

合成樹脂與活性碳之吸附比較

Adsorption of Trace Organics on Synthetic Resin and Activated Carbon

陳鴻烈¹ 鄭慧玲² 陳桂梅² 黃玉燕²

摘 要

批次實驗方面，由劑量效應顯示，在相同的時間與劑量條件下，IRA-458 樹脂去除飲用水水源中微量有機物TOC 的能力優於G-840 活性碳；且在本研究範圍(2.0~12.0 g/L)下，當樹脂的劑量在4.0 g/L 以上時，對有機物TOC 的去除效率差異不大，與活性碳在相同範圍下，TOC 去除率受劑量的影響而有相當大之結果截然不同。然而，活性碳劑量的增加，將可減少活性碳與樹脂去除有機物TOC 之差距。在pH值效應方面，則發現樹脂之最佳pH值落於8.0 左右，而 pH=6.0 時之TOC 去除率與pH=8.0時亦相去不遠，故可知pH介於6.0~8.0 之間對樹脂去除有機物TOC 的效果影響不大。至於在活性碳方面，結果顯示初始pH值愈低，TOC 去除率愈佳，當吸附達120 hrs 時，pH=2.0之TOC 去除率較pH=8.0的原水多了約 30%。在溫度效應方面，發現無論是樹脂或活性碳均以25°C時的吸附能力優於35°C者，亦即低溫有利於吸附反應的進行。

在吸附模式比較中，研究顯示，無論是IRA-458 樹脂或G-840 活性碳，四種吸附模式中均以線性模式最佳，Freundlich模式次之，Langmuir模式再次之，而以Brunauer-Emmett-Teller(BET) 模式最差。此外，若以不同劑量組進行比較，則發現此四種吸附模式的相關係數 R^2 值均於樹脂劑量為0.25~1.00 g 時較佳；當劑量增為0.50~3.00 g 時，四種吸附模式的 R^2 值不但皆較差，且一般而言，均隨吸附反應時間的增長而呈現遞減的現象。至於在活性碳方面，則顯示劑量對 R^2 值的影響較小，且大體上來說，劑量為0.50~3.00 g 者反而較0.20~1.20 g 者具有較佳的 R^2 值。

在連續流方面，單管連續流實驗中發現IRA-458 樹脂之貫穿曲線均呈急遽上升的現象，與G-840 活性碳之貫穿曲線以緩慢往上爬升的趨勢而達貫穿狀態截然不同。在大約相同的流速下，樹脂的貫穿時間是活性碳的1.6~6.0 倍，貫穿容量則是活性碳的1.5~5.8 倍。至於在多管串聯吸附實驗中結果顯示，樹脂的平均吸附效率約為1.40 g/L，為活性碳的15倍左右，且樹脂的使用壽限約為活性碳的6~22倍，處理流量亦為活性碳的4~13左右，顯示樹脂處理能力優於活性碳的特性。

¹ 國立中興大學水土保持學系副教授

² 國立中興大學水土保持學系毒物處理實驗室研究助理

前 言

隨著人類科技文明的發展及生活品質的提升，相對的，大眾對於飲用水品質的要求也日趨嚴格。而由研究顯示⁽¹⁾，水中的有機物經傳統之水處理程序——氯化消毒後會形成三氯甲烷類（THMs）物質。因這類物質被疑為具有致癌性，故特別令人關注。美國環境保護署並建議，應在飲用水水源以任何一種氧化劑進行消毒前盡可能降低其中的有機物含量⁽²⁾。

在眾多的水處理技術中，吸附作用為一種有效的水處理程序，可去除水中許多不同形式的微量有機物，而顆粒狀活性碳（GACs）更被視為是最有效的吸附劑，可以控制飲用水中存在之廣泛有機物種⁽³⁾。然隨著合成吸附劑的產生，許多研究顯示其對水中有機物的去除效果並不亞於顆粒狀活性碳，例如：據指出⁽⁴⁾，不論在純溶劑系統（pure-solute system）或模型場（pilot-plant）的研究中，合成碳類吸附劑XE-340對三氯甲烷及其他的揮發性鹵化烴（包括三鹵甲烷）具有高度的去除能力。此外，在相同的劑量下，XE-340去除三氯甲烷的效率為活性碳的四倍；而在去除原水或石灰軟化水中的單一鹵化烴時，XE-340則大約是活性碳的三倍。另外，Kong等人（1986）⁽⁵⁾指出合成碳類吸附劑對三種揮發性有機物（VOCs）的吸附能力較活性碳為高，且三種有機化合物之競爭吸附能力大小依序為四氯乙炔（tetrachloroethylene）、三氯乙炔（trichloroethylene）、和四氯化碳（carbon tetrachloride）。1986年Goto等人⁽⁶⁾在管柱形固定床中研究活性碳與強鹼性陰離子交換樹脂（Dowex 1-X4）對酚的吸附及釋附能力，發現兩種吸附劑均能有效的吸附酚，但活性碳的吸附能力會隨著吸附、釋附的競爭程序而逐漸降低，而陰離子樹脂Dowex 1-X4的吸附能力則保持定值。另外，由文獻⁽⁷⁾中指出，離子交換樹脂（A-7）對羧植酸的吸附能力優於活性碳（L、B-1、B-2），更優於碳類吸附劑（XE-340）及聚合吸附劑（XAD-2）。而在去除地下水中三鹵甲烷前驅物之研究⁽⁴⁾亦顯示，以強鹼性陰離子交換樹脂（Amberlite IR-904）之效果優於活性碳，更優於合成碳類吸附劑（XE-340）。

因此，本研究的主要目的在於：（1）以恆溫批次實驗比較合成吸附劑與活性碳在不同因子影響下，對去除天然水源中微量有機物的能力與吸附行為；（2）以不同吸附模式模擬合成吸附劑與活性碳去除天然水源中微量有機物之能力，進而求得最適用之吸附模式；（3）以連續流實驗比較合成吸附劑與活性碳在單管、多管串聯中之吸附情形、貫穿時間、貫穿容量、使用壽限，及吸附效率等性質。

研究方法

本研究是以豐原淨水場原水為對象，進行合成吸附劑與活性碳去除水中微量有機物（TOC）之效能比較。合成吸附劑與活性碳是採用先前經本實驗室進行批次篩選試驗結果⁽⁸⁾⁽⁹⁾所得之最佳種類——IRA-458 強鹼性陰離子交換樹脂與G-840 顆粒狀活性碳來完成研究。

IRA-458 樹脂是由Rohm & Haas 公司所提供，為白色透明球形顆粒，有效粒徑分佈約為0.40-0.51 mm，篩目等級為16-50 mesh，均一係數(uniformity coefficient)是1.7。此外，IRA-458 樹脂具有丙烯酸膠凝體交聯之結構，其官能基為第四級基(quaternary ammonium)，所提供的離子基為Cl⁻，比重為1.08，總交換能力(capacity)則為1.25 eq/L (wet) 與4.40 eq/kg (dry)。IRA-458 樹脂在進行實驗前先參照一般文獻⁽²⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾中所採用之陰離子交換樹脂的清洗步驟完成預處理，亦即先將IRA-458 樹脂置於蒸餾去離子水中煮沸12小時，且每2 小時更換一次蒸餾去離子水。其次再以蒸餾去離子水進行反沖洗，去除低密度細小顆粒，然後續以甲醇、2N NaOH、及2N HCl 各清洗一次。在更換不同清洗試劑前，均先以大量蒸餾去離子水進行反沖洗，以盡可能去除殘留之試劑。最後，再以大量蒸餾去離子水沖洗樹脂，直至溶液中的pH值回復為原蒸餾去離子水之pH值。接著將IRA-458 樹脂置於溫度80°C的烘箱內，連續乾燥12小時以上，使水份完全蒸發。處理後的樹脂存放於乾燥器內，直至使用為止。

G-840 顆粒狀活性碳則是由中國碳素公司所提供，其材質是由椰子殼製成，粒徑為 0.84 ~ 1.68 mm，硬度 > 95%，總表面積 > 1050 m²/g，水份 < 3%，碘值 > 1050 mg/g，灰份 < 3%，假比重(bulk density)為0.44~0.52 g/ml。G-840 活性碳在進行研究前，先置於蒸餾去離子水中煮沸12小時，且每2 小時更換一次蒸餾去離子水，最後再以大量蒸餾去離子水將活性碳沖洗乾淨後置於烘箱中，以溫度103°C 連續乾燥12個小時以上，使水份能完全蒸發。處理後的活性碳亦置於乾燥器內保存，直至使用為止。

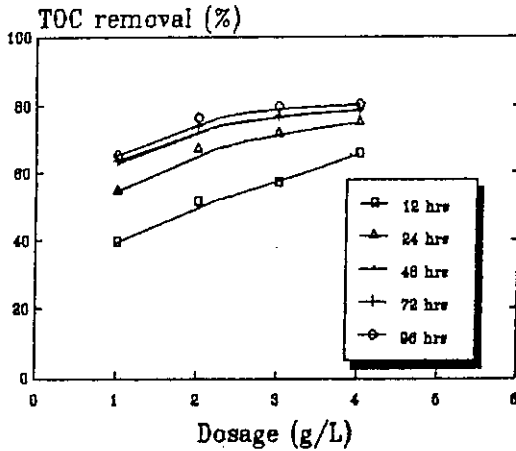
本研究包括：(1) 以恆溫批次實驗進行不同因子對IRA-458 樹脂與G-840 活性碳吸附能力之影響比較，及吸附模式模擬；(2) 以連續流實驗比較IRA-458 樹脂與G-840 活性碳在單管、多管串聯中之吸附情形、貫穿時間、貫穿容量、使用壽限，及吸附效率等性質。實驗方法分述如下：

1. 恆溫批次實驗

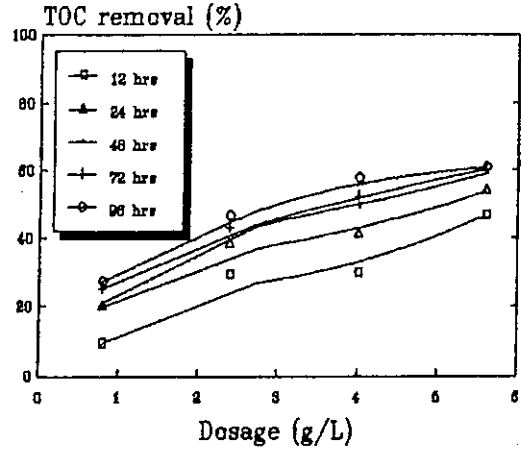
將1 克(劑量效應除外)的IRA-458 樹脂或G-840 活性碳置入裝有水樣250 ml的錐形瓶內，以封口膠膜將瓶口密閉後，在溫度為25±1°C (溫度效應除外)之恆溫振盪水槽(Yamato, Model BT-25)內充份振盪混合，並連續採樣進行分析。

2. 連續流實驗

在單管連續流實驗中，是以IRA-458 樹脂或G-840 活性碳充填於玻璃管柱內，床高約29公分，直徑約3 公分，上下二層並鋪以玻璃纖維，有過濾水質及固定吸附劑的功能。玻璃管柱以鋁箔紙包裹，防止光線助長藻類的滋生，連續採樣分析，直至溶液平衡為止。雖然本研究中所使用的幫浦(pump)本身即具備流速控制裝置，但因管中懸浮固體物會日益增多，使流速變慢，故為求實驗精確起見，仍以每12小時調整一次流速，使之固定。至於四管串聯之連續流實驗操作步驟，亦與上述之單管連續流實驗完全相同。



(a) IRA-458 樹脂



(b) G-840 活性碳

圖 1 TOC 去除率與劑量間的關係 (第一次測試)

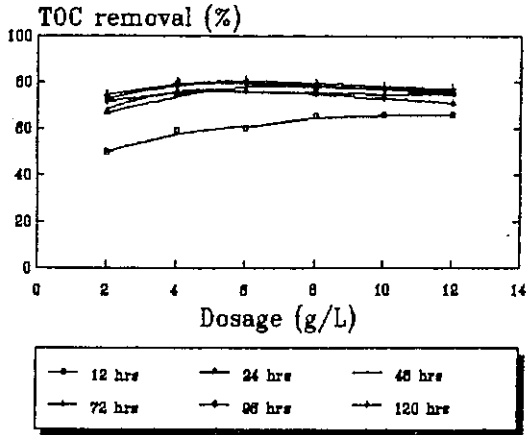
在實驗中採得的水樣是以總有機碳分析儀(DOHRMANN DC-180)進行TOC測試。儀器所能測得的TOC濃度範圍為0.01 mg/L ~ 30,000 mg/L, 精密度為 $\pm 2\%$ 或 $\pm 5 \mu\text{g/L}$ 。至於本實驗室分析者所能測得之TOC標準偏差範圍落於0.14~0.21%, 平均值則約為0.15%。進行TOC測試主要的分析藥品包括: 氧化劑—過氧硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Riedel-deHaen), 去除無機碳所使用的酸—磷酸(H_3PO_4 , Shimakyu's, 85.0+%), 與配製有機碳的標準液—鄰苯二甲酸氫鉀(KHP, Merck)。

結果與討論

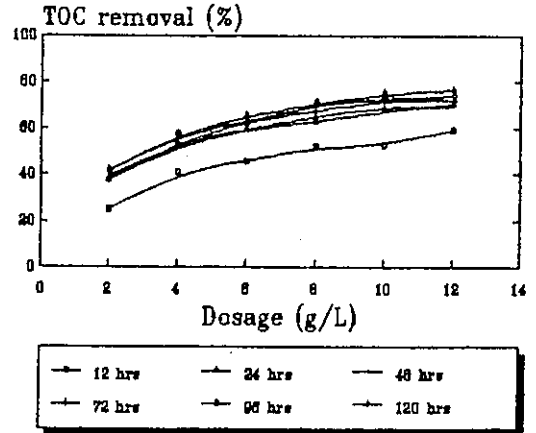
一. 各項因子效應研究

1. 劑量效應

IRA-458 樹脂第一次使用量為1.0、2.0、3.0、4.0 g/L, 水樣TOC初濃度為1254 $\mu\text{g/L}$ 。至於G-840 活性碳第一次使用量則為0.8、2.4、4.0、5.6 g/L, 水樣TOC初濃度為553 $\mu\text{g/L}$ 。圖 1 (a) 與 1 (b) 顯示, 在相同的時間與劑量條件下, 樹脂有較高的TOC去除率, 以劑量4.0 g/L為例, 當平衡吸附達96 hrs時, 樹脂可去除TOC約80%, 而活性碳僅能達58%左右的TOC去除率, 然因此二者進行測試所採用的水樣TOC初濃度差距頗大, 故尚待進一步研究證實。此外, 由圖 1 (a) 與 1 (b) 可看出, 當劑量愈多、時間愈長時, TOC的平衡濃度就愈低, 且二者幾乎均在反應時間達48小時後呈吸附飽和狀態。然而, 在以樹脂進行之吸附實驗中, 吸附反應時間對TOC平衡濃度的影響較活性碳更為顯著。



(a) IRA-458 樹脂



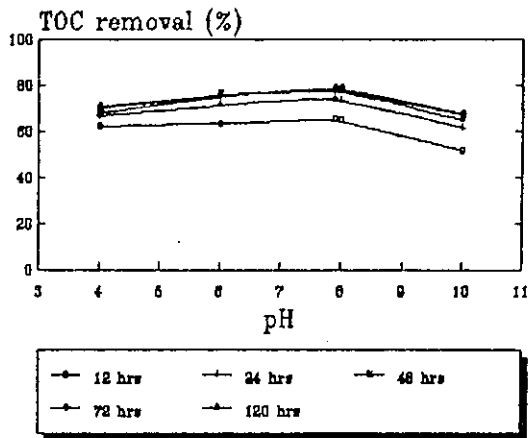
(b) G-840 活性碳

圖 2 TOC 去除率與劑量間的關係 (第二次測試)

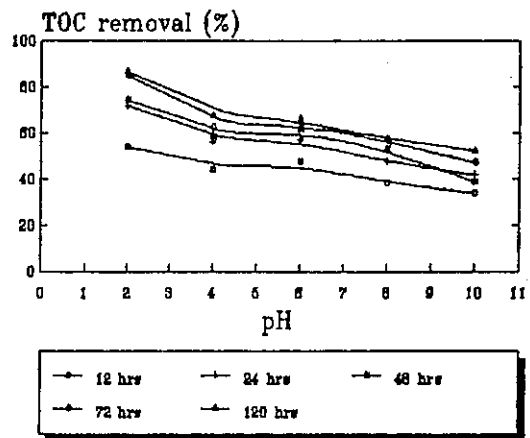
為能有效量測TOC的飽合吸附量，故IRA-458樹脂與G-840活性碳分別進行第二次測試。二者的使用劑量均從2.0 g/L增加至12.0 g/L，分六組進行，且樹脂與活性碳所採用的水樣TOC初濃度分別等於1215 $\mu\text{g/L}$ 及931 $\mu\text{g/L}$ 。圖2(a)與2(b)顯示，樹脂除劑量2.0 g/L之TOC去除率較低外，其餘五組間的差異並不大，達吸附飽合時之TOC去除率約為70~80%。至於活性碳，TOC去除率則隨劑量的增加而依序增加，與樹脂的吸附情形不盡相同，亦即，劑量的增加，將可減少活性碳與樹脂吸附飲用水水源中TOC效能之差異性。此外，從圖2(a)與2(b)中可看出，樹脂與活性碳二者除吸附時間12 hrs外，其餘吸附時間的曲線差異性較小。然在圖2(a)中顯示，樹脂幾乎在劑量6.0 g/L前，TOC去除率均隨劑量的增加而增加，但在劑量6.0 g/L後，TOC去除率卻隨劑量的增加而微微下降，可能是因某些有機物種在實驗初期會被IRA-458樹脂所吸附，但在實驗末期將會再被釋出，且當樹脂劑量愈多時，此現象愈明顯。與Suffet等(1978)⁽³⁾研究聚合吸附劑XAD-2去除飲用水中微量有機物之結果類似，亦即某些化合物最初雖然能被XAD-2吸附去除，但在實驗末期會再被釋出。至於G-840活性碳(圖2(b))則無此現象發生。

2. pH值效應

圖3(a)顯示，無論在任何吸附時間下，TOC去除率均為：原水(pH \approx 7.9) \approx pH=8.0 > pH=6.0 > pH=4.0 > pH=10.0，亦即IRA-458樹脂在pH值為8.0左右對飲用水水源中TOC的去除效果最佳。此外，pH=6.0時之TOC去除率與pH=8.0時相去不遠，故可知pH值落在6.0~8.0間對樹脂去除TOC的能力影響不大。因一般飲用水水源之pH值皆落於此範圍，故增加其實際應用的價值。圖3(b)則為pH值對G-840活性碳吸附水中TOC之影響情形，可看出初始pH值愈低，TOC去除



(a) IRA-458 樹脂



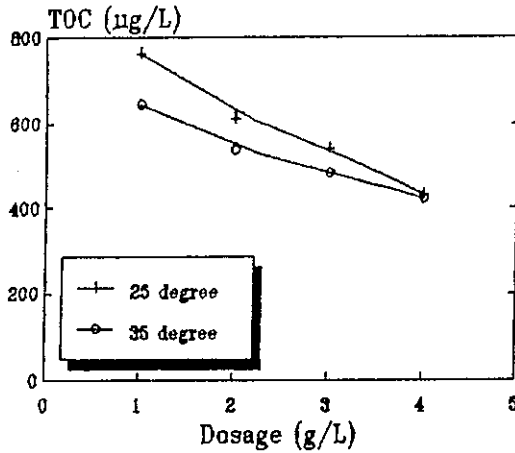
(b) G-840 活性碳

圖 3 TOC 去除率與pH值間的關係

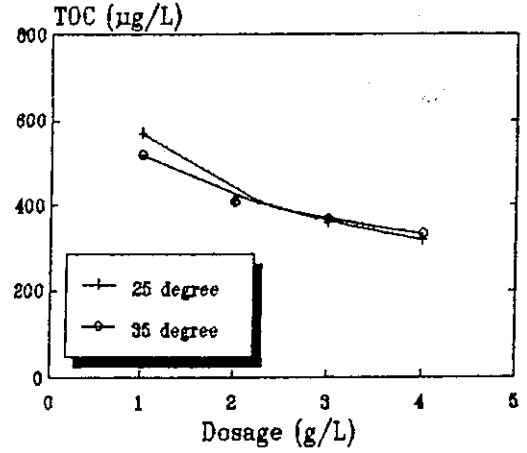
率愈佳，例如：當吸附反應時間達120 hrs 時，pH=2.0之TOC 去除率約為 88%，較原水(pH≈8.0)的57% 多了約 30%，與pH值對樹脂的影響截然不同。pH值對活性碳吸附行為的影響可能是來自於部份有機物具有酸的特性，同時亦可能與吸附機構有關⁽¹¹⁾。若冀圖在實廠操作中以降低pH值來增加活性碳的吸附能力，因所需的藥品費、操作費相當驚人，何況最後又終需將pH值調整回來，耗費不貲，將有待審慎評估。因此，若僅就pH值的影響來選擇應用於實廠操作之吸附劑，則以樹脂較活性碳更為有利。

3. 溫度效應

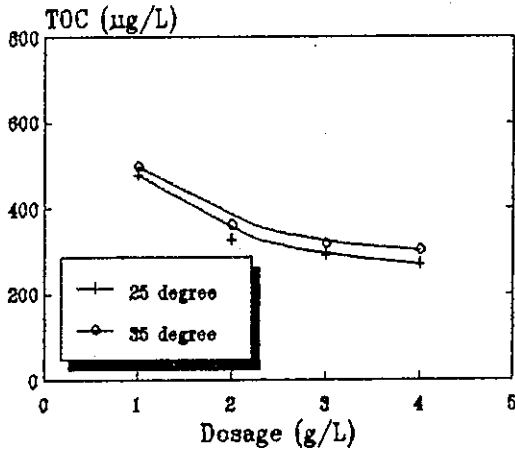
豐原淨水場的水源來自大甲河流域下游，因季節上的變異，一年中以一月底、二月初之水溫最低(≈17°C)，最高溫則在九至十月間(≈32°C)，溫差達15度之多。因此，本研究分別將溫度控制在25及35°C下進行實驗，以探討溫度效應對IRA-458 樹脂與G-840 活性碳吸附飲用水水源中微量有機物的行為。從圖 4 (a) 可看出，在12 hrs時，樹脂於35°C的吸附能力較25°C為佳，且劑量越多，二者之吸附能力的差距愈小。圖 4 (b) 為二吸附曲線之過渡時期，可看出當樹脂的劑量增為3.0 與4.0 g/L 時，於 24 hrs 時，已呈現25°C的吸附能力優於35°C者。圖 4 (c) 與 4 (d) 則指出當反應時間達48 hrs後，樹脂在25°C的吸附能力均優於35°C者，且此時樹脂劑量的影響已不重要。至於G-840 活性碳的情形，圖 5 (a) 顯示在12 hrs時，於四組劑量下，溫度對活性碳吸附行為的影響較小，亦即二吸附曲線非常相近，與樹脂的情形不盡相同。當吸附達24 hrs時(圖 5 (b))，四組劑量在溫度25°C之TOC 平衡濃度均低於35°C者，然其間的差距亦不大。但當反應時間達48 hrs後(圖 5 (c)、5 (d))，則與樹脂的情形類似，亦即活性碳四組劑量在溫度25°C之



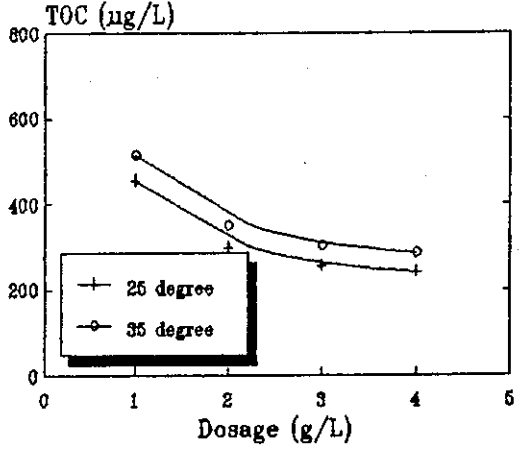
(a) 12 hrs



(b) 24 hrs



(c) 48 hrs



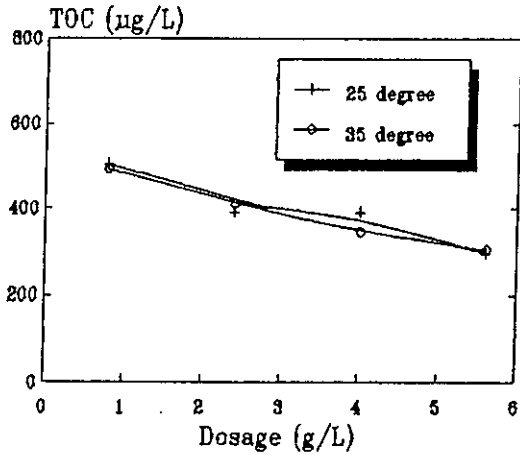
(d) 96 hrs

圖 4 IRA-458 樹脂在不同溫度下之劑量效應對TOC 平衡濃度的影響

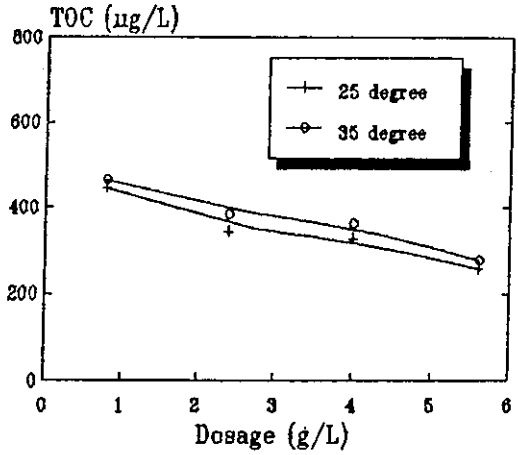
TOC 平衡濃度均低於35°C者，且其間的差距十分明顯。

二. 數學模式

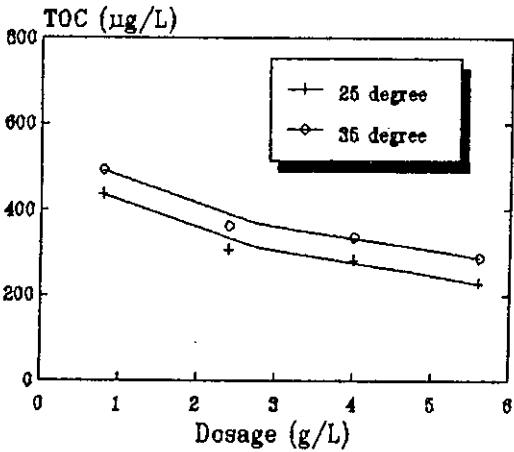
表 1 顯示當IRA-458 樹脂之劑量為0.25~1.00 g 時，在不同反應時間下，隨劑量克數的增加，TOC 平衡濃度(C_e)愈低，單位吸附量(q_e)愈小。而當劑量為0.50~3.00 g 時，TOC 平衡濃度(C_e)卻隨劑量克數的增加而呈先下降後上升的現象，這可能是因某些有機物種在實驗初期雖然會被所吸附，但在實驗末期會因脫附現象而再被釋出所致⁽³⁾。表 1 亦顯示G-840 活性碳之平衡



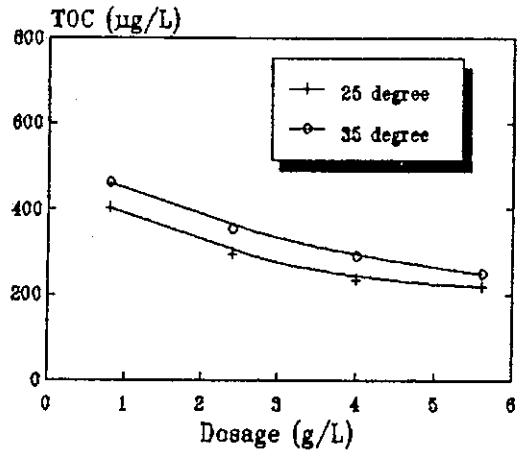
(a) 12 hrs



(b) 24 hrs



(c) 48 hrs



(d) 96 hrs

圖 5 G-840 活性碳在不同溫度下之劑量效應對TOC 平衡濃度的影響

吸附實驗結果，發現無論劑量為0.20~1.20 g 或0.50~3.00 g 者，TOC 平衡濃度(C_e)與單位吸附量(q_e)均隨劑量克數的增加而減少，並未發生如樹脂之脫附現象。

為求得最適用於IRA-458 樹脂與G-840 活性碳去除飲用水水源中微量有機物(TOC) 之吸附模式。本研究將進行四種數學模式之比較，分別為：(1) 線性吸附模式，(2) Langmuir 吸附模式，(3) Freundlich 吸附模式，(4) Brunauer-Emmett-Teller (BET) 吸附模式。這四種模式將分述如下：

表 1 不同劑量組之平衡吸附實驗

(1) IRA-458 樹脂

M	C ₀	12 hrs			24 hrs			48 hrs			72 hrs			120 hrs		
		C _e	X	q _e	C _e	X	q _e	C _e	X	q _e	C _e	X	q _e	C _e	X	q _e
0.25	1254	762	123.0	492.0	569	171.3	685.2	476	194.5	778.0	457	199.3	797.2	452	200.5	802.0
0.50	1254	612	160.5	321.0	413	210.3	420.6	327	231.8	463.6	327	231.8	463.6	329	231.3	462.6
0.75	1254	540	178.5	238.0	358	224.0	298.7	290	241.0	321.3	288	241.5	322.0	286	242.0	322.7
1.00	1254	432	205.5	205.5	317	234.3	234.3	269	246.3	246.3	267	246.8	246.8	276	244.5	244.5
0.50	1215	610	151.3	302.6	430	196.3	392.6	384	207.8	415.6	308	226.8	453.6	346	217.3	434.5
1.00	1215	493	180.5	180.5	312	225.8	225.8	317	224.5	224.5	243	243.0	243.0	298	229.5	229.5
1.50	1215	425	197.5	131.7	279	234.0	156.0	303	228.0	152.0	231	246.0	164.0	284	235.0	156.7
2.00	1215	418	199.3	99.7	274	235.3	117.7	293	230.5	115.3	248	241.8	120.9	305	227.5	113.8
2.50	1215	416	199.8	79.9	272	235.8	94.3	307	227.0	90.8	264	237.8	95.1	331	221.0	88.4
3.00	1215	418	199.3	66.4	291	231.0	77.0	310	226.3	75.4	274	235.3	78.4	353	215.5	71.8

(2) G-840 活性碳

M	C ₀	12 hrs			24 hrs			48 hrs			72 hrs			120 hrs		
		C _e	X	q _e	C _e	X	q _e	C _e	X	q _e	C _e	X	q _e	C _e	X	q _e
0.20	729	-	-	-	-	-	-	568	40.3	201.5	548	45.3	226.5	-	-	-
0.40	729	-	-	-	-	-	-	494	58.8	147.0	436	73.3	183.3	-	-	-
0.60	729	-	-	-	-	-	-	444	71.3	118.8	359	92.5	154.2	-	-	-
0.80	729	-	-	-	-	-	-	407	80.5	100.6	350	94.8	118.5	-	-	-
1.00	729	-	-	-	-	-	-	405	81.0	81.0	324	101.3	101.3	-	-	-
1.20	729	-	-	-	-	-	-	343	96.5	80.4	284	111.3	92.8	-	-	-
0.50	931	699	58.0	116.0	581	87.5	175.0	567	91.0	182.0	574	89.3	178.6	543	97.0	194.0
1.00	931	549	95.5	95.5	441	122.5	122.5	429	125.5	125.5	428	125.8	125.8	395	134.0	134.0
1.50	931	506	106.3	70.9	378	138.3	92.2	379	138.0	92.0	345	146.5	97.7	322	152.3	101.5
2.00	931	445	121.5	60.8	347	146.0	73.0	322	152.3	76.2	302	157.3	78.7	276	163.8	81.9
2.50	931	441	122.5	49.0	301	157.5	63.0	285	161.5	64.6	263	167.0	66.8	233	174.5	69.8
3.00	931	379	138.0	46.0	277	163.5	54.5	288	160.8	53.6	258	168.3	56.1	219	178.0	59.3

註：1. 單位：M (g), C₀(μg/L), C_e(μg/L), X (μg), q_e(μg/g)。 2. C₀為飲用水水源中TOC 初濃度。

1. 線性吸附模式

$$q_e = \frac{X}{M} = a \cdot C_e + b \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} q_e &= \text{單位吸附量 } (\mu\text{g/g}) & C_e &= \text{平衡濃度 } (\mu\text{g/L}) \\ X &= \text{被吸附物質的重量 } (\mu\text{g}) & a, b &= \text{常數} \\ M &= \text{吸附劑重量 } (\text{g}) \end{aligned}$$

若以方程式(1.1)中單位吸附量(q_e)對平衡濃度(C_e)進行線性迴歸分析,理論上可得一直線關係,其中斜率為常數 a , 截距則等於常數 b 。

2. Langmuir吸附模式⁽⁷⁾

$$q_e = pmC_e/(1 + pC_e) \quad (1.2)$$

其中 p, m 均為常數。若將方程式(1.2)兩邊分別取倒數可得

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{pm} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{m} \quad (1.3)$$

以方程式(1.3)中的 $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 作圖,理論上可獲得一直線關係,其斜率與截距分別等於 $1/pm$ 及 $1/m$, 如此即可求出Langmuir吸附方程式。

3. Freundlich吸附模式⁽⁷⁾

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

其中 K, n 為常數。將方程式(1.4)等號兩邊分別取對數可得方程式(1.5),

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K \quad (1.5)$$

以 $\text{Log } q_e$ 對 $\text{Log } C_e$ 作圖,理論上可得一直線關係,其中斜率為 $1/n$, 截距等於 $\text{Log } K$ 。

4. BET 吸附模式⁽⁷⁾

$$q_e = \frac{X_m A C_e}{(C_0 - C_e) [1 + (A - 1) C_e / C_0]} \quad (1.6)$$

X_m = 單層吸附量 (monolayer capacity, $\mu\text{g/g}$)

C_o = 溶質的初濃度 ($\mu\text{g/L}$)

A = 常數

方程式(1.6) 經重新排列可得

$$\frac{C_e}{(C_o - C_e)q_e} = \frac{1}{AX_m} + \frac{A-1}{AX_m} \frac{C_e}{C_o} \quad (1.7)$$

以方程式(1.7) 中的 $C_e/(C_o - C_e)q_e$ 對 C_e/C_o 繪圖, 理論上可得一直線關係, 其中斜率等於 $(A-1)/AX_m$, 截距則為 $1/AX_m$ 。

5. 吸附模式之比較

線性、Langmuir、Freundlich、及 BET 四種吸附模式經重新排列組合後分別進行線性迴歸分析所得之相關係數 R^2 平方值如表 2 所示。從表 2 中可明顯看出無論是 IRA-458 樹脂或 G-840 活性碳, 前三種吸附模式的 R^2 值均較 BET 模式高出甚多, 而三種模式中又以線性吸附模式最佳, 其次是 Freundlich 吸附模式, Langmuir 吸附模式再次之。且線性吸附模式和 Freundlich 吸附模式二者間的 R^2 值非常相近, 原因在於線性吸附模式實際上是 Freundlich 吸附模式之吸附常數 n 值等於 1 時的一個特例。在陳鴻烈(1991)⁽¹²⁾以紅土土壤吸附地下水滲漏水的研究報告中則指出, 三種吸附模式對土壤吸附有機物之 R^2 值大小依序為: Langmuir 模式 (0.808) > Freundlich 模式 (0.798) > 線性模式 (0.786)。由此可知, 不同的吸附劑與吸附質, 其最佳之吸附模式亦不盡相同。

若以不同劑量組進行比較, 發現此四種吸附模式的 R^2 值均於 IRA-458 樹脂劑量為 0.25~1.00 g 時較佳; 當劑量增為 0.50~3.00 g 時, 四種吸附模式的 R^2 值不但皆較差, 且一般而言, 均隨吸附反應時間的增長而呈現遞減的現象。主要是因當樹脂劑量增至 0.50~3.00g 時, 四種模式之吸附曲線均呈現彎曲現象所致, 由表 1 的數據顯示, 其轉折點的位置大約落於 1.50~2.50 g 左右。至於在 G-840 活性碳的情況, 結果顯示劑量對 R^2 值的影響較小, 且大體上來說, 劑量為 0.50~3.00 g 組的 R^2 值反而較佳, 不同於樹脂的結果。

三. 連續流實驗

在連續流實驗中, 先以單管測試流速大小對吸附情形、貫穿時間(breakthrough time), 及貫穿容量的影響。其次, 為了求得陰離子交換樹脂 IRA-458 與活性碳 G-840 的使用壽限和吸附效率(N_o), 於是採用 BDST (bed depth-service time) 設計方法⁽⁷⁾ 來進行多管串聯實驗。

1. 單管連續流

表 2 四種吸附模式進行線性迴歸分析之相關係數R 平方值比較

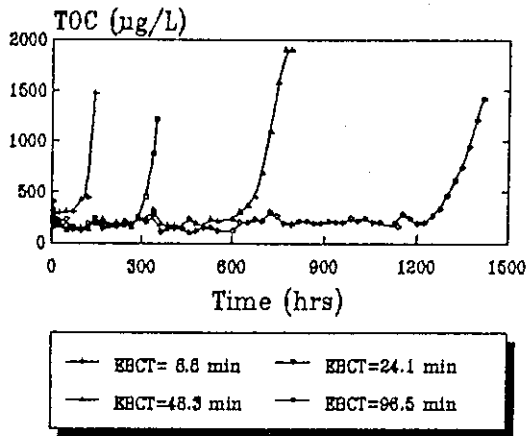
(1) IRA-458 樹脂

劑量	時間	線性	Langmuir	Freundlich	BET
0.25~ 1.00 g	12 hrs	0.944	0.940	0.942	0.517
	24 hrs	0.998	0.973	0.990	0.507
	48 hrs	0.982	0.903	0.950	0.453
	72 hrs	0.993	0.926	0.969	0.652
	120 hrs	0.989	0.889	0.953	0.614
0.50~ 3.00 g	12 hrs	0.952	0.686	0.847	0.446
	24 hrs	0.888	0.499	0.718	0.285
	48 hrs	0.856	0.416	0.658	0.331
	72 hrs	0.345	0.005	0.115	2.559 $\times 10^{-5}$
	120 hrs	0.022	0.119	0.010	0.229

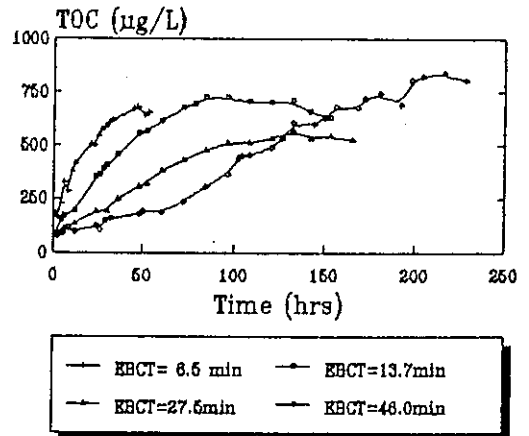
(2) G-840 活性碳

劑量	時間	線性	Langmuir	Freundlich	BET
0.20~ 1.20 g	48 hrs	0.935	0.875	0.913	0.690
	72 hrs	0.937	0.907	0.919	0.771
0.50~ 3.00 g	12 hrs	0.935	0.906	0.922	0.661
	24 hrs	0.992	0.985	0.989	0.497
	48 hrs	0.987	0.932	0.970	0.183
	72 hrs	0.995	0.954	0.981	0.736
	120 hrs	0.998	0.987	0.995	0.862

在IRA-458 樹脂之單管連續流實驗中，四支單管的平均流速分別控制在 2.0、4.0、8.0，及 16.0 ml/min 下進行，此時，空床滯留時間(EBCT)亦分別等於96.5、48.3、24.1，及 8.8 min。至於活性碳 G-840，四支單管的平均流速則分別控制於4.2、7.0、14.1，及 29.9 ml/min (EBCT 分別為46.0、27.5、13.7，及6.5 min)。圖 6 (a) 與 6 (b) 分別為樹脂與活性碳四支單管在不同EBCT下的貫穿曲線，二者均顯示 EBCT 愈長(流速愈慢)者，貫穿時間愈長；且由圖 6 (a) 發現，隨EBCT的增長，各管之貫穿時間的差距就愈大，然而圖 6 (b) 卻無此現象。此外，樹脂與活性碳二者在不同EBCT下所呈現的貫穿曲線截然不同。根據Fornwalt等人1966年⁽¹³⁾研究指出：(1) 若貫穿曲線坡度陡，至貫穿點與吸附床之耗竭點接近，則僅需一吸附床便可；(2) 若在吸



(a) IRA-458 樹脂



(b) G-840 活性碳

圖 6 四支單管在不同空床滯留時間(EBCT)下之貫穿曲線

附床耗竭之前即已達貫穿濃度，則以使用多個吸附床為宜。由此可知，樹脂之貫穿曲線（圖 6 (a)）如Fornwalt等人所提出的結論 (1)，亦即使用一個吸附床便可達欲去除之濃度；而活性碳的貫穿曲線（圖 6 (b)）則如Fornwalt等人提出之結論 (2)，須使用多個吸附床串聯方可達欲去除之濃度。從表 3 更可明顯看出，樹脂與G-840 活性碳二者達貫穿狀態所需之時間均隨流速的增加而減少；然在貫穿容量方面卻不盡相同，亦即樹脂之貫穿容量一般隨流速的增加而減少（流速為2.0 ml/min者除外），活性碳的貫穿容量卻隨流速的增加而增加，其原因可能是因活性碳與樹脂具有不完全相同的吸附機制所致。另外，從表 3 亦可發現，在大約相同的流速下，樹脂的貫穿時間是活性碳的1.6~6.0 倍，貫穿容量則是活性碳的1.5~5.8 倍。因此，在本研究水質特性範圍下，樹脂無論是在貫穿時間亦或貫穿容量方面均優於活性碳。

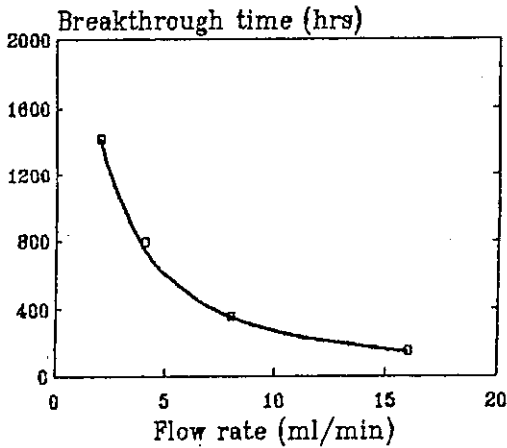
表 3 樹脂與活性碳在不同空床滯留時間(EBCT)下的貫穿時間(BT)和貫穿容量(V)

(a) IRA-458 樹脂

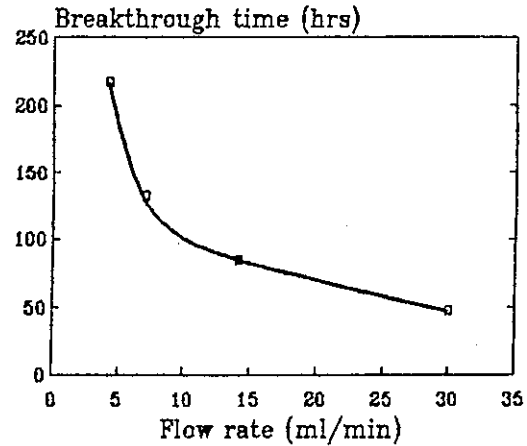
流 速 (ml/min)	EBCT (min)	BT (hrs)	V (L)
2.0	96.5	1413	169.6
4.0	48.3	787	188.9
8.0	24.2	347	166.6
16.0	8.8	140	134.4

(b) G-840 活性碳

流 速 (ml/min)	EBCT (min)	BT (hrs)	V (L)
4.2	46.0	216	54.2
7.0	27.5	132	55.7
14.1	13.7	84	70.7
29.9	6.5	47	84.3



(a) IRA-458 樹脂



(b) G-840 活性碳

圖 7 流速與貫穿時間的關係

若將表 3 的貫穿時間對流速作圖如圖 7 (a) 與 7 (b), 由圖中顯示樹脂與活性碳的貫穿時間(BT)均隨流速(v)的增加而呈曲線關係減少。將貫穿時間與流速各取對數後進行線性迴歸, 發現其間具有極佳的相關性, 可以方程式表示如下:

$$\text{IRA-458 樹脂: } \log \text{ BT} = 3.525 - 1.119 \log v \quad (1.8)$$

$$R^2 = 0.991$$

$$\text{G-840 活性碳: } \log \text{ BT} = 2.790 - 0.760 \log v \quad (1.9)$$

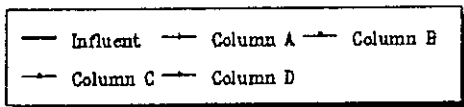
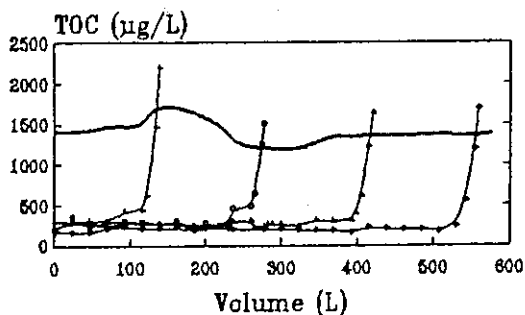
$$R^2 = 0.995$$

在此, BT與v的單位分別是 hrs, ml/min。

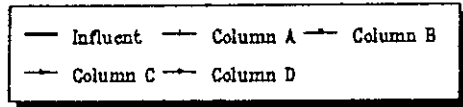
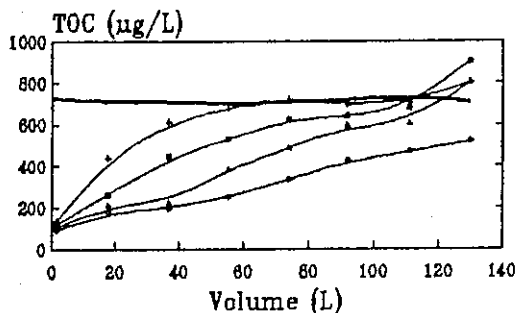
2. 多管串聯反應

多管串聯實驗為將四支管柱串聯, 並分別將IRA-458 樹脂與G-840 活性碳管柱的流速控制在 16.0 ml/min (EBCT=8.8 min)與 25.9 ml/min (EBCT=7.5 min) 條件下進行。由圖 8 (a) 顯示樹脂A、B、C、D四管達貫穿時間時, 曲線均呈急遽上升現象, 此特性與活性碳(圖 8 (b)) 截然不同, 亦即在活性碳四管串聯實驗中, 四管均以緩慢往上爬升的趨勢而達貫穿狀態。且在特定操作狀況下, 樹脂處理的流量比活性碳大許多, 以D管為例, 若欲達TOC 出流濃度250 $\mu\text{g/L}$ 時, 活性碳處理的流量為55升, 而樹脂則可處理530 升的流量, 幾乎是活性碳的十倍左右。故在本研究水質特性範圍下, 樹脂在處理流量方面仍優於活性碳。

根據Bohart-Adams吸附模式⁽⁷⁾, 當進流原水速度與被吸附物濃度幾乎維持一定值時, 吸附劑



(a) IRA-458 樹脂



(b) G-840 活性碳

圖 8 四支管柱串聯之貫穿曲線圖

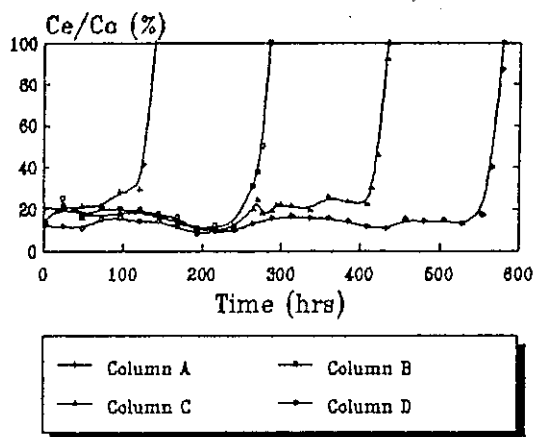
的使用壽限(service time)應與吸附床深度 (bed depth) 呈線性關係, 此即為BDST (bed depth-service time) 方程式:

$$T = \left(\frac{N_o}{C_o V} \right) X - \frac{1}{KC_o} \ln \left(\frac{C_o}{C_e} - 1 \right) \quad (1.10)$$

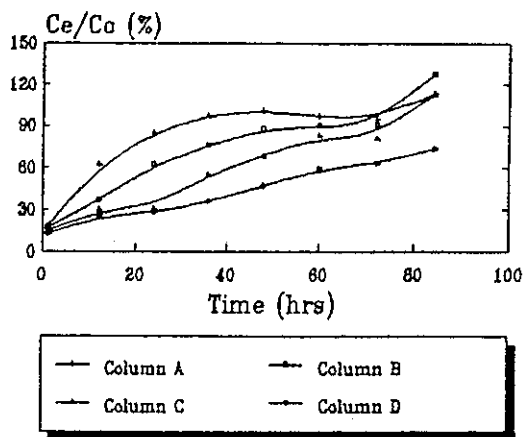
其中 T = 操作時間 V = 水力負荷 C_e = 放流濃度
 X = 塔高 C_o = 進流濃度 K = 吸附速率常數
 N_o = 吸附能力 (= 被吸附物的重量 / 活性碳的體積)

在本研究中, 利用 BDST 曲線可求得IRA-458 樹脂與G-840 活性碳在不同TOC 去除率下的吸附能力(N_o)、使用壽限, 及處理流量的能力。

因此, 將本研究中各管柱流出液中TOC 之殘留百分率(C_e/C_o) 對各管柱使用壽限作圖, 即可得管柱消耗曲線如圖 9 (a) 與 9 (b)。在圖 9 (a) 中取IRA-458 樹脂之 C_e/C_o 比值百分率為 80、60、40, 及 20% (去除率分別等於20、40、60、80%); 而在圖 9 (b) 中取G-840 之 C_e/C_o 比值百分率為80、70、60、50、40, 及 30% (去除率分別等於 20、30、40、50、60、70%), 可求得操作時間(T), 再與床深(BD)作圖即可得BDST曲線與BDST方程式。從圖 10 (a) 可看出樹脂之所有 BDST 曲線均十分接近, 斜率變化幾乎不受去除率的影響, 與活性碳之BDST曲線 (圖 10 (b)) 斜率隨去除率增加而降低的情形完全不同, 造成此現象的可能原因為樹脂與活性碳間的吸附機制不完全相同所致, 故產生截然不同的BDST曲線。

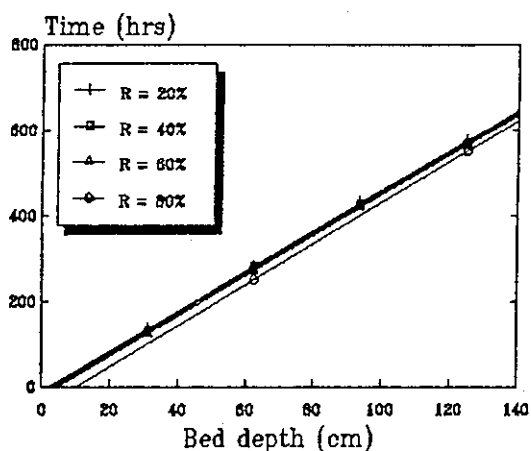


(a) IRA-458 樹脂

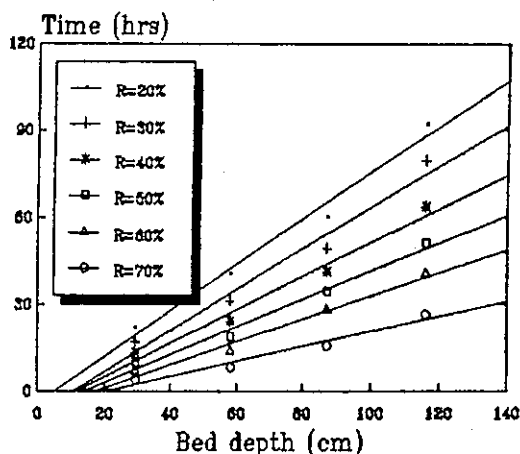


(b) G-840 活性碳

圖 9 管柱消耗曲線圖



(a) IRA-458 樹脂



(b) G-840 活性碳

圖 10 BDST 曲線圖

表 4 為離子交換樹脂之BDST方程式、吸附能力(N_0)、使用壽限, 及處理流量的能力。從表 4 中可知, 在相同的水力負荷條件下, IRA-458 樹脂各去除率與 N_0 值間並未有明顯的關係存在, 平均 N_0 值約為1.40 g/L, 與活性碳G-840 的 N_0 值隨去除率的增加而降低的現象完全不同, 且樹脂的平均 N_0 值是活性碳的15倍左右。至於使用壽限與處理流量方面, 結果顯示樹脂的使用壽限與處理流量僅小幅度的隨去除率的增加而減少; 與活性碳隨去除率的增加, 不但使用壽限大幅縮短,

表 4 樹脂與活性碳在各個去除率之 BDST 方程式、吸附能力 (N₀)、使用壽限，及處理流量的能力

(a) IRA-458 樹脂

C _e /C ₀ (%)	去除率 (%)	BDST 方程式		N ₀ (g/L)	使用壽限 (hrs)	處理流量 (L)
		BD:cm	T:hrs			
80	20	T = 4.689 BD - 10.140		1.395	573.9	550.9
60	40	T = 4.684 BD - 14.905		1.393	568.4	545.7
40	60	T = 4.691 BD - 21.505		1.395	562.2	539.7
20	80	T = 4.800 BD - 49.160		1.428	549.9	527.9

(b) G-840 活性碳

C _e /C ₀ (%)	去除率 (%)	BDST 方程式		N ₀ (g/L)	使用壽限 (hrs)	處理流量 (L)
		BD:cm	T:hrs			
80	20	T = 0.791 BD - 3.892		0.124	91.8	142.7
70	30	T = 0.706 BD - 7.271		0.111	79.1	122.9
60	40	T = 0.578 BD - 6.538		0.091	63.5	98.7
50	50	T = 0.479 BD - 6.539		0.075	50.7	78.8
40	60	T = 0.397 BD - 6.755		0.062	40.2	62.5
30	70	T = 0.258 BD - 5.182		0.041	26.3	40.9
20	80	T = 0.088 BD + 2.476		0.015	12.9	9.7

且處理流量亦隨而降低的情形截然不同，且樹脂的使用壽限約為活性碳的6~22倍，處理流量亦為活性碳的4~13倍左右，顯示在本研究水質特性範圍下，樹脂的處理能力優於活性碳。

結論與建議

在本研究水質特性範圍下，結果顯示IRA-458 樹脂去除TOC 的能力較G-840 活性碳為佳。因此，雖然活性碳的處理技術較為成熟，但若處理水的水質特性與本研究類似者，則以合成樹脂來進行處理亦不失為一可行的替代方案。

致 謝

本文蒙行政院環境保護署編號 EPA-81-J102-09-05 與 EPA-82-E3-J1-09-03 之贊助，方得

以完成研究，作者謹此致謝。

參考文獻

1. Manahan, S. E. Environmental chemistry. Lewis Publishers. Michigan U.S.A. 1993: 389-390.
2. Fu, P. L. K., and J. M. Symons. 1990. Removing aquatic organic substances by anion exchange resins. Jour. AWWA. 82 (10): 70-77.
3. Suffet, I. H., L. Brenner, J. T. Coyle, and P. R. Cairo. 1978. Evaluation of the capability of granular activated carbon and XAD-2 resin to remove trace organics from treated drinking water. American Chemical Society. 12 (12): 1315-1322.
4. Faust, S. D., and O. M. Aly. 1983. Chemistry of water treatment, chapter 4: removal of organics by activated carbon. Butterworth Publishers. Stoneham. MA. USA. pp.260-269.
5. Kong, E. J., and F. A. DiGiano. 1986. Competitive adsorption among VOCs on activated carbon and carbonaceous resin. Jour. AWWA. 78 (4): 181-188.
6. Goto, M., N. Hayashi, and S. Goto. 1986. Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon. Environ. Sci. Technol. 20 (5): 463-467.
7. Faust, S. D., and O. M. Aly. 1987. Adsorption processes for water treatment. Butterworths Publishers. Stoneham. MA. USA. pp.1-23, 145-152, 193-283 & 471-501.
8. 陳鴻烈，鄭慧玲，陳桂梅。1994。大甲溪飲用水水源之高等淨化處理研究。水土保持學報。26 (1): 9-25。
9. 陳鴻烈，鄭慧玲，黃玉燕。1994。吸附劑去除飲用水中微量有機物之研究。水土保持學報。26 (2): 1-15。
10. Kawabata, N., and K. Ohira. 1979. Removal and recovery of organic pollutants from aquatic environment. 1. Vinylpyridine-divinylbenzene copolymer as a polymeric adsorbent for removal and recovery of phenol from aqueous solution. Environ. Sci. Technol. 13 (11): 1396-1402.
11. Semmens, M. J., G. E. Norgaard, G. Hohenstein and A. B. Staples. 1986. Influence of pH on the removal of organics by granular activated carbon. Jour. AWWA. 78(5): 89-93.

12. 陳鴻烈, 王志遠, 吳振彰。1991。滲漏水於地下水中有機物傳輸模式建立之研究。行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告。NSC 80-0421-E-005-12-Z。pp.56-59。
13. Fornwalt, H. J., and R. A. Hutchins. 1966. Purifying liquids with activated carbon. *Chemical Engineering*. 73 (8): 179.