

活性炭濾床控制臭氧消毒副產物-Bromate、AOC 之研究

黃文鑑*、彭曉萱、王春鎮

弘光科技大學 環境工程系

摘要

本研究以臭氧副產物；溴酸鹽 (bromate, BrO_3^-) 及生物可利用有機碳 (Assimilable Organic Carbon, AOC) 為對象，探討粒狀活性炭 (GAC) 濾床對其之去除效率，實驗中以快速小型吸附管柱 (rapid small-scale column test, 簡稱 RSSCT) 及模廠型活性炭濾床進行連續流操作。實驗結果顯示，比較三種活性炭對 BrO_3^- 之吸附貫穿曲線圖，顯示 F-400 對 BrO_3^- 有較佳之去除能力，研判應是 F-400 活性炭含有較多鹼性官能基及較高 pH_{ZPC} 對 BrO_3^- 較能發揮吸附或還原力。本研究以一般 GAC 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 BrO_3^- 去除影響不大。模廠 GAC 濾床長期操作結果顯示，進流水 BrO_3^- 濃度控制在 $100 \mu\text{g/L}$ 、AOC 來源以配製六種醛類 (formaldehyde、acetaldehyde、propanal、glyoxal、nonanal、decanal) 濃度各別為 $40 \mu\text{g/L}$ 條件下，活性炭在連續操作 350 天 (累積進流量約 12600 倍濾床體積)，出流水 BrO_3^- 及 AOC 去除效率分別為 80-96%、41-85%，同時由分析進、出流水中 Br^- 離子濃度變化，約有 83-91% 之 BrO_3^- 被 GAC 還原為 Br^- ，推測水中 BrO_3^- 去除機制，主要是被活性炭還原成 Br^- 。針對 GAC 濾床操作期間 BrO_3^- 及 AOC 在濾床之累積去除量，分別為 $1.02 \text{ mg-BrO}_3^- / \text{g-GAC}$ 、 $2.65 \text{ mg-AOC/g-GAC}$ 。再者，GAC 在操作至約 3 個月後，可明顯看出 BrO_3^- 去除率逐漸降低，此原因推測是 GAC 表面或孔隙已有微生物長成，導致 BrO_3^- 擴散至 GAC 表面之吸附活性點 (active sites) 受到抑制，截至目前，由連續操作約 9

個月之進、出流水溶氧量變化，並配合 AOC 分析數據來看，研判活性炭濾床內可能已具生物活性。

關鍵字：臭氧副產物、顆粒活性炭、溴酸鹽、醛類、生物可利用有機碳

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想，亦倍受重視。然而使用臭氧處理，雖然可降低三鹵甲烷 (trihalomethanes, THMs) 或鹵化醋酸 (haloacetic acids, 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 (Br^-) 的原水，若有足夠之臭氧劑量，將產生溴酸鹽 (bromate, BrO_3^-) 副產物。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。

另一方面，活性炭應用在淨水處理上，對有機污染物有良好去除功效，近年來發現臭氧後接活性炭床的組合程序，對降低清水生物潛勢一即增加水質生物穩定性有相當助益。此程序主要作用機制是利用活性炭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炭 (BAC)。文獻指出 (Brunet et al., 1982) 利用一種代謝指示劑評估生物對臭氧副產物之反應，結果發現 O_3 與

TOC 之重量比值小於 1 時，ATP 活性增加，最大的 ATP 活性出現在 1mg/L 臭劑量時。而 Janssens 等 (1984) 為瞭解吸附作用與生物活性間之平衡問題，利用模廠進行研究，發現最適條件為 0.5 mg O₃/mg NPDOC (nonpurgeable dissolved organic carbon)。另 Miltner 等 (1992) 進行不同臭劑量與後消毒程序之模廠研究，發現 O₃/TOC 重量比值為 0.8 時，formaldehyde 生成量達到最高點。Orlandini 等 (1994) 針對萊茵河原水進行臭劑處理程序研究，結果當 O₃/DOC 比值為 0.35 時 (臭劑量為 0.7mg/L)，AOC 生成量增加，然而當臭劑量升高至 4mg/L 時，AOC 濃度並未有明顯增加現象。另一方面，生物活性濾床對臭劑氧化後生成之生物可分解有機質 (biodegradable organic material, BOM) 之去除，受濾床的接觸時間影響很大 (DeWaters and DiGiano, 1992; Zhang and Huck, 1996)，Servais (1990) 指出空床接觸時間 (empty bed contact time, EBCT) 維持在 10-30 分鐘，生物可分解之溶解性有機質 (biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) 隨 EBCT 之增加而增加。但 Price 等 (1994, 1993) 卻認為 EBCT 對 GAC 去除 BOM 之影響不大，且觀察到在 EBCT 於 4.5-22.5 分鐘之間，對 AOC 之去除，影響很小或沒有影響。此外，活性碳亦可藉由表面鍵結之某些官能機與 BrO₃⁻ 形氧化還原反應，將吸附在 GAC 表面之 BrO₃⁻ 進一步轉變成 Br⁻，因此 GAC 對於 BrO₃⁻ 之控制亦漸受重視。本研究以臭劑副產物 BrO₃⁻ 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 BrO₃⁻ 及六種醛類化合物進行吸附，同時利用控制臭劑條件，將水中的天然有機物轉變成生物可利用者，供 GAC 濾床之微生物利用。

二、研究方法

2-1 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 2-1 為原水之基本性質，溶解性有機碳約 1.10-1.42 mg/L，NH₃-N 及 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 250 公升貯桶 (PE 材質) 儲存。

(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，表 2 是選用 GAC 之基本物化性質。

(3) 活性碳吸附設備：

主體是玻璃製之吸附管柱，尺寸為 10 cm ID × 150 cm H (圖 1)，粒狀活性碳填充高度為 100 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

將背景水樣配製成實驗之原水，調整含適當濃度之 bromate 或醛類，利用定量幫浦打入活性碳濾床內，濾床累積進流體積係以 GAC 濾床體積數表示 (bed volumes) 與操作時間之相關式為；time = bed volumes × EBCT，各部分實驗步驟分述如下：

(一) bromate 吸附實驗

利用人工配製原水將 bromate 添加至 100 μg/L 濃度，再將原水分別通入粒狀活性碳濾床內控制濾床 EBCT (亦可視為進流水在濾床內之停留時間) 為 12min，於固定時間採集出流水，分析 bromate 及 bromide 之

濃度。另一組實驗是取 GAC，將相同濃度分析。生物可利用有機碳(Assimilable 原水，控制 EBCT=3.5-12min，藉此比較Organic Carbon, AOC)的分析，使用之 EBCT 對 bromate 去除之影響。

(二) 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 40 $\mu\text{g/L}$ ，EBCT 值控制在 15min。

(三) bromate 混合醛類之吸附實驗

以 Formaldehyde 及 Acetaldehyde 兩種醛類加入含 bromate 之配製原水中，其中混合後醛類濃度為 40 $\mu\text{g/L}$ ，bromate 為 100 $\mu\text{g/L}$ ，將原水以 EBCT=15min 控制流量通入含 GAC 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 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 Gas Chromatography Method，以氣相層析儀 (GC-14B, Shimadzu, 日本)，搭配毛細分析管柱 (25QC2/BPX5) 及電子捕偵測器 (Electron Capture Detector)

菌種為 *Pseudomonas fluorescens strain* P17 及 *Sporillum species strain* NOX 二種菌種，主要分析方法採美國水及廢水標準檢驗法 19 版(1995)。

三、結果與討論

3-1 活性碳性質及空床接觸時間對 BrO_3^- 吸附/還原效率

圖 2 是利用小管柱吸附試驗 (RSSCT)，進流水 BrO_3^- 控制在 250 $\mu\text{g/L}$ 條件下，空床接觸時間(EBCT)為 15 分鐘，三種活性碳對 BrO_3^- 之吸附曲線圖，首先 G-840 對 BrO_3^- 之吸附，在吸附初期累積進流量約 150 倍濾床體積，出流水 BrO_3^- 濃度值均低於偵測極限值，操作後期則發現出流水 BrO_3^- 有逐漸升高的趨勢，在累積進流量達 500 倍濾床體積，濾床已達吸附飽和。F-820 對 BrO_3^- 之吸附，在吸附初期累積進流量約 600 倍濾床體積，出流水 BrO_3^- 仍低於偵測極限值，但在累積進流量達 1500 倍濾床體積，F-820 已達吸附飽和。另外，GAC-F400 濾床之貫穿曲線約在累積進流量 2000 倍濾床體積發現出流水有 BrO_3^- 貫穿，但仍有約 50% 之去除效率，吸附容量約 1.12mg- $\text{BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ 。比較三種活性碳之吸附貫穿曲線圖，顯示 F-400 對 BrO_3^- 有較佳之去除能力，文獻報導不同活性碳對 BrO_3^- 去除效率差異，與活性碳之等電位點及表面鍵結之酸鹼官能基有關，一般而言，活性碳含有較多鹼性官能基及較高 pH_{ZPC} 對 BrO_3^- 較能發揮吸附或還原力，本研究所篩選的三種活性碳以 F-400 具有較高之鹼性官能基及 pH_{ZPC} (表 2)，藉此研判，這種現象應是造成此種活性碳對 BrO_3^- 去除效率之主因之一。

針對變化活性碳濾床 EBCT 與 BrO_3^- 之去除關係，圖 3 顯示 EBCT 分別

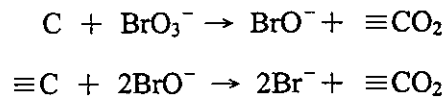
為 3.5、5.0、8.0、12.0min 在濾床操作前期對 BrO_3^- 之去除幾無差異，但貫穿點之發生時間以 12min 較晚，此現象表示濾床 EBCT 對 BrO_3^- 去除率影響不大，但因本實驗選取之四種 EBCT 值乃是模擬一般 GAC 濾床對有機物吸附之較合適接觸時間，而 GAC 與 BrO_3^- 之接觸反應主要以氧化-還原為主，反應時間可能較 GAC 吸附有機物所需進行之內、外部擴散少，因此本實驗所控制之 EBCT 值似乎已高於 GAC 去除 BrO_3^- 所需要，故造成四種 EBCT 值之差異不大。

3-2 模型廠活性碳濾床對 BrO_3^- 之吸附/還原效率

圖 4 是模廠濾床進流水 BrO_3^- 控制在 $100 \mu\text{g/L}$ 條件下，EBCT=12 min，活性碳對 BrO_3^- 之吸附曲線圖，首先 GAC 對之 BrO_3^- 吸附，在吸附初期連續操作 110 天前(累積進流量約 4200 倍濾床體積)，出流水 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流水 BrO_3^- 有逐漸升高的趨勢，在累積進流量達 8000 倍濾床體積 (約 180 天)，GAC 之吸附容量為 $0.81\text{mg-BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ 。另約在 160 天發現出流水有 BrO_3^- 貫穿 (出流水偵測出 BrO_3^-)，截至目前操作 350 天後，仍有約 40% 之去除率，吸附容量約 $1.02 \text{mg-BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ 。

再者，針對濾床出流水中 Br^- 離子之變動情形，濾床在啟動初期，出流水 Br^- 偏低，約經一星期後提高至約 $55-70 \mu\text{g/L}$ ，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，因活性碳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 BrO_3^- 未發生去除效果，在操作一段時間後，濾床逐漸趨穩，對 BrO_3^- 亦有吸附還原效果產生，因此 BrO_3^- 在活性碳表面被還原為 Br^- ，其反應式根據文獻報導(Asami et

al., 1999)可概略以下式表示：



式中 C 表活性碳表面， $\equiv\text{CO}_2$ 表活性碳表面之氧化態，反應過程活性碳官能基先將吸附之 BrO_3^- 還原成 BrO^- ，接著進一步轉變成 Br^- ，其中有部分之 Br^- 釋放於水相中，本實驗採用之活性碳，對 BrO_3^- 之吸附/還原能力為 $1.02\text{mg-BrO}_3^-/\text{g-GAC}$ ，同時穩定操作期間出流水中偵測得之 Br^- 濃度，估算約有 54-70% 之 Br^- 釋放至水中，其餘部分研判仍鍵結於活性碳表面，根據文獻報導，此鍵結在活性碳表面之 Br^- ，將可能與 BrO_3^- 在 GAC 表面官能基行競爭反應，減少 BrO_3^- 被 GAC 還原去除之機會。

3-3 活性碳濾床對醛類有機物及 AOC 之吸附效率

本項實驗是取活性碳進行對混合 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 $40 \mu\text{g/L}$ 。六種醛類以低碳數之 formaldehyde、acetaldehyde 具有較佳吸附去除效果，分別可達 62-75%、51-70%，具高碳數之 nonanal、decanal 則僅約 25-35% (圖 5)。濾床操作至 190 天(累積進流量約 7400 倍濾床體積)。活性碳濾床對 6 種醛類有機物之吸附效率，與操作初期差異頗大，其中 formaldehyde、acetaldehyde、propanal、glyoxal 等 4 種低碳數醛類去除率約提高至 80~95% 範圍，而 nonanal、decanal 去除率則略有下降。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 bromate 相比，顯然活性碳對醛類有機

物之吸附容量遠低於 bromate，原因可能是活性碳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。

針對 AOC 在濾床之變化(圖 6)，進流水中 AOC_{Total} 為 47-71 µg-acetate-C/L(基質主要來自於添加之醛類，部份為背景水樣之有機質)，其中 AOC_{P17} 佔 90% 以上，顯示進流水中醛類較易被 P17 菌屬利用。GAC 出流水中 AOC_{Total} 略有升高，可能是因濾床操作初期有部分未洗淨雜質自 GAC 釋出所致。在操作至約 180 天後，可明顯看出 AOC_{Total} 值逐漸降至 16-32 µg-acetate-C/L。截至目前，由連續操作約 9 個月之進、出流水溶氧量變化，並配合 GAC 電子掃描顯微鏡 (SEM) 結果 (圖 7) 來看，研判活性碳濾床內可能已具生物活性，關於目前出流水 BrO₃⁻ 逐漸增高及 6 種醛類吸附效率分別互有增減情形，是否與濾床內微生物之滋長有關，未來尚需作進一步証實。

四、結論與建議

- (一) 比較三種活性碳對 BrO₃⁻ 之吸附貫穿曲線圖，顯示 F-400 對 BrO₃⁻ 有較佳之去除能力，研判應是 F-400 活性碳含有較多鹼性官能基及較高 pH_{ZPC} 對 BrO₃⁻ 較能發揮吸附或還原力。
- (二) 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 BrO₃⁻ 去除影響不大。
- (三) 活性碳濾床對臭氧副產物 BrO₃⁻ 的去除相當有效，以本研究採用之活性碳(F-400)估算，濾床內每克活性碳約可去除 1.02 mg BrO₃⁻。
- (四) 活性碳濾床對醛類有機物之吸附

性，初期以低碳數之 Formaldehyde 及 Acetaldehyde 兩種醛類有較佳效果，高碳數普遍較差。

- (五) 活性碳濾床對 AOC 之去除，在初期效果不佳，然至操作約 180 日後即可明顯看出處理水 AOC_{Total} 值逐漸降低，研判活性碳濾床內可能已具生物活性，估算濾床內每克活性碳約可去除 2.65 mg-AOC as acetate。

五、誌謝

本研究承蒙行政院國科會補助經費(NSC 90-2211-E-241-005)，特此誌謝。

參考文獻

- APHA, AWWA, and WEF (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. Washington.
- Asami, M., et al. (1999). "Bromate Removal During Transition From New Granular Activated Carbon (GAC) to Biological Activated Carbon (BAC)," *Water Research*, 33:12:2797-2804.
- Brunet, R., Bourbigot, M. M., and Dore, M. (1982). "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.
- DeWaters, J. E. and DiGiano, F. A. (1990). "Influence of Ozonated Natural Organic Matter on the Bio-degradation of a Micropollutant in a GAC Bed," *Jour. AWWA*, 82:8:69-76.
- Janssens, J. G., Meheus, J. and Dirickx, J. (1984). "Ozone Enhanced Biological Activated Carbon Filtration and Its Effect on Organic Matter Removal, and in Particular on AOC Reduction," *Water Sci. Technol.*, 17:1055-1068.
- Miltner, J., Shukair, M. and Summers, R. (1992). "Disinfection By-Product

- Formation and Control by Ozonation and Biotreatment,” Jour. AWWA, 84:11:53-62.
- Orlandini, E., Kruithof, J. C. Siebel, M. A. and Schippers, J. C. (1994). “Assessing Ozonation as Pretreatment for Granular Activated Carbon Filtration,” IOA Regional Conference, Zurich.
- Price, M. L. (1994). “ozone and Biological Treatment for DBP. Control and Biological Stability,” AWWARF, Denver.
- Price, M. L. et al. (1993). “ Evaluation of Ozone/Biological Treatment for Disinfection By-Product Control and Biologically Stable Water,” Ozone Sci. & Eng, 15:95-102.
- Servais, P., Billen, G., Bouillot, P., and Benezent, M. (1992). “A Pilot Study of Biological GAC Filtration in Drinking Water Treatment,” Jour. Water SRT-Aqua. 41:3:163-168.
- Zhang, S. and Huck, P. M. (1996). “Biological Water Treatment: A Kinetic Modeling Approach,” Water Research, 30:5:1195-1202.

表 1. 試驗原水之水質特性

Parameters	
pH	7.2-7.4
Alkalinity	82-105 mg/L as CaCO ₃
Turbidity	< 1 NTU
Conductivity	178-214 μ s/cm
Bromide	< 0.02 mg/L
Chloride	3.8-4.3 mg/L
Ammonia—nitrogen	< 0.01 mg/L
Dissolved organic carbon	1.10-1.42 mg/L
Hydrophobic organic fraction	0.51-0.61 mg/L
Hydrophilic organic fraction	0.60-0.81 mg/L

表 2. 粒狀活性炭之基本物化特性

Specifications	F-400	F-820	G-840
Material	Bituminous coal	Bituminous coal	Coconut shell
Mean particle size (mm)	1.2	1.2	1.3
Total surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	950	850	>.1000
Iodine number (mg g^{-1})	1000	900	>.1050
Hardness (Ball-Pan,%.min)	95	95	>.98%
Abrasion number (%wt.min)	75	75	>.95
Bulk density (g ml^{-1})	0.36~.0.38	0.45~.0.46	0.31~.0.34
Ash content (%)	6.0	6.0	7.5
Acid groups ($\text{meq g}^{-1}\text{-C}$)	0.38	0.39	0.28
Basic groups ($\text{meq g}^{-1}\text{-C}$)	0.23	0.27	0.48
pH_{pzc}	6.2	6.1	7.0

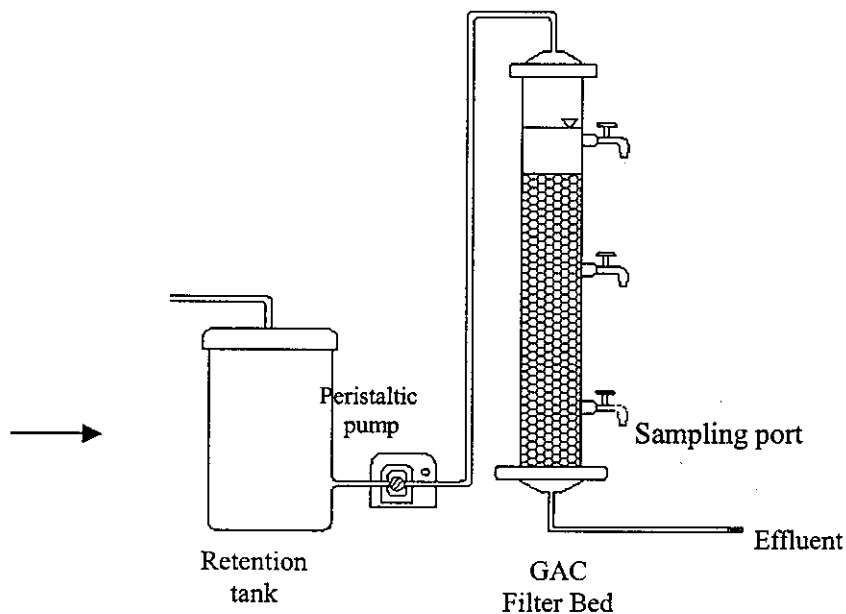


圖 1 活性炭濾床設備

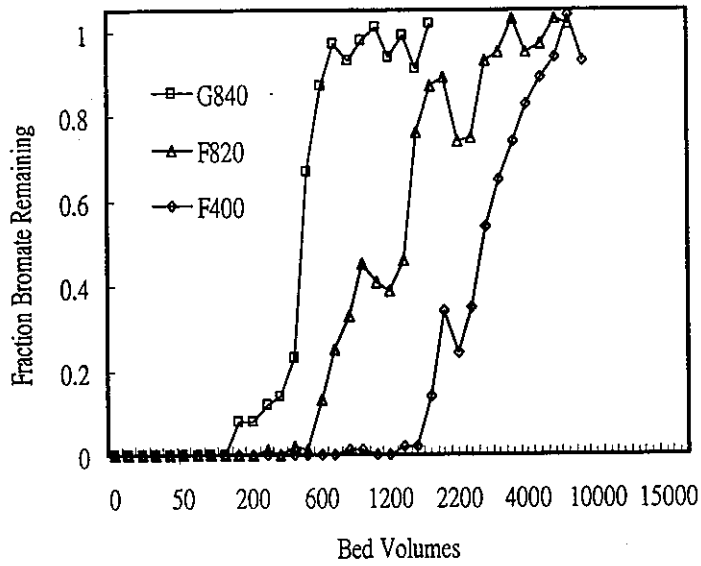


圖 2 三種粒狀活性碳對 Bromate 之去除貫穿曲線圖

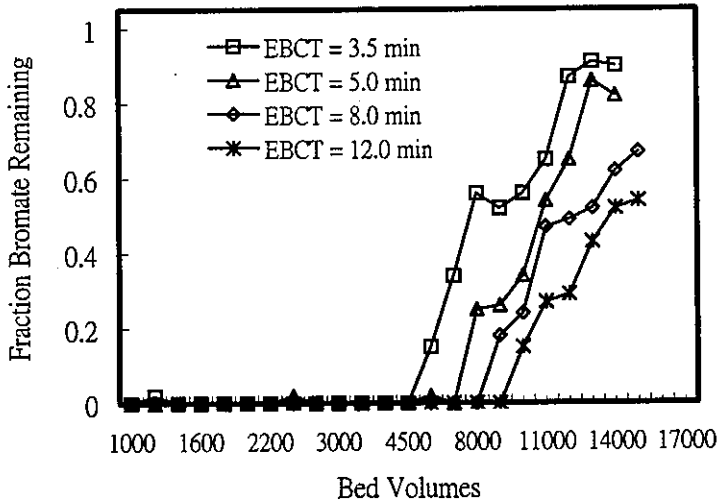


圖 3. GAC 濾床在不同 EBCT 操作條件下 BrO_3^- 之貫穿曲線

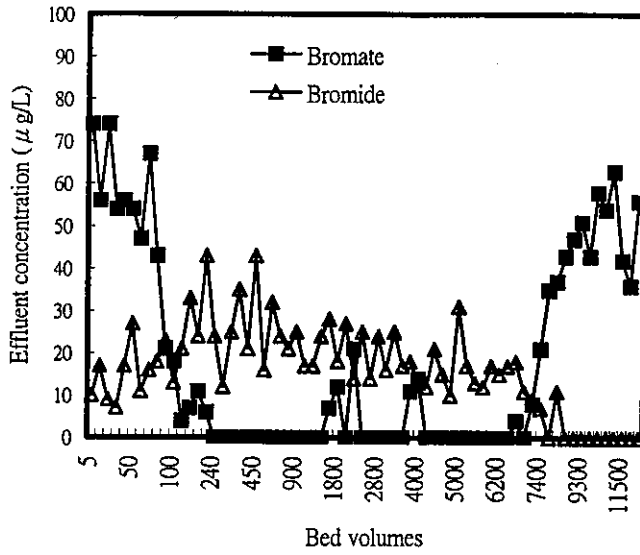


圖 4. GAC 濾床出流水中 BrO_3^- 、 Br^- 之濃度變化

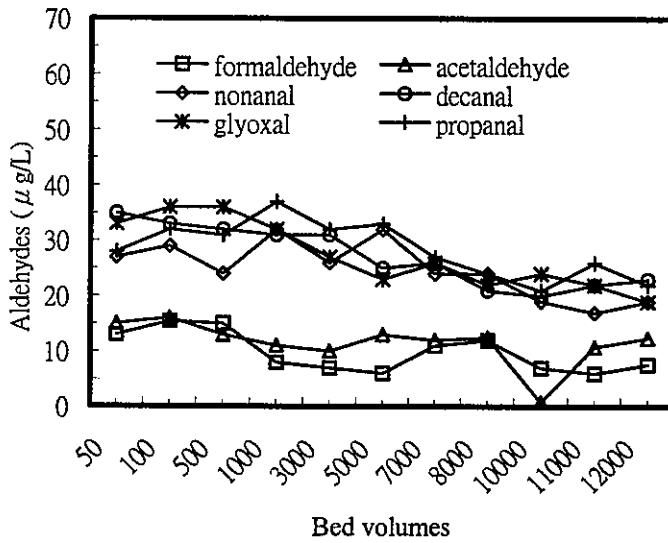


圖 5. GAC 濾床出流水之 Aldehydes 濃度變化 (EBCT = 8 min)

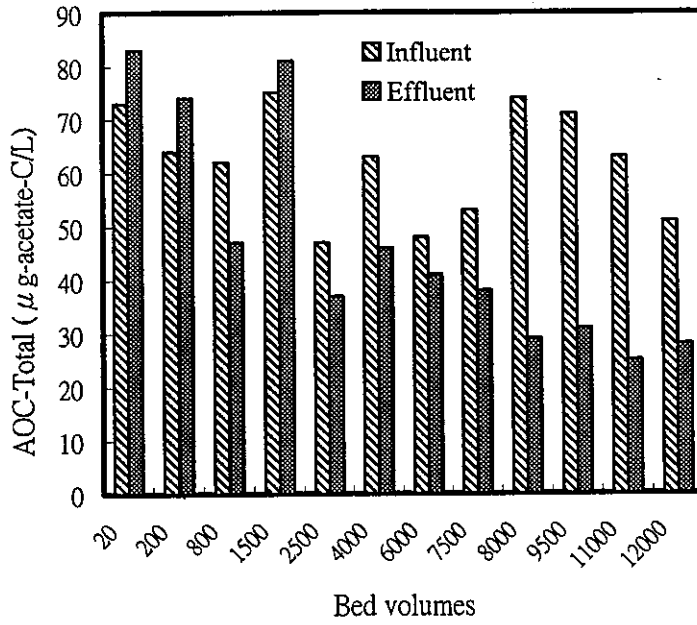


圖 6. GAC 濾床出流水之 AOC 濃度變化 (EBCT = 8 min)



圖 7 活性碳濾床連續操作 9 個月後 GAC 之電子掃描顯微鏡 (SEM) 圖