

粉狀活性碳對水中微量有機物去除之研究

Powdered Activated Carbon for Trace Organic Removal from Water

陳鏡湧* 黃文鑑** 鄭惠澤* 白莉英*** 葉宜顯†

一、前言

目前國內部份用以供作自來水水源之河川，因受嚴重之畜牧廢水、家庭污水及工業廢水之污染，致原水中氨氮及有機物含量偏高，而一般淨水場所採用之預氯、混凝、沉澱、過濾之傳統處理程序，雖對氨氮、濁度等有良好的去除效果，但對溶解性有機物之去除欠佳，預氯之實施甚至有將大分子有機物轉變成小分子，及生成氯化有機物之危險。以大高雄地區飲用水主要供應者之一的鳳山淨水場為例，該場原水來自受養豬、養鴨及家庭污水嚴重污染之東港溪，致原水中氨氮及有機物之含量偏高。台灣省自來水公司76~77年之水質統計資料，顯示鳳山淨水場在水庫取水口處所測得之 NH_4^+-N 平均值為1.28 mg/L，BOD 7.4 mg/L，COD 12.0 mg/L [1]。另根據葉氏[2]1990~91年在該場所作之調查研究，測得該場原水之 NH_4^+-N 在0.97~3.15 mg/L，非氣提溶解性有機碳(NPDOC)2.79~3.98 mg/L。為對付此水質惡劣原水，預氯加藥量在枯水期間，可高達40 mg/L 以上。該原水中所含之有機物原本即以小分子類為主，經高量預氯後，可將大分子有機物氧化成小分子者，使清水中小分子所佔比例益形增加，故現有處理程序對溶解性有機物之去除效率顯然有待檢討。

活性碳吸附對水中溶解性有機物有良好之去除效果，最早用於飲水中臭及味之去除，但自從三鹵甲烷問題引起大家對飲水中所含微量有機物之重視後，活性碳吸附用於微量有機物之去除已引起廣泛之注意，特別在歐洲地區已有許多實廠上之運用例[3, 4]。活性碳可分為粉狀活性碳(Powdered Activated Carbon, 簡稱PAC)及粒狀活性碳(Granular Activated Carbon, 簡稱GAC)兩大類。本研究主要探討粉狀活性碳對鳳山淨水場原水中所含有機物之去除能力，取使用粉狀活性碳所需增加之設備最少，且運用上甚具彈性之優點。如PAC 常可利用快混設備加入水中，然後於沉澱、過濾程序中分離；且可於需要時才加入，並可隨時中止。

研究之初是先以所搜集之數種粉狀活性碳進行吸附動力及恆溫吸附實驗，以了解各種粉狀活性碳對原水中有機物吸附之速率與容量。並從中挑選效果最佳之活性碳，進行後續之混凝與吸附程序間，加藥順序及加藥量實驗。另外從混凝與吸附實驗中，選擇幾個較具代表性之流程進行有機物之分離，以進一步了解吸附、混凝程序所去除之有機物物種。最後則探討預氯對活性碳吸附之影響。

國立成功大學環境工程研究所 * 碩士班研究生兼任助理 ** 博士班研究生兼任助理
*** 專任研究助理 † 教授

二、實驗程序設備與材料

2-1 粉狀活性碳對水體有機物之吸附實驗

首先依粉狀活性碳之比表面積、碘數(Iodine Number)及粒徑分佈等參數，選擇五種粉狀活性碳(表一)，然後以鳳山淨水場之原水，利用血清瓶進行吸附動力及恆溫吸附試驗，經活性碳吸附後，水中殘餘之溶解性有機物係以非氣提性溶解有機物(Nonpurgeable Dissolved Organic Carbon, 簡稱NPDOC)表之。然後由實驗結果，推求其適合之恆溫吸附模式。並選擇效果最佳之粉狀活性碳進行後續之實驗。

表一、粉狀活性碳之基本性質

	NORIT D10	NORIT W20	NORIT SA4	CALGON WPH	Haycarb HRO
製造原料	泥煤	泥煤	泥煤	煙煤	椰子殼
BET比表面積 (m ² /g)			710	819	817
碘數 (mg/g)	575	550	750	850(min)	850
視密度 (g/l)	570	600	490	640	
篩分析 (%)					200~325mesh
through					
100 mesh	95	97	95	99	
200 mesh	80	90	80	97	
325 mesh	63	78	63	95	

2-2 吸附、混凝及其組合程序之試驗

本部份試驗，先以明礬(Al₂(SO₄)₃·18H₂O, Merck, 德國)為混凝劑，進行鳳山原水之瓶杯試驗(Jar Test)，先以200 rpm快混90秒，再以30 rpm慢混30分鐘，靜置30分鐘後，取上澄液測其殘餘濁度與pH值，同時將部份上澄液以0.45μm孔徑之濾膜過濾，並分析濾液之NPDOC值，以瞭解不同明礬加量下對濁度及有機物之去除情形，並得混凝劑之較適加量。

其次利用同一瓶杯試驗機進行粉狀活性碳對鳳山原水所含含有機物之吸附實驗。將六個瓶杯各盛取1公升原水，然後各加入不同量之活性碳，在200 rpm之轉速下(轉速以使PAC完全懸浮為原則)，接觸1小時，隨後將水樣取出經0.45μm之濾膜過濾，再分析濾液之各項有機參數。以觀察原水中有機物之吸附去除與PAC加量間之關係，並決定單獨PAC吸附時之最適加量。

然後以前述單獨混凝及單獨吸附試驗所得之較佳明礬及PAC加量為基礎，進行以下之試驗(I)於混凝程序中，同時添加明礬與粉狀活性碳(PAC)

首先在各瓶杯中盛入1升原水，固定加入20 mg之PAC與0、10、20、50、100及150 mg/L等不同劑量之明礬於原水中，隨即以200 rpm之攪拌強度進行快混90秒，再以30 rpm慢混30分鐘，靜置30分鐘後，將部份之上澄液以0.45μm孔徑之濾膜過濾之，分析濾液之NPDOC值，以瞭解固定PAC加量下，變化混凝劑劑量後之有機物去除情形。其次固定20 mg/L之明礬加量，變化PAC之添加濃度在0、10、20、40、60、80 mg/L之範圍內，重覆前述之實驗步驟。

(II) 先加入PAC進行吸附再加入明礬混凝

量取1公升之原水於瓶杯中，先加入20 mg之PAC，再以200 rpm之攪拌速度，進行吸附程序，1小時後加入0、10、20、50、100、150 mg/L不同之明礬添加濃度，隨即進行200 rpm之快混90秒，30 rpm之慢混30分鐘，靜置30分鐘後，再利用0.45 μ m之濾膜過濾並分析濾液之NPD0C值。接著固定明礬之加藥量為20 mg/L，而變化PAC之加量為0、10、20、40、60及80 mg/L，重覆上述之實驗步驟。

(III) 先進行混凝沉澱程序並將產生之膠羽去除，隨後添加PAC以進行吸附程序

實驗之初各量取1公升原水於瓶杯中，首先加入0、10、20、50、100、150 mg/L不同劑量之明礬於各瓶杯中，再以200 rpm之攪拌強度進行快混90秒，30 rpm之慢混30分鐘，待靜置30分鐘後，即將上澄液以Whatman GF/B (材質為Glass Fiber，孔徑約為1~2 μ m)濾紙過濾之。然後在各瓶杯中分別盛入前述混凝試驗所得之濾液，再稱取20 mg之PAC加入各水樣中，在200 rpm之攪拌強度下，進行1小時之接觸後，以0.45 μ m之濾膜過濾之，收集並分析水樣之NPD0C值。接著固定明礬之加藥量為20 mg/L，而PAC之加量則改變為0、10、20、40、60及80mg/L，重覆前述之實驗。

2-3 混凝、吸附程序所去除有機物種類之鑑定

本部份實驗係取鳳山原水，原水經20 mg/L、50 mg/L粉狀活性碳1小時接觸之處理水，及原水先經20 mg/L明礬($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)混凝、沉澱，然後以Whatman GF/B濾紙過濾後，再經50 mg/L PAC接觸1小時後之處理水等三種水樣各30公升，先以0.45 μ m濾紙過濾後，再依有機物在水中之酸、鹼性，親、厭水性等物化特性，利用 XAD-8 吸附樹脂 (Amberlite XAD Resin, Sigma, 美國)，AG-MP-50強鹼性陽離子交換樹脂(Bio-Rad Resin, Dowex, 美國)，與IRA-93弱酸性陰離子交換樹脂 (Amberlite Resin, Singma, 美國) 等三種樹脂，將水中四類有機物，腐植酸(Humic acid)、黃酸(Fulvic Acid)、親水性酸(Hydrophilic Acid) 與中性親水性有機物(Hydrophilic Neutral)等分離出，詳細實驗步驟可見文獻[5]，以觀察混凝、吸附及其組合程序對水中各類有機物之去除情形。

2-4 預氯影響活性碳吸附去除有機物之實驗

本實驗分三部份，第一部份是在鳳山原水中加入某一固定量之氯，使接觸30分鐘後，測其餘氯量，然後再以不等量之活性碳進行吸附，最後測處理水之各項有機參數。然後變換預氯量，再重覆上述實驗。第二部份是將原水在30 mg/L之加量下反應30分鐘，迅即以硫代硫酸鈉將水中殘存之自由餘氯去除，測其有機參數，然後再以0~60 mg/L之粉狀活性碳濃度加至水樣中進行吸附，隨後再測處理水之有機參數。第三部份實驗，則是將不等量之粉狀活性碳懸浮於純水中，然後加入次氯酸鈉溶液，使加氯量為30 mg/L，接觸1小時後，以0.45 μ m濾膜將反應後活性碳截留，隨即將截留有活性碳之濾膜移至真空乾燥器內，乾燥兩天後，剝離濾膜上之活性碳，再加入鳳山原水中，進行吸附實驗，並測處理水之有機參數。

2-5 各項有機替代參數及一般水質分析

本研究各項實驗中所分析之有機替代參數有：

(1) 非氣提溶解性有機碳(NPDOC)：

利用Persulfate-Ultraviolet Oxidation Method，使用之儀器為美國Astro公司之Model 2001，Organic Carbon Analyzer。

(2) 三鹵甲烷(THM)及三鹵甲烷生成潛能(THMFP)分析：

三鹵甲烷分析法，是採用美國水及廢水標準檢驗法(Standard Methods)第17版(1989)所列之Purge and Trap Packed-Column Gas Chromatograph Method I，是利用氣相層析儀(Varian Model 3400 Gas Chromatograph, Varian, 美國)配合Purge & Trap裝置(Tekmer Model LCS-2000, Tekmar, 美國)，並以Hall Electrolytic Conductivity Detector(HECD, Tracor Hall Detector, Model 1000, Tracor, 美國)作為偵測器。至於THMFP則係在有自由餘氯(1~5 mg/L)存在之環境下，將欲測水樣於25°C下，培養七天，然後測其THM值，此稱為最終三鹵甲烷濃度(Terminal THM)。最終三鹵甲烷濃度減去瞬間三鹵甲烷濃度，即得三鹵甲烷生成潛能(THMFP)。

以上有機參數之詳細分析步驟，請參考文獻[5]。

(3) 可吸附性有機鹵化物(Adsorbable Organic Halogen, AOX)及可吸附性有機鹵化物生成潛能(AOXFP)之分析：

AOX 所使用之分析方法，是參照美國水及廢水標準檢驗方法17版[6] 所列之Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method。偵測方法之主要步驟如下：首先將100 mL水樣以微量泵通入填充有粒狀活性碳(Granular Activated Carbon, TX070, Mitsubishi Kasei, 日本)之玻璃管柱(0.3 cm ID×20 cm)內，使水中之鹵化物(包括有機及無機鹵化物)吸附濃縮在活性碳內。隨即將0.08 M之硝酸鉀溶液以5 mL/min流速通入玻璃管柱內，使吸附在活性碳之無機性鹵化物與硝酸根離子在活性碳表面行競爭性取代作用(Competitive displacement)，把吸附於活性碳內之無機鹵化物除去。最後將活性碳自玻璃管柱內取出，置入可耐高溫之石英容器中，一併送入溫度控制在850°C 之高溫爐內，讓吸附於活性碳內之有機化合物在高溫下與氧進行燃燒反應並脫附出來，其中屬有機碳之化合物被燃燒氧化成CO₂，而與有機物鍵結之鹵化物質則形成氯化氫(HCl)、溴化氫(HBr) 等酸性鹵化氣體，隨即利用氫氣將其攜帶至裝有濃硫酸(95%)之吸收瓶內，以去除氣體所含之水蒸氣，經過吸收瓶之出流氣體，再通入微庫侖滴定槽(Microcoulometric titration cell)內。滴定槽內裝有含銀離子之醋酸溶液，可將通入之鹵化氫還原成鹵化銀(AgX) 沉澱物，溶液中銀離子濃度因為沉澱物的生成而降低，於是會有等量的銀離子自銀電極電解產生，使溶液中保持固定的銀離子濃度，最後由電解的電流總量，換算成銀離子量，並計算鹵素的量。本研究中AOX 的濃度表示方法是以Cl₂ 為換算基準。至於可吸附性有機鹵化物生成潛能(AOXFP) 之分析方法，是利用120 mL 之棕色採樣瓶，進行如同三鹵甲烷生成潛能(THMFP) 之實驗步驟，待七天後，可將最終之有機鹵化物濃度減去瞬時之有機鹵化物濃度即可求得可吸附性有機鹵化物生成潛能(AOXFP)。

至於濁度、鹼度、餘氯量等一般水質項目則依Standard Methods(17th ed.) [6]內之方法

三、結果與討論

3-1 鳳山淨水場原水水質

本研究是以南部地區受污染最嚴重之鳳山淨水廠原水所含有機物為去除目標，故應對該原水之水質有所瞭解。表二所示為本研究對該廠進行五次採樣分析所得結果，表中並包括採樣當天，廠方液氯及混凝劑(液體明礬，7.5% Al_2O_3)之加藥量。由該表可見pH值之變化甚小，但總溶解固體物量(TDS)、色度及氨氮等則隨著時間而逐漸增加，此可能因十月以後，南部地區逐漸進入乾季，降雨量減少，故原水水質惡化情況日愈嚴重；此亦可由加氯量自八十年九月之14 mg/L，遞增至八十一年一月之36 mg/L 看出。濁度則需視降雨情況而定，一般變化較不穩定，而五次採樣時，混凝劑加量之變化不大。總而言之，鳳山淨水廠原水之水質已低於環保署所公告水體水質分類標準中之丙類河川 [7]，事實上已不適於作為公共給水之原水，但在新的水源開發尚未完成，目前無替代水源之情況下，只有從提昇淨水技術上著手，本研究有關活性碳運用之研究，即為此項努力中之一環。

表二、鳳山淨水場原水水質及淨水藥劑加量

採樣日期	80.09.13	80.10.16	80.11.23	81.01.23	81.02.28
水溫 (°C)	27.5	26.4	25.8	25.8	22.3
pH 值	7.7	7.5	7.6	7.5	7.8
TDS (mg/L)	412.0	532.0	486.0	538.0	—
濁度 (NTU)	9.5	3.0	6.6	6.3	10.5
鹼度 (mg/L as $CaCO_3$)	106.0	170.0	142.0	205.0	—
色度 (Pt-Co unit)	15.0	25.0	21.0	—	—
氨氮 (mg/L as NH_4^+-N)	0.6	0.94	1.56	3.46	3.92
加氯量 (mg/L)	14.0	13.5	23.0	36.0	40.0
混凝劑量 (mg/L as alum)	20.0	17.5	20.0	20.0	20.0

3-2 粉狀活性碳之吸附動力及恆溫吸附研究

粉狀活性碳吸附動力實驗結果，顯示所選用之三種粉狀活性碳(Calgon WPH, Haycarb HRO 及 Norit SA4)對水中NPDOC 之吸附去除甚為迅速，約2小時之接觸時間，即可達到最大去除量之80%左右，而在24小時內，即可達到最大去除量。其次以所選用之五種粉狀活性碳進行恆溫振盪吸附實驗，接觸24小時待吸附達平衡後，水中之殘餘NPDOC 值(C_e)與每公克粉狀活性碳所吸附之毫克NPDOC量(x/m)可繪成如圖 1 之雙對數圖。該圖顯示五種PAC 之恆溫吸附曲線均可以 Freundlich Isotherm表之。

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

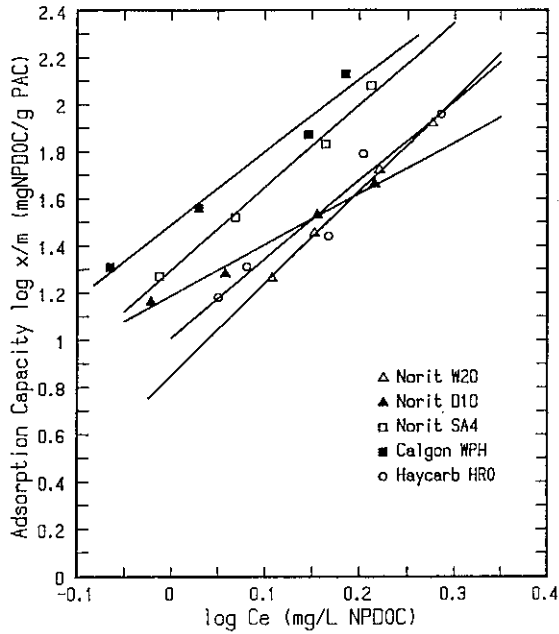


圖1 粉狀活性碳之恆溫吸附實驗

式中之 K 值代表吸附劑對被吸附物質之吸附容量，而 $1/n$ 值則代表吸附劑與被吸附質間之鍵結關係，一般 $1/n$ 值愈小，表兩者間之鍵結較強[8]。各種粉狀活性碳之 C_e 與 x/m 數據點之相關性(r^2)及其迴歸所得之常數 K 及 $1/n$ 值則整理如表三。由所得數據可知，在相同之原水水質條件下，Calgon WPH活性碳對鳳山原水之吸附容量最大，但五種活性碳之 $1/n$ 值與文獻上各類有機物吸附在粉狀活性碳上之值相比較仍有偏高之趨勢，顯示原水中之溶解性有機物與活性碳間之鍵結甚弱。

表三、恆溫振盪吸附實驗所得之Freundlich Isotherm參數及相關性 (接觸時間=1 day)

吸附參數	Norit W-20	Norit D-10	Norit SA-4	Calgon WPH	Haycarb HRO
K	15.4	7.07	19.8	30.9	10.2
$1/n$	2.17	3.91	3.50	3.08	3.34
r^2	0.990	0.999	0.989	0.972	0.94

此外，由表一所示五種粉狀活性碳之基本性質，可見以Calgon WPH之顆粒粒徑分佈最細，且BET比表面積與碘數亦最大，據此資料吾人可推測Calgon WPH對水中小分子有機物應有較佳之吸附能力，此正是實驗結果。再者，由以往本所對鳳山原水之分析已知其中所含有機物以小分子量居多之結果，亦可印證前述之推測。後續實驗所用之粉狀活性碳均為Calgon WPH。

3-3 吸附、凝滯及其組合程序對有機物之去除

本部份實驗主要是利用瓶杯試驗之設備，比較單獨粉狀活性碳吸附或單獨明礬凝滯，與

(1)於快混程序中，同時加入明礬與PAC，(2)先吸附再混凝，與(3)先混凝後再吸附等不同組合，對水中溶解性有機物之去除效率。

單獨明礬混凝之結果，顯示混凝對原水濁度有相當良好之去除效果，可達80%以上，最佳加藥量約為20 mg/L，但混凝對溶解性有機物之去除效果不佳；在低明礬加量時，對原水NPDOC幾無去除率，即使在加藥量高達150 mg/L時，亦僅有34%左右之去除率。至於單獨PAC吸附對鳳山原水中所含之溶解性有機物則有相當之去除效果，以Calgon WPH為例，可見NPDOC 初始隨著活性碳之加量而快速下降，但當加藥量達20 mg/L以上，則所增加之加藥量，對NPDOC去除率之提高甚為有限，在20 mg/L PAC加量時，NPDOC之去除率約有50%，同時實驗數據亦顯示在不同日期所採取之鳳山原水，其所含有機物之被PAC 吸附去除情形亦有相當大之差異，推測可能因為排放污、廢水等因素，而使水中所含有機物種類發生變動。

圖2表單獨明礬混凝程序(實心方型點)與粉狀活性碳Calgon WPH加量固定為20 mg/L下，前述(1)(2)(3)三種組合對水中NPDOC總去除率之比較。可見單獨明礬混凝時，當明礬加量低於10 mg/L時，對NPDOC之去除甚微，當加量達20 mg/L時，去除率隨加藥量之增加而逐漸上昇，至加藥量150 mg/L時，有34%之去除率。當加入粉狀活性碳時，則在低明礬加量，即有30~47%之NPDOC 去除率，且以先混凝再吸附之總去除率最高，但其隨混凝劑加量而變化之情形則較單獨混凝者平緩。圖3 則表單獨粉狀活性碳Calgon WPH吸附程序(實心方型點)與明礬加量固定為20 mg/L下，(1)(2)(3) 三種組合，對水中NPDOC 之總去除率之比較。與圖2 之主要不同，在於有機物之去除率均隨活性碳加量之增加而增加，可見活性碳吸附為此些程序中有機物去除之主要因子。圖2 及3 均顯示混凝、沉澱，固液分離後，再行活性碳吸附有最佳之有機物去除率，可能係因混凝在先，以去除大分子有機物如腐植物質類，隨後再以活性碳吸附未被混凝去除之殘餘有機物，如此可避免大分子有機物阻塞吸附孔隙之問題，混凝與吸附相輔相成，故有最高之NPDOC去除率。又圖3 顯示粉狀活性碳與明礬一齊於快混時加入，其NPDOC之去除率反較單獨使用粉狀活性碳者為低，可能之解釋為粉狀活性碳與明礬共同加入之情況下，明礬可能以活性碳為核心，以促進膠羽之生成，及明礬之水解產物可能蓋在活性碳表面，而降低其吸附能力。

3-4 吸附、混凝各組合程序對水中各類有機物去除之情形

本研究是將活性碳吸附及混凝一吸附程序之處理水中所含有機物，以XAD-8 及陰、陽離子交換樹脂，將水中之有機物依其親、厭水性及酸、鹼性質，分成腐植酸(Humic acid)、黃酸(Fulvic acid)、親水性酸(Hydrophilic acid)及中性親水性物質(Hydrophilic neutral) 等四大類，此四類有機物各有其不同組成和物化性質，一般而言，腐植酸和黃酸是天然水體中之主要有機物，以芳香族苯環為主體結構，分子量範圍在數百至數十萬 [9]。親水性酸是帶有較強氫氧基和羧基之聚電解質酸，如糖羧酸(Uronic acid)、聚糖羧酸(Polyuronic acid)、醛糖酸(Aldonic) 等。中性親水性有機物則屬分子量較小之碳水化合物、碳氫化合物、氨基酸及羧酸等[10]。主要目的在比較此四類有機物在各種處理程序中之去除情形，同時亦探討所分離出各類有機物之TEMFP、AOXFP及此些參數與NPDOC比值之關係。

表四是四類有機物經各處理程序後之去除情形，可見經活性碳吸附處理後，Fulvic acid 及Hydrophilic neutral 可有明顯之去除，且其去除率隨著活性碳加量之增加而增加。但Hydrophilic acid及Humic acid去除不明顯，甚或有增加之情形。經混凝一吸附處理者，則見Hydrophilic neutral與Fulvic acid兩類有機物之去除率較單獨活性碳略有增加，但增加率有

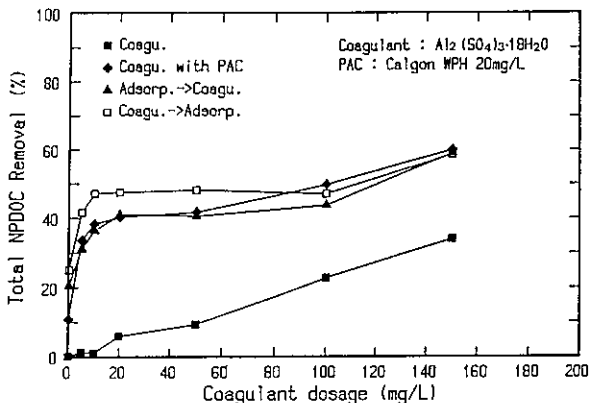


圖2 固定PAC加量下，吸附與混凝組合試驗結果

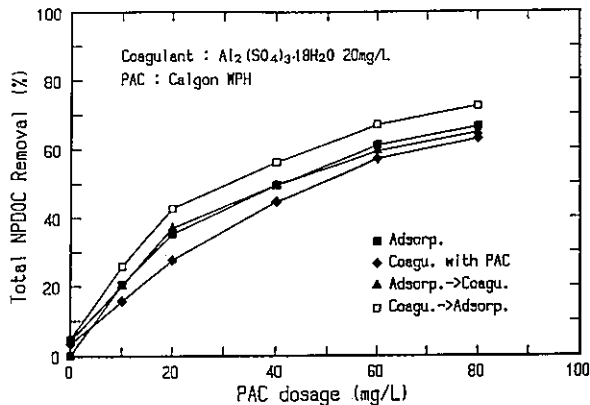


圖3 固定混凝劑加量下，吸附與混凝組合試驗結果

限，倒是Humic acid及Hydrophilic acid兩類有機物有較明顯之去除率增加。針對上述之結果，吾人推測Humic acid及Hydrophilic acid兩類係屬大分子之有機物，可能因為活性碳孔隙大小之限制，亦可能因為親水性強(如Hydrophilic acid)，或擴散速度之限制，故無法有效地被吸附，但可被混凝去除，而較小分子有機物如Hydrophilic neutral及Fulvic acid則恰反之。

表四、四類有機物NPDOC在各處理程序之去除率(%)

有機物種	原水—吸附 PAC=20 mg/L	原水—吸附 PAC=50 mg/L	原水—混凝沉澱—吸附 Alum=20 mg/L, PAC=50 mg/L
Humic Acid	-14.3	-28.5	42.9
Fulvic Acid	19.4	51.6	58.1
Hydrophilic Acid	-11.2	6.7	33.3
Hydrophilic Neutral	21.9	42.6	46.7

至於上述三個處理程序對水中THMF及AOX前驅物質之去除效率，則如表五所示，可見PAC對THMF及AOXFP物質之吸附，係隨著加藥量之增加而增加。而PAC之前，加上混凝，可更進一步提高去除率。但三個程序對AOXFP物質之去除率顯然均低於THMF。其次各程序對水中各類有機物THMF物質之去除列於表六，其中Hydrophilic acid類不含THMF故未列出。由該表可見吸附對Humic acid類THMF之去除有限，需借重混凝方能有較好之效果，對Fulvic acid類THMF之去除效果次之，而吸附程序對小分子之Hydrophilic neutral類THMF有良好之去除效果，當粉狀活性碳加量為50 mg/L時，可完全去除，但如在吸附之前加入混凝、沉澱程序，則去除率反而降低，是否因為某些小分子有機物與明礬之水解產物形成錯合物，而無法被吸附去除，有待進一步之研究。

表五、原水THMF及AOXFP在各處理程序之去除率(%)

有機替代 參數	原水—吸附 PAC=20 mg/L	原水—吸附 PAC=50 mg/L	原水—混凝沉澱—吸附 Alum=20 mg/L, PAC=50 mg/L
THMF	33.4	50.9	67.2
AOXFP	2.4	15.0	18.7

表六、四類有機物THMFP在各處理程序之去除率(%)

有機物種	原水—吸附	原水—吸附	原水—混凝沉澱—吸附	
	PAC=20 mg/L	PAC=50 mg/L	Alum=20 mg/L	PAC=50 mg/L
Humic Acid	10.1	13.6	49.7	
Fulvic Acid	15.7	35.1	58.2	
Hydrophilic Neutral	46.1	100	81.0	

至於各程序對水中AOXFP物質之去除，則如表七所示，單獨PAC吸附時，水中Humic acid類AOXFP物質不降反昇，與NPDOC值之結果(表四)類似，是否因PAC中之有機物溶出，有待進一步之研究。至於其他各類有機物AOXFP之去除，大多低於相對應之THMFP之去除，可推測生成THM之前驅物質，係所有可生成AOX之前驅物質中，較容易被吸附及混凝去除者。

表七、四類有機物AOXFP在各處理程序之去除率(%)

有機物種	原水—吸附	原水—吸附	原水—混凝沉澱—吸附	
	PAC=20 mg/L	PAC=50 mg/L	Alum=20 mg/L	PAC=50 mg/L
Humic Acid	-8.3	-26.3	36.7	
Fulvic Acid	25.0	21.9	53.2	
Hydrophilic Acid	23.8	36.0	-23.2	
Hydrophilic Neutral	4.7	13.1	11.1	

3-5 預氯對粉狀活性碳吸附去除有機物之影響

由於氯常於淨水程序中之不同點加入水中，譬如原水加氯在國內甚為普遍，如此存在於加氯後水中之自由、結合餘氯，與溶解性有機物及後來再加入之粉狀活性碳間之關係，值得探討亦為本節討論之主題。

3-5-1 不同加氯量下產生之自由、結合餘氯對粉狀活性碳吸附有機物之影響

由於自由、結合餘氯常存在於加氯後之水中，而加入之活性碳可能會受餘氯之作用而改變其對有機物之吸附能力，因此吾人嘗試以原水加氯後，再加PAC之實驗，來探討其間之關係。

圖4是以鳳山原水進行折點加氯實驗所得之結果，如圖所示，折點發生在20 mg/L之加氯量時，所以當原水之加氯量高於此值時，水中之餘氯將以自由餘氯為主，若加氯量低於此值，則是以結合餘氯形式為主。

圖5及6是原水加氯18與35 mg/L接觸半小時，再加入0~80 mg/L之活性碳在200 rpm之攪拌強度下與水接觸1小時，測水樣中自由及結合餘氯變動情形。依圖所示，無論是加氯為18 mg/L產生之結合餘氯或是加氯35 mg/L時之自由餘氯，均可因活性碳之存在而減少，尤其是當活性碳加量為60 mg/L時，自由餘氯可有75%之去除效果，顯示活性碳是一種優良之除氯劑。另外比較活性碳去除兩種餘氯之效率，發現對自由餘氯之效果較佳，此因加入18 mg/L氯後之水樣pH值為7.8，此時水樣中是以 NH_2Cl 為主之結合餘氯存在，依據Snoeyink & Suidan[11]之研究，活性碳對四類餘氯之去除速率為： $\text{NHCl}_2 > \text{HOCl} > \text{OCl}^- > \text{NH}_2\text{Cl}$ ，故加入18 mg/L氯之原水其結合餘氯去除較差。

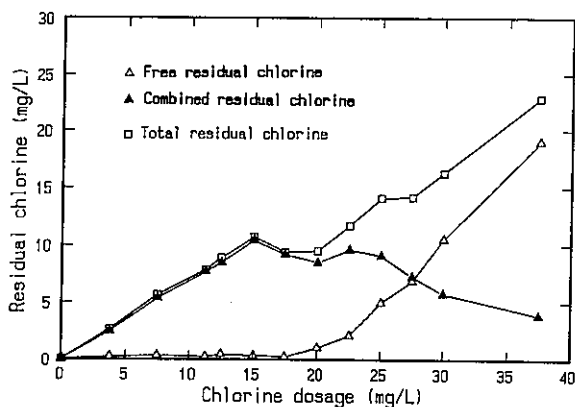


圖4 原水加氯量與餘氯量間之關係

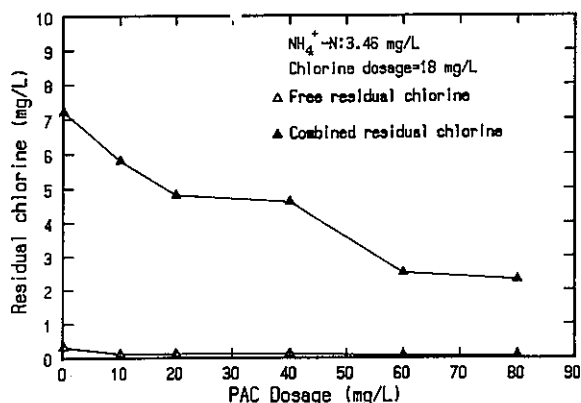


圖5 粉狀活性碳對自由、結合餘氯去除之情形 (加氯量=18 mg/L)

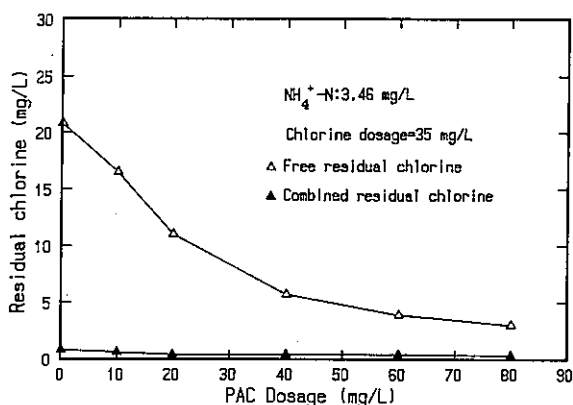


圖6 粉狀活性碳對自由、結合餘氯去除之情形 (加氯量=35 mg/L)

首先針對NPDOC 值進行探討，圖7 是比較原水在不同預氯之情況下，以活性碳吸附去除NPDOC值之情形，顯然當水樣先以35 mg/L之氯接觸後，再加入粉狀活性碳，則PAC 吸附去除有機物之效率變差。以添加80 mg之活性碳至1公升之水樣中為例，未加入氯與經18 mg/L氯作用之水樣均有1.3 mg之NPDOC去除，而經35 mg/L氯作用之水樣卻祇有1 mg NPDOC值之去除，另外由觀察Freundlich之吸附模式(圖8)，亦可發現經自由餘氯作用之原水，其NPDOC被PAC 吸附之量，較未經氯作用及經結合餘氯作用者，均降低許多，可明顯看出自由餘氯對PAC 吸附有機物之影響。歸納可能之原因有二：其一為原水加氯會造成在水中之有機物親水性增強 [8]，如此使其與水之親和力增強，而降低被PAC 吸附之效率[12]。二、從活性碳可有效去除自由餘氯之觀點來看，活性碳雖可去除自由餘氯，但其表面化學性質亦可能因而產生變化，並直接影響其對有機物之吸附去除能力。

圖9 及10分別為鳳山原水經兩種不同之預氯量作用後，再與不同量之PAC 接觸後，THM 與THMFP 之變動圖。首先針對THM之去除而言，在加氯量為18 mg/L時，水樣中皆以結合餘氯存在，由於此種餘氯之氧化力較弱，因此生成THM 之量不高僅約6 $\mu\text{g/L}$ ，然而加入之氯量若超過折點，此時水樣中之餘氯以強氧化力之自由餘氯為主，自由餘氯可破壞較大分子之有機質而生成

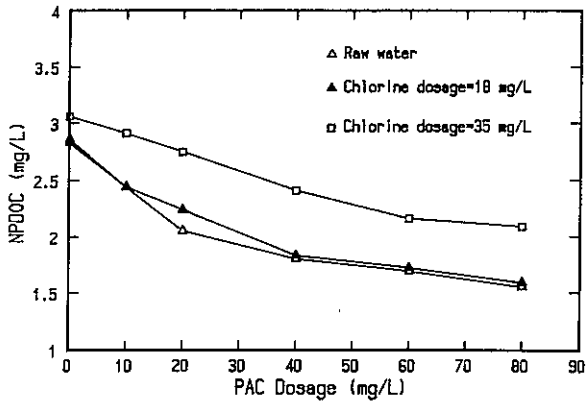


圖7 原水在不同預氯濃度下，活性碳吸附水樣中NPDOC之結果

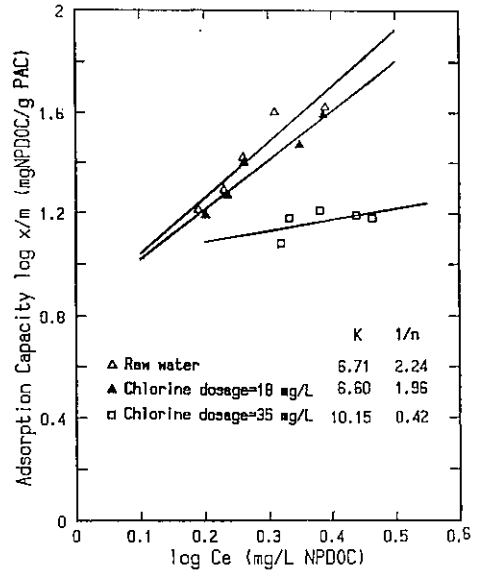


圖8 PAC吸附經不同預氯濃度作用後原水中NPDOC之Freundlich isotherm圖

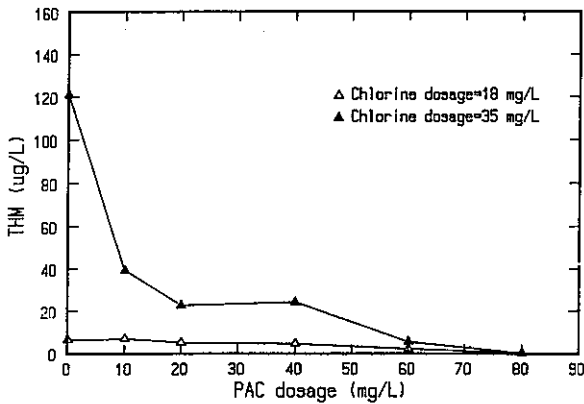


圖9 原水在不同預氯濃度下，活性碳吸附水中THM之情形

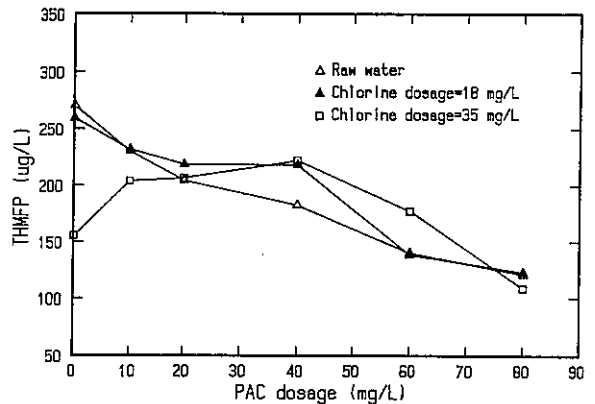


圖10 原水在不同預氯濃度下，活性碳吸附水中THMFP之情形

小分子之有機物，如原水接觸半小時後，THM之生成量達120 $\mu\text{g/L}$ 。其次，觀察加入活性碳後對THM之去除趨勢，發現活性碳對THM物質有不錯之去除率，尤其當活性碳量加至80 mg/L 時，THM可完全被去除。其次，有關THMFP之結果，由圖10可見當預氯量為18 mg/L 時，其THMFP值與原水者相近，但當預氯量提高至35 mg/L 時，由於大量之有機物被轉變成THM，故THMFP值大幅下降。至於PAC對THMFP物質之去除，可見在低加藥量時，以未經預氯作用之原水較佳。高加藥量時，則原水經18 mg/L 預氯作用與原水者非常接近，另經35 mg/L 預氯作用之原水在低PAC加量下，THMFP非但沒有減少，甚至還有增加，針對此一現象可能之解釋為：在預氯量下，活性碳可能會因氯之氧化作用，而有THMFP物質釋出，使THMFP值增加。[13]

圖11是依前述原水經加氯及吸附實驗所得之水樣，改以AOX 為偵測參數所得之結果。如圖所示，鳳山水庫原水在未經加氯處理前，即含有超過40 $\mu\text{g/L}$ 之AOX，然AOX 物質一般極少存在於自然水體中，可能是因鳳山淨水場將部份淨水污泥排入水庫內，致污染原水所致。其次，綜合比較三組瓶杯吸附實驗所得之結果，可見原水中所含AOX之去除最差，其次為經18 mg/L 預氯作用者，經35 mg/L 預氯作用者去除效果最好。

另外，針對自由餘氯及結合餘氯在水體中與有機物之作用程度之不同，探討在不同餘氯作用下，經活性碳吸附後，水中所含AOX與THM之比率情形，將所得之結果列於表八。由該表可見35 mg/L 加氯量時之AOX/THM比值明顯低於18 mg/L 者，Johnson & Jensen [14]指出，結合餘氯與有機物間主要是行取代(Substitution)反應，而自由餘氯則是以取代反應及氧化(Oxidation)反應同時進行。所以當水中之餘氯以結合餘氯為主(如18 mg/L 加氯量時)時，因其與有機物之氧化作用較弱，故所生成THM較低，而大多以某種有機氯型式之中間產物存在，故AOX較THM 高出甚多，因而AOX/THM 較大，但餘氯之型式若以 HOCl 或 OCl^- 之自由餘氯為主，因自由餘氯與有機物之氧化作用較完全，故氯化有機物中終端產物THM所佔比例較高。至於，AOX/THM之值會隨PAC加量持續增高，此代表粉狀活性碳對水中三鹵甲烷之吸附效果大於對AOX物質之吸附效果。

表八、PAC對加氯後原水中THM、AOX之去除

加氯量 (mg/L)	PAC加量 (mg/L)	參 數 項 目		
		THM ($\mu\text{g/L}$)	AOX ($\mu\text{g/L}$)	$\frac{\text{AOX}}{\text{THM}}$
18	0	6.4	187.3	29.3
	10	6.8	166.1	24.4
	20	4.9	162.4	33.1
	40	4.4	133.9	30.4
	60	2.0	101.3	50.7
	80	ND	98.8	—
	35	0	120.8	300.5
10		39.2	270.6	6.9
20		22.6	207.8	9.2
40		24.2	187.0	7.7
60		5.4	140.2	26.0
80		ND	115.0	—

3-5-2 比較經氯作用後有機物之活性碳吸附與經氯作用後粉狀活性碳對原水中有機物之吸附

為進一步探討前節所述當有自由餘氯存在時，粉狀活性碳對原水中有機物之吸附受到抑制之現象。本節即利用2-4 節所述之實驗方法，試圖區別餘氯對水中有機物氧化，所引起有機分子形態改變；及餘氯與活性碳作用，所造成活性碳表面性質之改變，兩部份對活性碳吸附有機物之影響。

圖12是利用水中之自由餘氯分別與原水或活性碳作用後，再分別進行吸附實驗所得之殘餘NPDOC與PAC加藥量之關係圖。由該圖可見以原水之NPDOC去除率最高，原水或PAC先與氯接觸，均使NPDOC 之去除率降低。一般而言，預氯接觸會使原水之有機物質親水性變大，此代表溶質與溶劑間親和力變大，故原水中之有機物更難被粉狀活性碳所吸附去除。根據Suidan & Snoeyink [15]之研究，自由餘氯與活性碳作用，會使後者生成許多表面氧化物(Surface Oxide)，此項轉變可能會使活性碳表面可吸附有機物之位置(site)減少，造成活性碳吸附去除有機物之容量降低。

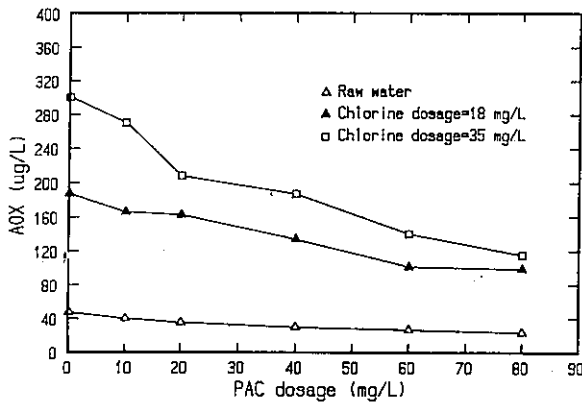


圖11 原水在不同預氯濃度下，活性碳吸附水中 AOX之情形

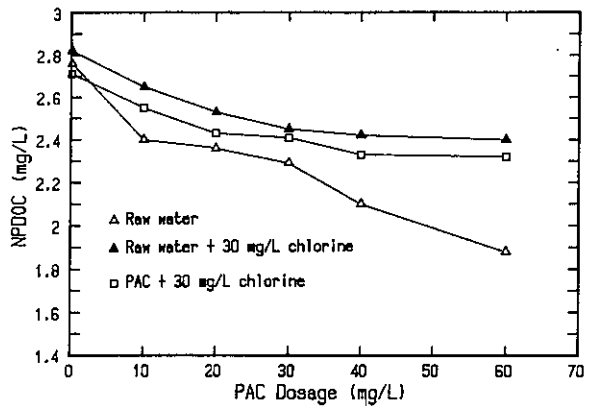


圖12 比較PAC對原水中有機物及經氯作用後有機物之吸附作用及經氯作用後PAC對原水中有機物之吸附作用(以NPDOC為參數)

另外，原水，經 30 mg/L 氯作用後原水與不同量之 PAC 接觸，及不同量之 PAC 先與 30 mg/L 含氯溶液作用後，再與原水接觸等三種狀況，處理水中 THM、AOX 及 THMFP、AOXFP 之去除情形分別如圖 13 至 16 所示。THM 之去除部份，僅原水經預氯者，可測出 THM，且由圖 13 可見 PAC 對 THM 有相當去除效果，當 PAC 加量達 20 mg/L 時，THM 約有 75% 之去除率，且更高之加藥量，去除率之增加甚為有限。至於 AOX 之去除，由圖 14 可見 PAC 及經氯處理之 PAC 對原水中 AOX 之去除甚為有限，原水經預氯者，AOX 可增加至約 190 $\mu\text{g/L}$ ，10 mg/L 之 PAC 可將其去除約 15%，但更高之 PAC 加量，並不能進一步提昇去除率。比較 THM 及 AOX 之去除，顯然 PAC 對前者之去除效果優於後者。

其次圖 15 及 16，所示為 PAC 對 THMFP 及 AOXFP 之去除，可見 PAC 對原水所含之 THM 及 AOX 前驅物質有相當之去除率，且在低加藥量時 (THMFP 及 AOXFP 分別在 PAC 加量低於 40 及 30 mg/L 時)，單位 PAC 有較大之 THMFP 及 AOXFP 去除量，當 PAC 加量變大時，則該比值變小。當原水先經 30 mg/L 之氯作用後，因有部份 THM 及 AOX 之前驅物質轉變成 THM 及 AOX，故 THMFP 及 AOXFP 值較未經預氯作用之原水低，且此部份殘餘之前驅物質更不易為 PAC 所吸附去除。

至於先經 30 mg/L 氯作用之 PAC，其對原水所含 THM 及 AOX 前驅物質之去除，顯然亦較未經氯作用者為差。再次證實前述之氯可與活性碳作用，使後者表面生成氧化物 (Surface Oxide)，而降低對有機物之吸附容量。另有一點值得注意者，是圖 15 及 16 均可見 10 mg/L 之 PAC 經 30 mg/L 氯作用後，再與鳳山原水接觸 1 小時後，則原水所含 THMFP 及 AOXFP 非但沒有減少，且有微量之增加，其餘更高之 PAC 加量者，並未見此情形。可能之解釋為在前處理中，當氯量與 PAC 量之比較高時，活性碳表面所受氧化作用較強，可能在後續與原水接觸時，釋出某些可溶性物質於水中，而此些又為 THM 及 AOX 之前驅物質。Snoeyink 等 [13] 以 Calgon F400 粒狀活性碳為吸附劑，亦發現在與高濃度之自由餘氯作用後，會有部份之氯仿、三氯乙烷等數種有機物釋出。

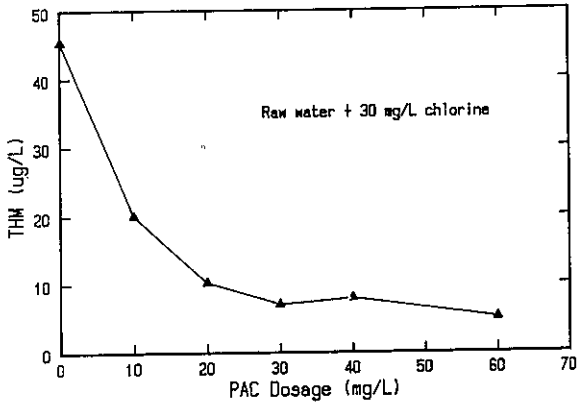


圖13 預氯30分鐘之原水，經除氯及活性碳吸附後，THM之變動情形

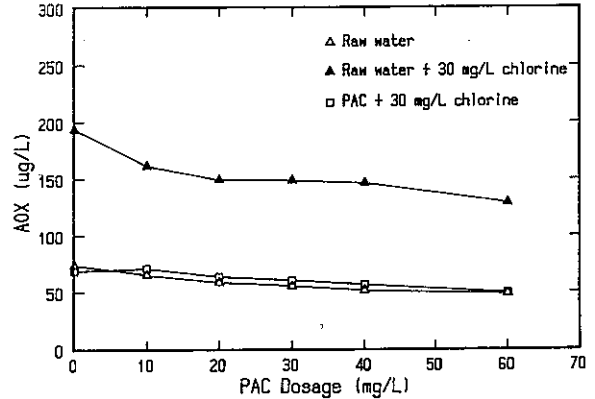


圖14 比較PAC對原水中有機物及經氯作用後有機物之吸附作用及經氯作用後PAC對原水中有機物之吸附作用(以AOX為參數)

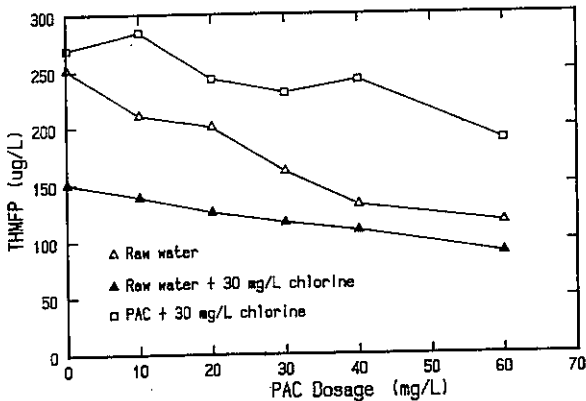


圖15 比較PAC對原水中有機物及經氯作用後有機物之吸附作用及經氯作用後PAC對原水中有機物之吸附作用(以THMFP為參數)

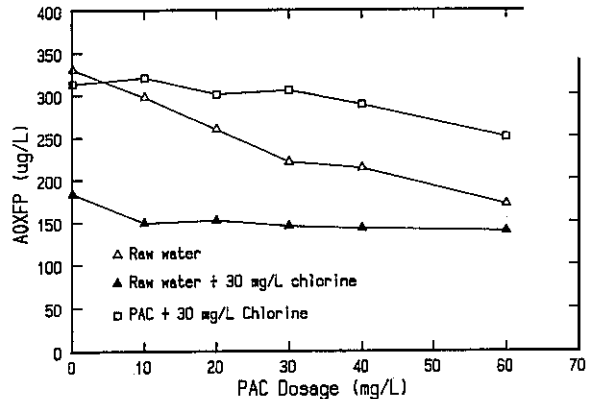


圖16 比較PAC對原水中有機物及經氯作用後有機物之吸附作用及經氯作用後PAC對原水中有機物之吸附作用(以AOXFP為參數)

四、結論與建議

1. 本研究所試驗之五種粉狀活性碳(PAC)，以煙煤為製造原料之Calgon WPB 活性碳對鳳山原水中有機物具有最高之吸附量，可能因其具有最大之比表面積及累積孔隙體積。
2. 比較混凝、沉澱、粉狀活性碳吸附等各種程序組合對水中溶解性有機物去除之影響，發現若在吸附作用前，先進行混凝、沉澱程序，可提升活性碳對有機物之吸附量。可能因大分子有機物先被混凝去除，不致阻擋小分子有機物之被吸附。
3. 鳳山淨水廠原水之溶解性有機物中，以Fulvic acid及小分子Hydrophilic neutral較易被活性碳吸附，而大分子之Humic acid及極性強之Hydrophilic acid則較難被吸附去除。
4. 粉狀活性碳對鳳山原水中之THMFP有相當之吸附效率，對AOXFP則較差。對原水中各類有機物

之吸附去除，AOXFF之被吸附率皆偏低，THMFP 則以小分子之Hydrophilic neutral類有最佳之去除效果。

5. 預氯可抑制粉狀活性碳對水中溶解性有機物之吸附作用，此抑制作用可能來自兩方面，一為有機物經氯氧化成極性較大、親水性較大者，則被吸附性降低。另一為氯可氧化 PAC，使生成表面氧化物，如此亦可降低其吸附能量。
6. 氯除可降低PAC對水中溶解性有機物之吸附作用外，氯亦可能同時與吸附在PAC表面之有機物作用，生成更多種類之有機物，但此可能與被吸附之有機物種類有關，此點值得作進一步之研究。

五、誌 謝

本研究承行政院環境保護署專案研究計畫(EPA-81-E3J1-09-04) 經費上之支助，始能完成，敬致謝忱。在水樣採取方面，多蒙台灣省自來水公司鳳山淨水場之協助，亦在此表示感謝。

六、參考文獻

1. 台灣省自來水公司，76-77水質檢驗統計，水質研究中心編印，民國七十八年八月，pp. 406-407。
2. 葉宜顯，台灣南部地區受嚴重污染自來水水源有機物偵測與處理效率研究，行政院環保署研究計劃(EPA-80-E3J1-09-5) 民國八十年六月。
3. McGuire, M.J., and Suffet, I.H., "Adsorption of Organics from Domestic water Supplies," J. AWWA, Vol.70, No.11, pp.621 (1978).
4. Sontheimer, H., Crittenden, J.C., and Summer, R.S. Activated Carbon for Water Treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe, FRG, 2nd ed. in English (1988).
5. 黃文鑑等"有機物在淨水程序中變動之研究"，第八屆自來水研究發表會論文集，中華民國自來水協會民國八十年，pp.10-1~10-17。
6. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., pp.6.69~6.86 (1989).
7. 水體分類及水質標準，行政院衛生署衛環字第547327號令公布，民國七十四年九月二十五日。
8. AWWA, Water Quality and Treatment, McGraw-Hill (1990).
9. Sonnenberg, L.B., Johnson, J.D., and Christman, R.F., "Chemical Degradation of Humic Substances for Structural Characterization," Aquatic Humic Substance, I. H.Suffet and P.MacCarthy, Eds., American Chemical Society, pp.1-23 (1988).
10. Thurman, E.M., Organic Geochemistry of Nature Water, Martinus Nijhoff/Dr.W. Junk Publishers, Dordrecht, the Netherlands, pp.15-17 (1985).
11. Snoeyink, V.L. and Suidan, M.T., "Dechlorination by Activated Carbon and other

- Reducing Agents," Disinfection of Water and Wastewater, J.D.Johnson (ed.). Ann Arbor Sci. Pub. Inc., Ann Arbor, Mich. (1975).
12. Weber, W.J. Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Son, New York (1972)
 13. Snoeyink, V.L., et al., "Organic Compounds Produced by the Aqueous Free-Chlorine-Activated Carbon Reaction," ES&T, Vol.15, No.2, pp.188~192 (1981).
 14. Johnson, J.D. and Jensen, J.N., "THM and TOX Formation:Routes, Rates, and Precursors," J. AWWA, Vol.78, No.1, pp.156~162 (1986).
 15. Suidan, M.T., et al., "Performance Predictions for the Removal of Aqueous Free Chlorine by Packed Beds of Granular Activated Carbon," AIChE Symposium Series, Vol.73, No.166, pp.18~24 (1976).