

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 以活性碳吸附水中背景有機物之研究(3/3)

### Activated Carbon Adsorption of NOM in Drinking Water

計畫編號：NSC 90-2211-E-002-105

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：王根樹 國立台灣大學公共衛生學系

#### 摘要

本研究使用粒狀活性碳迷你管柱模擬大型活性碳吸附管柱之吸附行為，配合等溫吸附線探討活性碳對不同水源背景有機物之吸附特性及對重金屬之吸附能力，同時探討各種前處理方式對背景有機物吸附特性之影響。主要研究內容包括水中背景有機物之吸附特性、前處理流程對背景有機物處理及吸附特性之影響、活性碳吸附對水中砷之吸附效果。本研究第一一年之研究項目活性碳吸附背景有機物之特性探討為主，針對台北板新、澎湖成功及金門水廠之清水進行活性碳吸附試驗。第二年除持續活性碳吸附實驗外，並探討前處理（含臭氧及UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）對有機物之處理效應及對吸附效果之改善；除探討水中背景有機物在不同處理流程中之定性變化外，並探討活性碳吸附對水中重金屬之去除能力。第三年則將探討各水廠消毒副產物生成之特性，並探討混凝對各水廠消毒副產物前質之處理能力。

**關鍵詞：**活性碳迷你管柱、吸附、背景有機物、前處理、消毒副產物、臭氧、光催化反應、混凝

#### Abstract

This study evaluates activated carbon adsorption of natural organic matter (NOM) in drinking water. Both the breakthrough curves obtained by minicolumn tests and adsorption isotherms from batch adsorption systems were obtained to compare the adsorption characteristics of NOM in different water treatment plants. In addition, adsorption of arsenic onto activated carbon and iron-coated activated carbon were also compared. Pretreatments of NOM with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or ozonation were studied to see if the advanced oxidation processes could remove the THM precursors. Enhanced coagulation for control of dissolved NOM in raw water was studied.

**Keywords:** activated carbon adsorption, natural organic matter, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonation, enhanced coagulation,

#### 研究背景

自來水中的背景有機物(Natural organic matter, NOM)一般泛指天然水源中所含有之複雜有機組成。由於 NOM 主要為動植物之自然代謝產物，在傳統自來水領域中並未將其視為有害物質，因而傳統自來水處理流程中亦未針對 NOM 設有特別之處理單元。然而自 1970 年代起，由於自來水中三鹵甲烷之發現，帶動了因自來水消毒過程而產生消毒副產物

(Disinfection Byproducts, DBPs)問題的相關研究。由於三鹵甲烷(主要的消毒副產物)與膀胱癌、大腸癌與直腸癌風險增加之相關性，美國自 1979 年即將其列為清水中主要管制對象，我國亦已將三鹵甲烷列入飲用水水質標準加以管制。也因為原水中 NOM 是消毒副產物之前質，連帶使得水中 NOM 之存在、特性以及其與自來水處理過程及水質間關連性之研究開始廣泛的受到注意。由於加氯消毒在可預見之將來仍將為我國飲用水處理最主要之消毒方式，再加上由消毒副產物所導致之健康風險逐漸受到重視，自來水中 NOM 的存在、在各處理單元之去除率、以及消毒副產物生成所導致之健康風險必須加以注意。

文獻顯示，自來水傳統處理方法(包括混凝、沈澱、過濾等)對水中之腐植質並不具備良好之處理效果，僅達 10%至 50%且變異性極大。在傳統自來水處理流程中，1970 年代以前對水中腐植質之控制主要在使用粉狀活性碳去除由腐植質所導致之顏色。自 1970 年代以後，水中腐植質所導致之問題(以消毒副產物之問題最被重視)逐漸顯現，因而促使自來水從業人員必須正視水中腐植質之有效處理方法，以降低衝擊。就現有方法而言，較常被用以處理水中腐植質之自來水處理方式包括薄膜分離、高級氧化(包括臭氧或光化學催化)強化混凝(Enhanced coagulation)、活性碳吸附等。

由於活性碳之原理主要在去除水中之疏水性有機物，因而亦可有效去除水中之腐植質(一般原水經適當吸附處理最高可去除 70%之 TOC)。但由於水中腐植質之分子量較大，活性碳吸附對水中腐植質之處理效率一般遠低於對水中特定有機物(如農藥及其他毒性物質)之處理效能。依據活性碳吸附水中 2,4-D 之試驗，水中 NOM 在 30,000 濾床體積時即達 100%貫穿，但 2,4-D 之吸附直到 600,000 濾床體積時才達 100%貫穿，顯示 NOM 之貫穿極為快速(王根樹等, 1997)。為有效增進活性碳吸附對水中腐植質之處理效果，常需使用前處理方法(如添加臭氧)以降低腐植質之分子大小並改善其吸附特性。

等溫吸附線常被用於評估活性碳吸附之效能，但因實際處理流程之停留時間僅二至三小時，再加上相關環境因子(如溫度、有機污染物濃度、背景有機物之競爭等)之影響，由等溫吸附線所決定之吸附平衡幾乎無法在處理廠正常操作時間內達成。在此情形下，使用粒狀活性碳之活性碳吸附管柱之應用逐漸受到重視，因其可在短期間內提供活性碳吸附管柱之設計需要之基本資料(包括貫穿曲線特性)。

以往之研究顯示使用臭氧等高級氧化前處理除可直接氧化水中腐質酸外，亦可改善活性碳對水中腐質酸之吸附力，並可有效降低三鹵甲烷生成潛能。因此本研究在第二年嘗試以不同前處理流程（光化學氧化前處理、臭氧前處理）探討其對NOM處理及吸附特性之影響，第三年並比較混凝及強化混凝對NOM處理之效果。第二年之研究同時比較高級氧化處理應用在受污染原水與二級處理放流水之異同。

#### 研究目的

本研究計畫預期可完成下述目標：1.建立各主要水廠水中NOM吸附特性之資料庫；2.瞭解前處理流程對NOM處理及吸附特性之影響；3.探討活性碳吸附對水中重金屬之吸附效果；4.瞭解NOM去除對消毒副產物生成潛能及健康風險之影響。

#### 研究方法

本研究使用之主要實驗方法包括等溫吸附線實驗、迷你管柱吸附實驗、高級氧化前處理試驗（包括UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光化學氧化前處理、臭氧前處理）。探討項目包括前處理對活性碳吸附NOM之效應、NOM在不同處理流程中之定性變化、活性碳吸附對水中重金屬之去除能力探討、消毒副產物生成潛能之變化等。相關試驗方法請參閱文末所附文獻。

#### 結果與討論

##### 以活性碳吸附水中NOM之結果

本計畫第一年曾對六堵、板新、澄清湖、澎湖成功及金門太湖等水廠未加後氯之清水進行吸附試驗。結果顯示活性碳吸附主要適用於吸附水中含有較高有機物之水樣。對TOC較低之水廠（如板新、六堵、長興），活性碳吸附效果並不良好；但對TOC較高之水廠（如澎湖成功、金門太湖），活性碳吸附有良好之效果。但即使在原水TOC較低之水廠（如板新，TOC常 < 1 mg/L），以迷你管柱所得之貫穿曲線經對比公式計算後顯示70公分填充高度之粒狀活性碳吸附床仍可執行近七個月之操作時間，而貫穿曲線亦顯示粒狀活性碳吸附床對水中UV<sub>254</sub>有良好之吸附效果。水中鈣離子之存在對活性碳吸附有機物之影響並不明顯。由於各水廠清水中NOM之吸附特性明顯不同，顯示各水廠必須分別進行模廠試驗以蒐集相關之資訊（王根樹，1999）。由於活性碳吸附將是國內各淨水廠未來使用高級處理之首要選擇，其對水中重金屬等有害物質之吸附效能亦應加以考慮。在活性碳吸附背景有機物之過程中如何同步吸附重金屬及其他毒性物質（競爭吸附之行為）亦應加以探討，同時對南部地區水中存在高濃度之硬度如何影響活性碳吸附之效能亦應加以探討。依據本研究第一年之試驗結果，活性碳對砷之吸附效果並不良好，但在表面覆上一層氧化鐵後即可有效改善活性碳對砷之吸附能力，此覆膜對活性碳吸附水中NOM之影響並不顯著。以100ppb砷所進行之迷你管柱實驗顯示一般活性碳對砷之吸附出現80ppb濃度立即貫穿之現象，而使用表面覆鐵活性碳則無此種現象，50ppb濃度貫穿出現於2500個濾床體積時，而80ppb濃度貫穿則出現於5000個濾床體積時。目前正嘗試增加接觸時間（EBCT）以改善吸附效率。此部分之試驗在未來值得加以進一步探討，以瞭解其在飲用水處理中之實務應用可行性。

##### 以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理水中有機物之結果

由於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序可將有機物完全礦化，且不會產生消毒副產品，本研究即在探討UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序在不同的條件下（pH值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度、鹼度、濁度、大分子有機物）氧化水中有機物之效率，並探討程序使用於自來水處理之可行性。本研究第二年利用台大醫院廢水處理廠未加氯放流水及實驗室配置腐植酸作為實驗水樣，以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序進行2小時的氧化反應。結果顯示在廢水系統中，未過濾的二級處理放流水由於含有多量大分子有機物（主要為未沈澱之污泥），氫氧自由基主要的作用在於分解大分子有機物，使得水中NPDOC濃度在降解初期呈現上升趨勢；必須先將廢水過濾再進行處理才能得到較佳的氧化效果。影響廢水中有機物去除效率最大之因素為加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之劑量，試驗結果顯示最佳劑量為0.01-0.1%，處理2小時可達到80%的去除率；酸鹼值對於廢水溶液之影響並不大，而鹼度的增加會使NPDOC的去除率略為下降（Wang et al., 2001a）。

腐植酸溶液中，影響處理效率最大的因素亦在於H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加入的劑量，最佳劑量為0.01-0.05%，處理2小時可達到95%的去除率；黃酸的氧化結果與腐植酸相似。pH值的改變不會對NPDOC降解造成影響，而增加鹼度會使NPDOC的去除率略為下降。觀察H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的降解，僅與其加入劑量相關，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>初始濃度高者（<0.1%）為零次反應，初始濃度低則為一次反應。隨著水樣被氧化，水溶液的pH值會呈現下降的趨勢，應是有機物被分解成小小分子酸的結果。比較廢水及腐植酸NPOC之降解情形，顯示H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度為廢水處理中主要影響因子；而在腐植酸方面各項環境參數的改變（包括H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度及鹼度）造成之影響則較為明顯。造成如此差異的原因可能由於廢水中所含之有機、無機物質多且繁雜，中和了各種參數所帶來的效果；相對而言，腐植酸溶液之組成較為單純，較容易得到各種參數改變帶來的影響（Wang et al., 2001b）。

六堵、板新水廠之原水由於水中有機物並不高（NPOC僅3.5 mg/L及1.2 mg/L），故使用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序時並不需特別過濾水樣，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之最佳加入量為0.01%，但由於水中有機物濃度不高及組成可能較穩定，使得整體處理效果並不佳。而金門水廠原水由於有機物含量高（NPOC為7.2 mg/L）且水中有大量顆粒狀有機物，致使有機物處理效果可達到50%。故若使用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序於台灣之水廠作為處理程序時，因水中濁度除了特殊狀況（颱風或洪水）均不會超過10 NTU，均可在不調整pH值之情形下處理原水。以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序應用於台灣水廠原水前處理為一值得進一步探討之研究課題（圖一）。

##### 以臭氧處理水中有機物之結果

對於台大醫院污水處理廠之未加氯放流水，由於水含有大量顆粒狀有機物及微生物，直接以臭氧進行氧化反應也會造成水中NPDOC濃度上升的現象。若先將水中顆粒過濾，則可避免NPDOC濃度上升。當水中臭氧/NPDOC濃度比大於0.5時，NPDOC的去除效果較佳。而UV<sub>254</sub>吸光度在反應開始的20分鐘內急速下降，顯示臭氧對水中共軛雙鍵物質有極良好

之氧化效率。隨著水中鹼度提高，NPDOC 的去除率下降，但水樣的 pH 值對於 NPDOC 的去除並無明顯影響。唯 pH 值較高者對 NPDOC 的去除略有幫助，對 UV<sub>254</sub> 吸光物質的分解與反應速率常數則無影響。在經過臭氧反應後，溶液之 pH 值均趨近於 8 (Wang et al., 2001c)。

臭氧對於腐植酸與黃酸溶液 NPDOC 的去除率大約只有 50%。對腐植酸而言，臭氧/ NPDOC 濃度比為 0.3 時即可有效降低水中 NPDOC；對黃酸而言，此值需為 0.5 時方可有效降低水中 NPDOC。UV<sub>254</sub> 吸光度在反應開始的 20 分鐘之內降低 90%，因此可以瞭解臭氧對水中化合物所含之雙鍵則有相當強的分解能力 (圖二)。當鹼度偏高時，臭氧對 NPDOC 的去除率下降；當 pH 值偏高時，臭氧對 NPDOC 的分解效率較好，但對 UV<sub>254</sub> 吸光度的去除則無影響。隨著腐植酸濃度增加，經臭氧反應後溶液的 pH 值亦降低。

對於板新水廠原水，臭氧氧化並無法降低其水中 NPDOC 濃度，對於 UV<sub>254</sub> 吸光度吸光度的降解亦有限。故對板新水廠而言，建議採用其他氧化及淨化程序。六堵水廠之原水 UV<sub>254</sub> 吸光度吸光度值偏高，NPDOC 值對飲用水原水而言亦偏高。以臭氧氧化並無法有效降低其 NPDOC 濃度，但對 UV<sub>254</sub> 吸光度吸光度之降解則有相當良好之結果。若以去除消毒副產品生成潛能為考慮因素，可增加臭氧處理程序，並配合其他淨水程序，以提高水質。金門原水之 NPDOC 值偏高，UV<sub>254</sub> 吸光度吸光度亦偏高。太湖水廠除了接收雨水外，亦接受來自污水處理廠之排放水，而該污水處理廠之營運效果並不理想，也因此導致金門原水水質較差。以臭氧對金門原水進行氧化之效率相當好，對 NPDOC 及 UV<sub>254</sub> 吸光度的降低均有良好成效。但金門原水中含有高濃度之溴離子與氯離子，可能會與臭氧形成具有致癌風險之消毒副產品，如 bromoform 與 bromate 等，必須加以考慮。

### 以混凝處理水中有機物之結果

本研究第三年探討混凝對加氯消毒副產物有機前質之去除能力。選取六個不同原水特性水廠 (澎湖望安、澎湖成功、北縣板新、北市長興、基隆六堵、金門太湖) 之原水、沈澱水及實驗室配置腐植酸溶液作為實驗對象，以水廠原水進行強化混凝實驗，由傅立葉紅外線光譜分析 (FTIR)、有機物 UV 光譜測定、溶解性有機碳分析探討原水、清水中有機物的特性並探討水廠對有機物處理效率。由水廠原水經混凝前後之 FTIR 的光譜分析結果，對照人工配置之腐植酸及黃酸溶液 FTIR 光譜，顯示混凝過程已去除掉較大的分子之有機物。但水中腐植質之去除未必代表三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 之去除；經混凝處理留下之低分子量親水性有機質亦為主要 THMFP 之來源，水廠若要降低 THM 之生成以降低可能之健康風險，必須要針對去除低分子量之親水性有機物質之可能方式加以探討。由各水廠原水之 FTIR 圖譜來看 (圖三)，各個水廠水質組成大致相近，但仍有比例上的不同。澎湖本島的成功水廠與望安島的望安水廠雖然以海相隔，但原水的主要來源都是雨水，因此在各項參數中，有極高的相似性。由 FTIR 圖譜中顯示，水樣主要的

吸收峰出現在 O-H、COOH、C-O 及芳香族 C-H 等官能基的吸收。而板新、長興及六堵水廠之主要吸收峰亦類似，但在芳香族 C-H 之官能基吸收較不明顯。原水及清水之 FTIR 光譜顯示可將六水廠分為以下三類：

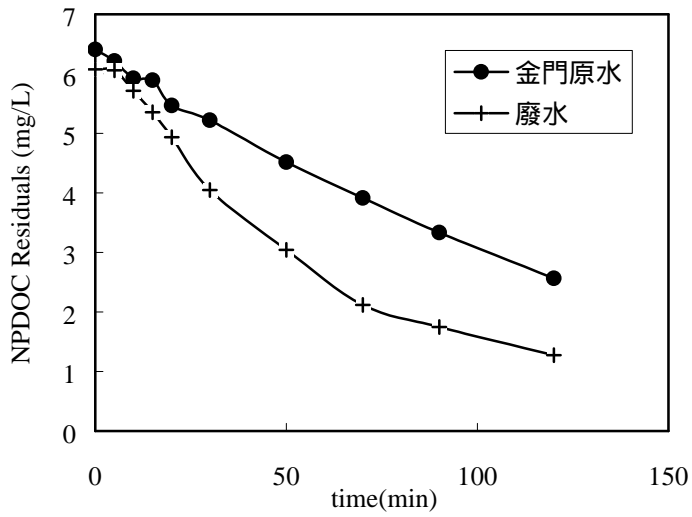
- (1) 澎湖之望安水廠及成功水廠：高 NPDOC 值，高鹼度，且 FTIR 之吸收值高於其他水廠，且經處理過後 OH 基並無明顯下降，但在 UV 光譜中原水經處理過後明顯下降。
- (2) 北部之板新、長興及六堵水廠：低 NPDOC 值，低鹼度，原水及經處理過後水樣之 FTIR 吸收值偏低，且在 UV 光譜上並沒有明顯變化。
- (3) 金門太湖水廠：高 NPDOC 值，低鹼度，FTIR 之圖形吸收值介於上述兩類之間，原水經處理過後 OH 基明顯下降，UV 光譜圖形中原水經處理過後亦有明顯下降。

NPDOC 之去除未必代表 THMFP 之去除。10 月份之望安、六堵及太湖水廠及 12 月份之太湖水廠皆出現每單位沈澱水 NPDOC 之 THMFP ( $\mu\text{g THMFP} / \text{mg NPDOC}$ ) 高於每單位原水 NPDOC 之 THMFP。此種結果顯示 NPDOC 之去除有時可能導致水中 THM 之增加，在水中含溴離子時甚至增加健康風險 (如外島水廠) 若經混凝處理留下之低分子量之親水性有機質為主要 THMFP 來源，未來水廠若要降低 THM 之生成以降低可能之健康風險，則必須要針對去除低分子量之親水性有機物質之可能方式加以探討 (圖四)。

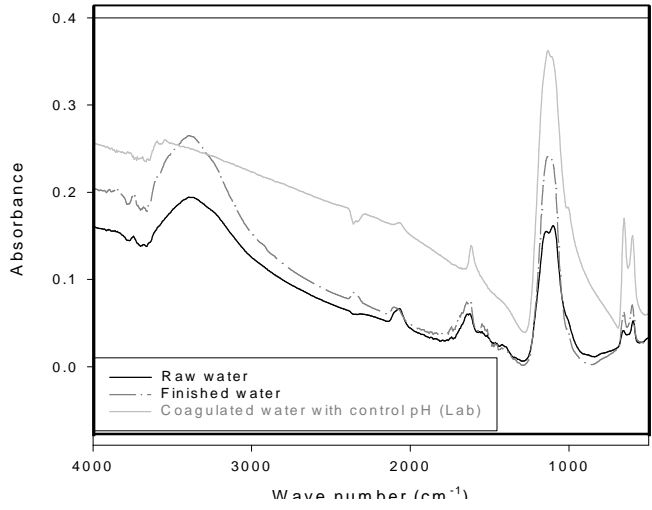
經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 O<sub>3</sub> 為強氧化力之處理方式，處理過後之水樣似能將官能基的鍵結打斷，甚至以其他形式之官能基出現。單以腐植酸 NPDOC 之去除率來看，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之效果較混凝處理效果佳，但混凝處理較 O<sub>3</sub> 為佳。

### 參考文獻

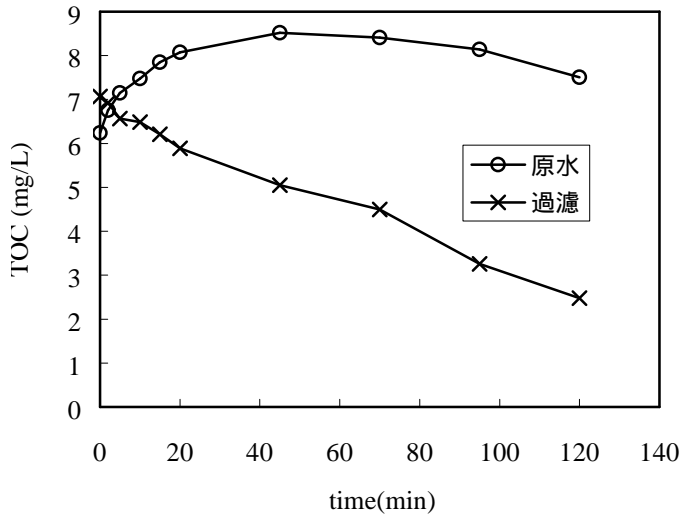
- 王根樹，1999，"以活性碳吸附水中背景有機物之研究-第一年"，國科會專題研究計畫成果報告，NSC 88-2211-E-002-012。
- Wang, G., 2000, "Improved Adsorbability of Humic Acids by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Proceedings AWWA 2000 Annual Conference*, Denver, CO.
- Wang, G. and S. Pai, 2001, "Ozonation of Dissolved Organic Matter In Biologically Treated Wastewater Effluents", *Ozone Sci. Eng.*, in press. (SCI)
- Wang, G., H. Chen and S. Kang, 2001, "Catalyzed UV Oxidation of Organic Pollutants in Biologically Treated Wastewater Effluents", *The Science of the Total Environment*, 277(1-3)87-94. (SCI)
- Wang, G., C. Liao and F. Wu, 2001, "Photodegradation of Humic Acids in the Presence of Hydrogen Peroxide", *Chemosphere*, 42(4)379-387. (SCI)



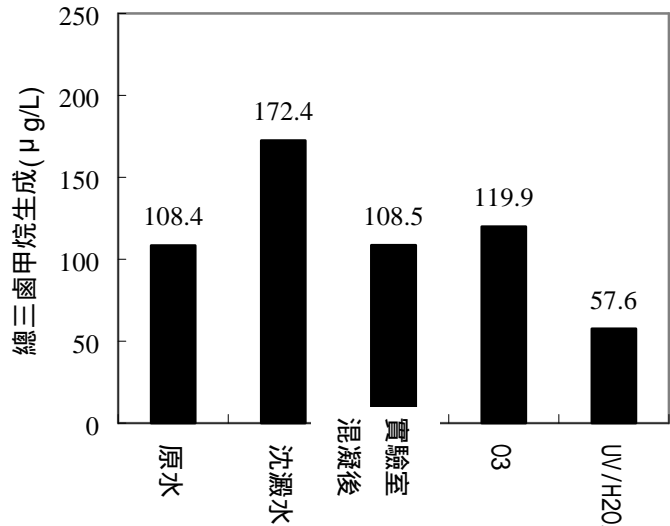
圖一 光氧化金門原水NPDOC降解情形(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.1%)



圖三 89年10月太湖水廠水樣之FTIR光譜



圖二 臭氧氧化金門水廠原水後NPDOC殘留量  
(O<sub>3</sub>=3 mg/L, 腐植酸 NPDOC=7 mg/L)



圖四 太湖水廠原水經不同處理方式之總三鹵甲烷生成