

# 高分子聚合物對淨水水質影響評估

\*劉雅瑄，\*\*駱尚廉，\*\*\*官文惠，\*\*\*\*胡景堯，\*\*\*\*朱象熙

\*博士班研究生，\*\*教授\*\*\*助理教授，\*\*\*\*碩士班研究生  
台灣大學環境工程學研究所，明志技術學院環境與工程學系

## 摘要

本研究利用環保署公告可添加於飲用水處理過程之三種高分子聚合物：聚氯化乙烯二甲基胺 (Poly(diallyldimethyl ammonium chloride, Poly(DADMAC)) 及 氯甲基一氧三環二甲基胺 (Epichlorohydrin dimethylamine polymer, EPI-DMA Polyamines) 為助凝劑應用在水處理混凝/膠凝程序中；其中聚丙烯醯胺為非離子性，聚氯化乙烯二甲基胺為陽離子性高分子聚合物。實驗結果顯示，具陽離子之高分子聚合物對 TOC 與濁度均有較佳的處理效果。實驗結果顯示，對濁度均有良好的處理效果，但由於原水濁度過低，故 TOC 之去除效果較差。若原水利用高嶺土外加濁度，使濁度分別增加至 50NTU，100NTU，150NTU 及 200NTU，則可發現，鳳山淨水場的 TOC 去除效果於 50-100NTU 間為最佳，有 35-40% 的去除率。

## 前言

混凝程序應用於淨化水質已有數百年歷史，早期多以鋁、鐵之無機鹽類作為混凝劑。高分子聚合物係屬具高分子量之有機聚合體，在水處理之混凝程序中可藉由吸附、表面電性中和或架橋作用，而加強懸浮微粒之混凝及沈澱效果，故其已被廣泛應用於自來水之淨水程序中。1952 年，Ruehrwein 及 Ward 首先利

用合成有機聚合物作為具黏土性質懸浮液之凝結劑，使得天然聚合物(樹膠、澱粉等)引起人們的興趣。1967 年，美國 EPA 正式認可 Calgon Corp. 之 CAT-FLOC 為第一種可適用於飲用水處理之合成有機聚合物後，聚合物於是被普遍的應用於水及廢水處理上<sup>(1)</sup>。合成有機聚合物大都被當作助凝劑使用，以減少金屬鹽混凝產生膠羽的體積和增加強度<sup>(2)</sup>。根據 Glasgow 和 Hsu(1982)<sup>(3)</sup> 之研究顯示：添加陰離子聚合物作為助凝劑會使高嶺土和鐵氫氧化物的聚集增強二倍。James 和 O'Melia(1982)<sup>(4)</sup> 發現混濁的表面水以鋁加陽離子聚合物代替鋁單獨處理時污泥體積會降低 60%。合成有機聚合物較少作為混凝劑，雖然它們對顆粒具有去穩定化的能力。

然而，某些高分子聚合物的單體可能具有毒性或致癌性，故德、法、美等國則對其使用於飲用水淨水處理有不同嚴格程度之限制；瑞士、日本甚或禁止高分子聚合物在飲用水處理過程中之使用。我國環保署則公告聚丙烯醯胺，聚氯化已二烯二甲基胺 (Poly(diallyl-dimethyl) ammonium chloride, Poly(DADMAC)) 及 氯甲基一氧三環二甲基胺 (Epichlorohydrin dimethylamine polymer, EPI-DMA Polyamines) 三種高分子聚合物為可使用於飲用水淨水處理藥劑，不過需在原水濁度大於 250NTU 時方可使用，並有最大添加量的限制。

聚合物對顆粒去穩定化的機制首先由 Ruehrwein & Ward(1952)<sup>(5)</sup> 提出，再由 Healey & La Mer(1962)<sup>(6)</sup> 進行修正。稍後 Kasper(1971)<sup>(7)</sup>，Gregory(1976)<sup>(8)</sup> 以靜電板模方式考慮聚合物吸附顆粒所造成的電荷中和和顆粒電荷逆轉等正效應。對於負電荷顆粒而言，混凝效率和陽離子聚合物的分子量無關，但是和它的電荷密度有關。

如前所述，有二個基本模式可用以解釋聚合物對顆粒去穩定化的作用：(1) 高分子聚合物會先吸附在微細固體粒子的表面，使其界達電位(Zeta Potential)降低；(2) 高分子聚合物會使懸浮粒子間會形成架橋作用，產生膠凝，生成比無機鹽混凝劑密度大的膠羽，有較快的沉降率並減少污泥的體積。既然二個機制包括聚合物吸附在顆粒表面，則 SS 濃度和最佳聚合物劑量之間必定有一個計量的關係，這個結果由 Ruehrwein(1952) 研究 Kaolinite 懸浮液和陽離子聚合物接觸而被證實，混凝所需的混凝劑量則取決於固體物量和聚合物種類。在有腐植質存在的懸浮液，腐植質因具有陰離子多元電解質的特性，會經由錯合物的生成而先和聚合物反當高分子聚合物作為助凝劑時，會經由架橋作用使懸浮顆粒的體積變大，或藉由中和顆粒表面的電荷以減少電荷斥力，促進過濾介質和顆粒之間的相互吸附。所以，轉移和附著機制可以促進高分子聚合物和顆粒間膠羽的形成，形成的膠羽通常體積較大且凝聚力較強，可以抵抗較強的水面剪力。

本研究之對象研究場址為第七區管理處之鳳山淨水場。其原水性質具有低濁度、高總有機碳的特性，故傳統淨水程序（添加硫酸鋁作為混凝劑）無法有效解決水中之 TOC 的問題。若選擇添加高分子聚合物作為助凝劑，可在水中有機物與懸浮顆粒間形成架橋作用，增加 TOC

之去除率。然而，過低之濁度代表原水中的懸浮顆粒也相當少，其多少之總量足夠作為架橋作用所需之“橋墩”，有賴實驗成果加以釐清。故本研究測試美國 NSF 列錄有案而常被美國飲用水業界所使用之三種高分子聚合物凝聚劑，探討其為混膠凝劑對於低於 250NTU 濁度原水之處理效果，成效可供本公司與環保署等相關單位之參考，做為爾後是否建議環保署認同美國 NSF 列錄高分子聚合物及建請環保署放寬使用規範之依據。

## 材料與方法

本研究以台灣省自來水公司第七區鳳山淨水場之原水為研究對象，為模擬現場實際處理流程，本研究實驗分兩階段進行。第一部份為模擬混凝/膠凝程序之瓶杯實驗，以找尋最佳加藥種類與加藥點，並探究高分子聚合物對濁度、TOC 等水質參數之影響；第二部份為模擬消毒程序之加氯實驗，包括不同之加氯方式，以及不同高分子聚合物對三鹵甲烷產生量之影響。

### 瓶杯實驗

實驗進行前先進行原水水質參數之分析，包括 pH（酸鹼度計，ATI Orion model 320），濁度（濁度分析儀，HACH 2100P），TOC（總有機碳分析儀，O. I. Corporation Model 700）。爾後取 1L 原水於燒杯中，加入各種混凝劑及/或高分子助凝劑，調整快混轉速 120 rpm，3 分鐘，慢混轉速 25 rpm，30 分鐘，最後再靜置 30 分鐘待其沈降，反應溫度為室溫，取上澄液立即進行水中濁度及 TOC 分析。

為比較高分子聚合物分別作為混凝劑或助凝劑之影響，瓶杯試驗之加藥部份分三類進行：包括（1）以硫酸鋁（GR grade）為混凝劑（2）以高分子聚合物（採

我國環保署公告之聚丙烯醯胺 (Polycrylamide)，聚氯化二烯二甲基胺 (Poly(diallyldimethyl) ammonium chloride, Poly(DADMAC)) 及氯甲基一氧三環二甲基胺 (Epichlorohydrin dimethylamine polymer, EPI-DMA Polyamines) 三種高分子聚合物，其基本性質如表一所示) 為凝劑(3) 以硫酸鋁為凝劑並以不同種類及濃度之高分子聚合物為助凝劑。

### 加氯實驗

由於高分子聚合物為有機物，故其亦可能再消毒加氯過程中產生三鹵甲烷，故本研究將比較添加以及不添加各種高分子聚合物對三鹵甲烷生成之影響。此外，為了解不同加氯點對三鹵甲烷生成之影響，本研究亦進行前加氯與後加氯兩種不同之消毒程序模擬實驗。

#### (1) 前加氯實驗

取1L之瓶杯試驗後上澄液，加入NaOCl溶液作為氯化劑(Nacalai, Co., 75 % w/w)。於25°C反應七日後量測其總餘氯濃度。爾後加入Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(10 % w/w)溶液約0.2 mL以去除餘氯，隨即進行消毒副產物之分析或保存。分析與保存方法同即時採樣之QA/QC要求。

#### (2) 後加氯實驗

本方法參考水質分析標準方法中列舉之步驟。瓶杯實驗後，取300 mL之上澄液，加入NaOCl溶液作為氯化劑(Nacalai, Co., 75 % w/w)，加入之濃度應使反應後餘氯之濃度為2 mg/L至5 mg/L。並加入磷酸buffer控制pH於7.0±0.2之間。25°C反應七日後，量測其總餘氯濃度。爾後，加入Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(10 % w/w)溶液約0.2 mL以去除餘氯，隨即進行消毒副產物之分析或保存。分析與保存方法同即時採樣之QA/QC要求。

### 三鹵甲烷分析

採用環保署公告之標準方法(環署檢字第00551號 NIEA W781.50A)分析水中之總三鹵甲烷含量。將含揮發性三鹵甲烷之水樣，以密封瓶採樣並保存在低溫狀態下，再以注射針取出水樣注入吹氣捕捉設備(O.I. 4560)中濃縮。經濃縮後之樣品繼以載流氣體導入氣相層析儀(HP 5890型)分離(Colume, DB 502-2)測定，以電解導電感應偵測器(Electrolytic Conductivity Detector, 簡稱ELCD; 或Hall Detector, 簡稱HD; O.I. Corporation Model 4430 + O.I. Corporation Model 5300)檢測水樣中總三鹵甲烷之濃度。

### 結果與討論

#### 以硫酸鋁為主要凝劑之凝劑實驗

化學凝劑程序中凝劑的主要作用為破壞膠體粒子的穩定性。當凝劑加入水中後，凝劑中之陽離子借由電性中和及電雙層壓縮等作用，使顆粒表面之電位降低(減少Zeta Potential)，並減低粒子間靜電斥力，粒子間之能量障礙亦隨之下降，膠體粒子因倫敦引力(London dispersion)或凡得瓦爾力(van der Waals force)作用而彼此接近，最後產生碰撞而凝聚。本研究利用目前國內最常用的硫酸鋁(alum, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14~18H<sub>2</sub>O)作為凝劑，並針對濁度與TOC分別進行探討。

針對濁度之去除，鳳山淨水場之原水，硫酸鋁在極少加藥量時即有80%~90%之去除效率，但於實驗過程中可發現，較少加藥量時(5~20 mg/L)所產生之沈澱膠羽非常膨鬆，且容易破裂，故選擇50 mg/L為硫酸鋁之最佳加藥點(圖1)。

以硫酸鋁為混凝劑對於水中有機物之去除，並無法得到良好的處理效果。對鳳山淨水場之去除率均在50%以下，且極不穩定，無任何規律可言。此現象表示鋁鹽去除TOC的機制主要是以去除顆粒性的有機物為主，當水中有顆粒性的有機物存在時，其去除率就提高，而當水中大多為溶解性有機物時，其去除效果就不理想，由於此場之原水中顆粒性有機物含量甚低，且分佈並不均勻，因此TOC的去除率產生極大的差異（圖2）。

#### 以高分子聚合物為主要混凝劑之混凝實驗

高分子聚合物之凝聚效果較不受酸鹼值之影響。於瓶杯實驗中，鳳山淨水場原水之pH約為7.7~8.0，再添加本實驗所採用之三種高分子聚合物後，水樣的pH並無明顯的變化，且不受高分子聚合物劑量之影響，由此可知高分子聚合物並不會消耗水中的鹼度，這是無機鹽類混凝劑所沒有的優點。

以高分子聚合物為混凝劑去除濁度的實驗可發現，針對鳳山淨水場之原水濁度有較佳的去除效率，三種高分子聚合物均能將原水之濁度降至1NTU左右（圖3），去除率約在60%~75%之間。若將高分子聚合物與前節中之鋁鹽混凝劑比較可發現，以鋁鹽作為混凝劑對濁度有較高去除率。此外，在瓶杯實驗的靜置過程中，水樣之上澄液較為混濁，並有細小的膠羽漂浮於上方，其結構雖不密實但也不易攪散。由於有上述的問題，因此高分子聚合物並不宜單獨作為混凝劑使用。

關於水中有機物之去除效果，由於高分子聚合物本身亦為合成之有機化合物，只是具有極大分子量較易被顆粒吸附，故若添加於原水中作為混凝劑或助凝劑，亦可能是水中TOC之來源，為釐

清混凝/膠凝處理後之TOC來源究竟是高分子聚合物亦或是原水中之自然有機物(NOM)，故先行於實驗室配製含不同濃度高分子聚合物之水樣，進行總有機碳之分析。圖4為不同濃度高分子聚合物水樣之TOC含量。圖中顯示三種高分子添加濃度與水中TOC呈線性關係，且三種高分子對TOC相當類似，經估算每1mg/L之高分子聚合物約貢獻0.5mg/L之TOC。此一數值可作為後續TOC分析實驗之質量平衡基準。鳳山淨水場之原水中的濁度過低，懸浮固體太少，以致於水樣加入高分子聚合物進行混凝後，TOC之去除效果不佳，且易發生TOC去除率之圖形不穩定的跳躍狀，甚至不減反增。

#### 以高分子聚合物為助凝劑之混凝實驗

由初步實驗的結果可以發現，添加聚丙烯醯胺(PAM)，氯甲基一氧三環二甲基胺(DMA)及聚氯化乙烯二甲基胺(DAD)作為助凝劑後，對濁度的去除有良好的效果，但並未對水中有機物的濃度產生明顯的影響，其可能的原因主要為原水濁度不足。根據美國環保署指導手冊"Enhanced Coagulation and Precipitative Softening Guidance Manual"(1999年5月)，欲使高分子聚合物去除水中之有機物之效果顯著，則必須使水中之懸浮固體量增加；只有在水中懸浮固體物與混凝之膠羽足夠的情形下，高分子聚合物才能利用本身具備的官能基與懸浮固體物或混凝後之膠羽形成較大之膠羽，將水中的有機物一併帶除沉降；然而由於鳳山淨水場之原水濁度甚低，故無法完成上述之反應，反而使高分子溶解於水中成為有機物的來源之一。

接著以鳳山淨水場為原水，並以高嶺土作為外加濁度的來源，其濁度範圍由5NTU至250NTU，以50mg/L之硫酸鋁為混凝劑，高分子聚合物之濃度均為

0.2 mg/L。結果如圖 5 示。由實驗結果可知，當以氯甲基一氧三環二甲基胺聚合物 (DMA) 及聚丙烯酰胺 (PAM) 為助凝劑時，增加水中濁度對 TOC 的去除率仍然會產生負值，但以聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 為助凝劑時，TOC 的去除率均維持正值，這表示增加水中濁度無法吸附殘留於水中的氯甲基一氧三環二甲基胺聚合物 (DMA) 及聚丙烯酰胺 (PAM)，但可有效去除殘留於水中的聚氯化己烯二甲基胺 (DAD)。由表一可知聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 為一種陽離子性的高分子聚合物，而水中造成濁度的顆粒大多帶負電，兩者之間可能因靜電力產生較強的鍵結，故去除效果較佳。

如前所述可知聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 對 TOC 之去除效果較佳，故後續實驗均以聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 為助凝劑。由去除濁度的實驗可發現，DAD 對鳳山淨水場之原水有較佳的去除效率，可將原水之濁度降至 1NTU 左右 (圖 6)，去除率約在 65%~75% 之間，外加濁度後水樣之濁度更可以降到 1NTU 以下。

利用聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 去除鳳山淨水場原水 TOC 之效果並不理想 (圖 7)，但外加濁度後 (75NTU~196NTU) 卻可達到 35%~45% 之 TOC 處理效率，然而必須注意的是聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 之加藥量不宜過高，適當加藥量約為 0.2mg/L 左右。

綜合上述結果，可以發現在鳳山淨水場於不同濁度使用聚氯化己烯二甲基胺 (DAD) 時之最佳加藥量為 0.2mg/L。

#### 加氯消毒實驗

水體中天然有機物 (natural organic matter, NOM) 的存在會成為消毒副產物

的前驅物質，其經淨水單元加氯消毒會生成會三鹵甲烷等致癌消毒副產物 (DBPs)；此外，NOM 對飲用水淨水處理工程的影響亦包括了引起黃褐色之色度、破壞水質外觀造成氣味問題；加速淨水廠設備及配水管路的腐蝕；會干擾高級淨水處理，如陰離子交換或薄膜程序等。

鳳山淨水場之原水加氯消毒後生成之三鹵甲烷分別為 109.5 $\mu$ g/L (後加氯), 113.7 $\mu$ g/L (前加氯)；因為傳統程序中對消毒副產物生成前質的去除率以混凝為主要單元，故前加氯中之水體有機物尚未經沉降即和氯結合，故前加氯之原水所生成之三鹵甲烷遠高於後加氯，其中圖 9 與圖 10 分別為鳳山淨水場三鹵甲烷各成份之含量變化圖，後加氯實驗中一溴二氯甲烷與二溴一氯甲烷之濃度遠低於前加氯實驗中之濃度。

#### 結論與建議

1. 以硫酸鋁為混凝劑，可去除約 90-100% 之濁度，但對 TOC 約只有 30% 之去除率。但若單獨以高分子聚合物為混凝劑，對濁度之去除效果有 90%，但對原水 TOC 不但無去除效果，反而會因高分子本身亦是有機物，故最終 TOC 反而增加。
2. 高分子聚合物對 TOC 貢獻度之背景實驗顯示，本研究所選用之三種高分子，每 1mg/l 高分子約貢獻 0.5mg/l 之 TOC。
3. 由於自然界之顆粒表面多數帶負電荷，且鳳山淨水場原水之懸浮顆粒表面，無機成分約佔 70%，故本研究所選用之三種高分子聚合物中，僅陽離子性之高分子聚合物聚氯化己烯二甲基胺 (DAD)，可藉由靜電力吸附至固體顆粒表面，始可對水中 TOC 有去除效果。

4. 使用高分子為助凝劑約可增加 20-30%之 TOC 去除量。
5. 由於本研究之對象淨水場原水濁度非常低，無法有效提供足夠之“橋墩”，予以高分子形成架橋作用，故適當之外加濁度（50-100NTU）可增加 TOC 之去除率。
6. 以高分子做為助凝劑，去除水中 NOM 之機制，會因 NOM 之性質而有所不同，且各淨水場原水之性質也有極大之差異，故此一結論去除高分子為助凝劑去除水中之 NOM 只有一個水場可能不具代表性，建議應找尋不同性質之原水進行更多的相關實驗始可確定濁度下限。
7. Kasper, D. R. "Theoretical and Experimental Investigations of the Flocculation of Charged Particles in Aqueous Solutions by Polyelectrolytes of Opposite Charge," Ph.D.-thesis, Calif. Inst. Technol., Pasadena, 1971.
8. Gregor, J. E., Fenton, E., Brokenshire, G., Van Den Brink, P. and O'Sullivan, B., "Interactions of Calcium and Aluminum Ions with Alginate," *Wat. Res.*, Vol. 30, No. 6, pp.1319-1324, 1996.

### 參考文獻

1. Kaeding, U.W., Drikas, M. and Dellaverde, P. J., "A Direct Comparison between Aluminum Sulfate and Polyaluminium Chloride as Coagulants in A Water Treatment Plant," *Water Supply*, Vol. 10, No. 4, pp.119-132, 1992.
2. Aizawa, T., Magara, Y. and Musashi, M., "Problems with Introducing Synthetic Polyelectrolyte Coagulants into the Water Purification Process," *Water Supply*, Vol. 9, pp.27-35, 1991.
3. Glasgow, L. A. and Hsu, J. P., "An Experimental Study of Floc Strength," *A.I.Ch.E.J.*, Vol. 28, pp.779-784, 1982.
4. James, C. R. and O'Melia, C. R., "Considering Sludge Production in the Selection of Coagulants," *J. AWWA*, Vol. 74, pp.148-151, 1982.
5. Ruehrwein, R. A. and Ward, D. W., "Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes," *Soil Science*, Vol. 73, pp.485-492, 1952.
6. Healey, T. W. and LaMer, V. K., "The Adsorption-Flocculation Reaction of a Polymer with an Aqueous Colloidal Suspension," *J. Phys. Chem.*, Vol. 66, pp.1835-1867, 1962.

表一 高分子聚合物基本性質

類型	主要成分	分子式	分子量	環保署 添加規定*	來源
非離子性	Polycryl amide (PAM)	$(C_3H_5NO)_n$	ca. 10,000	最大添加劑量不得超過 1mg/l	Aldrich 43494-9 (液狀)
-	Epi-DMA	$(C_2H_7N \cdot C_3H_5ClO)_n$	-	最大添加劑量不得超過 20mg/l	Aldrich 40911-1 (液狀)
陽離子性	Poly(Diallyldimethyl) (Poly(DADMAC))	$(C_6H_{16}N \cdot Cl)_n$	100,000 ~ 200,000	最大添加劑量不得超過 10mg/l	Aldrich 40901-4 (液狀)

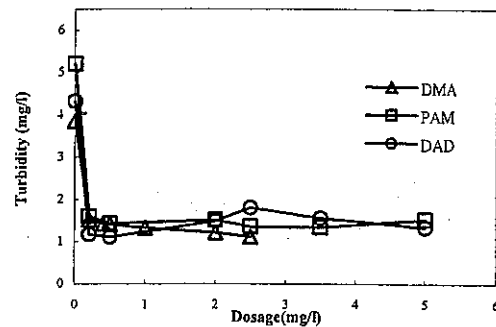


圖3 高分子聚合物加藥量對濁度去除曲線圖

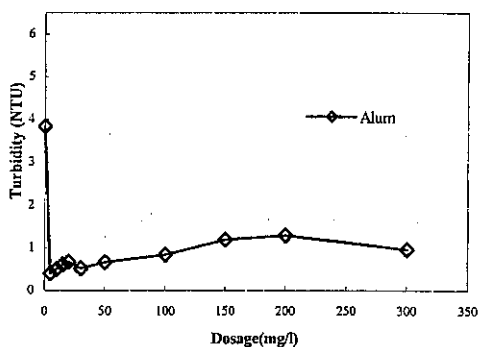


圖1 硫酸鋁加藥量對濁度去除曲線圖

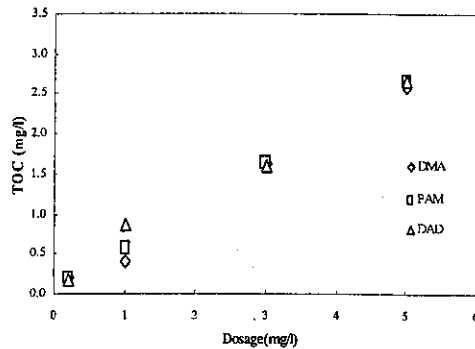


圖4 高分子聚合物對水中TOC之關係圖

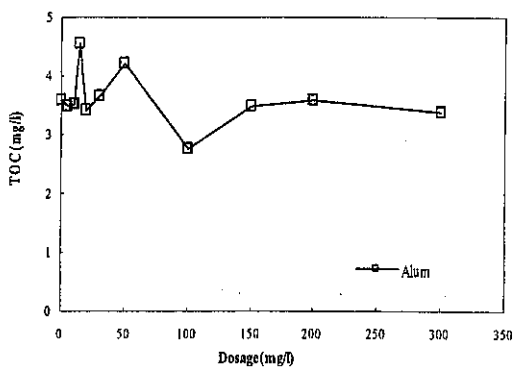


圖2 硫酸鋁加藥量對TOC去除曲線圖

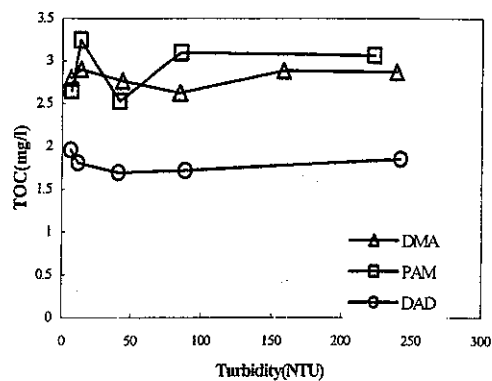


圖5 不同外加濁度對鳳山淨水場原水之TOC去除曲線圖

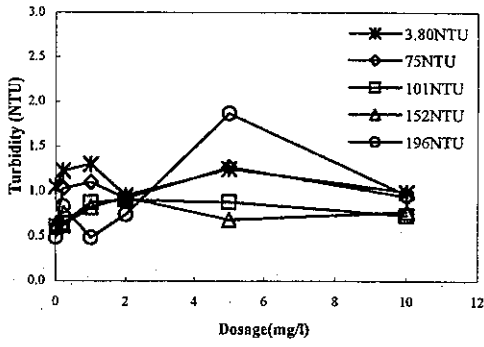


圖6 不同外加濁度時，DAD加藥量對鳳山淨水場之濁度去除曲線圖

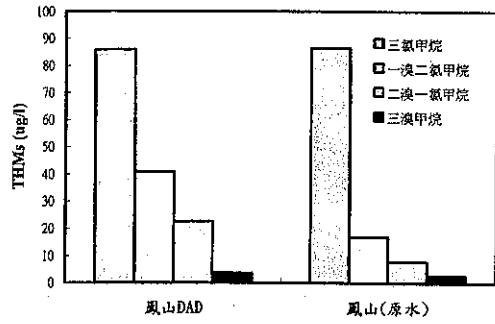


圖9 鳳山淨水場三鹵甲烷各成份之含量變化圖—前加氯實驗

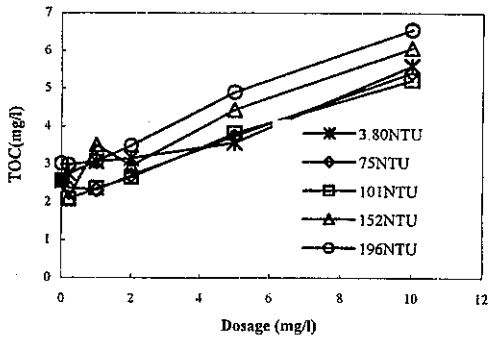


圖7 不同外加濁度時，DAD加藥量對鳳山淨水場之TOC去除曲線圖

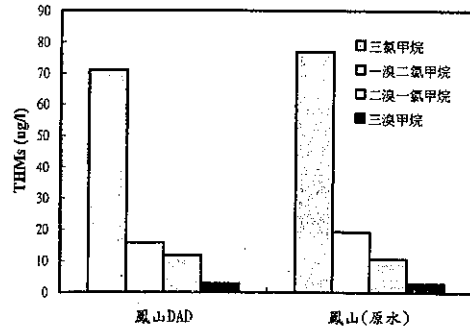


圖10 鳳山淨水場三鹵甲烷各成份之含量變化圖—後加氯實驗

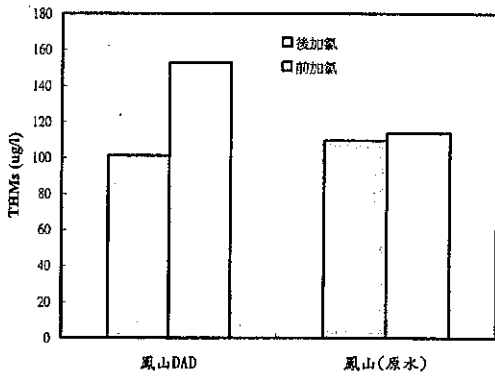


圖8 鳳山淨水場之三鹵甲烷濃度變化圖