸附曲線來推算最適宜的 GAC 量為 3.5 g，並進行管柱填裝。由於傳統的 SSF 約在第 5 天後則有明顯的生物降解現象，而 GACSF 初期有吸附現象，結果也發現 GACSF 管柱使出流水質較傳統 SSF 管柱更快達到穩定，並可持續此穩定狀況，由 0-47 天長期操作來看，SSF 或 GACSF 管柱其 DOC 的去除率都維持在 75%左右，唯 Bio-GACSF 此組的 DOC 去除率達到 79%，因此以給水品質來考量，增加 GAC 及植種有其優勢，是值得考慮的方式，並可知生物活性碳有助於生物降解現象的維持。

關鍵字：NOMs, 慢砂濾床，粒狀活性碳三明治濾床，DOC

## 一、前言

水源中常含有多種的天然有機物 (NOMs)，再加上近年來工業發展，人為產生的有機物也常常污染飲用水水源，導致水源除有 NOMs 外，也存在有其他的人工有機化合物，這些 NOMs 常帶給淨水廠很大的困擾，不但引發臭味、且使微生物於配水管中出現再生長(re-growth)及後生長(after-growth)現象，並增加了淨水處理的加氯量，使加氯消毒衍生出更多的消毒副產物，如三鹵甲烷(Trihalomethanes, THMs)及含鹵乙酸(Haloacetic acid, HAASs) 等，因此葉氏<sup>1</sup>提出自來水源有必要先進行原水的前處理工作，以確保飲用水的安全、減低餘氯在配水管中的耗損及加氯消毒時所產生的消毒副產物。

由於傳統的淨水流程對於 NOMs 的去除不易，因此在淨水設施中加入生物分解單元，目的是去除部份難分解的有機質及低濃度的有機污染物，因此若以生物膜附著生長之生物處理型態將更能發揮效果，其主要機制是利用生物膜生長系統的微生物相較穩定，可處理低濃度基質(如給水中之微量有機污染物)，及可累積生長緩慢之微生物質量等特性。而慢砂濾床(SSF)的生物分解機制，正可以提供有機物去除的一個處理方式(Rittmann, 1990)<sup>2</sup>。

SSF 系統早於 19 世紀於英國開始用來處理河川的水質，該系統最初的使用目的，是因衛生上的需要而去除飲用水中的顆粒物質，但後來卻演變以去除微生物顆粒為首要目標(Weber-Shirk *et al.*, 1997)<sup>3</sup>。SSF 系統要發揮最佳生物分解效應必須待微生物長成後才會出現 (Collins, 1991)<sup>4</sup>，NOMs 被當作生物分解之碳源及電子的供應者，因此出現於飲用水之典型低濃度 NOMs，能藉由生物膜的方式去除，微生物可以降低水中有機物的濃度，並可進行化學轉化，而大量之生物質量可附著或累積於介質上，造成較多之表面積，因此 Rittmann<sup>5</sup>研究發現，當 SSF 之濾床深度小於 1 m 時，仍有足夠的生物分解能力(Rittmann, 1984)。實場運用上，SSF 通常設置於給水程序中的一個單元(Montgomery, 1985)<sup>6</sup>。

利用具生物活性之過濾裝置以產生生物穩定性高的清水，在西歐地區至少已有 20

年之經驗，根據研究指出，以粒狀濾料且具備生物活性，配以一段或二段式設計，能夠確保高生物穩定性且低濁度清水品質，如生物活性碳 (Biological Activated Carbon, BAC) 的處理程序，藉由吸附作用，及生物膜上異營性菌之活性去除 DOC，被吸附之有機物部份被微生物利用以合成新的細胞體，部份則加以分解代謝來獲取能量。

英國最大之水公司泰晤士水公司 (Thames Water Utilities) 為了提升對有機物之去除效果，在經過模型及現場試驗，同時考量經濟性及時效性後，將傳統 SSF 改為所謂粒狀活性碳三明治濾床，即是在慢砂濾床之濾砂中加入約 75~200 mm 之粒狀活性碳 (Granular Activated Carbon, GAC) 夾層。如此上層之砂可保護 GAC 免於受懸浮固體物之阻塞，同時可維持慢砂濾床原有之生物床內之生物膜功能；下層之砂則可阻擋 GAC 上之生物流入清水中。再者，因慢砂濾床內之 GAC 層可有很長的空床接觸時間 (Empty Bed Contact Time, EBCT, 約 30~60 分鐘)，且含 GAC 夾層之慢濾床對總有機碳 (TOC) 及氯化有機物之前驅物質，均較傳統慢砂濾床有較高之去除率 (Rittmann *et al.*, 1987)<sup>7</sup>。

由於選擇生物濾床之濾料是 SSF 系統操作上一重要課題<sup>7,8,9,10</sup>，除了經費的考量之外，也關係著濾料上的生物質量 (Bio-mass) 與生長，因為 GAC 的富多孔性及不規則的表面構造使它相較於石英濾砂或無煙煤更適合生物生長。而活性碳包括粉狀活性碳 (Powder Activated Carbon, PAC) 及 GAC，當原水水質季節性變化大時，以 PAC 去除 DBPs 前驅物質之效果最佳，但缺點為 PAC 無法再生且所需量較多，且會產生大量污泥，GAC 則可再生，但前驅物質之去除效果較差 (Speitel *et al.*, 1989)<sup>11</sup>。

## 二、設備及方法

本研究以對羥基苯甲酸 ( $C_7H_6O_3$ , PHBA) 為人工模擬之 NOMs，初始溶液濃度為 20 mg/L。實驗以中部某地區地下水為原水。進行相關試驗時，進流水的溫度將不加以控制維持室溫，並保持無光照狀態，以防止藻類生長。實驗所用之小型 SSF 管柱模型槽為管徑 5 公分，高度 60 公分，總容積為 1.2 L 之玻璃管，如圖 1，內填以自來水廠所用之濾砂約 55 公分，其均勻係數為  $U=(D_{60}/D_{10})1.135$ 。並在慢砂濾模型管中，分別在管柱中的

上段、中段及下段，以 GAC ( 聯工化學工業-CP, 粒狀) 替代部分濾砂，即為粒狀活性炭三明治濾床(GACSF)，如圖 2。砂管柱採向上流式注入進流水樣，並每日調整固定之濾速為 1.5 mL/min，樣品由管柱上端採取。

實驗中植種菌種來源是取自中興大學中興湖水的一般菌種，以濃度各為 20 mg/L 的對羥基苯甲酸做為基質(及其他營養源添加，如表 1 所示)，以 Chemostat 馴化方式培養所得(如圖 3 所示)。菌種於正式使用前需增殖培養並定量，將菌液均質後填入每根管柱，加入體積為 300 mL，於填入管柱 1/3 高之濾砂時加入 100 mL 的菌液使其濾砂潤溼並將孔隙中的空氣趕出，如此重複步驟直至填滿整根管柱。

水樣的分析包括 pH、UV 254 (不飽和雙鍵)、基質濃度(PHBA) 及 DOC 等分析以了解水樣中物種特性的變化，分析方法彙整如表 2 所示。

本研究係利用活性炭配合慢砂濾管柱的生物降解，來加以去除水體中的有機物質為探討主題。實驗設計包括：

1. 活性炭加入量，利用 GAC 等溫吸附線來決定。
2. 活性炭夾層的位置，採用不夾活性炭 (Blank)、上夾碳層 (GAC 層中心距進流水端 15 cm)、中央碳層 (GAC 層中心距進流水端 30 cm) 之夾碳層之 GAC 三明治濾管，比較其 PHBA 之去除效率。
3. 連續流實驗分為：
  - (1) 空白組 (Blank, 只裝濾砂)
  - (2) 植種組 (Bio-Sand, 濾砂並植種)
  - (3) 活性炭組 (GACSF, 3.5 g GAC 夾層)
  - (4) 活性炭+植種組 (Bio-GACSF, 3.5 g GAC 夾層並植種)

砂管柱按照上述四種條件填裝後，同時進流 20 mg/L 的人工基質 PHBA，依照時程進行水樣的採取並分析。

### 三、結果與討論

1. 活性碳加入量-GAC 之吸附能力

使用 9 個 500 mL 的三角錐形瓶，各加入含有 43.2 mg PHBA 的 200 mL 溶液，並分別加入 1、2、3、4、5、8、10、12 及 16 g GAC，將此三角錐瓶放置於震盪器上震盪約 2 小時後，將瓶內水樣以 0.45 μm 醋酸纖維濾紙過濾除去碳粒及雜質，然後以 HPLC 分析濾液中殘留 PHBA 的量，並利用 Freundlich 等溫吸附線經驗公式分析吸附數據，來了解粒狀活性碳之吸附能力。

$$x/m = q = K C^{1/n} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

x = 被吸附溶質之量(mg)，此實驗中為 PHBA。

m = 吸附劑重量(g)，此實驗中為 GAC。

C = 溶液剩餘溶質濃度(mg/L)。

K 及 n = 常數，且在不同溶質及溫度下需校正。

由表 3 之吸附數據依循 Freundlich 理論，化簡式(1)為式(2)，利用 log q 與 log C 之圖，可得一直線(如式 3)，由斜率及截距決定 K 及 n 值。

$$\text{Log } q = \text{log } K + 1/n (\text{log } C) \dots \dots \dots (2)$$

$$Y = 0.9234 + 0.4229x \dots \dots \dots (3)$$

$$Y = \text{log } q, X = \text{log } C$$

可得到 n = 2.365 及 K = 8.383

將公式轉換為式(4)：

$$x/m = 8.383 \times C^{1/2.365} \dots \dots \dots (4)$$

因 GACSF 於進流初期會出現吸附現象，為決定 GAC 適當的加入量，故以先前實驗發現<sup>12</sup>，單以石英濾砂管柱進流 PHBA 濃度為 20 mg/L 之試程，於 1.5 days 後開始出現生物降解的現象，此時 PHBA 殘留濃度為 8.00 mg/L，PHBA 水樣以 1.5 mL/min 速度進流，故 GAC 加入量 X=3.2 mg，因此進行之後的實驗時將採填入 3.5 mg 之 GAC 量。

## 2. 活性碳夾層的位置

決定 GAC 於 SSF 管柱中的適當位置，本實驗以 PHBA 溶液為模擬基質，進流濃度均為 20 mg/L，分別進流於 3 根連續流慢砂濾管柱，管柱條件分別為：為不夾粒狀活性碳 (blank)、上夾碳層 (GAC 層中心距進流水端 15 cm, upper-AC)、中夾碳層 (GAC 層中心距進流水端 30 cm, middle-AC) 的 GAC 三明治慢砂濾管柱，啟動後分析水質狀況。

由圖 4 可發現，除了 blank 組外，其餘 upper-AC 與 middle-AC 兩根管柱都同樣置入 3.5 g 的 GAC，以出流水的 DOC 比值(C/Co)則以 middle-AC 這根管柱出現較低的曲線，顯示 GAC 夾在中間段可使生物分解出現較明顯的差異。

由於 DOC 的降解，除了藉由 GAC 吸附去除外，還有生物性吸附及轉化降解，依圖 4 之 DOC 濃度曲線皆出現下降，表示三組試程均有生物分解現象產生，且由實驗結束後發現三根管柱濾砂皆有 Schmutzdecke 的生物層產生，更映證了生物作用的降解。

由 Kim 等 (1997) 指出<sup>13</sup>，DOC 可因生物降解及活性碳吸附作用分為四個部份：

- (1) 可被吸附但不可被生物降解的部份(ADOC)
- (2) 不可被吸附但可被生物降解的部份(BDOC)
- (3) 可被吸附且可被生物降解的部份(A&BDOC)
- (4) 不可被吸附且不可被生物降解的部份(NRDOC)

PHBA 為小分子有機酸屬於第(3)者，其本身有可能同時藉由吸附作用及生物降解及轉化作用來加以去除，但是大部分 A&BDOC 若是藉由生物降解及轉化作用，其可造成較長的 GAC 使用時間，可增加 ADOC 的去除效率。若以生物膜形成穩定後比較去除效率，三者相差不大(最終 C/Co $\approx$ 0.2)，但是在生物膜形成穩定之前，Blank 殘留較多的 DOC，而位於中層的活性碳則可迅速的降低 GACSF 初期運轉 DOC 偏高的問題，對於給水品質的穩定性有相當的幫助，由此可印證出慢砂濾床加入活性碳是有益於對水中天然有機質的去除效益，而生物活性碳的功能將可提升傳統 SSF 的給水品質。

### 3.連續流實驗

於圖 5 為空白組(Blank)與植種組(Bio-Sand)於實驗 14 天內其 UV254 值變化圖，其增加濾砂植種效果(Bio-Sand)於啟動後 0~3 天的水質穩定效果較佳，但於 3~14 天之間，管柱濾砂有無植種，對於 UV254 的去除並無明顯差異，由此可知濾砂植種於實驗啟動初期可迅速降低 UV254，但長期來看，因為 Blank 組也會出現生物降解現象，故對於 UV254 的去除並無明顯助益。

由圖 6 為 Blank 與 Bio-Sand 於實驗 14 天內其 DOC 濃度趨勢圖，其曲線的型態與圖 5 類似，即植種的管柱其 DOC 濃度於進流初期較低，因此 SSF 管柱植種優點是因濾砂植種影響，可將微生物的遲滯期減至最低，使生物膜形成較快穩定。

圖 7 為活性碳組(GACSF)與活性碳植種組(Bio-GACSF)於實驗 14 天內其 UV254 值趨勢圖，其活性碳組與活性碳且植種組其 PHBA 的去除效率相比較，0~3 天之間 Bio-GACSF 管柱並未增加對 UV254 的去除，反而 GACSF 組出現較低的 UV254 值。推究其原因，可能是因為啟動初期，PHBA 會被 GAC 吸附，若是加入植種的菌液，Bio-GACSF 管柱中部分 GAC 的吸附位址被為微生物所佔據，反而造成出流水中 UV254 的增加。

圖 8 為 GACSF 與 Bio-GACSF 於實驗 14 天內其 DOC 濃度趨勢圖，於 3~14 天之間，不管 GACSF 有無植種，對於去除 DOC 的效率兩者相差不多，其曲線亦類似圖 7，因此 Bio-GACSF 對於 0~3 天間去除 DOC 並無多大幫助。

以長期操作來看，傳統 SSF 的出流水質會有週期性變化。由圖 9~12 分別表示 UV254 與 DOC 在不同管柱 0~47 天的變化圖。由這四張圖可以發現一個現象，即 GACSF 的出流水質較為穩定，植種的管柱在 GACSF 管中亦較為穩定，而管柱的操作週期，由圖 9、10 可看出傳統 SSF(僅有濾砂)約 35 天，而從圖 11、12 的 GACSF 管柱來看，其操作週期並不明顯(較 SSF 的操作週期為長)，故生物活性碳(BAC)對於砂濾池有其正面的影響。表 4 為此四組實驗 DOC 總去除率，由 0~47 天長期操作來看，不管是只有濾砂的管柱(SSF)，或是填裝 GAC 的管柱(GACSF)，其 DOC 的去除率都維持在 75%左右，唯獨

Bio-GACSF 此組的 DOC 去除率達到 79%，因此以給水品質來考量，增加 GAC 及植種有其優勢，是值得考慮的方式。

#### 四、結論

1. GACSF 於進流初期會出現吸附現象，為決定 GAC 適當的加入量，利用 Freundlich 等溫吸附線經驗公式分析吸附數據，來了解粒狀活性碳之吸附能力，並決定填入 3.5 mg 之 GAC 量。方程式為：

$$x / m = 8.383 \times C^{1/2.365}$$

2. 於 GACSF 中，DOC 的降解，除藉 GAC 吸附去除外，還有生物性吸附及轉化降解。於 blank、upper-AC 與 middle-AC 三根管柱進行比較，以出流水的 DOC 比值(C/Co)則以 middle-AC 這根管柱出現較低的曲線，顯示 GAC 夾在中間段可使生物分解出現較明顯的差異。
3. 慢砂濾床加入活性碳是有益於對水中天然有機質的去除效益，位於中層的活性碳可迅速的降低 GACSF 初期運轉 DOC 偏高的問題，對於給水品質的穩定性有相當的幫助，且生物活性碳的功能將可提升傳統 SSF 的給水品質。
4. 傳統慢砂濾池中，植菌與非植菌對 DOC 的去除的效果差異並不大。
5. 活性碳三明治濾床，植菌與非植菌對初期運轉的 DOC 去除的效果差異並不明顯，但對於持續運轉(約 30 天)，有穩定水質的效果。
6. 本研究之 PHBA 於傳統 SSF 的操作週期約 35 天，而 GACSF 管柱來看，其操作週期並不明顯(較 SSF 的操作週期為長)，故生物活性碳(BAC)對於砂濾池有其正面的影響。
7. 以 0-47 天長期操作來看，不管是只有濾砂的管柱(SSF)，或是填裝 GAC 的管柱(GACSF)，其 DOC 的去除率都維持在 75%左右。
8. 以給水品質來考量，增加 GAC 及植種有其優勢，是值得考慮的方式。

Table 1 The inorganic Nutrition for Chemostat incubation

Category ( Concentration, g/L )	Dosage( mL in 1L)
NH <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ( 5 g/L )	2.8
CaCl <sub>2</sub> ( 23 g/L )	2.0
MgSO <sub>4</sub> ( 8.6 g/L )	2.0
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (3.5 g/L )	4.0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ( 55 g/L )	10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ( 60 g/L )	2.0
NaOH ( 1 N )	5.0

Table 2 The analysis items and Methods in the experimentation

Items	Analysis Method
PH	pH meter
Unstable double bond amount	UV detector ( $\lambda = 254$ nm)
PHBA Concentration	HPLC
DOC concentration	TOC analyzer

Table 3 The calculating data for Freundlich formula

M(g)	C(mg/L)	x/m(mg/g)	Log q	Log C
1	8.4619	34.7381	1.5408	0.9275
2	7.5240	17.8380	1.2513	0.8764
3	5.4537	12.5821	1.0998	0.7367
4	1.9956	10.3011	1.0129	0.3001
5	1.5381	8.3324	0.9208	0.1870
8	0.2579	5.3678	0.7298	-0.5885
12	0.1088	3.5909	0.5552	-0.9633
16	0.0773	2.6952	0.4306	-1.1119

Table 4 The DOC removal efficiency in SSF & GACSF columns

DOC removal efficiency	Blank (Sand)	Bio-Sand	GACSF	Bio-GACSF
0~14 days	72.27%	75.02%	76.83%	78.24%
0~47 days	74.91%	74.23%	74.71%	78.67%

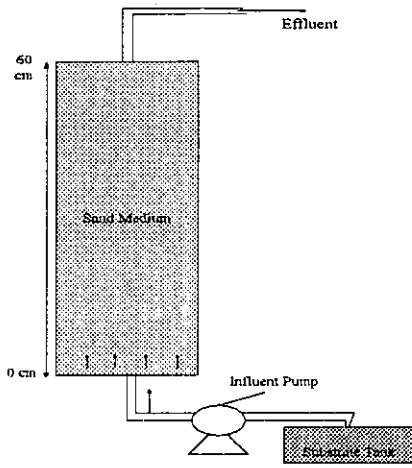


Fig. 1 SSF apparatus

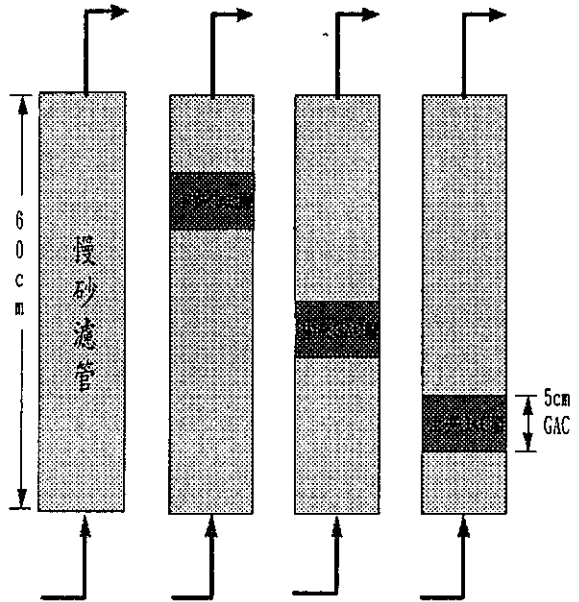


Fig. 2 The GAC position in SSF columns

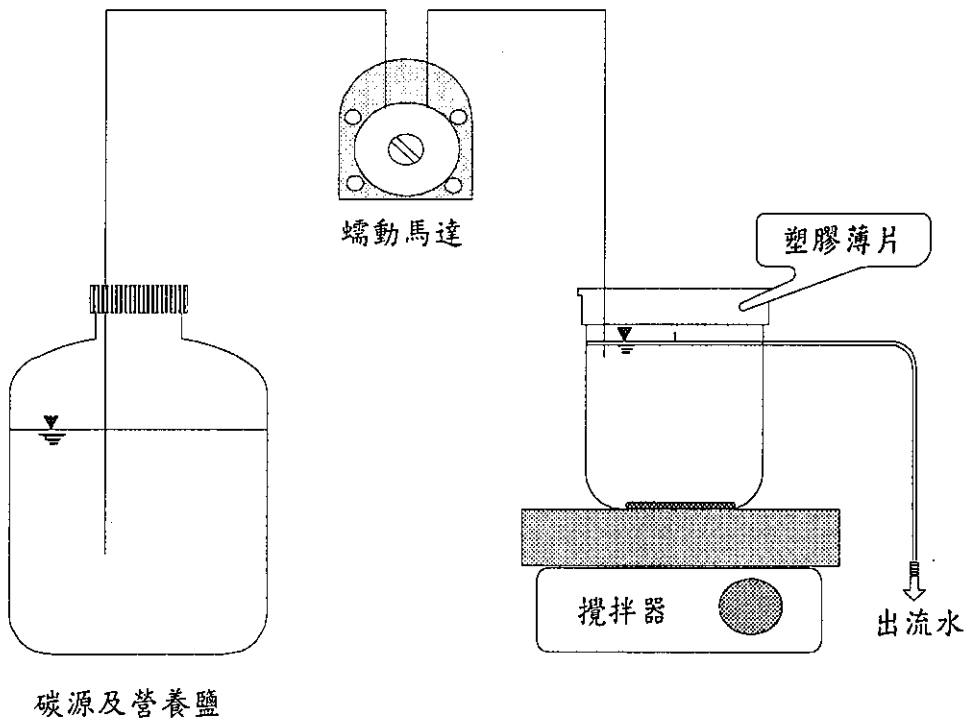


Fig.3 Chemostat apparatus

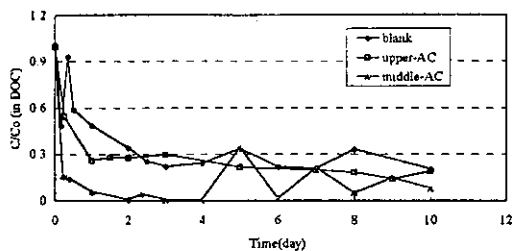


Fig. 4 The DOC ratio for different position of GAC in GACSF column

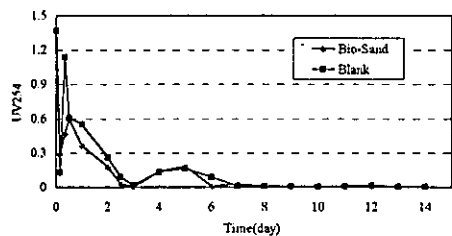


Fig. 5 The UV254 shifting of Blank & Bio-Sand runs with time on 0-14 days

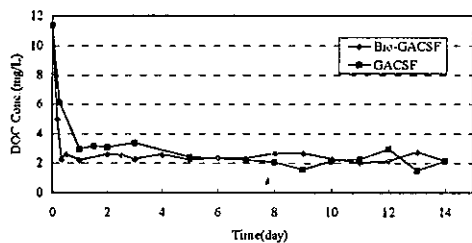


Fig. 8 The DOC shifting of GACSF & Bio-GACSF runs with time on 0-14 days

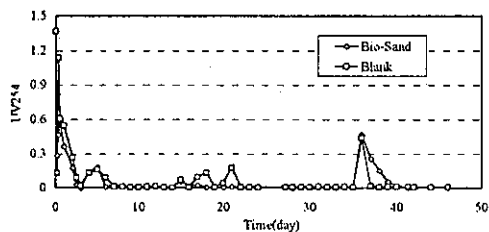


Fig. 9 The UV254 shifting of Blank & Bio-Sand runs with time on 0-47 days

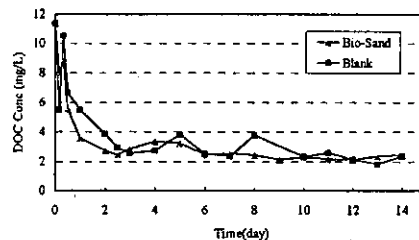


Fig. 6 The DOC shifting of Blank & Bio-Sand runs with time on 0-14 days

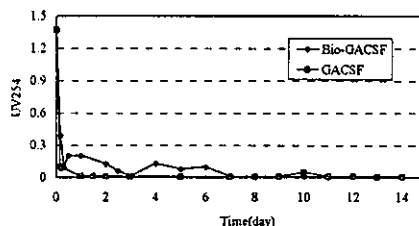


Fig. 7 The UV254 shifting of GACSF & Bio-GACSF runs with time on 0-14 days

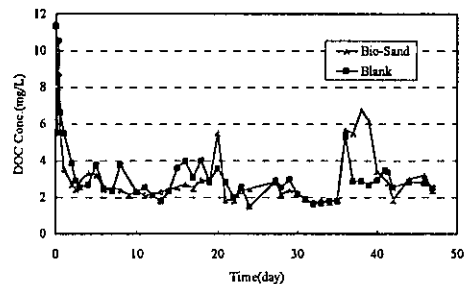


Fig. 10 The DOC shifting of Blank & Bio-Sand runs with time on 0-47 days

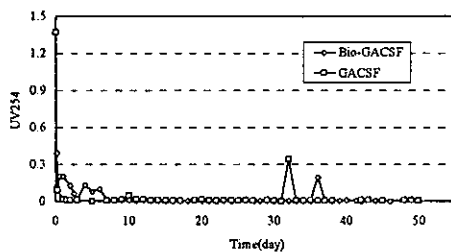


Fig. 11 The UV254 shifting of GACSF & Bio-GACSF runs with time on 0-47 days

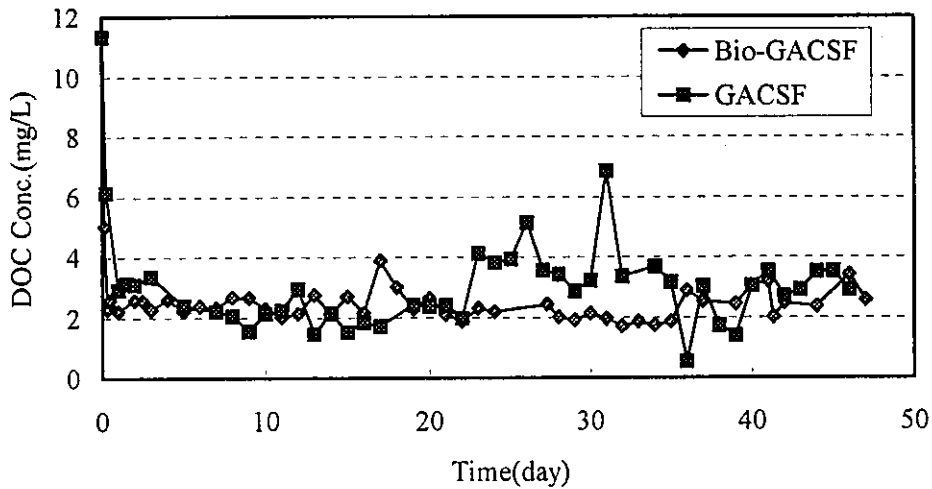


Fig. 12 The DOC shifting of GACSF & Bio-GACSF runs with time on 0~47 days

#### 五、參考文獻

1. 葉宣顯 (1998), "本省自來水水源溶解性有機物成份之分析及現有淨水程序對其去除率之評估", 國立成功大學環境工程學系研究報告。
2. Rittmann, B. E. (1990), "Analyzing Biofilm Processes Used In Biological Filtration", AWWA, Vol. 82, No. 10, pp. 62-66.
3. Weber-Shirk, M. L. and R. I. Dick (1997), "Physical-Chemical Mechanisms In Slow Sand Filters", AWWA, Vol. 89, No. 1, pp. 87-100.
4. Collins, M. R. (1991), "Removal Of Natural Organic Matter By Conventional Slow Sand Filtration", AWWA-UNH Slow Sand Filtration Workshop.
5. Rittmann, B. E. And V. L. Snoeyink (1984), "Achieving Biologically Stable Drinking Water", AWWA, Vol. 76, No. 10, pp. 106-112.
6. Montgomery, J. M. (1985), "Water Treatment Principles and Design-Slow Sand Filters", JMM, pp. 545-546.

7. Rittmann, B. E., W. Bae, E. Namkung, and C. J. Lu. (1987), "A Critical Evaluation of Microbial Product Formation in Biological Processes", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 19, pp. 517-528.
8. 盧至人.(1992). "吸附能力及生物分解能力對飽和活性碳生物再生的影響". *中國環境工程學刊*, Vol. 2, No.4, pp. 219-224.
9. Speitel, G. E., C. J. Lu, X. J. Zhu, and M. H. Turakhia. (1989), "Biodegradation and Adsorption of a Bislute Mixture in GAC Columns", *WPCF*, Vol.61, pp.221-229.
10. Speitel, G. E., M. H. Turakhia, and C. J. Lu.(1989), "Initiation of Micropollutant Biodegradation in Virgin GAC Columns", *AWWA.*, Vol.81, pp.168-176.
11. Speitel, G. E., M. H. Turahia, and C. J. Lu. (1989), "Biodegradation and Adsorption of Micropollutant Biodegradation in Virgin GAC Columns", *J. American Water Works Association*, Vol. 81, pp. 168-176.
12. 陳昌佑(1998), "生物分解在慢砂濾中對有機物之去除效應", 國立中興大學環工系博士班資格考核書面資料。
13. Kim, W. H., W. Nishijima, E. Shoto, and M. Okada, (1997) " Competitive Removal of Dissolved Organic Carbon by Adsorption and Biodegradation on Biological Activated Carbon." , *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 35 ,No. 7, pp. 147-153.