

# 以活性碳迷你管柱評估活性碳吸附自來水中背景有機物之研究

王根樹、郭俊賢、黃安岑、傅千育

## 摘要

活性碳為廣泛被應用於去除自來水中毒性物質之高級處理方法。本研究以板新及六堵兩水廠之清水為對象，嘗試以粒狀活性碳迷你管柱評估活性碳吸附自來水中背景有機物之特性。試驗之參數包括不同背景有機物之來源、濃度，迷你管柱之形式等對貫穿曲線之影響。結果顯示板新及六堵兩水廠清水水樣有不同之貫穿曲線特性，其迷你管柱貫穿曲線受EBCT影響極大，在EBCT相同之情形下，同一水廠水樣之貫穿曲線在標準化後不初始濃度影響，與管柱形式亦無明顯關連。

## 前言

長久以來活性碳吸附一直被接受是最能有效去除自來水中微量有機污染物的方法之一。在活性碳吸附理論中，等溫吸附線之決定常被應用於評估活性碳吸附某種特定污染物之效能。為有效增加吸附實驗之速率，等溫吸附線之決定常使用相當高之有機物濃度、粉狀活性碳並以三至七天之接觸時間來達成吸附之平衡(1)。一般而言，在單一化合物之等溫吸附實驗中三至七天之接觸時間確已足以達成吸附平衡。然而在實際環境下，自來水原水中含有大量天然產生之背景有機物，在活性碳吸附自來水中某特定有機污染物之過程中，整個吸附過程將受到此背景有機物之干擾。背景有機物對活性碳吸附之干擾現象主要在兩方面(2)：降低吸附容量及減慢吸附速率。此種現象使得活性碳等溫吸附線之決定必須使用自來水廠之水樣(3)，並降低有機污染物之濃度，以符合實際操作環境之條件。在這種情形下，由於競爭吸附之效應，使活性碳吸附特定有機污染物之速率大為降低，傳統之七天接觸時間無法達成吸附平衡(4)。在此情形下，以活性碳吸附來處理自來水時自然無法達到設計吸附容量；因而粉狀活性碳之使用效率自然降低，使用粒狀活性碳之活性碳吸附管柱之應用逐漸受到重視(5)。活性碳吸附管柱之設計需要之基本資料包括有機污染物之貫穿曲線特性，此貫穿曲線之獲得一般常需藉由模廠管柱之實驗來獲得，此種試驗常耗費大量之時間，人力及經費以獲得有限之實驗數據(5,6)。

為有效預測粒狀活性碳對特定污染物之吸附行為，並減少模廠管柱之實驗時間及經費，由模廠管柱依某種特定比例縮小而得之迷你管柱之使用開始逐漸受到重視(7,8)。經由適當之設計，迷你管柱之實驗可於三天至三星期內完成(6,7,8,9) (視污染物種類及操作環境而定)；其所提供之資料與由模廠管柱實驗所得者相當，而模廠管柱實驗常需耗時三至九個月之時間。迷你管柱試驗 (Minicolumn) 之設計主要係根據對比公式 (Scaled equation) 而來。亦即活性碳吸附管柱 (以 L 表示) 及迷你管柱 (以 M 表示) 之活性碳粒徑 ( $d_p$ )，停流時間 (EBCT) 及水力負荷 ( $V$ ) 在滿足下列條件時，活性碳吸附實廠管柱及迷你管柱之貫穿曲線在以吸附床體積數 (Number of Bed Volumes) 為橫座標時應相同(8,9)：

$$\frac{EBCT_M}{EBCT_L} = \left( \frac{d_{pM}}{d_{pL}} \right)^{2-X}$$

$$\frac{t_M}{t_L} = \left( \frac{d_{pM}}{d_{pL}} \right)^{2-X}$$

式中EBCT表管柱之空床接觸時間， $d_p$ 為活性碳之直徑， $t$ 為濾床之操作時間，M及L分別代表所用之迷你管柱及大型管柱； $x$ 代表吸附質在活性碳顆粒內之擴散係數 (intraparticle diffusivity,  $D$ )，其值介於0與1之間：若 $D$ 與活性碳粒徑無關，則 $X$ 值為2，若 $D$ 與活性碳粒徑成線性比例，則 $X$ 值為1。

根據前述公式之應用，已有若干相關文獻述及應用迷你管柱試驗取代模廠管柱以預測粒狀活性碳吸附效果之研究。根據前人之研究結果(6)，迷你管柱之使用具備取代模廠試驗以預測活性碳吸附管柱之吸附行為之潛能。使用迷你管柱可同時測定活性碳吸附容量及吸附速率，節省時間及操作費用；最重要者乃迷你管柱能提供大型吸附管柱設計所必需之貫穿曲線特性。然而，迷你管柱之使用仍然受到其先天上之限制：首先背景有機物之存在及其與特定污染物之競爭吸附嚴重的降低活性碳之吸附容量及吸附速率；其次當使用之粒狀活性碳粒徑過小時，迷你管柱之水頭損失過大而導致實驗誤差等均限制迷你管柱之發展；根據相似性原理而得之對比公式之正確性亦有待驗證。在使用迷你管柱探求粒狀活性碳之吸附特性後，必要時仍需設立模廠管柱以驗證迷你管柱之實驗結果(6,10)。

由於自來水原水中背景有機物之存在係一無可避免之事實，且背景有機物在水中之濃度遠高於特定有機污染物之濃度，本研究即在嘗試以活性碳迷

你管柱探討活性碳吸附對於自來水原水中背景有機物（以總有機碳表示）之吸附特性。由於原水中背景有機物亦係處理過程中加氯消毒產生消毒副產品之前質(11,12)，活性碳吸附長久以來一直是自來水處理中控制消毒副產品前質及其它受污染原水之有效方法之一(13,14,15)本研究亦可提供以活性碳吸附控制自來水處理過程中三鹵甲烷前質之相關資料。

## 實驗方法

本研究使用 Nacalai Tesque ( Kyoto, Japan ) 之粒狀活性碳，活性碳經破碎後，以標準篩分離出 70x100 mesh ( 平均粒徑 179 $\mu$ m ) 之活性碳備用。試驗所使用之水樣包括六堵水廠清水及板新水廠已過濾但未加後氯之水樣。

就迷你管柱試驗而言，使用內徑 4mm 之玻璃管及鐵弗龍管線以避免可能之污染，一般試驗之進行係將 300mg ( 或其他劑量 ) 之活性碳夾於兩層玻璃纖維及玻璃沙之間，以防止活性碳顆粒流出管柱。水溶液之流量控制係使用 HPLC 級之定量幫浦 ( Alltech 301 HPLC pump ) ，並以分液收集器 ( ISCO Retriever II Fraction Collector ) 連續自動採樣；迷你管柱試驗時間自七天至一個月不等。水樣經採集後先以 0.45 $\mu$ m 濾紙過濾，並以總有機碳分析儀分析水中之非揮發性有機碳 ( Non-pergeable organic carbon, NPOC ) 。

## 結果與討論

### 板新及六堵水廠水樣之試驗結果

由板新水廠過濾後，未加後氯前水樣所做之迷你管柱試驗結果示於圖一。由圖一可知迷你管柱試驗之貫穿曲線受到使用活性碳劑量影響極大，由於四支迷你管柱所使用之流量均為 1.0 mL/min，可知實際控制這組試驗之實驗參數為迷你管柱之空床接觸時間 ( EBCT ) 。就板新水廠之水樣而言，在前述流量下使用 75mg 及 150mg 之 70x100mesh ( EBCT =0.4及0.8min ) 活性碳顯然無法達到控制水中背景有機物之目的。如果水廠使用活性碳管柱之目的在控制水中之背景有機物，則所用之活性碳劑量必須達到 300mg 以上，亦即必須使 EBCT 達到 1.6 min 以上。即使在這種操作條件下，水中仍有 0.3mg/L 之 TOC 完全無法被活性碳濾床吸附，此部份 TOC 約佔板新水廠總 TOC ( 1.6mg/L ) 之百分之二十，此不可被吸附背景有機物之比率遠高於國外相關文獻中約百分之二至五之比例。這一不可被吸附背景有機物之比例約略與由同批水樣所做等溫吸附實驗中所得不可吸附比例相當；可

知板新水廠之水樣中有部份（20%）背景有機物極難被活性碳吸附，此為設計及採用粒狀活性碳作為高級處理方法時不可忽略之現象。

由於使用活性碳迷你管柱試驗之目的在提供活性碳實廠操作之參考，必須將圖一所示之結果予以標準化。在將圖一之橫座標改為單位吸附劑所處理之水樣後，所得結果顯示於圖二，由於圖二之橫座標係單位吸附劑所處理之水樣，其曲線圖形已可應用於大型活性碳管柱。根據圖二之圖形，板新水廠四組迷你管柱試驗結果實際上代表兩種不同之試驗結果：當使用之活性碳劑量不足時（75mg及150mg之情形，亦即EBCT過小時），活性碳管柱實際上無法發揮吸附之功能，水中背景有機物在很短的操作時間內即達到50%之貫穿濃度，其實際通過濾床之水樣體積約為1500濾床體積，低於一般認知之2000濾床體積。然而在活性碳劑量超過300mg時，雖然仍有0.3mg/L之TOC完全無法被吸附，但活性碳濾床已發揮應有之吸附功能，其貫穿曲線已符合一般所知之貫穿曲線特性；更甚者，兩條高劑量活性碳（較高EBCT）之貫穿曲線幾乎完全重疊，顯示即使增加EBCT亦不能增進吸附效率。根據活性碳吸附床中之質傳障礙（mass transfer resistance）理論，此時之EBCT應已大於吸附床之質傳障礙，因而貫穿曲線不再受活性碳劑量影響。

前述板新水廠清水迷你管柱試驗結果所顯示之貫穿曲線吸附特性與六堵水廠清水所得之貫穿曲線特性有顯著之不同。在板新水廠清水之試驗中，使用四種不同活性碳劑量（不同的EBCT）得到了兩組不同的貫穿曲線，但這種現象在六堵水廠清水試驗中並未顯現。在兩次採樣所進行的迷你管柱試驗中（除初始濃度不同外，各項操作狀況均相同），六堵水廠清水所得之貫穿曲線隨著活性碳劑量之不同而有極大之差異（圖三）；即使在將貫穿曲線對使用之活性碳劑量標準化後（圖四），所得之標準化貫穿曲線仍然有顯著之差異。就六堵水廠清水而言，針對不同的活性碳劑量，其貫穿曲線隨時間上升之程度隨著活性碳劑量之增加（EBCT增長）而減少，顯示即使高達500mg之活性碳劑量仍不能確定其EBCT以足夠確保所使用之迷你管柱具備有效之吸附能力。由圖三亦可看出六堵水廠清水中含有約0.4至0.5mg/L之不可被吸附之背景有機物（TOC），此值高於板新水廠所得之結果。由於板新及六堵兩水廠使用截然不同之水源，以上所述之試驗結果當與原水特性相關，六堵水廠複雜之貫穿曲線特性可能與其較為複雜之原水組成有關，此點在將來考慮增設活性碳高級處理時應加以注意。

圖五所示為板新與六堵水廠清水水樣之迷你管柱試驗之比較。在兩種不同活性碳劑量下，兩水廠之水樣均顯示不同之吸附特性。當EBCT較低時（1.6 min，300mg GAC），六堵水廠有較高比例之背景有機物無法被吸附，但

其貫穿曲線較平緩；板新水廠水樣不可吸附有機物之比例雖較低，但其貫穿曲線較陡峭。再增加活性碳劑量（亦即增加EBCT）時，兩水廠水樣中不可吸附之比例約略相當，但貫穿曲線之趨勢仍與低EBCT相似。由於兩水廠水樣之特性並不相同，因而在設計活性碳管柱時必須針對特殊需要（欲處理背景有機物或特定污染物）考慮操作之參數。

### 初始濃度（進流水濃度）之效應

由於活性碳管柱之操作特性係由其貫穿曲線決定，而貫穿曲線之特性又與進流水之濃度息息相關，因而迷你管柱之設計首需考慮之因素即為決定其初始濃度。一般而言，迷你管柱試驗所使用之水樣應即為實廠管柱所要處理之水樣，亦即兩者之水質條件應相同，迷你管柱方可發揮其功能，有效的預測實廠管柱之貫穿曲線特性。根據文獻探討，一般迷你管柱操作時使用之水樣經常與實廠管柱處理之水樣有所出入，導致兩者之貫穿曲線相關性降低。為有效處理此類數據，一般常使用之方法係將出流水之濃度予以標準化，亦即將出流水濃度除以平均進流水濃度，以去除初始濃度之效應。

圖六即為六堵水廠清水在兩次不同採樣時間所做之迷你管柱試驗結果。由於兩次不同時間所採水樣有不同之初始濃度，因而其貫穿曲線特性完全不同（參考圖三及圖四）。然而在將出流水濃度除以進流水濃度後，兩條初始濃度不同之貫穿曲線幾乎重疊！亦即對同一水廠之清水而言，迷你管柱之貫穿曲線受到初始濃度不同之效應並不顯著。在傳統等溫吸附實驗中，此種同一水廠清水在不同初始濃度下亦具有相似吸附特性之現象在文獻中亦曾被提及。

### 管柱尺寸之影響

為探討迷你管柱貫穿曲線再現性之問題，文獻中已有多次記載說明只要操作條件控制得當，在迷你管柱重複試驗中各不同管柱間其貫穿曲線均相似，以證明迷你管柱在實驗上之可靠性。為探討管柱形式之選擇對貫穿曲線之影響，本研究重複了再現性實驗，並特意選擇不同直徑之管柱進行實驗。在操作條件完全相同，僅管徑不同（因而填充長度亦不同）下，圖七即為試驗之結果：兩條貫穿曲線幾乎重疊。由於兩支迷你管柱之操作條件（使用之活性碳粒徑及劑量、水樣、流量、EBCT）完全相同，顯示迷你管柱之試驗結果不受所使用管柱形式影響，併同前述觀察，可判斷整個實驗結果係由EBCT控制。

## 水中腐植酸成分之效應

管柱試驗所能得到之貫穿曲線特性與所使用之水樣有密切關連。水樣中之背景有機物組成複雜，雖然一般均以腐植酸為代表，但腐植酸之組成受到地域性影響極大。圖八所示為兩種不同水樣之迷你管柱試驗結果：人工配置之腐植酸溶液與六堵水廠清水之背景有機物有截然不同之貫穿曲線。六堵水廠水樣之貫穿曲線較為平緩，而人工配置之腐植酸溶液之貫穿曲線極為陡峭，在極短的操作時間內即達80%之貫穿。此部份之結果顯示在使用人工配置腐植酸溶液進行管柱試驗時必須極為小心，以免所得之資料無法應用到實廠操作上。

## 結論

活性碳迷你管柱之使用提供了一個迅速有效的活性碳性能評估方法。就此法而言，水樣之選擇係決定使用本法評估活性碳性能成功與否之要素-相同水樣之獲得是不同尺寸管柱間能否得到相同貫穿曲線之必要條件。就本研究之結果而言，由活性碳迷你管柱所得貫穿曲線之特性主要由水樣特性及EBCT決定。對於同一水場之水樣而言，貫穿曲線之特性受到其初始濃度之影響較小；此點與一般等溫吸附線之特性主要受到吸附質之濃度影響極不相同。使用較高濃度之腐質酸溶液做實驗雖可減少實驗所需之時間，但所獲得之貫穿曲線特性與由水場直接取樣所得之貫穿曲線特性有明顯之差異。

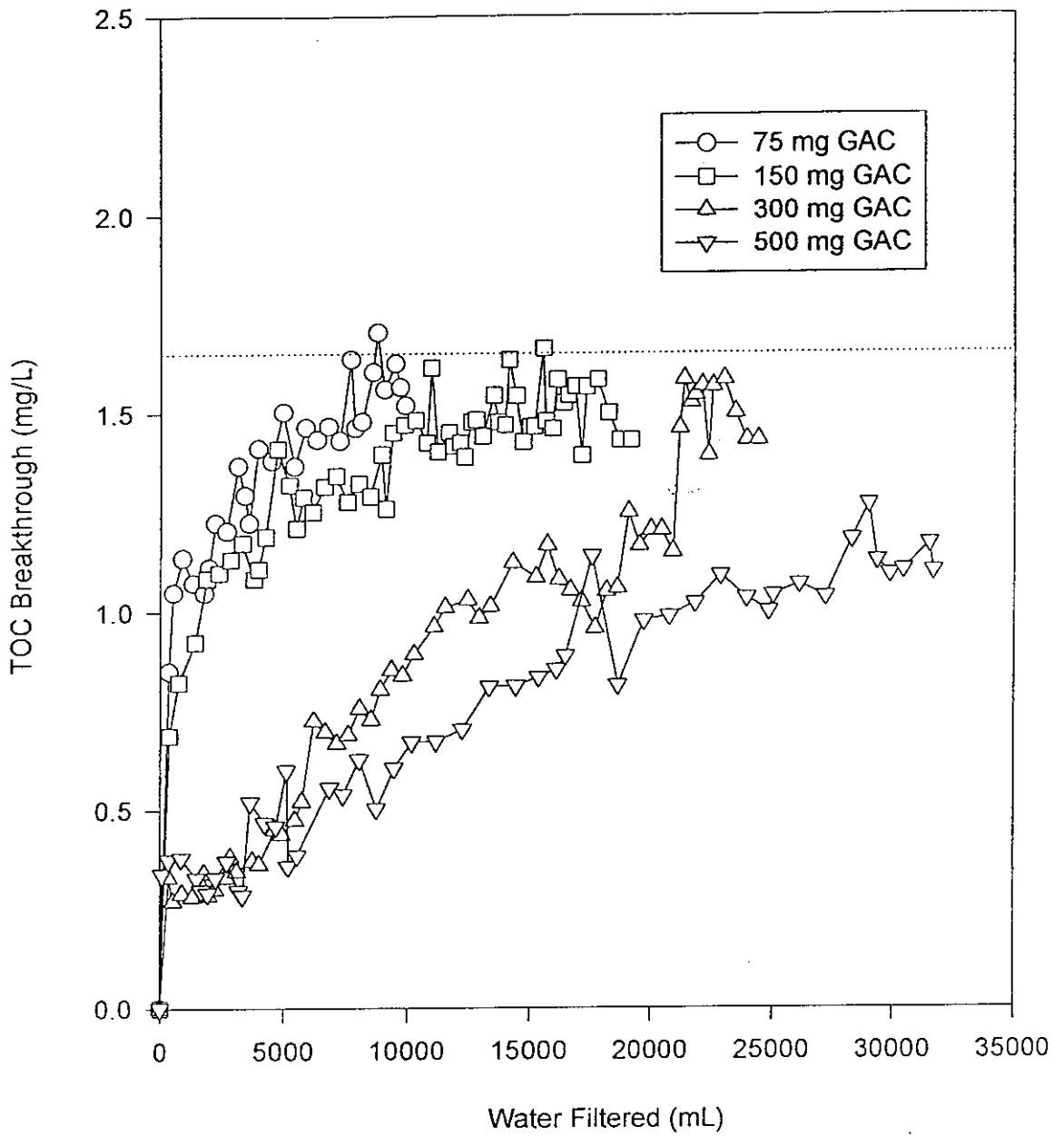
## 致謝

本計畫承蒙國科會補助（NSC 85-2211-E-002-03），特此致謝。

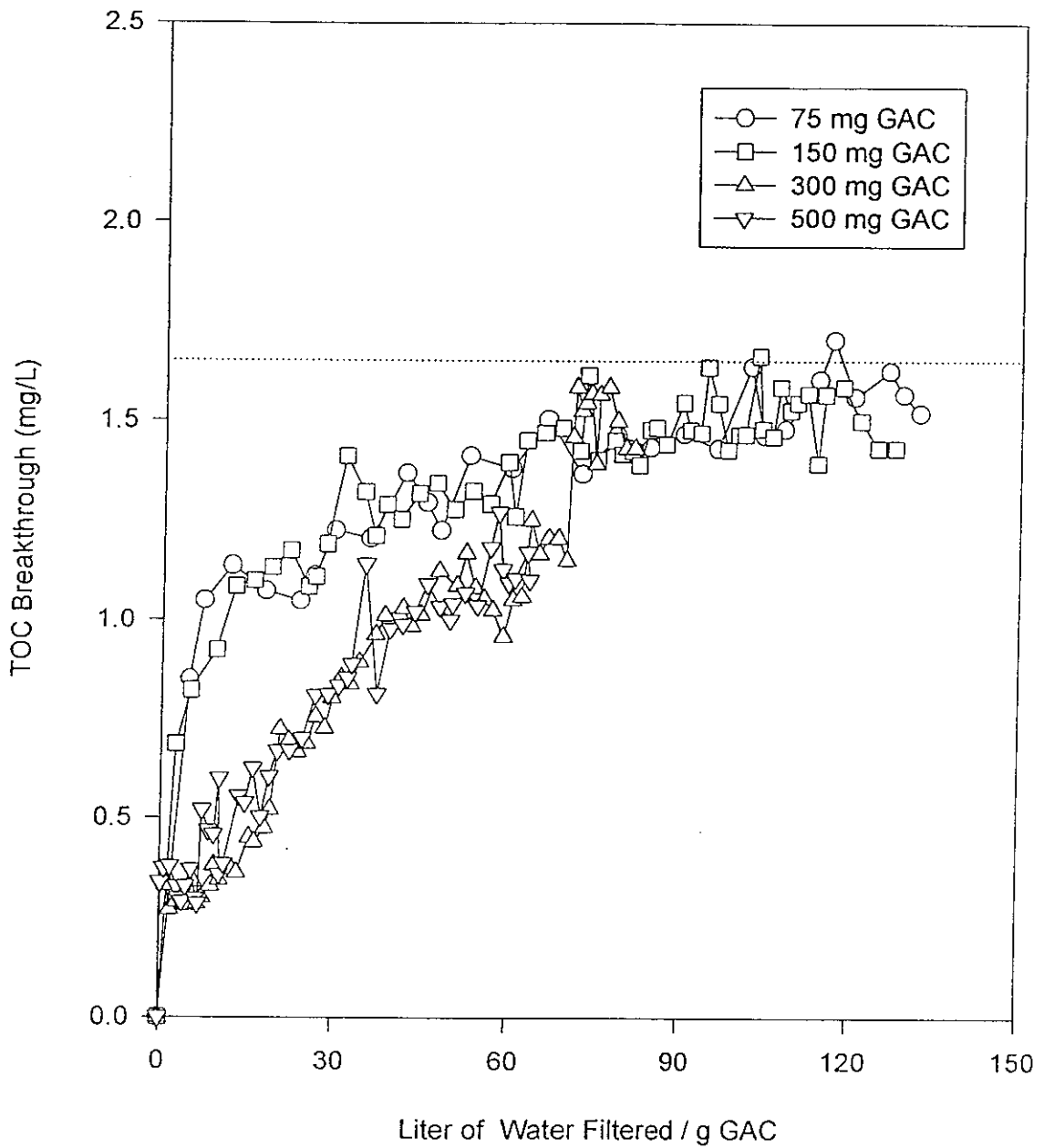
## 參考文獻：

1. Sontheimer, H.; J. C. Crittenden and R. S. Summers, 1989, *Activated Carbon for Water Treatment*, AWWARF, Denver, CO.
2. Wang, G. S., 1994, *Removal of Atrazine from Drinking Water by Activated Carbon Adsorption*, Ph.D. Thesis, SUNY at Albany, Albany, NY.
3. Najm, I. N.; V. L. Snoeyink and Y. Richard, 1991, "Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon", *J. AWWA*, 83(8)57-63.

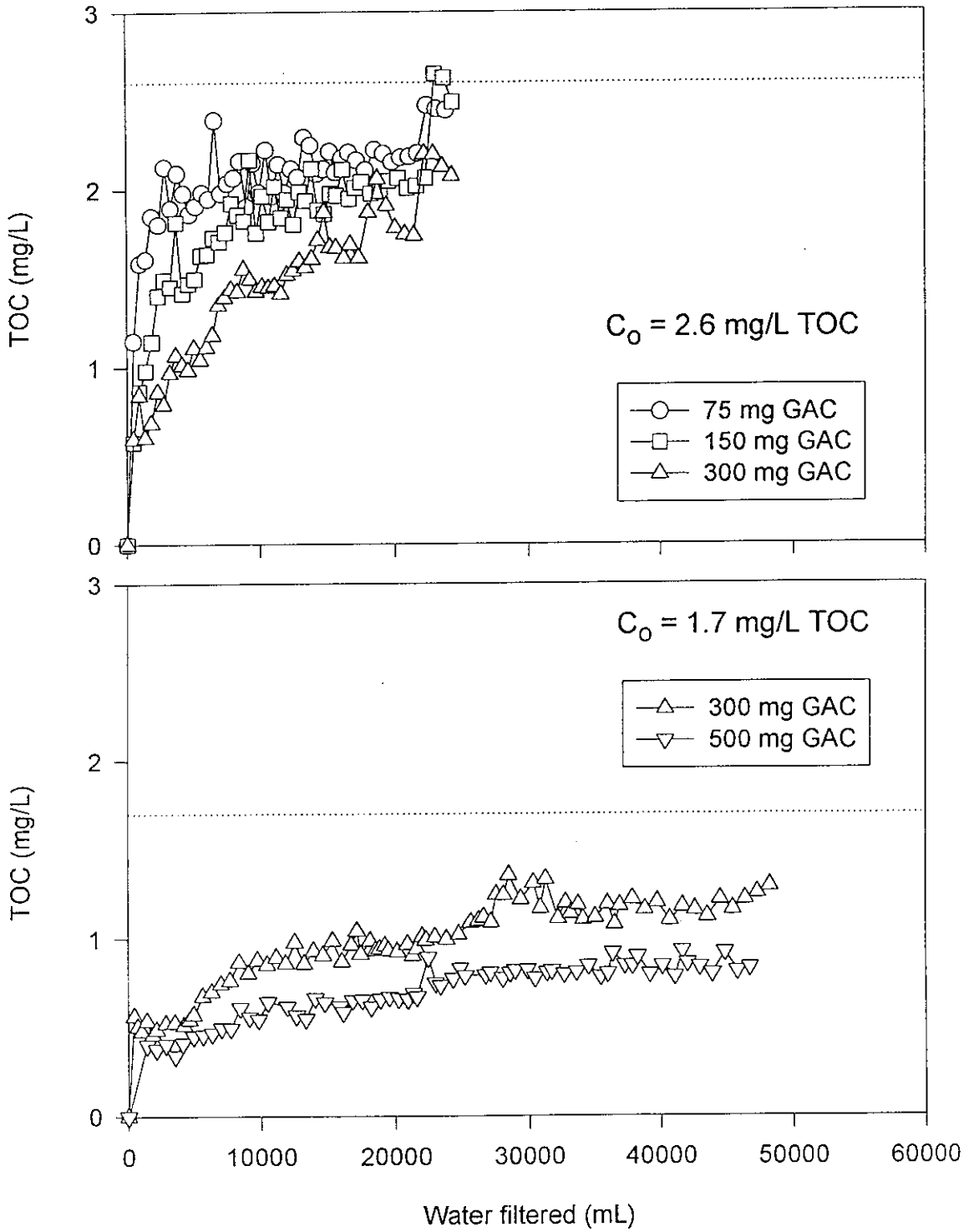
4. Wang, G. S. and K. T. Alben, 1994, "Slow Kinetics for GAC Adsorption of Atrazine at Low Concentrations", *Proceedings 1994 AWWA Annual Conference*, New York, NY.
5. Alben, K.; E. Shpirt; L. Mathevet and J. Kaczmarczyk, 1994, *GAC Adsorption of SOCs Under Dynamic Conditions in Surface Water Treatment*, AWWA Research Foundation, Denver, CO.
6. Crittenden, J. C.; P. S. Reddy; H. Arora, J. Trynoski, D. Hand; D. Perram and R. S. Summers, 1991, "Predicting GAC Performance with Rapid Small-Scale Column Tests", *J. AWWA*, 83(1)77-87.
7. Bilello, L. J. and B. A. Beaudet, 1983, "Evaluation of Activated Carbon by the Dynamic Minicolumn Techniques", in *Treatment of Water by Granular Activated Carbon*, Advances in Chemistry Series 202, Edited by M. J. McGuire and I. H. Suffet, ACS, Washington, DC, pp213-240.
8. Weber, W. and C. K. Wang, 1987, "A Microscale System for Estimation of Model Parameters for Fixed-Bed adsorbers", *Environ. Sci. Technol.*, 21(11)1096-1102.
9. Crittenden, J. C.; J. K. Berrigan; D. Hand and B. Lykins, 1987, "Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities", *J. Env. Eng.*, ASCE, 113(2)243-259.
10. Ruthven, D. M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, NY.
11. 葉宣顯、康世芳，1994，「自來水消毒副產品 (DBPs) 生成及控制」規劃報告，國科會環境工程學門研究發展規劃，p.4-1~4-39，民國八十三年十一月。
12. 蔣本基，自來水廠中微量毒性有機物之生成機制及控制技術研究，國科會專題研究計畫報告，民國七十七年至八十年。
13. 葉宣顯、陳鎧湧，1993，台灣地區飲用水處理技術及其毒性物質之研究：粉狀活性碳對台灣南部地區受嚴重污染自來水原水處理程序改進之研究，行政院環保署委託研究計畫報告，民國八十二年六月。
14. Cummings, L. and R. S. Summers, 1994, "Using RSSCTs to Predict Field-Scale GAC Control of DBP Formation", *J. AWWA*, 86(6)88-97.
15. Huang, W-J. and H-H Yeh, 1993, "Organic Fractionation for Water Treatment Processes Evaluation", *J. AWWA*, 85(11)256-272.



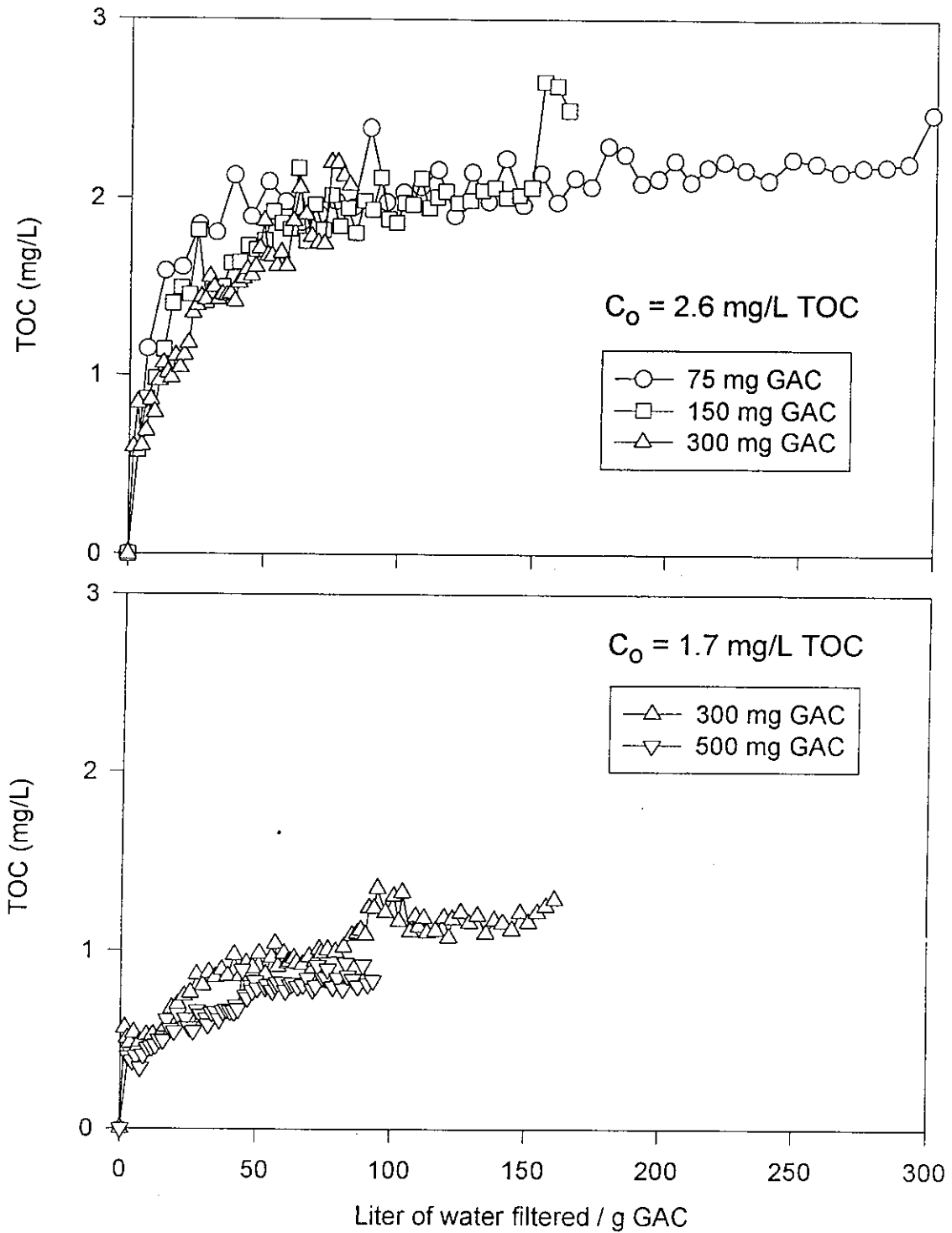
圖一 板新水廠水樣迷你管柱試驗之貫穿曲線 (使用內徑4.0 mm玻璃管, 70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)



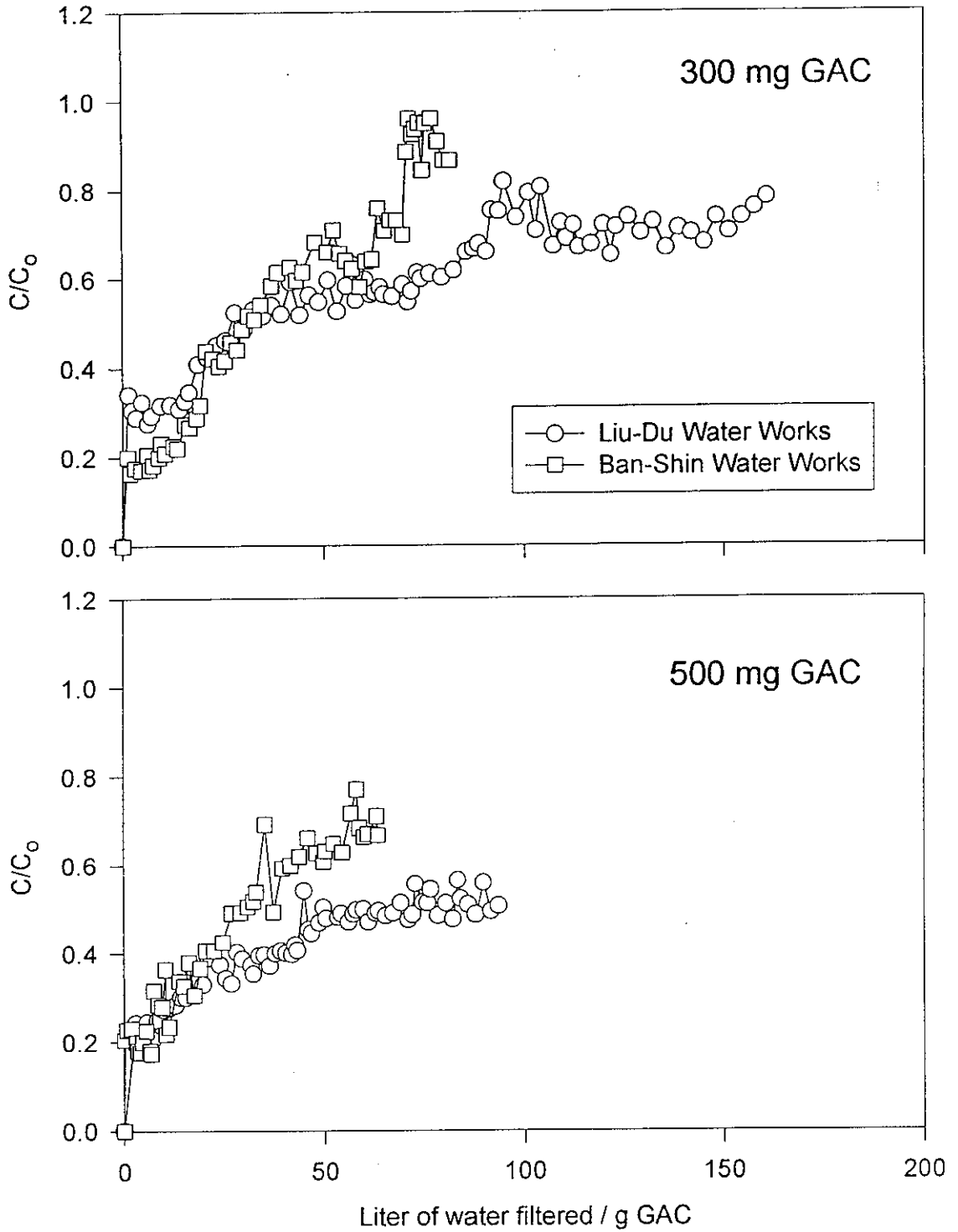
圖二 經標準化後板新水廠水樣迷你管柱試驗之貫穿曲線 (使用內徑4.0 mm玻璃管, 70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)



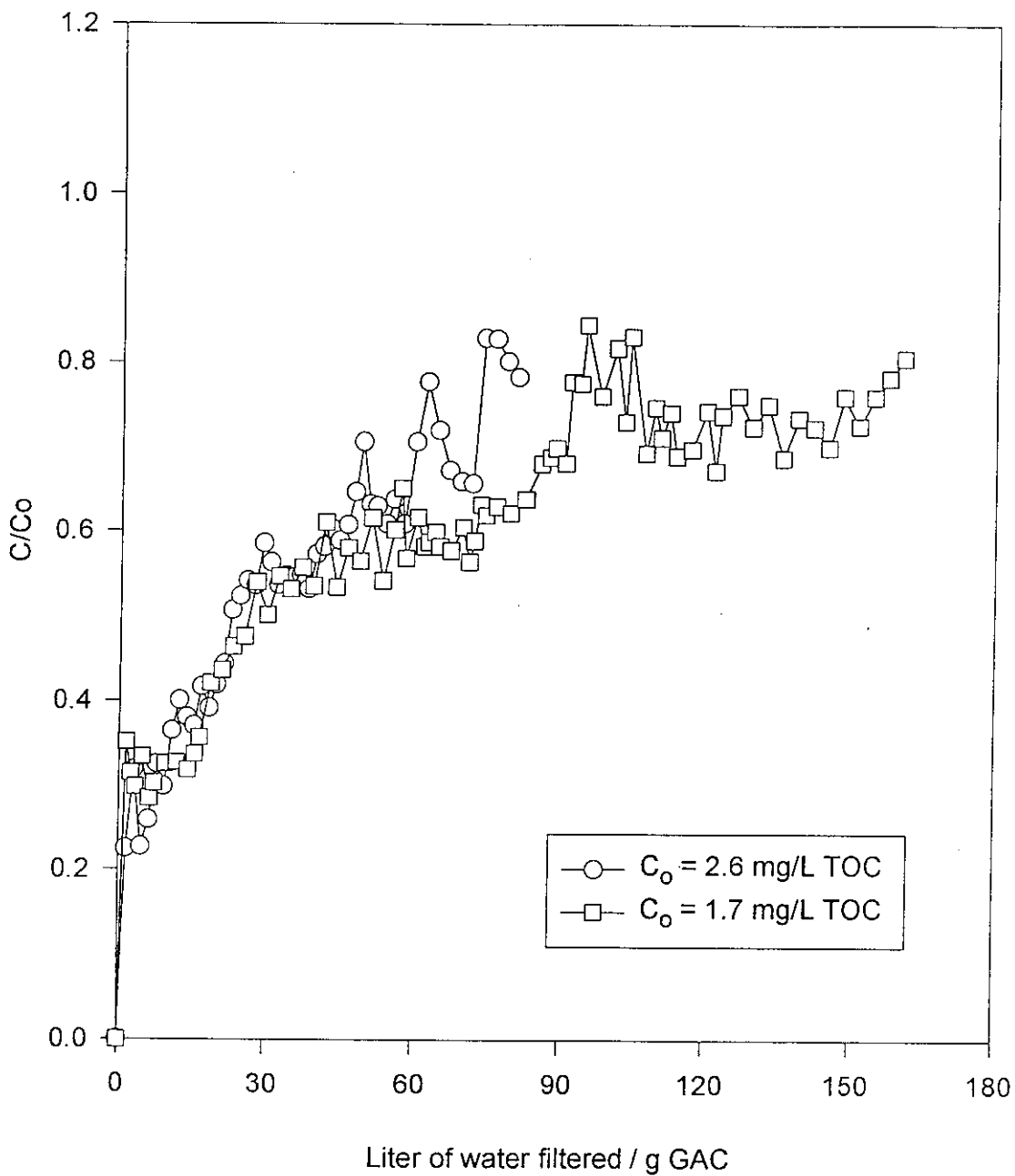
圖三 六堵水廠水樣迷你管柱試驗之貫穿曲線 (使用內徑4.0 mm玻璃管, 70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)



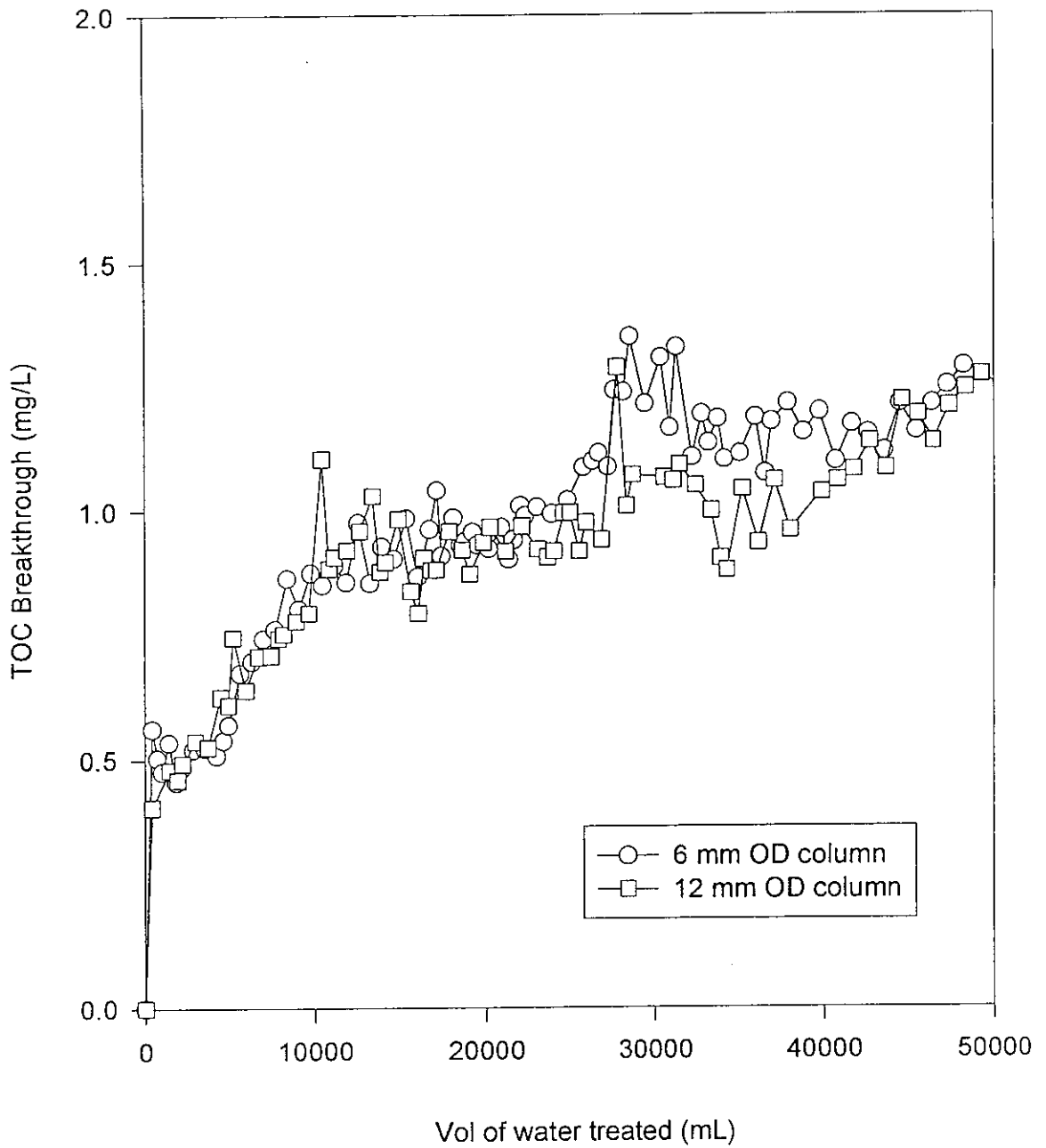
圖四 經標準化後六堵水廠水樣迷你管柱試驗之貫穿曲線 (使用內徑4.0 mm玻璃管, 70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)



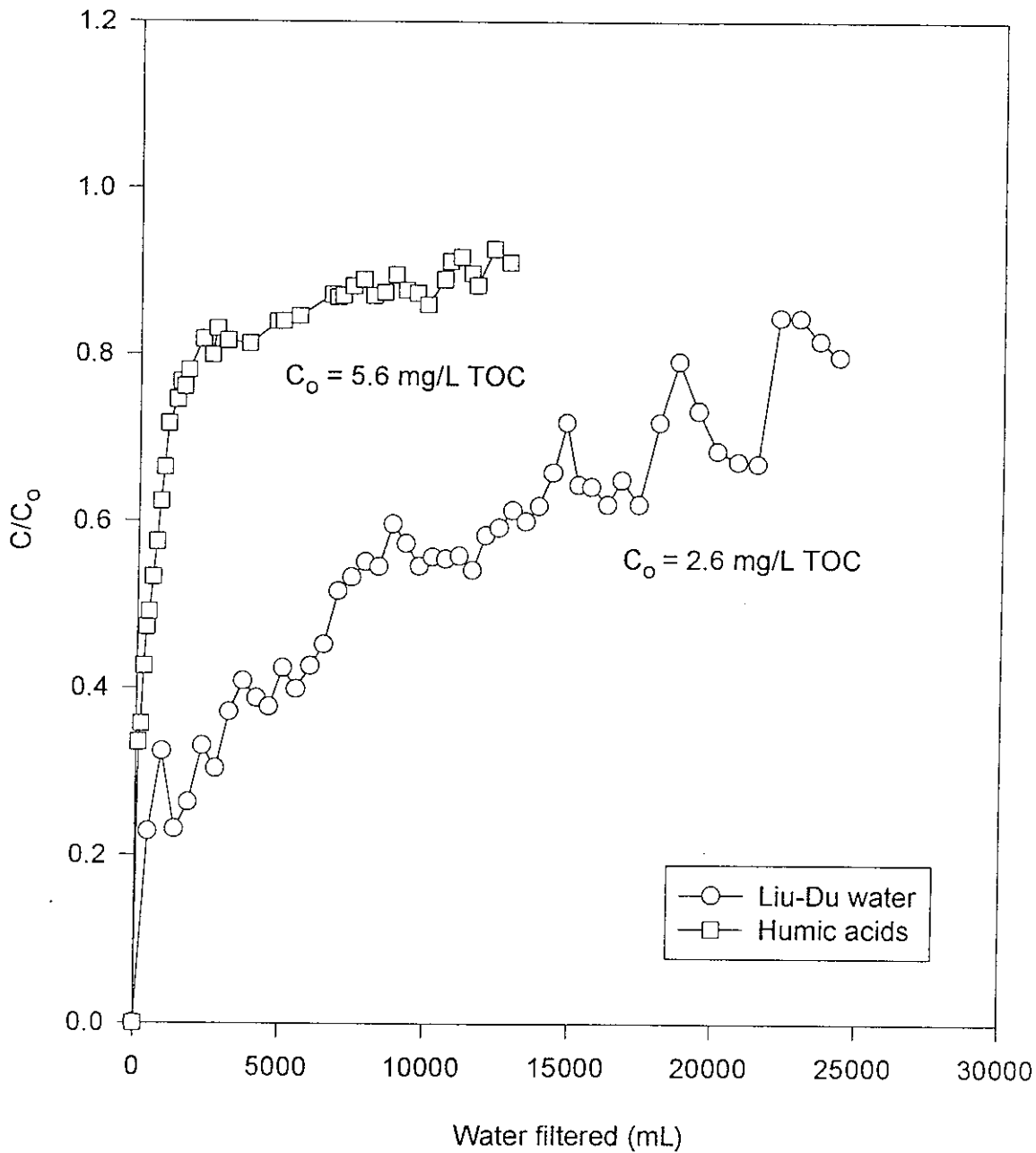
圖五 六堵水廠與板新水廠水樣迷你管柱試驗貫穿曲線之比較 (使用內徑4.0 mm玻璃管, 70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)



圖六 進流水濃度對迷你管柱試驗貫穿曲線之效應 (水樣為六堵水廠清水，使用內徑4.0 mm玻璃管，70x100 mesh Nacalai Tesque活性炭，流量=1.0 mL/min)



圖七 迷你管柱尺寸對貫穿曲線之效應 (水樣為六堵水廠清水, 使用內徑4.0 mm及10.0 mm玻璃管, 兩管均填充300 mg之70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)



圖八 水樣中背景有機物組成對迷你管柱試驗貫穿曲線之效應 (水樣為六堵水廠清水及人工配置腐植酸水溶液, 使用內徑4.0 mm玻璃管, 70x100 mesh Nacalai Tesque活性碳, 流量=1.0 mL/min)