

## 以活性碳迷你管柱評估活性碳吸附水中 2,4-二氯酚之研究

郭俊賢<sup>1</sup> 王根樹<sup>2\*</sup> 傅千育<sup>3</sup> 謝淑婷<sup>3</sup>

### 摘要

本研究嘗試以活性碳迷你管柱實驗，評估粒狀活性碳吸附水中 2,4-二氯酚 (2,4-DCP) 的效能，即評估在各種參數 (初始濃度、空床接觸時間、競爭吸附等) 條件下，不同參數對活性碳迷你管柱吸附水中 2,4-DCP 之影響。

實驗結果顯示，在本研究之操作條件下，不論是背景有機物或 2,4-DCP，對比公式在迷你管柱的使用上確實可行。在特定有機污染物方面，活性碳對 2,4-二氯酚的吸附效果很好，於背景有機物 (以聚乙二醇代替，量測 NPOC) 存在的情況下，活性碳對 2,4-二氯酚的吸附容量會因為背景有機物質的競爭吸附效應而降低，且不同的 2,4-二氯酚初始濃度亦會影響貫穿曲線的特性和活性碳對 2,4-二氯酚的吸附容量。

### 前言

長久以來，活性碳吸附一直被認為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，等溫吸附線常被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，等溫吸附線之實驗常使用相當高濃度之有機物溶液、粉狀活性碳，並以三至七天之接觸時間來達到吸附平衡。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實足以達成吸附平衡<sup>(1,2)</sup>。

然而在實際環境下，背景有機物、吸附質的初始濃度兩項主要因素干擾著實驗結果：①自來水原水中含有大量之背景有機物，在活性碳吸附自來水中某特定有機污染物過程中，整個吸附過程將受到此背景有機物之干擾，因為水中的背景有機物會與特定有機污染物競爭粒狀活性碳表面的可吸附位置；因此背景有機物對活性碳吸附之干擾現象主要在兩方面：降低吸附容量及減慢吸附速率。②粒狀活性碳的吸附效率，與被吸附物的初始濃度有關。Frick 曾經以活性碳吸附有機酸，發現當初始濃度減少，吸附容量也同時降低<sup>(2,3)</sup>。

因此在競爭吸附效應影響下，以活性碳吸附特定有機污染物之速率降低，傳統之七天時間無法達成吸附平衡<sup>(3)</sup>，所以用活性碳等溫吸附線實驗來預估水廠活性碳吸附特定有機污染物時，無法達到所設計的吸附容量；因而粉狀活性碳等溫吸附線之使用效率自然降低，粒狀活性碳之活性碳吸附管柱之應用逐漸受到重視。但在設計活性碳吸附管柱時所需要的基本資料包括有機污染物之貫穿曲線特性，而貫穿曲線特性之獲得一般需藉由模廠管柱、動力學實驗、等溫吸附線之實驗獲得<sup>(4,5)</sup>，因此需花費大量時間經費及人力後，所獲得的實驗數據是有限的。在這種情況下，由模廠管柱依某種特定比例縮小的迷你管柱之使用即開始逐漸受到重視。

經由適當的設計，迷你管柱的實驗可於數天至數星期內完成，而模廠管柱卻需要數個月至一、二年之久才會完成，但兩者所得的資料確是相當<sup>(5,6)</sup>。因此，迷你管柱的最主要優點為：a. 和模廠實驗比較起來，迷你管柱只需要花費少部份的時間便可以完成；b. 在預測模廠實驗時，不需要複雜的數學模式；c. 不需要模廠實驗設計時所需要的許多等溫吸附線和動力學實驗；d. 和模廠實驗比較起來，迷你管柱可以在實驗室內操作，且只需要少量的水樣便可

1: 台灣大學公共衛生研究所研究生

2\*: 台灣大學公共衛生學系副教授

3: 台灣大學環境衛生研究所研究生

以完成<sup>(4,5)</sup>。

迷你管柱 (minicolumn) 之設計主要係依據對比公式 (scaled equation) 而來, 亦即活性碳實廠吸附管柱 (以 L 表示) 及活性碳迷你管柱 (以 M 表示) 之活性碳粒徑 (dp), 停留時間 (EBCT) 及水利負荷 (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 Volume) 為橫座標時應相同<sup>(4,5,6)</sup>:

$$\frac{EBCT_M}{EBCT_L} = \left( \frac{dp_M}{dp_L} \right)^{2-X}$$
$$\frac{t_M}{t_L} = \left( \frac{dp_M}{dp_L} \right)^{2-X}$$

式中 EBCT 表活性碳管柱之空床接觸時間, dp 為活性碳顆粒之直徑, 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), 介於 0 與 1 之間: 若活性碳顆粒內之擴散係數與活性碳顆粒直徑無關, 則 X=0; 若活性碳顆粒內之擴散係數與活性碳顆粒直徑呈線性比例關係, 則 X=1。

迷你管柱可以同時測定活性碳吸附容量及吸附效率, 最重要的是迷你管柱可以提供實廠管柱設計所需的貫穿曲線特性。雖然如此, 迷你管柱仍然有其限制存在, 因此使用迷你管柱必須先假設: 1. 和實廠實驗的反沖洗 (backwashing) 情況必須相似, 因為反沖洗 (backwashing) 可能會破壞質傳區域 (mass transfer zone) 的情況並未被考慮 2. 生物性的作用應該假設不存在或是和實廠實驗相等, 因為迷你管柱實驗的時間很短, 生物性作用可能不會發生, 但實廠情況卻可能會有生物性的作用, 而造成迷你管柱貫穿曲線的變化 3. 必須假設是 DFPSDM (dispersed-flow, pore-surface-diffusion model) 可以預測的模式, 因為迷你管柱的對比公式是由 DFPSDM 推導出來的, 若違反 DFPSDM, 則無法用迷你管柱預測實廠管柱的貫穿曲線情況。在使用迷你管柱探求粒狀活性碳吸附特性後, 必要時仍須設立模廠管柱以驗證迷你管柱之實驗結果, 因為各個水廠的情況實際上是不同的<sup>(6)</sup>。

## 實驗與分析方法

### 一、等溫吸附線之實驗

在 350ml 的血清瓶中, 加入不等量 270×325 mesh 的 Nacalai Tesque 活性碳, 再加入相同背景有機物、2,4-二氯酚濃度的水溶液, 蓋上鋁箔紙, 在避光情況下置於旋轉式震盪器上震盪七天, 以確保吸附平衡之達成。

### 二、迷你管柱之實驗

配置固定濃度的背景有機物、2,4-二氯酚水溶液, 使用 HPLC 級之定量幫浦 (Alltech 301 HPLC pump), 將水樣沿鐵弗龍管抽出, 通過活現碳管柱, 再以分液收集器 (ISCO Retriever II Fraction Collector) 連續自動採樣。

### 三、2,4-二氯酚 (2,4-DCP) 之分析

標準溶液之配置方法: 取 2,4-DCP 標準品 (100ug/ml, 99.5%) 5ml, 溶於甲醇, 稀釋至 100ml, 標準溶液濃度為 5000ug/L, 選取 2-氯酚為內標, 將 5000 ug/L 標準溶液稀釋成所需的濃度, 例如 2000、1000、500、250、100、50 ug/L, 置於 1.8ml 的棕色瓶 (vial)

中，以氣相層析儀/電子捕捉偵測器 ( GC/ECD ) 分析，即可建立檢量線。

將收集到的水樣，以孔徑 0.45 $\mu$ m 的濾紙過濾去除活性碳，過濾後的水樣裝入分液漏斗，加數滴濃硫酸酸化，再加入二氯甲烷萃取，取出萃取過後的二氯甲烷再加入正己烷置於 K-D system 中，以水浴器濃縮及置換，再以氮氣吹氣濃縮至所得到的體積，加入二氯酚為內標，置於棕色 vial 中，以 GC/ECD 分析 2,4-DCP 濃度。

## 結果與討論

### 一、驗證對比公式預測迷你管柱的實驗

為檢定推導迷你管柱所使用的對比公式是否可行，本此實驗共分三部分，分別是①取水廠的水樣，分析其非氣提性有機碳 ( NPOC ) 濃度②取地下水，分析其非氣提性有機碳 ( NPOC ) 濃度③自行配製水溶液，分析 2,4-二氯酚濃度，進而比較大小管柱的貫穿曲線是否吻合。

#### (一)、板新水廠的清水

取板新水廠過濾後，未加入後氯消毒的水樣，以 NPOC 代表水中背景有機物，並分析 NPOC 的貫穿曲線，所使用之操作參數列於表一；由圖一(上)，橫座標經過標準化(以水樣通過濾床之體積數為橫座標)之後，可發現兩條貫穿曲線完全重疊，故本實驗中，迷你管柱適用於預測活性碳管柱去除板新水廠清水中的背景有機物貫穿曲線特性。

#### (二)、桃園縣八德市地下水

取桃園縣八德市地下水，以 NPOC 代表背景有機物，並分析 NPOC 的貫穿曲線，而其操作參數列於表一；由圖一(中)，將其橫座標經過標準化，故可以看出空床接觸體積數 ( number of bed volume ) 從 0 到 5000 範圍中的數據點擠在一起，但 5000 到 9000 空床接觸體積數，就可以明顯的看出大、小管柱彼此之間重疊在一起，且成一直線。造成數據擠成一堆的原因，可能是迷你管柱一開始運作時，其管柱並未裝填好，因而造成活性碳微細顆粒漏出，另外也有可能是前次使用時管線被污染所造成的；至於小管柱在空床接觸體積 9000 至 18000 之間，NPOC 濃度不增加反而減少，甚至流出濃度為 0mg/L 的原因可能是，初始濃度很低(約為 0.9mg/L)，且水樣為地下水，可能有較多的微生物生長，再加上流速較慢 ( 0.21ml/min )，於是在活性碳管柱上形成生物膜，因此濃度減少並非活性碳的吸附作用，而是生物膜的分解作用，如此對比公式將失去作用。

#### (三)、自行配製的水溶液

自行配製水溶液，是在 RO 水中(實驗室中純水製造機所製造出來的水)加入分子量 1500 的聚乙二醇 ( PEG )，初始濃度約為 3.5mg/L，再加入初始濃度約 200 $\mu$ g/L 的 2,4-DCP，並測量水中 2,4-DCP 濃度的貫穿曲線變化，進而比較大小管柱之間是否相互吻合，操作參數列於表一。

由圖一(下)可以看到，將橫座標標準化(空床接觸體積數)後，大小管柱在 10% 貫穿的地方約用掉 20000 個空床接觸體積數，在 100% 貫穿需用掉 45000 個空床接觸體積數，在整條貫穿曲線上也可以清楚看出大小管柱彼此之間幾乎完全重疊，因此可以知道以對比公式評估活性碳迷你管柱吸附特定有機污染時，在本實驗中似為可行。

## 二、背景有機物（以 PEG 代替）存在下，粒狀活性碳對 2,4-二氯酚吸附特性的影響

### （一）、活性碳吸附水中 2,4-二氯酚的等溫吸附線實驗結果

#### 1、純水中 2,4-二氯酚吸附特性

在 RO 水（來自實驗室的純水製造機）中加入不同初始濃度的 2,4-二氯酚（初始濃度分別為 1428、1079、200ug/L），所得的等溫吸附線結果示於圖二，由圖二可以看出初始濃度為 1428、1079ug/L 的兩條等溫吸附線幾乎重疊，而初始濃度 200ug/L 的等溫吸附線和濃度高的前兩條等溫吸附線接近平行，但所得 Kf 值較前兩條明顯為低。由表二可以看出 1/n 在初始濃度 1428、1049、200 ug/L 時，分別為 0.72、0.63、0.74，皆在 0.7 左右，所以彼此呈現互相平行現象；Kf 值則分別為 28.8、31.2、11.0，可知初始濃度為 1428、1079ug/L 時 Kf 值較為接近，但 2,4-二氯酚初始濃度為 200ug/L 時，Kf 值則明顯降低，故可知高初始濃度（1000 ug/L 以上）時，等溫吸附線的 Kf 值相同，使所得之等溫吸附線接近重疊，但低初始濃度時，等溫吸附線的 Kf 降低；在 2,4-二氯酚吸附容量方面，選擇 5ug/L 為水中平衡濃度，則 1428、1079ug/L 的吸附容量分別為 92.0、86.0mg/g，約在 90mg/g，但低初始濃度的 200ug/L 則只有 36.5mg/g。由上述可知，當初始濃度從 1000ug/L 減少到 200ug/L 時，吸附容量則降低了 60%，因此可知低初始濃度時吸附容量會降低，但在高初始濃度（1000 ug/L 以上）時，吸附容量不會因增加初始濃度而明顯增加吸附容量。此結果顯示水中 2,4-二氯酚之初始濃度的高低為決定活性碳吸附容量之主要因素之一。

#### 2、PEG 對活性碳吸附 2,4-二氯酚的影響

為明瞭水中其他吸附質之存在對活性碳吸附 2,4-二氯酚效應之影響，本實驗在 RO 水中分別加入不等量 PEG（分子量 1500），使水中 NPOC 濃度約為 5.0、2.5mg/L。在各濃度之 PEG 水溶液中，再分別加入約 500、100ug/L 的 2,4-二氯酚，成為四組對照實驗。而其分別為 ①2,4-DCP=534ug/L、NPOC=5.0mg/L ②2,4-DCP=649ug/L、NPOC=2.5 mg/L ③2,4-DCP=125ug/L、NPOC=4.7mg/L ④2,4-DCP=202ug/L、NPOC=2.7 mg/L

從圖三（上），比較①、②組的實驗結果，可以發現當 2,4-DCP 的濃度相同，而 NPOC 的濃度由 5.0 降低到 2.5 mg/L 時，第②組的等溫吸附線較第①組有著較高的吸附容量，由表三可以看到 1/n 由 0.16 上升到 0.29，GAC 對 2,4-DCP 的吸附容量由 17.2 上升到 28.7mg/g，可見第②組的活性碳吸附 2,4-DCP 效果比第①組佳，且對 2,4-DCP 的吸附容量也顯著上升。同樣的情況發生在圖三（中），NPOC 濃度由 4.7 降低到 2.7 mg/L 時，從表三可以看出 1/n 由 0.32 上升到 0.55，GAC 對 2,4-DCP 的吸附容量由 11.2 上升到 17.2mg/g，故可知當 NPOC 初始濃度減少時，GAC 吸附 2,4-DCP 的效果增加。此結果顯示水中 PEG 之存在對活性碳吸附 2,4-二氯酚之能力有抑制作用，但此抑制作用主要可來自 PEG 之競爭吸附。由於活性碳表面所含之吸附位置有限，水中 PEG 之存在必需佔用部份提供 2,4-DCP 所使用之吸附位置，使 2,4-DCP 之吸附容量降低。

由表二得知，不論在 RO 水中初始濃度為何，GAC 吸附 2,4-DCP 的等溫吸附線 1/n 都大約為 0.7，皆大於表三的 0.16、0.32、0.29、0.55，且圖三（下），也明顯可以看出，當 2,4-DCP 初始濃度大約為 200ug/L 時，NPOC 由 2.7 降到 0mg/L，1/n 由 0.55（表三）上升到 0.74（表二），且吸附容量由 17.2 上升到 36.5 ug/g，幾乎增加了 2 倍。由圖三的討論可以知道 NPOC 初始濃度的增加會降低活性碳對 2,4-DCP 的吸附效果（降低 GAC 吸附 2,4-DCP 的吸附容量），因此 PEG 的存在，會降低 GAC 吸附 2,4-DCP 的能力。

### 3、2,4-二氯酚對活性炭吸附 PEG 的影響

為探討水中 2,4-DCP 之存在對活性炭吸附 PEG 之影響，本實驗在 RO 水中分別先加入不等量 PEG (分子量 1500)，使水中 NPOC 濃度約為 5.0、2.5mg/L，在各水溶液中，再各別加入約 500、100 和 0ug/L 的 2,4-二氯酚，成為六組實驗。而其分別為①2,4-DCP=534ug/L、NPOC=5.0mg/L②2,4-DCP=649 ug/L、NPOC=2.5mg/L③2,4-DCP=125ug/L NPOC=4.7mg/L④2,4-DCP=202ug/L、NPOC=2.7mg/L⑤2,4-DCP=0ug/L、NPOC=4.8mg/L⑥2,4-DCP=0ug/L NPOC=2.3mg/L。

由圖四(上)，可以看出，當 NPOC 的初始濃度固定約為 5mg/L 時，2,4-DCP 的初始濃度越低(534→125→0ug/L)，則  $1/n$  越大(-0.10→-0.01→0.14，表 4-3)，此似乎代表著 2,4-DCP 初始濃度越高，則活性炭吸附 PEG 的能力越低，但是  $1/n$  的改變並不明顯，且在有 2,4-DCP 的情況下， $1/n$  甚至為負值。相似的情形亦發生在當 NPOC 的初始濃度約為 2.5mg/L 時(圖四下)，當初始濃度越低、 $1/n$  則越大(表四)，但由表四可以看到  $1/n$  幾乎介於正負 1 之間，因此可以看出 GAC 與 PEG 之間的吸附作用力並不強烈。雖然 GAC 並不容易吸附 PEG，但從初始濃度越低、 $1/n$  則越大，仍然可以看出競爭吸附的效果，此效果不明顯的原因可能是 2,4-DCP 和 NPOC 的濃度相差太多，因為水中含有 2.5-5mg/L 之 NPOC，但僅含 0-600ug/L 之 2,4-DCP，濃度相差至少 10 倍，因此在此水溶液中，PEG 仍主宰整個吸附過程。

## (二)、活性炭迷你管柱實驗結果

### 1、2,4-二氯酚初始濃度不同的實驗

為了瞭解 2,4-二氯酚初始濃度不同，對貫穿曲線行為表現的影響，所以在 RO 水中加入不同量的 PEG 配製形成水溶液，使水中 NPOC 濃度約為 3.5mg/L，再加入不同濃度的 2,4-二氯酚，使其初始濃度各為 728、232、89ug/L。

由圖五(上)的結果可以看到高初始濃度(728ug/L)的貫穿曲線，其濃度貫穿最快，中初始濃度(232ug/L)的次之，低初始濃度(89ug/L)的貫穿最慢，但是為了比較不同初始濃度對貫穿曲線的影響，所以需先經過標準化(縱座標=活性炭過濾後的濃度/初始濃度)，如圖五(下)，可以看出，在 10%貫穿的地方，高初始濃度約流過 40000 空床體積數，中初始濃度約為 100000，低初始濃度約為 150000，另外在 50%貫穿的地方，高初始濃度則約流過 90000 空床體積數，中初始濃度約為 200000，低初始濃度約為 280000，再看整條貫穿曲線，仍然是高初始濃度的貫穿曲線最早被完全貫穿，中初始濃度的次之，低初始濃度的最慢，由此可知針對特定污染物 2,4-二氯酚的移除，需考慮實場操作時污染物流入的初始濃度，因為初始濃度不同，貫穿曲線表現情況便不同。

由圖五可以計算出高初始濃度(728ug/L)的活性炭吸附容量為 120mg/g，中初始濃度(232ug/L)的吸附容量為 100mg/g，低初始濃度(89ug/L)的吸附容量為 50mg/g，由圖五可以看到高初始濃度(728ug/L)的吸附量曲線已經呈現平緩的狀態，也就是代表可能的飽和吸附量為 120ug/L，在中初始濃度(232ug/L)方面，雖然只有達到 100mg/g 的吸附容量，但貫穿曲線仍只達到 90%，若讓貫穿曲線繼續達成完全貫穿，仍有可能可以到達 120mg/g 的飽和吸附容量，至於低濃度的貫穿曲線雖然貫穿了 90%，但吸附容量卻只有 50mg/g，明顯地比高、中初始濃度吸附容量少了 50%以上，這種情況在圖二曾經被提及，也就是在初始濃度偏低的情形下，活性炭的吸附容量也相對降低，然而造成吸附容量不同的原因，可能是初始濃度造成的結果；比較表二，可以明顯看到在初始濃度為 1428、1079ug/L 下之等溫吸附線，活性炭吸附 2,4-二氯酚的吸附容量約只有迷你管柱的 75% (90/120)，即使在相同初始濃度(200ug/L)的情形下，等溫吸附線的吸附容量是迷你管柱的 78%，因此可知，等溫吸附線實驗，並無法達到實廠實驗所欲設計的吸附容量。

## 2、PEG 分子量不同的實驗

為探討不同大小分子量的吸附質對活性碳吸附效果的影响，本實驗在 RO 水中分別加入分子量為 400、1500 的 PEG，並量測 NPOC 的貫穿曲線，再各別加入約 200ug/L 的 2,4-二氯酚，並量測 2,4-二氯酚的貫穿曲線。

PEG 分子量為 400、1500 的初始濃度分別為 3.4、3.6mg/L (NPOC)，由圖六(上)可以清楚地看出，在剛貫穿之時，不論分子量是 400 或 1500，空床接觸體積數都大約為 9000 個，但是當貫穿曲線 100% 貫穿時，小分子量(400)約需過濾 21000 個空床接觸體積數，大分子(1500)卻需過濾到 26000 個空床接觸體積數，可見在貫穿之前大小分子對活性碳的吸附效果是相似的，但是貫穿之後，小分子的吸附效率大約只有大分子的 70%，所以活性碳對大分子 PEG 的吸附效果較小分子 PEG 為佳。理論上小分子應該比較容易被吸附，但實驗結果卻恰好相反；再看圖六(下) PEG 分子量為 400、1500 情況下 2,4-二氯酚的貫穿曲線，由圖上可以看出 2,4-二氯酚 10% 貫穿時，在 PEG 分子量為 1500 時需用掉 120000 個空床接觸體積數，而在 PEG 分子量為 400 時卻需用掉 200000 個空床接觸體積數，可以明顯看出 PEG 分子量為 1500 的 2,4-二氯酚貫穿曲線比 PEG 分子量為 400 的 2,4-二氯酚貫穿曲線早貫穿，且在 2,4-二氯酚 100% 貫穿的地方，在 PEG 分子量為 1500 時需用掉 350000 個空床接觸體積數，而在 PEG 分子量為 400 時卻需用掉 400000 個空床接觸體積數，此情況如同 10% 2,4-二氯酚的貫穿，再看圖上整條貫穿曲線的趨勢，仍然是 PEG 分子量 1500 的 2,4-二氯酚貫穿曲線比 PEG 分子量 400 的 2,4-二氯酚貫穿曲線早貫穿，因此可以知道在 NPOC 部份 PEG 分子量 1500 的貫穿曲線比分子量 400 的貫穿曲線晚貫穿，但在 2,4-二氯酚部份，PEG 分子量 400 的貫穿曲線比 PEG 分子量 1500 的貫穿曲線晚貫穿，因此可以知道當 PEG 較容易被活性碳吸附時，2,4-二氯酚被活性碳吸附的量相形之下會減少，相反的，當活性碳較不容易吸附 PEG 時，2,4-二氯酚被活性碳吸附的容量相形之下會增加。因此當 PEG 較不容易被活性碳吸附時，2,4-二氯酚便更有機會和 PEG 競爭而被活性碳吸附。

## 3、2,4-DCP 影響活性碳吸附 PEG 的實驗

為了瞭解 2,4-DCP 對活性碳吸附 PEG 的影响，本實驗在 RO 水中加入 PEG，使水中的 NPOC 濃度約為 3.5ug/L，然後在四套迷你管柱系統中分別加入 0、89、232、728ug/L，2,4-DCP。

由圖七(上)，可以看到，四條貫穿曲線似乎重疊在一起，代表著不論是否有 2,4-DCP 的存在，對活性碳吸附 PEG 似乎沒有影响，但再看圖七(下)，將縱軸標準化(NPOC 濃度在 3.5 上下)後，可以看出在 40% 的貫穿曲線內，活性碳吸附 PEG 不受 2,4-DCP 的存在與濃度影响，但在 40%-100% 貫穿曲線內，可以看到沒有 2,4-DCP 存在的水樣，可先達到 100% 貫穿，其次 100% 貫穿的是 2,4-DCP=89ug/L，最後貫穿的才是 2,4-DCP=232、728ug/L；故 2,4-DCP 濃度越低似乎越容易貫穿，但是如果 2,4-DCP 會和 PEG 產生競爭吸附的現象，則 2,4-DCP 濃度越高應該貫穿曲線越早發生才是，但事實卻相反，就算 2,4-DCP 不會和 PEG 產生競爭吸附的現象，貫穿曲線也應該 4 條重疊才是，因此推測的原因可能有下列幾項：① 2,4-DCP 和 PEG 產生反應，因此延後貫穿時間② 被吸附的 2,4-DCP 和不被吸附的 PEG 形成螯合物(chelate)，因而造成 PEG 的假性吸附③ 被吸附的 2,4-DCP 和不被吸附的 PEG 彼此之間可能因為凡得爾瓦力而彼此吸附鍵結在活性碳上，或因為分子結構的關係，使得被吸附的 2,4-DCP 鉤住不被吸附的 PEG，造成 PEG 停留在活性碳上。

## 結論

### 一、對比公式在預測迷你管柱上的可行性研究結果：

以對比公式預測迷你管柱的實驗結果，在板新水廠方面，大小管柱的貫穿曲線經過標準化之後可以完全重疊在一起，故表示對比公式在預測活性碳吸附水中背景有機物方面，於本實驗中確實可行；但在地下水的實驗方面，兩條貫穿曲線並沒有所謂貫穿的情形發生，可能是生物因素所造成，因此建議使用對比公式時，須符合對比公式的先前假設；在自行配製的水溶液實驗中，預測活性碳吸附水中特定污染物質時，大小管柱的貫穿曲線經過標準化之後可以完全重疊在一起，故表示對比公式在預測活性碳吸附水中特定污染物質方面，在本研究中確實可行。因此，對比公式在符合其先前假設的情況下，在本實驗中似乎可行，但針對水廠的真正運用則需更進一步的實驗支持。

### 二、背景有機物（以 PEG 代替）存在下，對粒狀活性碳吸附 2,4-二氯酚特性的影響：

- 1、從等溫吸附線和迷你管柱的實驗結果，可以看出 2,4-二氯酚的初始濃度影響活性碳吸附 2,4-二氯酚的吸附容量。
- 2、從等溫吸附線的實驗結果，可以看出活性碳吸附 2,4-二氯酚時，明顯受到 PEG 的影響，活性碳吸附 PEG 時也受到 2,4-二氯酚的影響。
- 3、在活性碳吸附 2,4-二氯酚的吸附容量方面，從等溫吸附線和迷你管柱的比較中可以明顯看到，等溫吸附線的吸附容量明顯較迷你管柱低。
- 4、在 PEG 分子量為 400、1500 的迷你管柱實驗中，當背景有機物比較不容易為活性碳吸附時，水中的特定有機污染者在競爭吸附效應下，就更有機會被活性碳吸附。

## 致謝

本計畫承蒙國科會補助（NSC 86-2211-E-002-015），特此致謝。

## 參考文獻

1. H. Sontheimer; J. C. Crittenden and R. S. Summers, (1989), "Activated Carbon for Water Treatment", AWWARF, Denver, CO.
2. I. N. Najm, V. L. Srcoeyink, B. W. Lykins Jr., and Adams J. Q., (1991), "Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review", J. AWWA, 83, p65-76
3. G. S. Wang, (1994), "Removal of Atrazine from Drinking Water by Activated Carbon Adsorption", Ph.D. Thesis, SUNY at Albany, Albany, NY.
4. J. C. Crittenden, 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.
5. J. C. Crittenden; J. K. Berrigan; D. Hand B. Lykins, (1987), "Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities", J. Env. Eng., ASCE, 113(2)243-259.
6. L. Cummings, and R. C. Summers, (1994), "Using RSSCTs to Predict Field-Scale GAC Control of DBP Formation",

表一 對比公式實驗的參數

操作參數	板新水廠		桃園地下水		自行配製水溶液	
	小管柱	大管柱	小管柱	大管柱	小管柱	大管柱
管柱內徑 (mm)	4	8	4	8	2	4
活性炭直徑 (um)	180	359	180	359	127	180
填充深度 (cm)	5	10	5	10	2.7	2.0
流量 (mL/min)	0.21	0.84	0.21	0.84	2.00	3.00
EBCT (min)	2.99	5.98	2.99	5.98	0.042	0.084
表面流速 (cm/min)	1.59	1.63	1.59	1.63	23.58	35.38
實際操作天數	30	30	42	42	20	36
實際操作濾床體積數	13000	6500	18000	9000	610000	550000
對比公式中 X 之設定	1	1	1	1	0	0

表二 RO 水中，活性碳吸附 2,4-二氯酚的參數

2,4-二氯酚 初始濃度 ( ug/L)	Freundlich		GAC 吸附容量 2,4-二氯酚 ( mg/g)	判定係數 R <sup>2</sup>
	Kf (mg/g)	1/n (ug/L) <sup>n</sup>		
1428	28.8	0.7215	92.0	0.7533
1079	31.2	0.6303	86.0	0.7949
200	11.0	0.7478	36.5	0.4257

\* 吸附容量是以 2,4-二氯酚的濃度 5ug/L 為平衡濃度

表三 PEG、2,4-二氯酚共存時，活性碳吸附 2,4-二氯 酚的參數

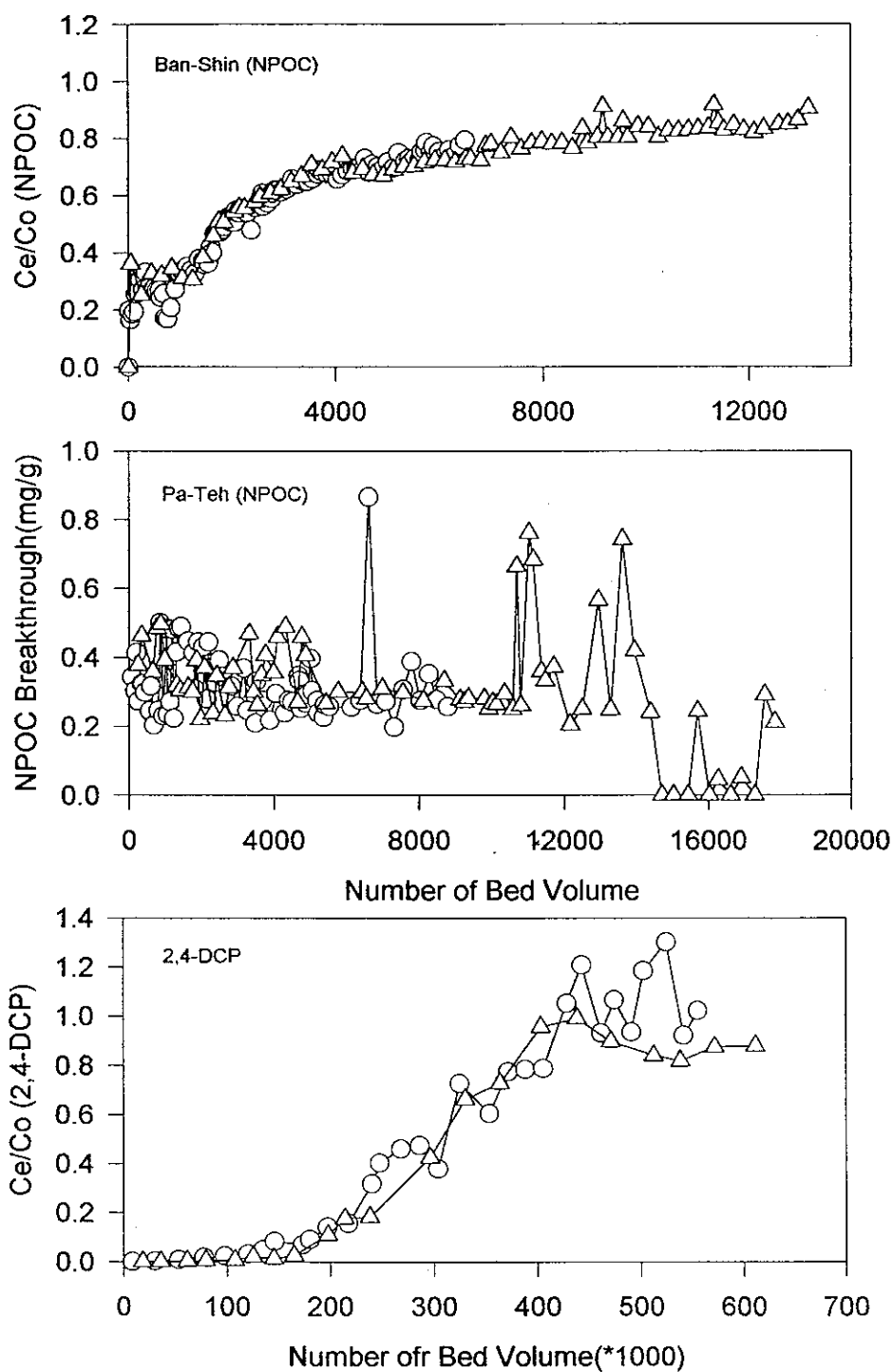
2,4-二氯酚 初始濃度 ( ug/L)	NPOC 初始濃度 ( mg/L)	Freundlich		GAC 吸附容量 2,4-二氯酚 (ug/g)	判定係數 R <sup>2</sup>
		Kf (mg/g)	1/n (ug/L) <sup>n</sup>		
534	5.0	13.2	0.1632	17.2	0.7454
125	4.7	7.0	0.3296	11.2	0.6987
649	2.5	17.8	0.2958	28.7	0.9681
202	2.7	7.0	0.5528	17.2	0.9665

\* 吸附容量是以 2,4-二氯酚的濃度 5ug/L 為平衡濃度

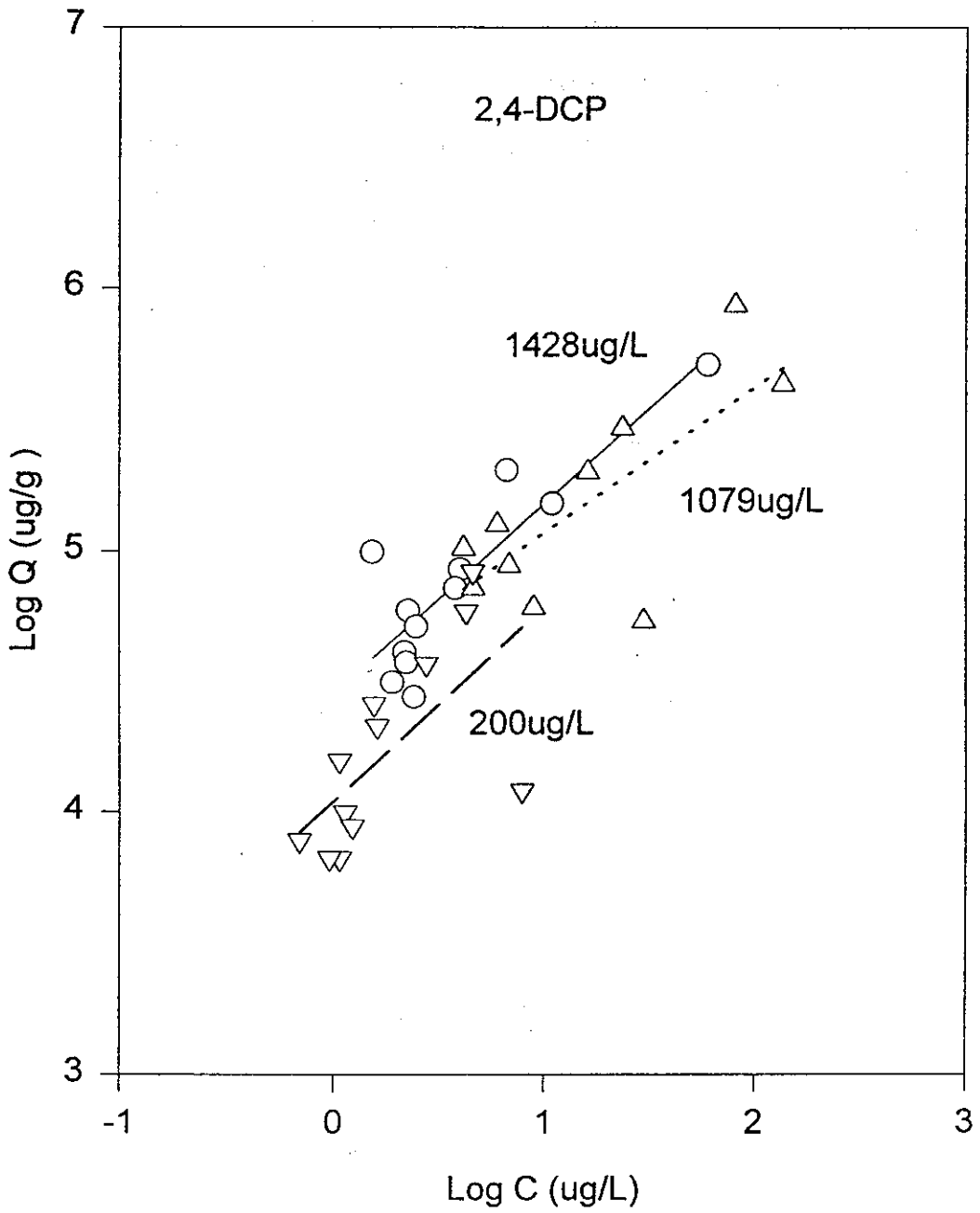
表四 PEG、2,4-二氯酚共存時，活性碳吸附 PEG（分子量 1500）的參數

2,4-二氯酚 初始濃度 (ug/L)	NPOC 初始濃度 (mg/L)	Freundlich		GAC 吸附容量 (NPOC) (mg/g)	判定係數 R <sup>2</sup>
		Kf (mg/g)	1/n (mg/L) <sup>n</sup>		
534	5.0	152	-0.1057	153.5	0.3345
125	4.7	143	-0.0195	144.9	0.0123
0	4.8	143	0.1498	149.0	0.7540
649	2.5	125	-0.0657	134.6	0.4581
202	2.7	153	0.1098	151.0	0.7545
0	2.3	142	0.1094	150.0	0.6743

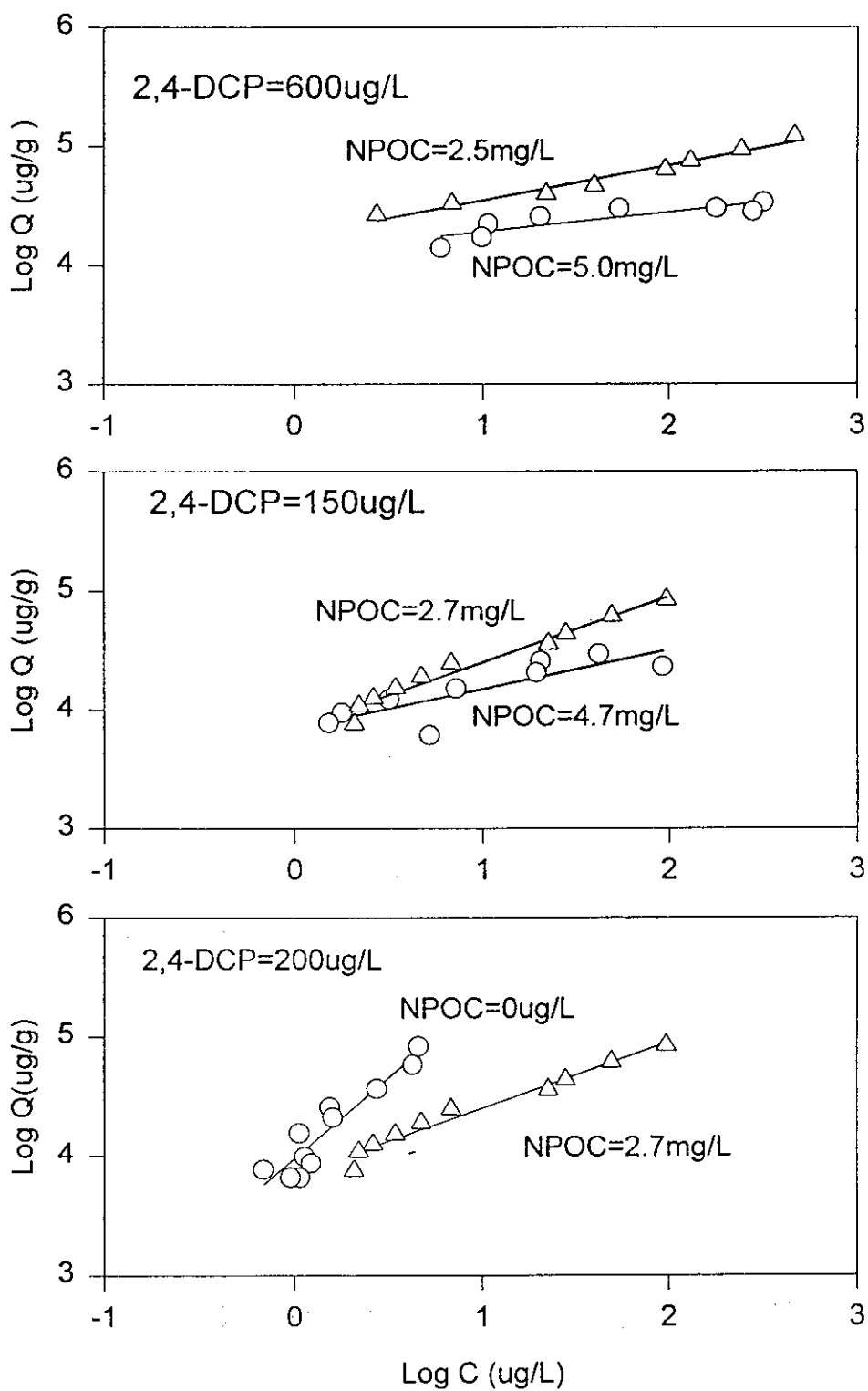
\* 吸附容量是以 NPOC 的濃度 1mg/L 為平衡濃度



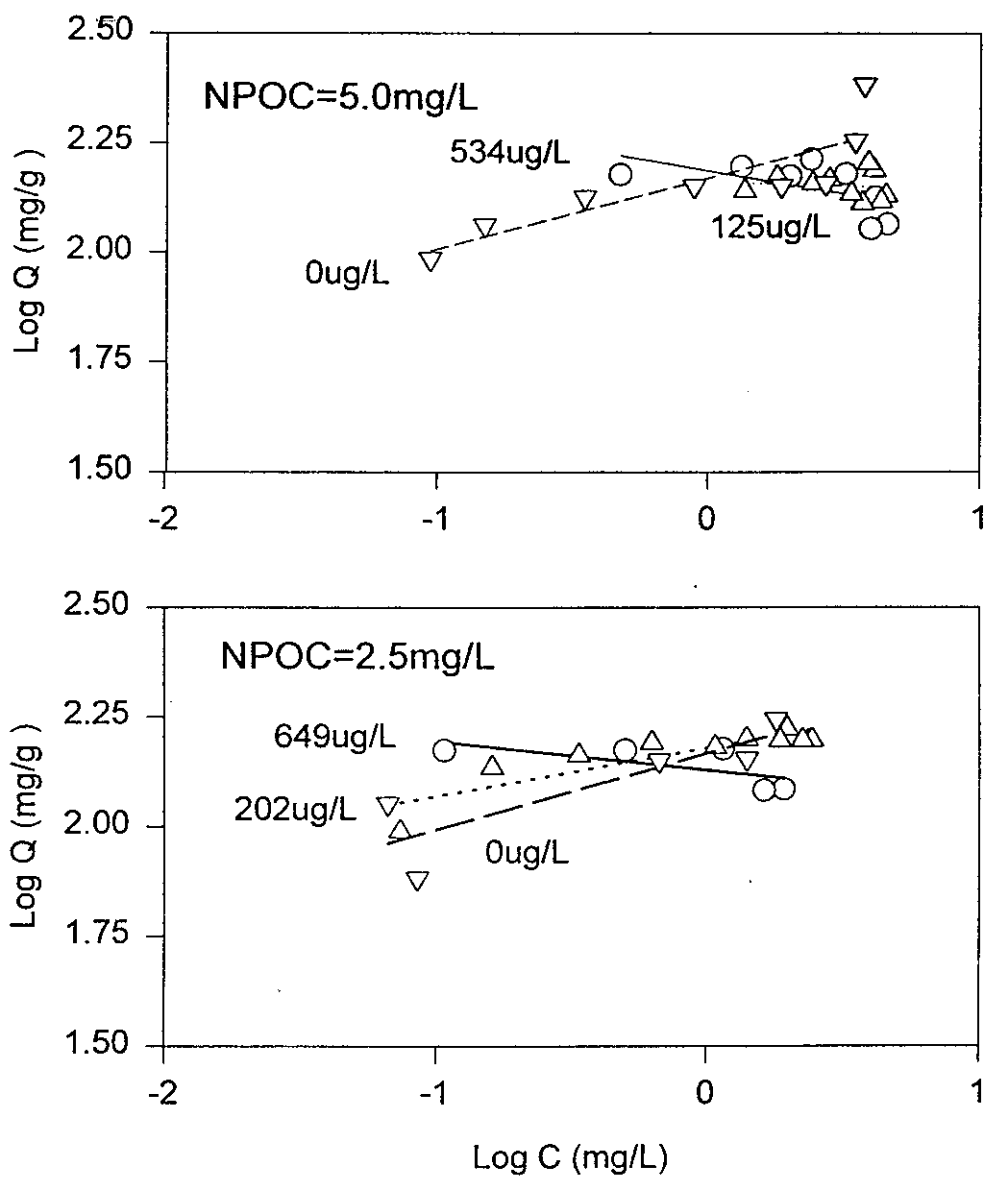
圖一、依迷你管柱對比公式所設計之大、小管柱所得之貫穿曲線，分析物質為(上) NPOC (板新水廠水樣)，(中) NPOC (桃園縣八德市的地下水)，(下) 2,4-DCP (自行配製的水溶液)



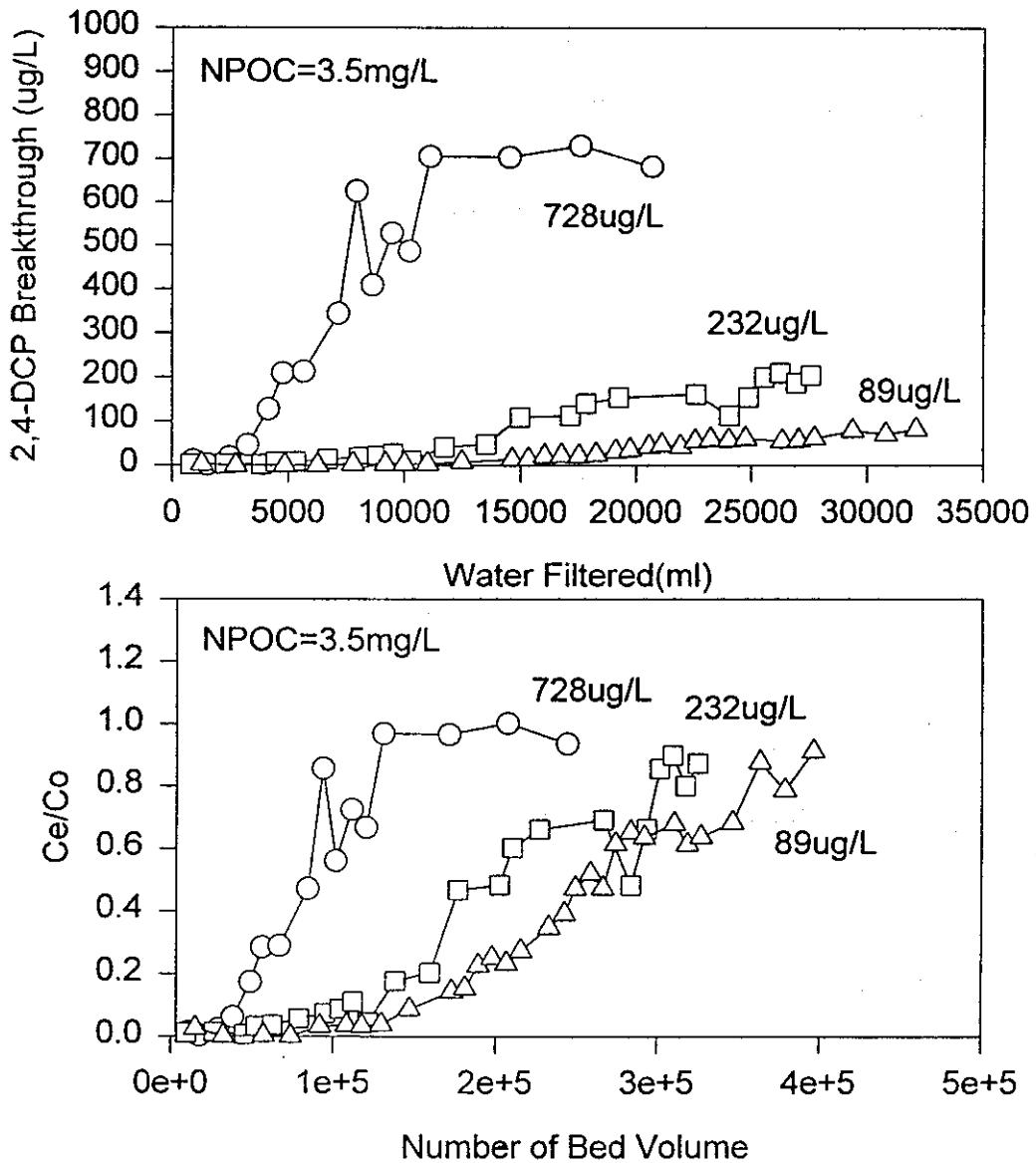
圖二、RO 水中 2,4-二氯酚等溫吸附線



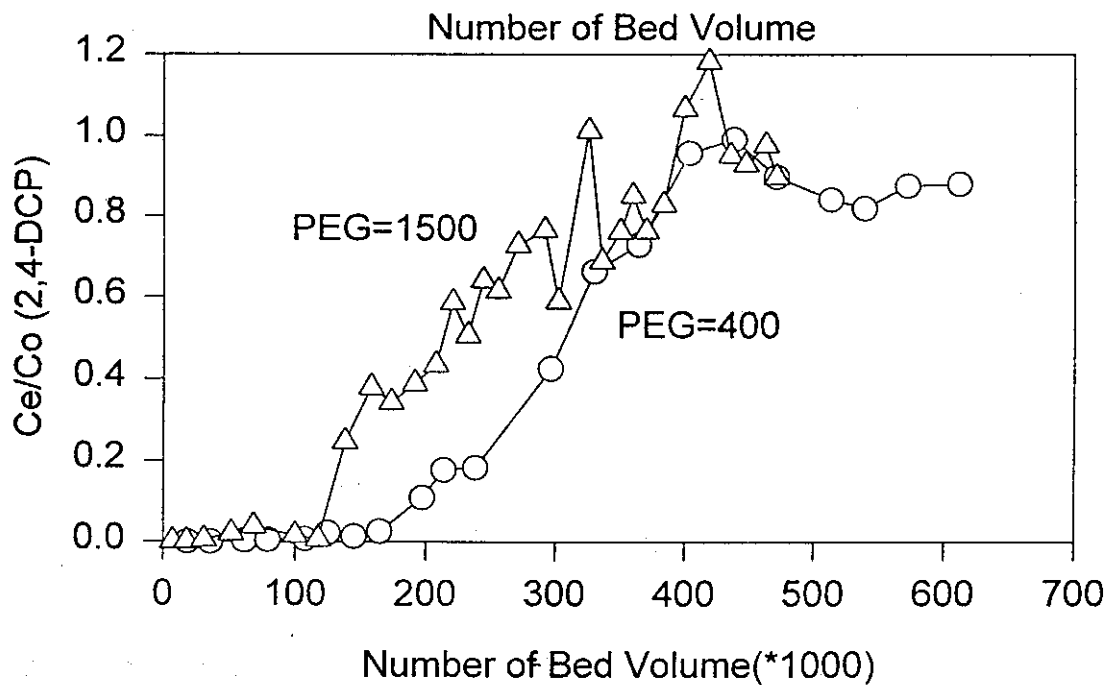
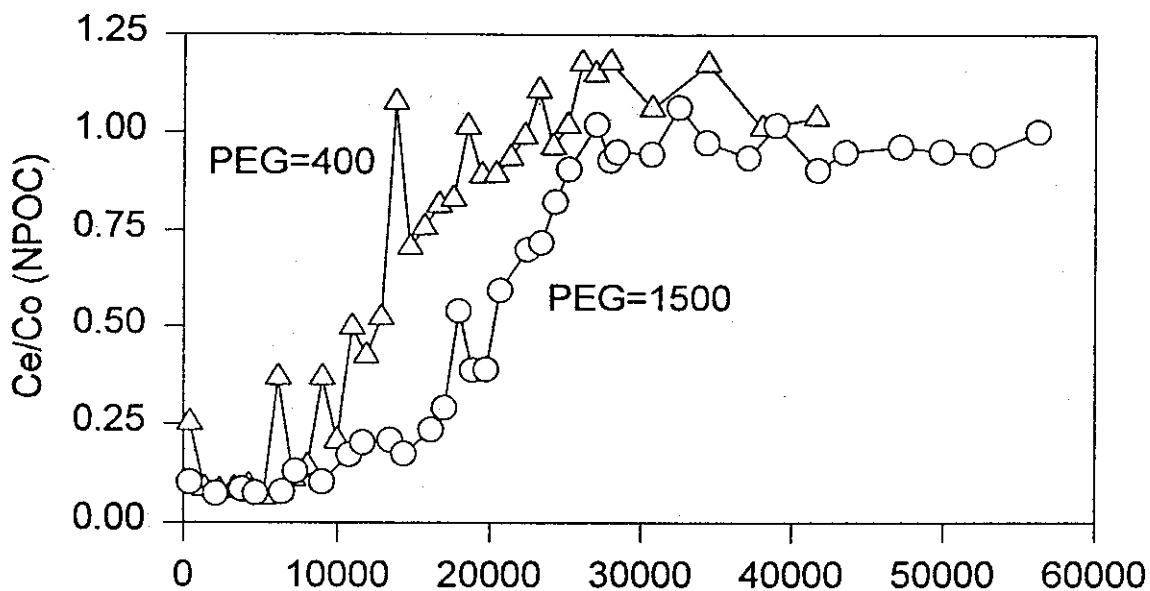
圖三、不同 PEG 濃度下，2,4-二氯酚的等溫吸附線



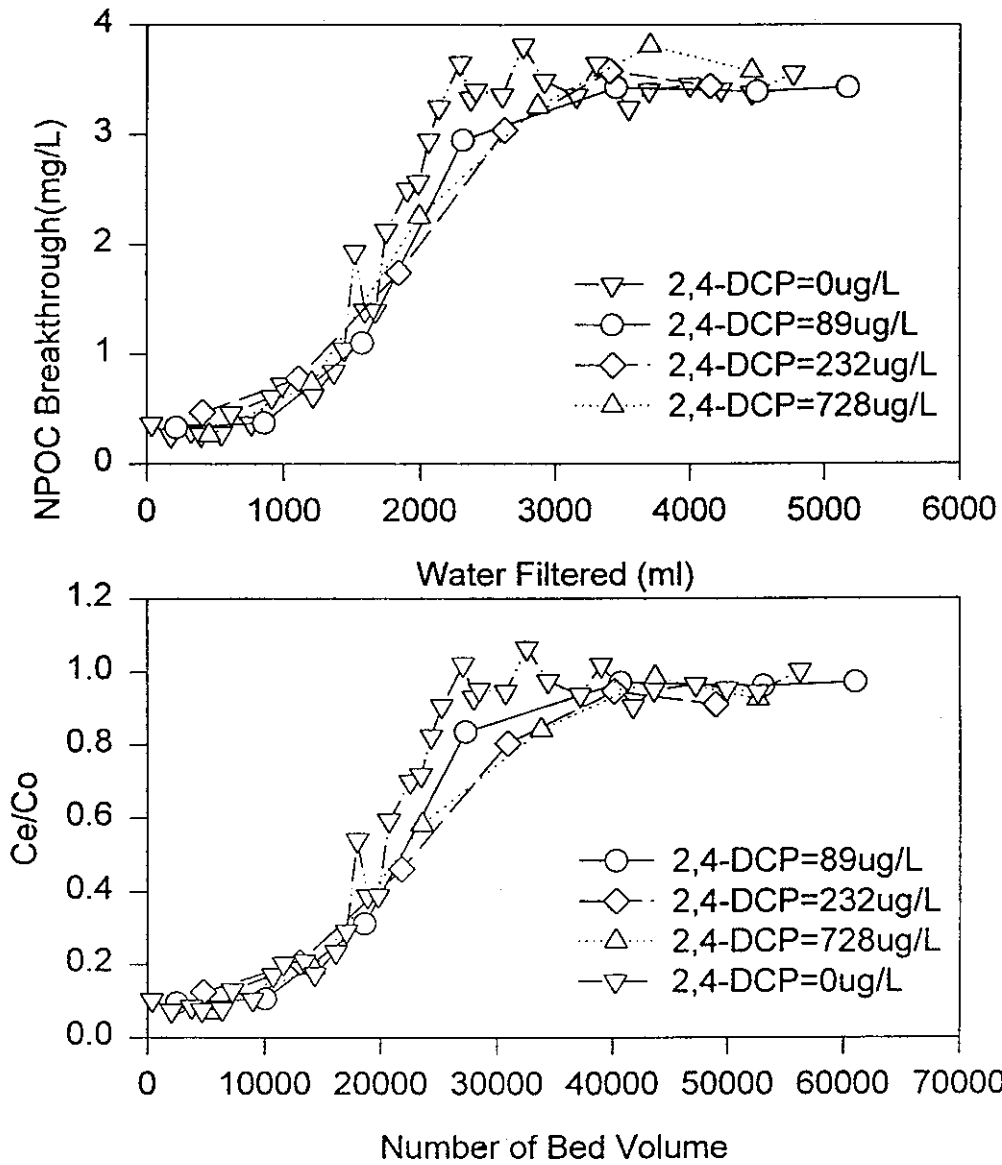
圖四、不同 2,4-二氯酚濃度下，PEG 的等溫吸附線（以 NPOC 濃度表示）



圖五、2,4-二氯酚進流水濃度對迷你管柱實驗貫穿曲線之效應 (水樣為 NPOC=3.5mg/L, 使用內徑 2.0mm 玻璃管, 100\*140 mesh Nacalai Tesque 活性碳, 流量=1.0ml/min)



圖六、(上) PEG 分子量不同，對 NPOC 貫穿曲線的效應  
 (下) PEG 分子量不同，對 2,4-DCP 貫穿曲線的效應



圖七、2,4-二氯酚進流水濃度不同，對NPOC貫穿曲線的效應(水樣為NPOC=3.5mg/L，使用內徑2.0mm玻璃管，100\*140 mesh Nacalai Tesque 活性碳，流量=2.0ml/min)