

## 臭氧對自來水廠氧化消毒處理特性之研究

林傳銓\*

### 摘 要

氧化與消毒是自來水處理工程中不可缺之必要程序，而臭氧具有不含衍生有害於人體之副產品之強氧化劑，因而在歐美自來水廠已扮演非常重要角色。鑑於台灣地區近年來自來水水源及地下水已呈現遭受嚴重污水及產業廢水污染現象，臭氧將會被考慮為取代氯氣當作氧化劑及消毒之藥劑，因其具有強氧化性及對有機物處理不致發生如採用氯消毒所產生之有效致癌之嫌之三鹵甲烷 (THM)。本文將依臭氧之特性，製造及應用方法詳加分析研究，並探討臭氧在水處理中能扮演之角色，分析中除了對有機物處理外，並介紹臭氧對已污染水源必須使用臭氧改善處理及具有提高過濾效率之重要性。最後提出地下水遭受污染後以臭氧善後處理和用臭氧去除色味之典範例介紹。

\* 林傳銓 中華工程公司技術發展處副經理

## 一前 言

臭氣存在大氣中非常不穩定，但是應用在自來水廠內當作氧化劑在歐洲已經捌拾餘年歷史，截至公元1977年止，已有壹仟叁佰餘自來水廠開始使用臭氣(1)。可是大部份已採用臭氣水廠都在歐洲，美國在當時只有二處自來水廠開始使用（一個是在Whiting, IN 始於1940，另一處是Shrasburg, PA. 始於1973）。但是到目前為止已有叁拾餘處美國自來水廠開始採用臭氣，反而在歐洲，用得最多是在瑞士及法國總共已超出壹仟處自來水廠開始使用臭氣，當然臨近之西歐國家也開始普遍使用之，目前偏重在去除水中之臭及怪味，附帶可去除色及配合剩餘氯之應用。

## 二臭氣之特性

臭氣屬於一種不穩定氣體，而其液態時之沸點為 $-112^{\circ}\text{C}$ （零下攝氏112度），常溫時若有臭氣存在之大氣中即會使人聞到一種刺激之味道有如馬達開動時發生火花相同之氣味。因此在空氣中只要含有0.01到0.05 ppm 微量臭氣即可被人們檢測出來。

臭氣比氧更易溶於水中，依據Venosa與Opatken氏(2)所發表在溫度 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $30^{\circ}\text{C}$ 間臭氣溶解度約為氧溶於水之13倍之多。在氧化性方面如表二所示，臭氣具有2.07伏特之氧化強度，僅次於第一位之氟，F為2.87伏特。至於表一所示中列有臭氣之物理性質。空氣中若混合有15~20%臭氣就會有爆炸危險性，不過在實際應用上，目前市面上應用之臭氣發生器最高僅能製造出1~3%之臭氣在空氣中濃度，若以純氧為原料也只能製造出2~6%之臭氣在氧之濃度，所以理論上不致於發生因臭氣與空氣混合時會導致發生爆炸的危險。不過考慮毒性時，就必須注意空氣中臭氣發生所具有之對人體危害性了。臭氣是強氧化劑，因此人之生活環境中不可含有太多之臭氣，表三所表示之曲線為人體暴露在含有臭氣之空氣中，臭氣之濃度與吸入臭氣之時間長短，人體會遭到傷害之統計曲線。一般可言，在常態下八小時內臭氣最大容許濃度定為0.1 ppm，以體積比表示則人體容許程度規定為 $0.2\text{ mg O}_3 / \text{m}^3\text{ air}$ 。

## 三製 造

如前節所述臭氣是僅次於氟之強氧化劑，而臭氣可利用其強氧化性質來去除自來水所用原水中之有機物及不潔之無機物質。臭氣原是自然界中常有之天然產物，惟因其在空氣中之半生期僅有幾個小時(3)，無法加以收集加以利用。

## Chemical Properties

Ozone (O<sub>3</sub>) is the trivalent (three atom) form of oxygen (O<sub>2</sub>). It is an unstable gas and is easily recognizable by its distinctive pungent odor. Because ozone is unstable and has a short half-life, it must be generated as it is used — on site.

Ozone can react spontaneously at concentrations above 20% by weight and at pressures above atmospheric. Therefore, ozone concentrations for commercial use are normally lower than 18% by weight. The exact concentration depends upon the use intended, the carrier gas used (air or oxygen), and the method of generation. The physical characteristics of ozone are:

Table I  
表一 Physical Characteristics of Ozone

Molecular Weight	48
Boiling Point °F (°C)	- 169 (- 112)
Melting Point °F (°C)	- 420 (- 251)
Gas Density, gr/l @ 32°F (0°C)	2.14
pounds/ft <sup>3</sup>	0.13
Critical Temperature °F (°C)	10.2 (- 12)
Critical Pressure (Atmospheres)	54.6
Critical Volume (cm <sup>3</sup> /mole)	111
(in <sup>3</sup> /mole)	6.77
Solubility (gr/l @ 32°F (0°C)	1.09
(pound/gallon)	0.009

Table II  
表二

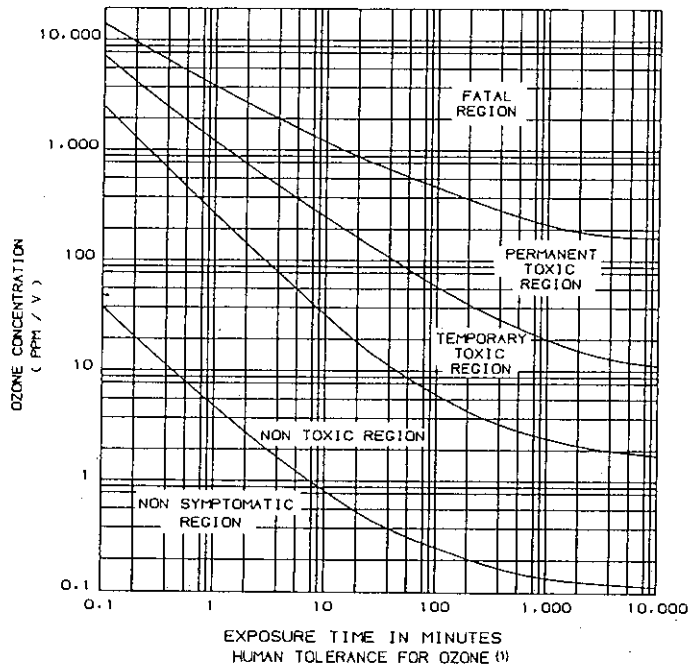
Material	Volts	
Fluorine (F <sub>2</sub> )	2.87	
Ozone (O <sub>3</sub> )	2.07	
Hydrogen Peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.78	
Potassium Permanganate (KMnO <sub>4</sub> )	1.70	
Hypobromous Acid (HOBr)	1.59	
Hypochlorous Acid (HOCl)	1.49	
Chlorine (Cl <sub>2</sub> )	1.36	
Chlorine Dioxide (ClO <sub>2</sub> )	1.27	
Oxygen (O <sub>2</sub> )	1.23	
Bromine (Br <sub>2</sub> )	1.09	
Iodine (I <sub>2</sub> )	0.54	More Stable

Because of its position on the electrochemical scale, ozone is highly reactive and decomposes to oxygen at a rate proportional to the concentration in the carrier gas. Decomposition is accelerated by heat and is catalyzed or aided in decomposition by some of the following: Moisture, silver, platinum, metallic oxides, sodium hydroxide, lime, and other materials.

## Toxicity

Ozone is a toxic gas and must be treated accordingly. As such, human exposure must consider the time/concentration factors. This is shown in the chart developed from data compiled by Langewerf in 1963. Ozone levels from non-symptomatic, to symptomatic, to irritant and to the fatal region are shown.

表三



(1) Source: Prolonged Ozone Inhalation & Its Effects On Visual Parameters; J.M. Langerwerf, Aerospace Medicine, 36, June '63

## Safety Data

The USA Federal Register has published the following relevant data on ozone:

Appearance — Colorless to blue (depends on concentration)

Odor — Pungent, warns of presence at low levels

Permissible Exposure — 0.1 ppm O<sub>3</sub> in air average over an eight hour shift. (0.2mg O<sub>3</sub>/M<sup>3</sup> air)

Health Hazard:

- a) Low concentrations
- sharp
  - irritating odors

- b) Medium concentrations

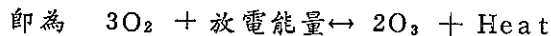
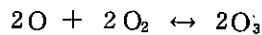
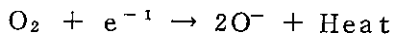
- eye irritation
- nose and throat dryness
- coughing

- c) Higher concentrations

- headache
- vomiting
- tightness in the chest

Note: As concentration increases there is a desensitized reaction on the human body.

基本上臭氧是由氧(O<sub>2</sub>)分子經放電之熱能加以分解成原子氧(O<sup>-1</sup>)馬上瞬間與一個氧分子形成臭氧(O<sub>3</sub>)分子。人工製造臭氧最常用典型設備如圖一之流程圖所示，係由四種基本設備所組合，其反應方程式如後：



上述反應程式中之左右邊為可逆向的，溫度在40℃以上時之臭氧存在環境時向左反應方向為強，而在室溫30℃以下時，向右邊之反應較佔優勢，因此在臭氧發生設備中之放電室必須附有冷却設備，製造者常在這個冷却部份花費許多費用及時間來改良製造出效果較好之設備，俾可製造出一部較佳臭氧產生效率之臭氧發生器，製造臭氧之原料有分空氣及純氧兩種，而臭氧發生器用於純氧為原料時僅缺一組設備—即氣體預先處理設施，該設備之主要功用為補給確實清潔及乾燥空氣以免除製造室易有故障發生。若採用臭氧為原料時，此空氣預先處理系統則以氧氣筒替代之。一般自來水廠使用之臭氧發生器皆以空氣為原料詳如圖二所示，大部份冷却介質以水為主。製造臭氧需要耗費電力，所需之電力，一般放電室所需耗電率為6~9 KWH / 磅臭氧，需要量因不同製造型式及廠牌而有差異，而除了放電室外，其他附屬設施所需之電力量為每製造一磅之臭氧約需再加2~5 KWH因所需臭氧濃度而大小之分。圖三所示為不同設計容量之臭氧發生器，其耗電量與臭氧發生濃度之曲線關係，可供為選擇及設計臭氧消毒系統之參考。以美國首都控制公司(Capital Controls Company)所出品18.1克/立方公尺容量設備為例以空氣為原料之臭氧發生器，所需之用電量，經研究統計結果如圖四所示。

#### 四 臭氧之應用

有關臭氧之氧化化學過程非常複雜，本文前節中曾說明臭氧可用於去除有機物及水中之無機污染物質(4)。主要臭氧製造器之供應廠商皆建議在設計決定用臭氧量及反應時間之前需在實驗室作模型實驗。綜觀歐美先進國家自來水廠設計曾利用臭氧之經驗，概括有鐵錳去除、除臭味、去色度、降低濁度以及取代部份氯之消毒作用等。

可溶性之鐵與錳皆可很容易地利用臭氧或氯(Cl<sub>2</sub>)氧化成不可溶性之鐵或錳氫氧化物。不過有一點對錳之氧化需特別注意的是，若加臭氧量過多會使二氧化錳轉變為溶於水之高錳酸離子(Permanganate)，高錳酸鹽離子具毒性必須從水中去除，解決之方法為加適當之氧化劑即可，亦即臭氧之用量必需適當，若發現水中有粉紅色度發生，操作人員必須立即減少臭氧用藥量或ClO<sub>2</sub>之用量(4)。

水中之色大部份源自腐植物之分解或土壤中有機物分解。色度會因不飽和之雙鍵碳

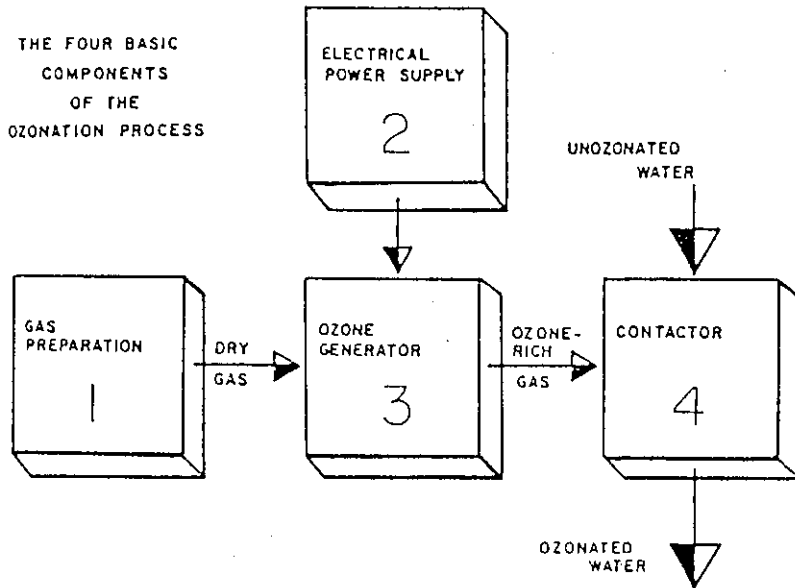


Figure — The four basic components of an ozonation system.

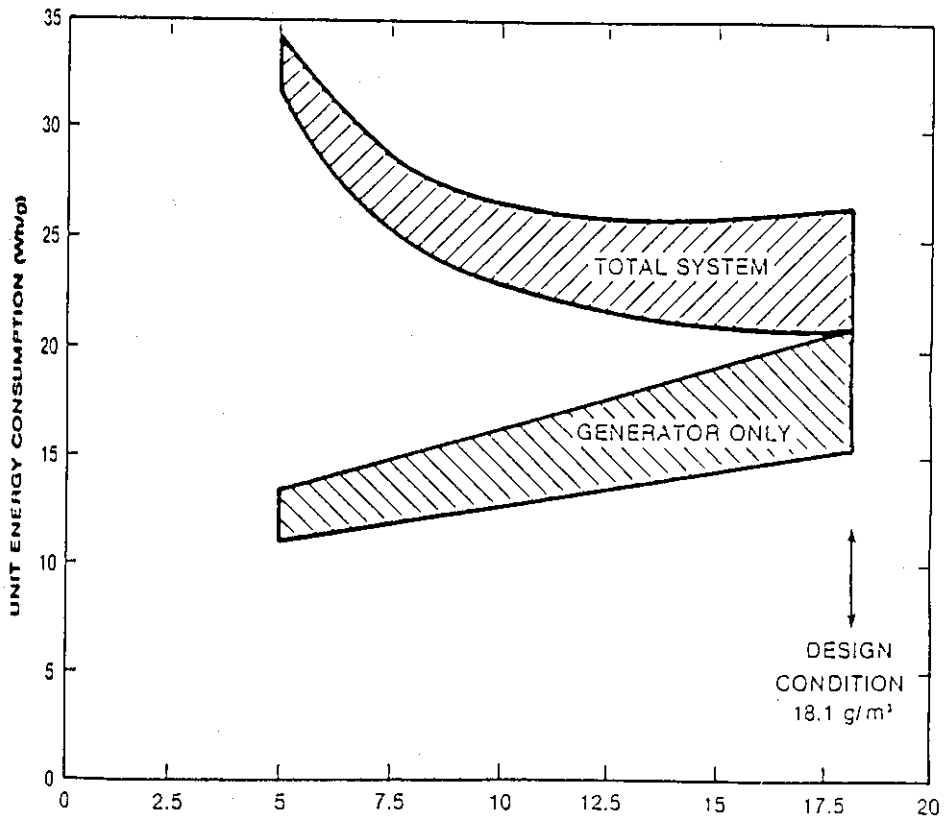


Fig. 四 OZONE CONCENTRATION - Y, (g/Nm<sup>3</sup>)

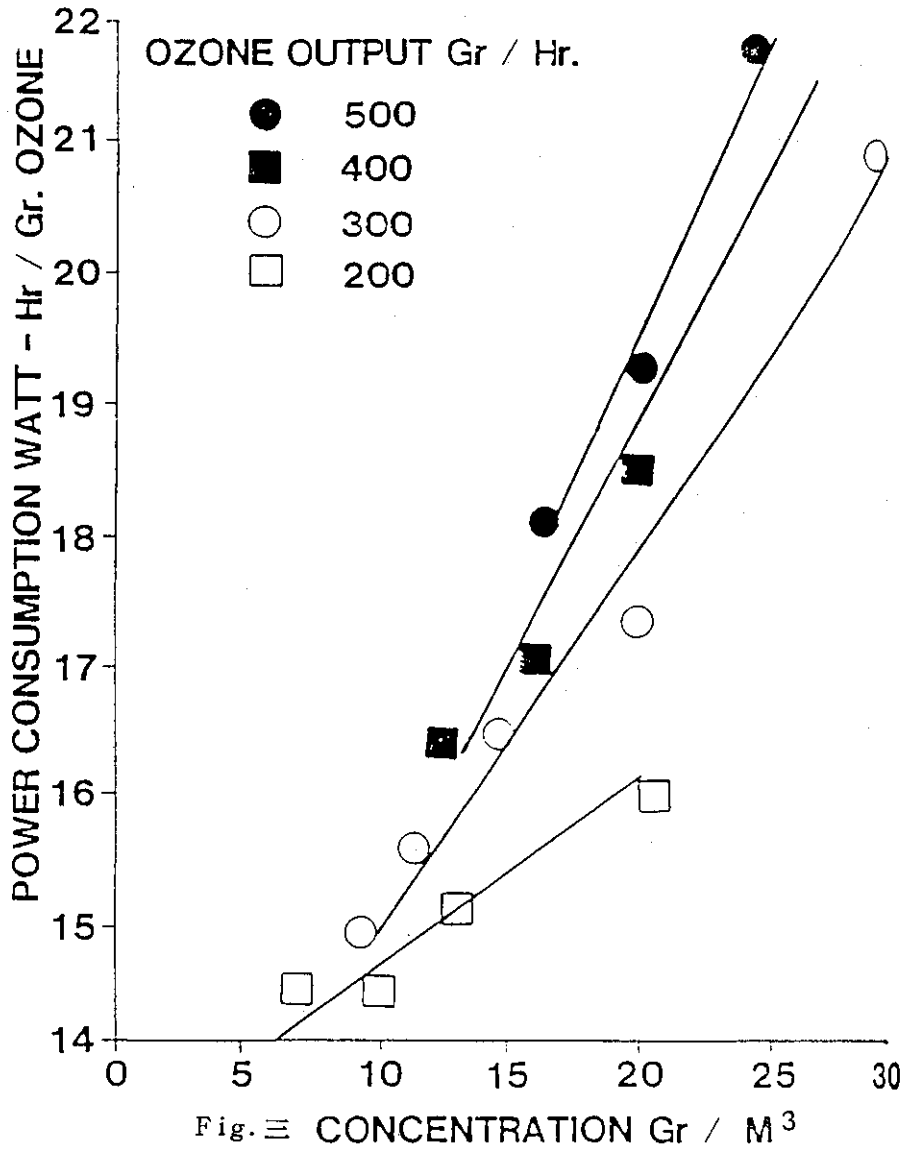
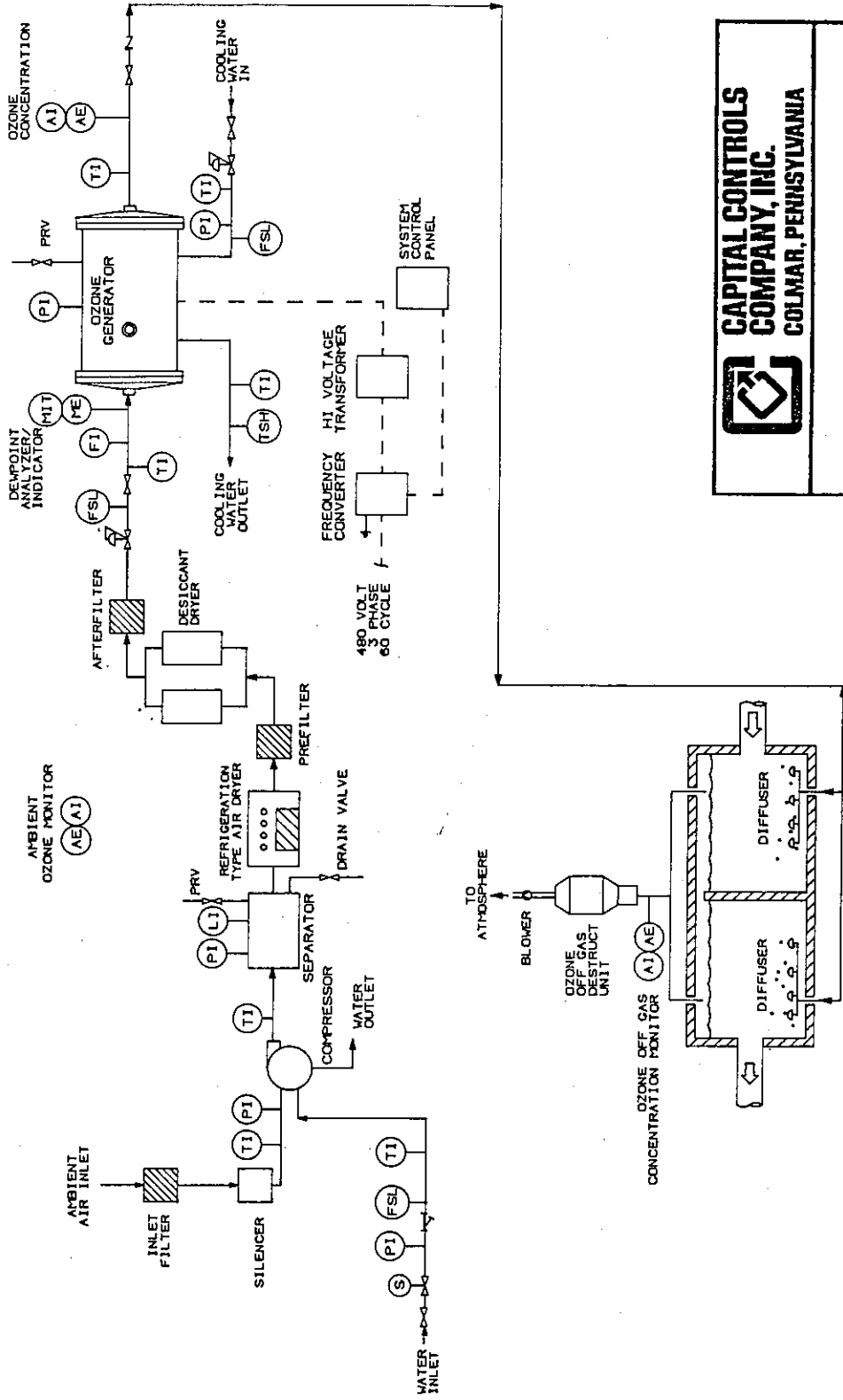


Fig. 三



**CAPITAL CONTROLS  
COMPANY, INC.**  
COLMAR, PENNSYLVANIA

**CAPOZON OZONE SYSTEM**  
Fig. 2 (TYPICAL)

存在而發生，臭氣可將該等易生色度之雙鍵碳分解為酸（如Ketones, 醛等），雖然臭氣無法完全將易產生色素之雙鍵碳化合物皆變為二氧化碳及水，但至少經臭氣氧化後已足以將色素去除(4)。傳統消除色素之方法為用明礬，必須加酸使水酸度低於PH 6.5，方能使色物質形成膠羽經沉澱或過濾去除色質，惟若色質膠質未被完全去除仍留水中時，水經中和回到中性時，原有之膠羽消失又變成色質了。採用臭氣去除水中之色度即可避免前述傳統方法之缺點。

水中會發臭及不良味道，衆所周知很可能來自受污染原水中因嫌氣生物作用所衍生之有機物質。發生臭味之化合物全係由不飽和碳水化合物結合有機物如酚類所導致。而臭氣對酚之氧化作用輕而易舉，因酚係非飽和碳水化合物，臭氣對飽和碳水化合物之氧化速率雖略嫌慢些，但已足以改變其分子結構變化為無臭味之穩定物質了。

臭氣因是屬於強氧化性氣體且溶水性比氯好處理不必再購買加氯機，而且可以避免發生三鹵甲烷（THM），THM一直被懷疑係致癌之化合物。利用臭氣消毒自來水在於利用其強氧化性而非直接破壞細菌之新陳代謝細胞。根據Block, 1982(5)之研究，臭氣可利用其強氧化性質消毒水中之細菌及過濾性病毒。同時臭氣對原生蟲胚囊（Protozoan Cysts）如對Giardia 胚囊之殺菌力臭氣強過氯消毒有好幾倍之多(7)。

臭氣應用在自來水廠必須與混凝、沉澱及過濾配合，可以提高膠羽之去除率連帶地降低出水之濁度。由於臭氣可以加強膠羽之極化力增加膠羽之分子量可以提高沉澱或過濾程序之效率相對地減少混凝藥劑之用藥量。

總而言之，臭氣應用於自來水可歸納為消毒及氧化兩大項，列表如下：

消毒—細菌消毒。

過濾性病毒之惰性化。

氧化—可去除鐵、錳、氰化物、硫化物、氮硝化物。

去除色度、臭及怪氣味。

水源如湖泊及水原之綠藻控制。

去除酚及其他有機污染物。

減低濁度，去除可溶性有機物及免除THM之先成物。

#### 五、臭氣應用於受油污染地下水井水質改善處理

約拾年前西德Karlsruhe市之老Durlacher Wald自來水廠發生水質污染事件，其原水取自四口地下水井，水井分佈位置如圖五所示，其No.1井靠近鐵路旁儲油戰備中心，而另一邊No.4井靠近森林邊為一廢棄受理化學棄物之沼澤區，該區雖已經荒置六十年之久，惟第1及2號井因運輸油品常遭漏油之污染已經日益顯著遭受污染之地下水已不堪作為原水，而另兩口井3及4號亦因遭受其森林邊原有氰化物與土壤中有機物結合成為

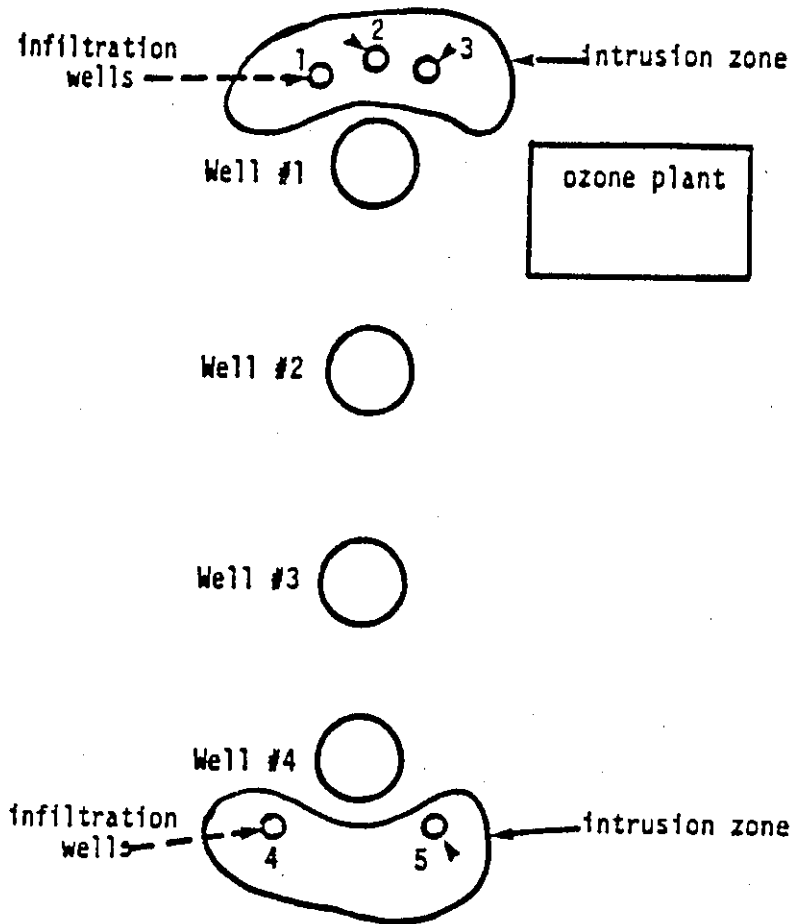


Figure 五 Durlacher Wald Water Works -- Positioning of the five infiltration wells.

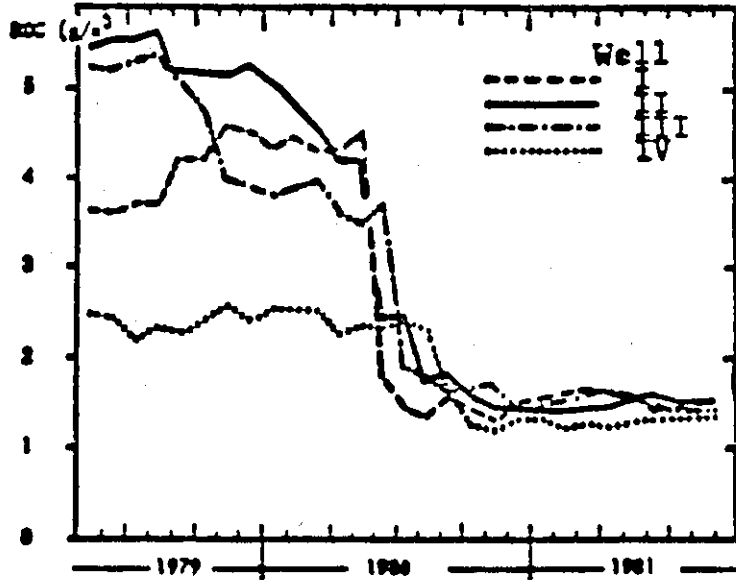
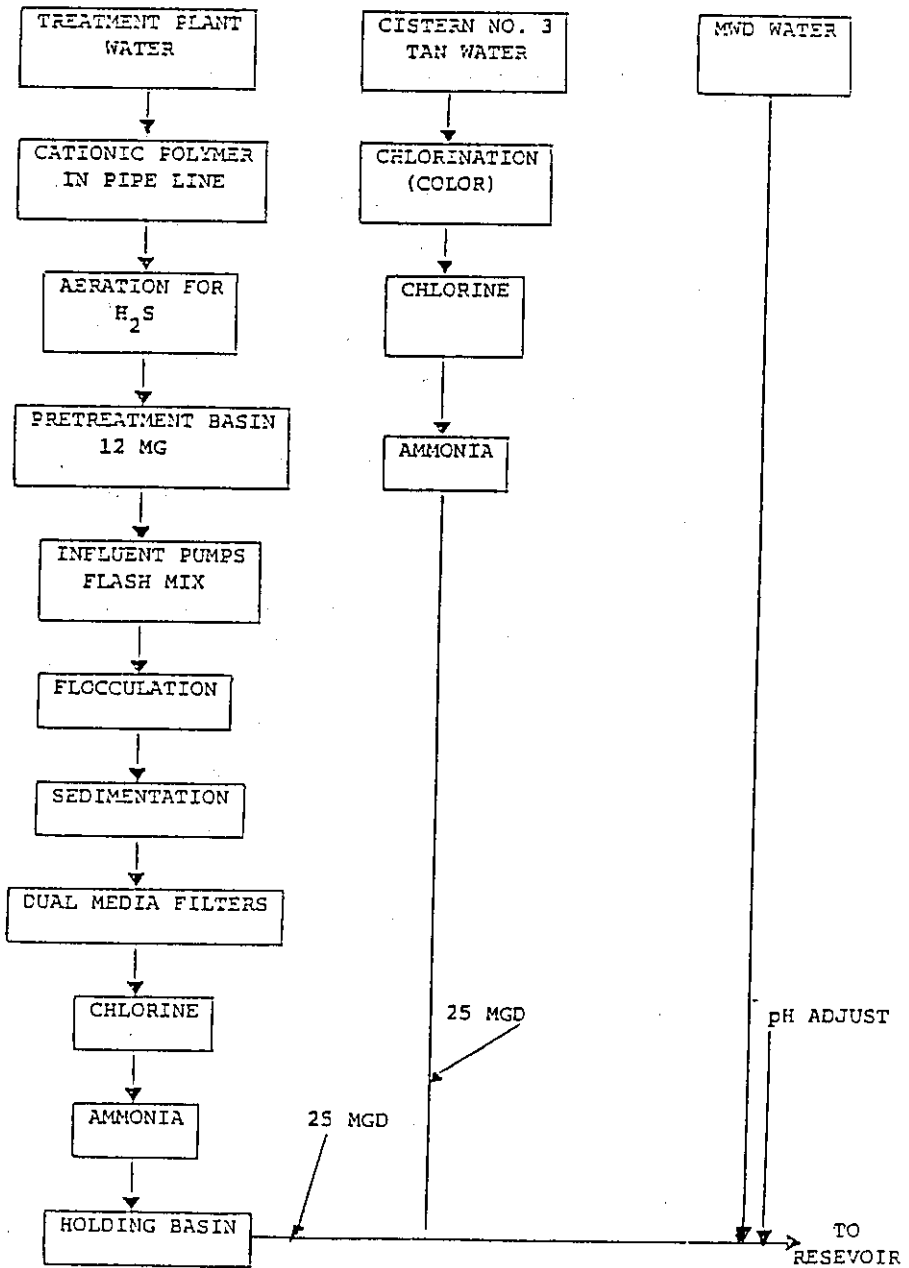


Figure 六 DOC values (sliding mean values) for the operating wells at the Durlacher Wald Water Works, before and after installation of the ozonation system.

Fig. 7 LONG BEACH PROCESS FLOW



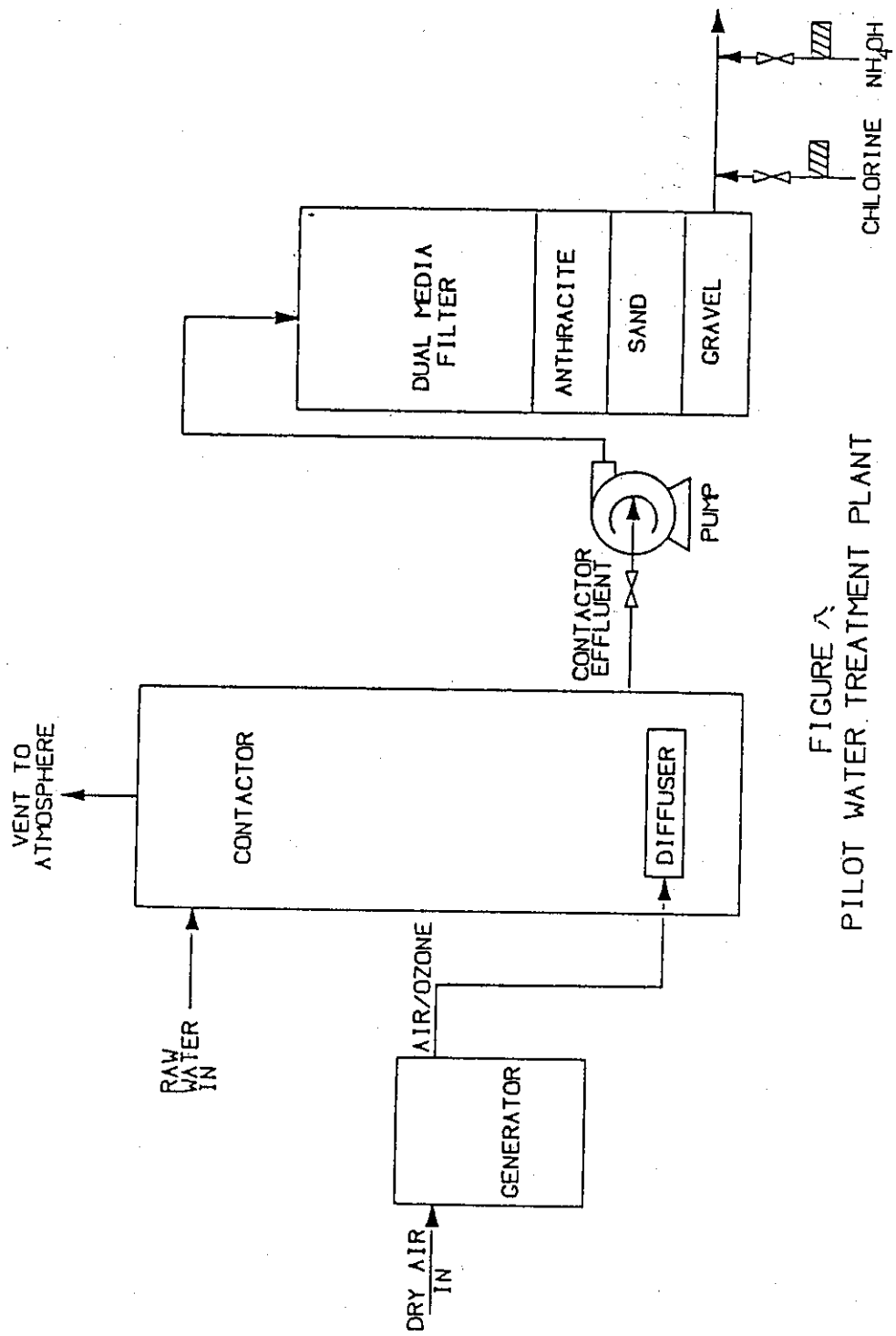


FIGURE A  
PILOT WATER TREATMENT PLANT

有機氘化物亦滲入該兩口井中，自來水廠全部地下水源皆已受漏油及有機氘化物嚴重污染日趨惡化，其中以第一號井最為嚴重。

自來水廠當局即採取地下水水質改善處理措施，先從第一號井開始抽出受污染水源，先施於臭氣氧化，將水中油質部份氧化成為可生物分解之有機物再打回距壹號井約75公尺之叁號入滲井內，經氧化之地下水中之有機物即利用土壤中之天然濾層及生物處理再流回壹及貳號井時已經變成可用之自來水水源了。第1、2及3號入滲井之功能為阻擋受油污染之水再流入原有1及2號供應井中，同時再利用第一號井抽出之水平均分回至1~5號入滲井內，4及5號入滲井設在離原有肆號地下水井亦75公尺處，每個入滲井間距為50公尺。如前所述4及5號入滲井亦可兼作污染水源之隔離及以補給之可生物處理之氧化後地下水流入肆號及其鄰近之貳號及叁號井中。該肆號自來水水井自1979年底開始以臭氣氧化處理後其效果如圖六曲線所示(8)。

從圖六曲線上可確定臭氣氧化地下水中污染油及氘化物再經土壤天然過濾及生物處理之效果非常之佳，幾乎原有肆號水井水質皆已獲致改善水質轉佳。壹、貳及叁號供水井中之D O C值在1980年5月時分別為3~5.5 mg/l，而在同年8月已降到D O C 1.5 mg/l，延到1981年底D O C值皆已低於1.3 mg/l。

同樣對於氘化物之污染亦有良好處理效果，依據分析原肆號井之氘化物污染較嚴重，在未作臭氣處理前，井中之氘化物曾高達0.11 mg/l(德國飲用水氘化物標準為0.05 mg/l)，同時之叁號供水井亦僅在0.01~0.02 mg/l，經前述之處理後在1981年底前肆號井中抽出之水已降到0.05 mg/l之標準要求下。

另一個顯示臭氣處理對於地下水污染改善有效之數據為在開始作處理前，原壹及貳號井中常檢測出有油污染，而經處理後，從說兩口井中抽出之水，水中含油量皆分別在0.07及0.04 mg/l以下，甚至現在已顯示無法檢測出含油分了。

#### 六應用臭氣去除色度之模型實驗

美國首都控制公司兩年前為了證明臭氣處理T H M及去除色度曾在長堤市(Long Beach)自來水廠作了一系實驗。實驗之自來水廠每小時有7885立方公尺出水量，水源取自地下水井，地下壓力水層深度頗深，抽取時水流過有機腐植土層而遭受色及腐化有機物污染。自來水廠未使用臭氣前係採用化學混凝沉澱法處理色素，並加高分子多元素處理懸浮物及濁度。消毒方法採用加氯消毒並利用加氯防止T H M產生，其流程圖如圖七所示，目前美國T H M要求標準需100 ug/l以下，而長堤市自來水已可達到40 ug/l。

為了因應將來水質標準提昇，自來水廠設法降低三鹵甲烷達到更低量之超標準同時可去除水中色素。當該開始實驗臭氣去色度時，美國已有叁拾餘處自來水廠採用臭氣。

(一)實驗方法：

詳圖八所示，利用美國首都控制公司出品之GL-1型空氣為氧源之臭氧發生器，每天可製造壹磅之臭氧，其發生臭氧濃度為2%，空氣須先經過預先處理加以乾燥。

(二)臭氧接觸槽：

利用12吋PVC管，製造而成高度12呎，在其底部裝置壹支2吋之出水管，底部裝1吋進水管。利用出水管之閥控接觸槽中水深。臭氧與空氣混合物(2% O<sub>3</sub>)利用槽底部之散氣床供應之，設計可使氣流充分混合，提高臭氧之作用效率。本接觸槽頂蓋設一排氣管。

(三)雙層濾料過濾設施：

本過濾濾料分佈如下，其控制水位保持在無煙煤上40吋，

厚6吋石料層 3.8 ~ 2公分

砂 厚2吋石料層 2 ~ 1公分

石 { 厚2吋石料層 1 ~ 0.6公分

層 厚2吋石料層 0.6 ~ 0.3公分

厚8吋砂有效粒徑 0.45 ~ 0.55公厘

及20吋厚之無煙煤

濾料裝在透明21吋×21吋×87吋高之亞克力槽中。

(四)最後消毒及加氯：

經前述處理之出水再以氯氣及氯(用NH<sub>4</sub>OH)作最後消毒以保持水中餘氯及降低三鹵甲烷。

(五)實驗結果：

第一系列之實驗係作去除色度之研究，加入之臭氧濃度及排出之臭氧未用完量皆加以分析紀錄，其結果如表四所示，可以顯示出，臭氧加藥量在4 ~ 5.5 mg/l，可得色度去除效果90%以上，並加臭氧量愈多效果愈佳。

第二系列之實驗，利用臭氧氧化有機物並以前述過濾設備加以過濾，出水加氯點與加NH<sub>4</sub>OH點之間隔時間為24秒。而加入氯與氯之比為4.5 / 1，經分析濾槽出水之水質結果如表五，從表中知去色效率很穩定，但高原水色度時其出水之三鹵甲烷較高但也僅有11 ug/l。由此可證明水中含高色毒時，產生THM之機會就增高，因而需要再加氯及氯之最後消毒程序。

Table 四  
OXIDATION OF COLOR BY OZONE

表四

Sample *	Color (color units)	Turbidity NTU	Water Flow $\frac{M^3}{hr}$ (gpm)	O <sub>3</sub> Applied mg L <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> Residual mg L <sup>-1</sup>
R	40	0.43	2.6		
E	4	0.19	(11.5)	4.5	0.4
R	40	0.32	2.7		
E	4	0.23	(11.8)	4.0	0.4
R	32	0.48	2.6		
E	0	0.24	(11.5)	4.0	0.4
R	38	0.75	2.2		
E	1	0.18	( 9.6)	5.1	0.6
R	38	0.75	2.2		
E	1	0.18	( 9.6)	4.3	0.5
R	57	1.12	2.1		
E	3	0.30	( 9.4)	5.5	0.1

\* R was raw water source  
E was effluent from dual media filter

Table 五

表五

Raw water color color units	Contactoreffluent color color units	Chlorine mg L <sup>-1</sup>	TTHM <sub>-1</sub> ug L <sup>-1</sup>	Standing time before TTHM analysis
38	1	1.5	1.9	24 hr
38	1	1.6	2.1	24 hr
38	1	3.0	3.2	24 hr
38	1	2.6	4.0	3 min.
38	1	2.6	5.0	24 hr
57	3	2.6	11.0	24 hr
57	3	2.6	11.0	24 hr

## 七 結 語

臭氧應用於自來水廠，最早從取代氯消毒開始，目前歐美先進國家已廣泛採用為處理臭、味及色度之氧化劑，根據前述之分析及研究結果臭氧不但可去除鐵、錳及濁度外，尚可改善混凝沉澱與過濾之效果。目前台灣地區之水源發生污染及優養化之現象日增，如果再繼續採用氯作為氧化劑及除病毒藥劑，必定會產生如三鹵甲烷之可厭及可疑致癌物質。現今本省自來水廠所用氯消毒及自來水廠之預氯或處理過程中之加氯常發生多次洩氣意外事件，宜開始研究考慮廣泛使用臭氧氧化及臭氧消毒去除有機物污染之可行性。

REFERENCE :

1. Miller, C.W., R.G. Rice, C.M. Robson, R.L. Scullin, W. KDHN, and H. Wolf, " An Assessment of Ozone and chlorine Dioxide Treatment Technologies for Treatment of Municipal Water supplies", U.S. EPA Report No. 600/2-78-147, 1978.
2. Vensa A.D. & Opatken E.J., " Ozone Disinfection-State of Art ", Presented at Preconf. Workshop on Waste water Disinfection 52nd Annual WPCF Confo Houston Tex, 1979.
3. Manley, T.C. and Wiewowski, S.J. " Ozone " kirk-okner Encyclopedia of chemical Technology, second edition, 14, 410-432, 1967.
4. Rice, R.G., et al., " Use of Ozone in Drinking Water Treatment" Journal of AWWA, 73:1:44 (Jan. 1981)
5. Block, J.C. " Removal of Bacteria and Viruses by Ozonization " , Ozone Manual for water and waste water treatment, John Wiley and Sons, London, 1982.
6. Saunier, B.M., et al " Preozonation as a Coagulant aid in drinking water " , Journal of AWWA , 75:5:239 (1983)
7. Wickramanayakr,G.B., et al " Inactivation of Waegleria and Giardia Cysts in water by ozonation, " Paper presented at the 55th Annual conference of the WPCF, St. Louis, Missouri, October 7, 1982.
8. Wagel G.W. KÜHN, P. Werner, and Sontheimer, " Purification of groundwater by infiltration of ozone-treated water " , Wasser-Abwasser, 1982.