

# 污染防治技術

## 活性碳吸附有毒物質之研究

黃森元\* 鄭幸雄\*\* 陳俊英\*\*\*

### 摘要

活性碳有效吸附廢水中毒害性有機物，可藉回分式恆溫吸附試驗篩選有效之商用活性碳種類，再行連續流管柱吸附試驗，此兩種方法之標準化，有助於比較不同成分之毒性廢水可處理性之評估。

本研究選用酚類廢水為研究探討對象，進行活碳吸附試驗，進而採用活性碳生物膜處理程序，藉由溶劑萃取法定量活性碳上所附著之生物膜質量，以建立活性碳附著厭氧菌之生物質量測定法標準化，另行回分式甲烷產能試驗(Granular Activated Carbon-Biochemical Methane Potential test,G.A.C-B.M.P test)，探討厭氧菌對活性碳表面吸附酚類化合物之分解速率，以及酚對厭氧菌之毒性極限。本研究建立之試驗方法可以提供選擇活性碳吸附有毒物質處理程序之參考，並定量控制生物處理反應槽之毒性物質含量於不造成抑制微生物活性之範圍。

### 一、前言

活性碳吸附處理程序常廣泛應用於高級污水處理技術上，可藉活性碳極大表面積之快速吸附機制，將廢水中有毒物質吸附傳入活性碳微孔內部，以達去除廢水中毒害性有機物之效果。因此適宜之規劃與設計是活性碳吸附處理技術上之主要課題，本研究首先以鄰苯二酚(satechol)合成廢水建立活性碳吸附毒性有機廢水處理技術可行性評估，及

\*工研院化學工業研究所助理研究員

\*\*國立成功大學環境工程研究所副教授

\*\*\*工研院化學工業研究所副研究員

吸附容量可靠性之建立，並推算出Freundlich恆溫吸附數學模式，結果顯示，恆溫吸附試驗對於評估活性碳吸附容量能得到再現性佳之結果。繼而推廣評估其他有機毒性酚類物質（酚，對甲酚之合成廢水）及國內工業廢水之活性碳吸附特性。

活性碳常被應用於生物處理技術程序中之生物附著擔體，因此本研究以活性碳厭氧流體化床處理酚類化合物程序，反應槽系統內之活性碳生物膜為對象建立：

1. 活性碳表面生物膜質量之測定，經選擇多種測定方法試驗結果顯示，以三氯醋酸(Tri-Chloroacetic Acid; T.C.A)萃取測定碳水化合物之程序能得到較佳之試驗結果及再現性。
2. 活性碳表面生物膜生物活性厭氧生化甲烷產能試驗(G.A.C-B.M.P test)所得結果，此方法可有效應用於探討活性碳生物膜承受有機毒性物質之抑制極限濃度範圍。

以上試驗之建立，可提供選擇活性碳吸附有毒物質處理程序之參考，並瞭解活性碳生物處理系統中之反應機構。

## 二、研究方法

### 2.1 活性碳吸附試驗之設備與方法

#### 2.1.1 回分式活性碳恆溫吸附振盪試驗設備

##### 1. 恒溫振盪試驗器

捨棄傳統式混合效果不佳之杯瓶攪拌機(jar test)而改採用振盪試驗器，可控制振盪頻率及溫度。

##### 2. 細料篩

20, 30, 40, 50, 60mesh.....等美國標準篩。

##### 3. 血清瓶、橡皮塞、鋁蓋。



圖2.1 回分式恆溫吸附試驗裝置

### 2.1.2 連續流管柱式活性碳吸附試驗設備

1. 2 cm ID × 30 cm 之玻璃或塑膠管柱，管柱底部需有一適當散水盤，並以維持活性碳於反應槽內。
2. 進流定量泵浦。
3. 進流水水槽。
4. 玻璃纖維。
5. 流量計。

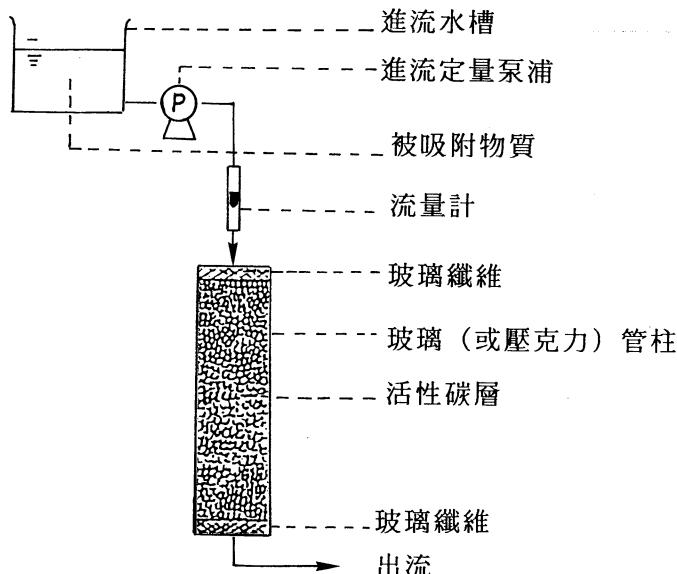


圖2.2 連續流管柱式活性碳吸附試驗裝置（下流式）

### 2.1.3 實驗步驟

#### 1. 校正曲線(calibration curve)

- (1) 配製  $10^{-5}$  M 之甲基藍溶液 (分子量 319.85)。
- (2) 利用分光光度計求得甲基藍溶液所產生之吸收光譜 (吸光度與波長)。
- (3) 選擇最大吸光度時之波長為其偵測波長。
- (4) 由步驟(1)所配製之  $10^{-5}$  M 之甲基藍溶液，續配製成稀釋溶液以作為測定標準曲線之用，標準曲線至少需要有五點或多點以彌補偏差之結果，每一稀釋溶液測定吸光度之波長，以步驟(3)所決定其波長為準。
- (5) 繪製吸光度與濃度 (mole/l) 之標準曲線。

#### 2. 吸附動力(adsorption kinetics)

- (1)配製2 升之 $10^{-4}$  M 之甲基藍溶液。
- (2)將溶液放置於3 升之三角瓶內並以攪拌器攪拌混合。
- (3)加入200 mg準備好之顆粒狀活性碳，加入後開始記時。
- (4)初始溶液需先採樣，及投入活性碳後之第5,10,15,30,45,60,75,90,105,120,150,180,210,及240 分鐘採樣，或基於便利每隔一段時間採樣，需持續至系統達平衡為止，假如活性碳有碎裂產生，則樣品需離心或過濾之。
- (5)測定每一樣品之吸光度，並依標準曲線，轉換為濃度單位。
- (6)繪製溶液相之濃度( $C/C_0$ )與時間之關係圖。
- (7)依每一採樣之樣品，可計算甲基藍吸附至活性碳上之量(mole of MB/g of carbon)如同步驟(6)繪出其吸附量與時間之關係圖。

#### 3. 吸附平衡(adsorption equilibria)

- (1)準備活性碳，其乃是經由美國標準篩，篩選而得之20/30,30/40,40/50,50/60 mesh 等之粒狀活性碳，再經蒸餾水水洗，去除粉末狀者，及經105°C烘乾。
- (2)準備兩組20瓶之血清瓶(或等量之瓶)採part B所用之顆粒活性碳，分別稱重0,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60,70,80,90,100,120,140,160,180,及200 mg置入瓶中。
- (3)配製 $10^{-3}$  M 及  $0.5 \times 10^{-3}$  M 之甲基藍溶液各2 升。
- (4)第一組之20瓶分別加入100ml 之 $10^{-3}$  M 濃度的甲基藍溶液，另外第二組20瓶則分別加入100ml之 $0.5 \times 10^{-3}$  M 濃度之甲基藍溶液，見實驗設備圖2.1。
- (5)於實驗室振盪器內振盪5至7天，然後沉澱或過濾去除活性碳。
- (6)測定每瓶之吸光度，並依標準曲線轉換成濃度單位。
- (7)計算每瓶甲基藍被吸附至活性碳上之量(mole of MB/gram of carbon)。
- (8)依數據繪出恆溫吸附模式。
- (9)計算Freundlich及Langmuir之吸附常數，並依步驟(8)繪出其適切之圖形。

#### 4. 連續流系統(continuous flow systems)

- (1)採part C之顆粒狀活性碳50g置入2cmID × 30cm或150g置入3cmID × 30cm 之玻璃或塑膠管柱，活性碳置入管柱內並完全濕潤，以避免空氣填充於活性碳管柱內，或可注入CO<sub>2</sub> 將空氣驅除，繼而溶於水中。
- (2)管柱之流況可採上流式(流體化床)或下流式(填充床)方式，採上流方式則其維持一定流速較困難，其氣體聚集現象則較少。
- (3)以自來水配製250 L之 $10^{-5}$  M 甲基藍溶液作為進流溶液。見實驗設備圖2.2。
- (4)調整其流經管柱之流速為25ml/min/cm<sup>2</sup>。
- (5)預先調整好流速，開始進流甲基藍溶液並開始計時。
- (6)採樣並測定管柱出流水之甲基藍濃度，於進流1 小時後每天至少採樣5 次直至完全

貫穿管柱(breakthrough) ( $C/C_0 = 1$ )為止，或可利用一連續流動之"Cell"與分光光度計、記錄器連接，連續追蹤記錄吸光度與時間之關係。

- (7)依甲基藍(MB)之進流、出流濃度與時間之關係繪出貫穿曲線(breakthrough curve)。
- (8)計算活性碳吸附甲基藍之量與時間之關係，可依管柱進流與時間曲線及管柱出流與時間之曲線，積分兩曲線之面積可繪出吸附量與時間之關係。
- (9)由part C所得之恆溫吸附經驗式計算以一定速率吸附時“正方波形”(square-wave)之貫穿曲線，需多少時間，如步驟(8)繪出其曲線。

## 2.2 活性碳生物膜質量之測定法

### 2.2.1 強鹼剝落法

均勻取出槽中附著生物膜的活性碳，在103 °C烘乾24小時冷卻稱重，使用 4M NaOH 浸泡4小時以上攪拌沖洗將生物膜剝落，再用蒸餾水洗淨。在103°C烘乾24小時冷卻稱重，前後重量差即得MLVSS。

### 2.2.2 破壞細胞測定碳水化合物(carbohydrate)<sup>[3]</sup>

此方法是Wang(1984)在其博士論文中驗證厭氧活性碳濾床模式時分別使用organic nitrogen和carbohydrate來表示生物膜質量，結果是以碳水化合物在其厭氧活性碳濾床程序中和生物膜質量有較好的相關性。原理是利用 TCA(三氯醋酸) 在80~90°C下將細胞破壞使細胞內物質溶出再測定所含碳水化合物。

#### 1. carbohydrate的測定

- (1)加1.0ml 6%phenol 溶液至試管中。
- (2)加1.0ml sample至相同試管中。
- (3)加5.0ml 濃硫酸由sample表面快速加入。
- (4)用試管震盪器(tube mixer)充分攪拌混合。
- (5)冷卻至室溫，在485 nm以分光光度計比色。
- (6)以50mg/L glucose 溶液同上作法做為standard，以蒸餾水同作法是water blank。

測定VSS 和carbohydrate的比值時，分別以過濾液及未過濾的污泥依上述作法測定。計算式如下：

$$\text{mg/L carbohydrate as glucose} = (A_t - A_f) \times [50 / (A_s - A_b)]$$

$A_t$ ：未過濾Sample的吸光度。

$A_f$ ：過濾液的吸光度。

$A_s$ ：glucose standard的吸光度。

$A_b$ ：Blank 的吸光度。

所得的值即是VSS 所對應的carbohydrate。

## 2. 附著活性碳上的生物膜質量(biofilm mass)測定

- (1) 將生物膜活性碳自反應槽中取出，以 $0.45\mu\text{m}$  濾紙過濾將顆粒間水份抽掉，小心地以蒸餾水清洗，去除非附著性之生物膜。
- (2) 稱取適量濕生物膜活性碳( $0.1\sim1\text{ g}$ 視生物膜質量而定)置入血清瓶(或可密封之量瓶亦可)，另取部份濕生物膜活性碳測含水率(需 $103^\circ\text{C}$ 烘乾72小時)。
- (3) 加入 $20\%$ TCA(trichloroacetic acid) $25\text{ml}$ 於血清瓶中以萃取活性碳上之生物膜。
- (4) 蓋上橡皮塞置入恆溫振盪器中，維持 $80\sim90^\circ\text{C}$ 振盪萃取1.5小時。
- (5) 取出血清瓶，倒出萃取液體部份收集之，再加入 $10\text{ml } 20\% \text{TCA}$ ，再次置入振盪器中萃取1.5小時。
- (6) 重覆(5)步驟一次。
- (7) 將收集之萃取液體和用沖洗血清瓶的蒸餾水定量至總體積 $50.0\text{ml}$ 。
- (8) 取出萃取液體測定碳水化合物。
- (9) 以 $50\text{mg/l glucose}$ 及蒸餾水同(1)~(8)步驟作標準及Water Blank試驗。

計算式：

$$\frac{\text{ug carbohydrate as glucose}}{\text{g dry carbon}} = \frac{(Ae - Ab) \times V \times F}{M - (Ae - Ab) \times V \times R \times F \times 10^{-6}}$$

Ae：萃取樣品吸光度。

Ab：Water Blank 吸光度。

V：萃取液總體積( $\text{ml}$ )。

F：每單位吸光度所含 $\text{mg/L glucose}$ 。

M：(活性碳+生物膜)的乾重(g)。

R：VSS對carbohydrate的比值。

## 2.3 活性碳厭氧生物膜生化甲烷產能試驗(G.A.C-B.M.P. Test)

### 2.3.1 營養鹽儲備液

係採用Owen(1979)之配方，其種類及組成見表2.1：其中resazurin 係氧化還原指示劑(樣品含氧時呈粉紅色)，硫化鈉則係用以維持血清瓶內呈還原態之環境，營養鹽儲備液之製備依Owen氏之步驟並修正如下：<sup>(14)</sup>

1. 加 $1,900\text{ml}$ 去離子水於 $2000\text{ml}$ 三角瓶內。
2. 加 $1.8\text{ml S1}, 5.4\text{ml S2}$ 及 $27\text{ml S3}$ 等指示劑、營養劑與無機鹽。
3. 加熱沸騰15分鐘，其間並以 $1\text{ l/min}$ 之氮氣沖洗以脫氧。
4. 冷卻至室溫(繼續維持 $1\text{ l/min}$ 沖氮氣脫氧)。

5. 加入 18ml S6, 1.8ml S4, 1.8ml S5 等維生素及還原劑。
6. 補充去離子水至總容積 2000ml。
7. 改變氣體組成為 30% CO<sub>2</sub> 及 70% N<sub>2</sub>，並維持流量於 1 l/min 以保持無氧狀態。
8. 加入 8.4g NaHCO<sub>3</sub> 緩衝劑，續以 30% CO<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub> 曝氣。

2.3.2 基質儲備液：欲測試之基質以營養鹽儲備液為溶劑配製基質儲備液。

#### 2.3.3 基質溶液及血清瓶之製備

以 100ml 血清瓶（容積約 120ml+3ml），依測試基質種類及濃度加入定量之儲備液後，營養鹽儲備液稀釋至 80ml，加入基質時以 1 l/min 流量之氮氣沖洗約 3 分鐘後蓋上橡皮塞，以作進一步之厭氧生物膜活性碳植種。

#### 2.3.4 厭氧活性碳生物膜植種

1. 從反應槽取出之厭氧生物膜活性碳，置於密閉形過濾裝置中同時以 30% CO<sub>2</sub> 及 70% N<sub>2</sub> 維持流量 1 l/min 沖氣下過濾。
2. 取出過濾後之活性碳生物膜於 30% CO<sub>2</sub> 及 70% N<sub>2</sub> 維持流量 1 l/min 沖氣下，迅速以微量天平定量後植入血清瓶內，並再以 30% CO<sub>2</sub> 及 70% N<sub>2</sub> 氣體曝氣 1~2 分鐘後，蓋上橡皮塞並以鋁蓋封口放入 25°C 培養箱內於 1 小時後溫度平衡排除過剩氣體後再置於 35°C 恒溫振盪培養。
3. 取出一部份過濾後之活性碳生物膜作以下測試
  - (1) 測定活性碳上附著之生物質量 (Biomass)。
  - (2) 以萃取程序方法測定活性碳上已吸附之基質質量 (X/M)。

#### 2.3.5 G.A.C.-B.M.P. 試驗完成後，開封血清瓶測定

- (1) 以萃取程序方法測定活性碳上尚有之吸附基質質量 (X/M)。<sup>(45)</sup>
- (2) 取出血清瓶內活性碳生物膜 103°C 烘乾測定乾重。

表2.1 G.A.C-B.M.P 試驗之營養鹽組成

溶液編號	成 分	濃度(g/l)
S1	Resazurin	1
S2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	26.7
S3	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O KCl MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O ZnCl <sub>2</sub>	16.7 26.6 120 86.7 1.33 2 0.38 0.18 0.17 0.14
S4	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	370
S5	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	500
S6	Biotin Folic Acid Pyridoxine HCl Riboflavin Thiamin Pantothenic Acid Nicotinic Acid Vitamin B12 p-Aminobenzoic Acid Thioctic Acid	0.002 0.002 0.01 0.005 0.005 0.005 0.005 0.0001 0.005 0.005

### 三、結果與討論

#### 3.1 活性碳吸附容量試驗

評估活性碳對某一廠水之吸附特性，首先須在實驗室利用回分式恆溫吸附試驗，求出液相恆溫吸附曲線，估計一定量活性之吸附容量及吸附速率，並推展出 Freundlich 恒溫吸附試驗建立活性碳處理程序之設計規範。<sup>(8)(9)</sup>

##### 3.1.1 活性碳吸附可行性之評估

本試驗首先選擇酚類化合物（鄰苯二酚，catechol）以Calgon 公司產品Filtrrasorb -300顆粒活性碳為吸附劑，建立回分式活性碳恆溫吸附試驗標準化，並探討活性碳吸附處理技術及吸附容量可靠性之評估，表3.1 中(1~3)所示為初始濃度一定之鄰苯二酚，在不同活性碳量之恆溫(35°C)吸附試驗結果。而試程(4)所示即為活性碳量一定，在不同之鄰苯二酚濃度下之恆溫吸附試驗。各試程結果顯示，回分式恆溫吸附試驗評估活性碳吸附容量能得到一再現性佳之相關性，並依此試驗推算出鄰苯二酚之Freundlich恆溫吸附模式，見表3.2 且由其K 值及n 值可知鄰苯二酚有利性吸附。

表3.1 活性碳回分式恆溫吸附試驗鄰苯二酚振盪24小時之Freundlich吸附模式計算表

試程	M (g/100ml)	C <sub>0</sub> (mg-Catechol/l)	C <sub>eq</sub> (mg-Catechol/l)	X (g)	X/M (g/g)
1	0.2	1000	671.9	0.03280	0.16404
	0.4	1000	429.9	0.05703	0.14257
	0.6	1000	222.4	0.07775	0.12959
	0.8	1000	112.5	0.08874	0.11093
	1.0	1000	55.7	0.09442	0.09442
	1.2	1000	26.8	0.09732	0.08110
	1.6	1000	8.7	0.09912	0.06195
2	0.2	1000	778.1	0.03319	0.16595
	0.4	1000	437.9	0.05620	0.14050
	0.6	1000	218.1	0.07819	0.13032
	0.8	1000	113.6	0.08864	0.11080
	1.0	1000	43.9	0.09501	0.09561
	1.2	1000	15.9	0.09840	0.08200
	1.6	1000	10.1	0.09899	0.06187
3	0.2	1000	675.9	0.03241	0.16205
	0.4	1000	421.4	0.05786	0.14465
	0.6	1000	223.1	0.07769	0.12949
	0.8	1000	115.7	0.08842	0.11052
	1.0	1000	55.4	0.09445	0.09445
	1.2	1000	14.4	0.09856	0.08213
	1.6	1000	9.4	0.09905	0.06191
4	1.0	1000	33.5	0.09665	0.09665
	1.0	1200	67.3	0.11327	0.11327
	1.0	1400	113.7	0.12863	0.12863
	1.0	1600	178.3	0.14217	0.14217
	1.0	1800	281.1	0.15189	0.15189
	1.0	2000	396.1	0.16019	0.16019

表3.2 活性碳回分式恆溫吸附試驗鄰苯二酚各試程推算之Freundlich數學模式

試程	Freundlich Ewuation	K Value	N Value
1	X/M=0.03904 Ceq^1/4.5633	0.03904	4.5633
2	X/M=0.04227 Ceq^1/4.8436	0.04227	4.8436
3	X/M=0.04263 Ceq^1/4.9096	0.04263	4.4096
4	X/M=0.04749 Ceq^1/4.8364	0.04749	4.8364

## 3.1.2 活性碳吸附應用於對甲酚(p-cresol)合成廢水之吸附特性

依上節得知結果繼而推展評估對甲酚合成廢水之活性碳吸附試驗，依表3.3 所示，得到不同活性碳量之殘餘對甲酚濃度與吸附時間之變化，繪製圖3.1，並從圖3.1 中得到不同活性碳量之對甲酚平衡濃度，如表3.4繪出圖3.2 求得對甲酚之Freundlich 恒溫吸附模式： $X/M=0.02395Ceq^1/3.0555$ 。

表3.3 活性碳回分式恆溫吸附試驗對甲酚濃度與吸附時間之關係

M(g/100ml)\時間	0	1	2	3	4	6	8	12	24	48	96
0.2	1000	981	957	936	880	825	766	723	721	718	714
0.4	1000	965	796	723	679	604	497	428	362	335	354
0.6	1000	926	779	684	578	470	415	323	196	107	105
0.8	1000	883	717	634	531	380	319	244	94	33.5	28.7
1.0	1000	869	649	596	437	333	248	163	62	9.6	8.8
1.2	1000	785	599	465	382	307	221	137	42	3.5	2.7
1.6	1000	693	457	401	315	216	147	89	19	1.3	1.0

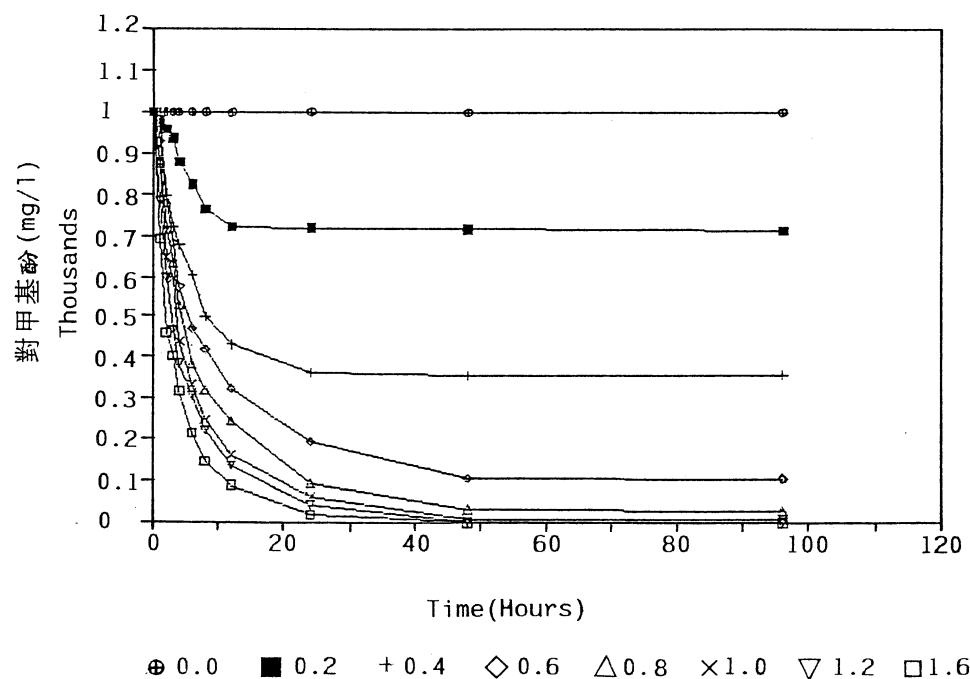


圖3.1 活性碳回分式恆溫吸附試驗對甲酚濃度與時間變化

表3.4 活性碳回分式恆溫吸附試驗對甲酚之Freunblich吸附模式計算表

M (g/100ml)	C <sub>0</sub> (mg-p-Creosol/l)	C <sub>eq</sub> (mg-p-Creosol/l)	X (g)	X/M (g/g)
0.2	1000	721	0.0279	0.1395
0.4	1000	362	0.0638	0.1590
0.6	1000	196	0.0804	0.1340
0.8	1000	94	0.0906	0.1132
1.0	1000	62	0.0938	0.0938
1.2	1000	42	0.0958	0.0798
1.6	1000	19	0.0981	0.0613

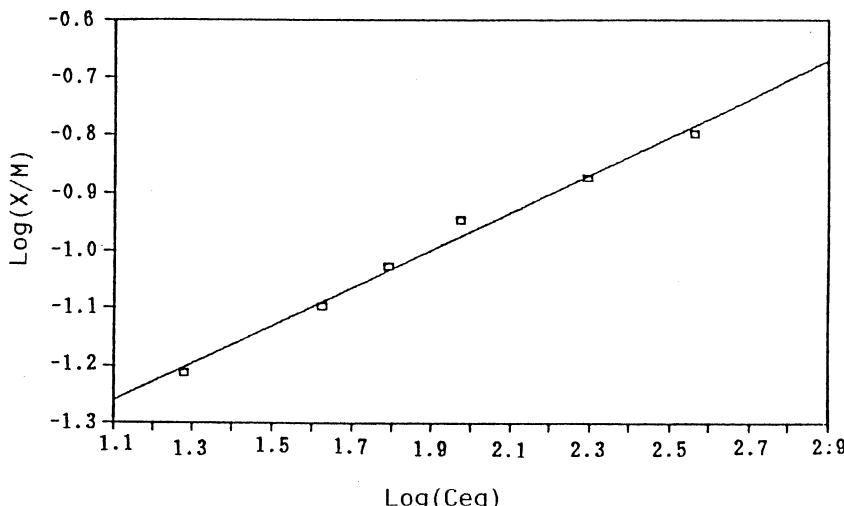


圖3.2 活性碳回分式恆溫吸附試驗對甲酚之Freundlich 吸附模式對數線性化

### 3.1.3 活性碳吸附應用於染整實際廢水可行性之探討

活性碳吸附可行性之評估，可應用於活性碳種類之選擇，而活性碳種類之選擇上首先須決定最佳之吸附pH值，因此本試驗仍逐步依據：

- (1)pH值對活性碳吸附能力之影響。
- (2)活性碳種類之選定。

以上二項參數進行活性碳吸附染整實際廢水有機物去除之探討。

#### 1. pH值對活性碳吸附能力

此試驗首先依染整廢水之酸鹼滴定曲線，圖3.3 選擇三種不同pH值分別為12.1（原廢水pH值），7.4及4.4以Filtrasorb-300顆粒活性碳，分別進行回分式恆溫吸附試驗，如圖3.4 則為其Freundlich恆溫吸附曲線，並推算出在不同pH值下之Freundlich恆溫吸附模式：

$$\text{pH } 12.1 : X/M = 0.000003 \text{Ceq}^{1/0.60487}$$

$$\text{pH } 7.4 : X/M = 0.000428 \text{Ceq}^{1/1.10141}$$

$$\text{pH } 4.4 : X/M = 0.000048 \text{Ceq}^{1/0.74468}$$

由表3.5 所示，發現pH值為7.4 時其活性碳吸附容量最大( $X/M=0.0280\text{lg-CODr/g-GAC at Ceq為}100\text{mg-COD/1})$ )。

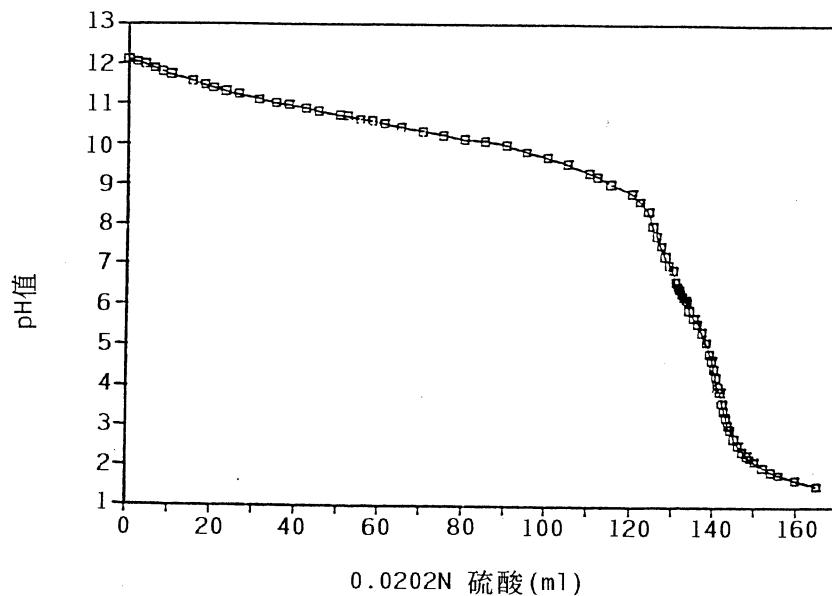


圖3.3 染整廢水之酸鹼滴定曲線

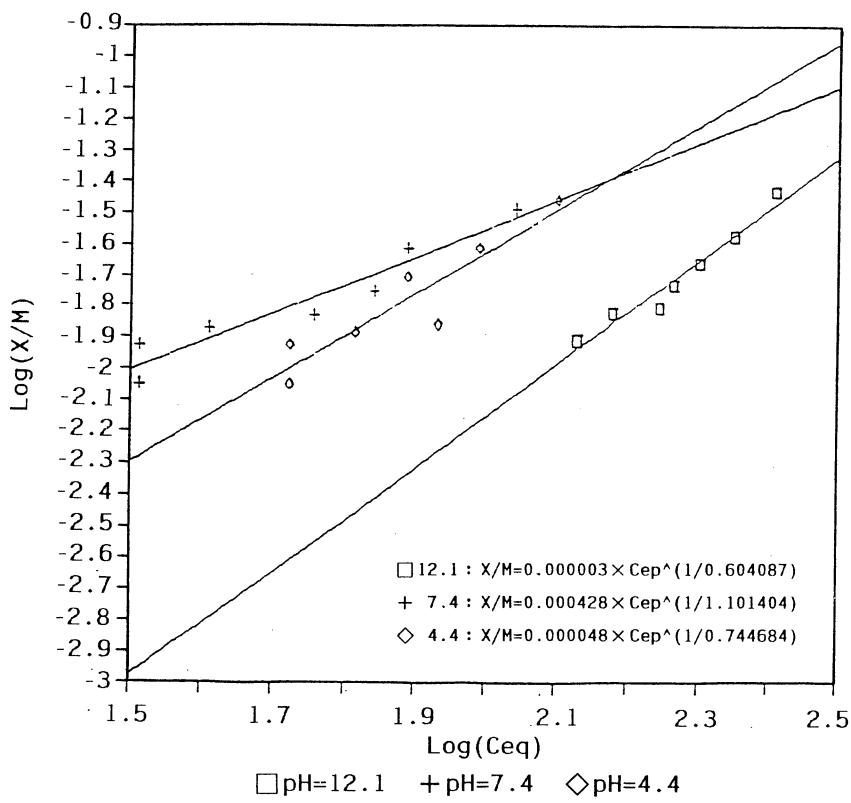


圖3.4 染整廢水不同pH值之Freundlich恆溫吸附曲線

表3.5 染整廢水用硫酸調整pH值與吸附特性之比較(GAC:F-300;10×20 mesh)

pH	GAC	Initial COD(mg/l)	Final COD(mg/l)	Sample Vol(ml)	COD Rem.%	X/M(g-CODr/gGAC) at Ceq 100mg-COD/l
12.1	1.6	330.1	134.5	100	59.3	0.00607
7.4	1.6	175.2	32.6	100	81.4	0.02801
4.4	1.6	195.6	52.9	100	73.0	0.02328

染整廢水原COD濃度為330mg/l，其pH值為12.1經硫酸調整pH值至7.4時，即產生大量之沉澱物，其上澄液COD濃度在175mg/l左右，而其廢水顏色由原暗綠色轉為酒紅色，再經活性碳吸附後其顏色幾乎被去除，由分光光度計光譜圖得知（如圖3.5a圖3.5b所示）可見活性碳不僅能去除染整廢水中有機物成份，同時亦能去除色度。

## 2. 活性碳種類之選定

由上小節試驗得知，染整廢水調整pH值至7.4時有較佳之吸附性，故以此pH值再利用三種不同廠牌之顆粒活性碳(1)Filtrasorb-300(2)Union#781(3) Norit PK 1-3。進行恆溫吸附試驗以選擇最佳之活性碳。圖3.6為Freundlich恆溫吸附曲線，並推算出各廠牌活性碳之Freundlich恆溫吸附模式：

Filtrasorb-300 :  $X/M=0.000429C_{eq}^{1/1.101404}$

Union#781 :  $X/M=0.000081C_{eq}^{1/0.767538}$

Norit PK 1-3 :  $X/M=0.001138C_{eq}^{1/1.566335}$

由表3.6得知COD之去除率及吸附容量皆以Norit PK 1-3顆粒活碳為最佳( $X/M$ 為0.009988g-CODr/g-GAC at Ceq為30mg-COD/l)。

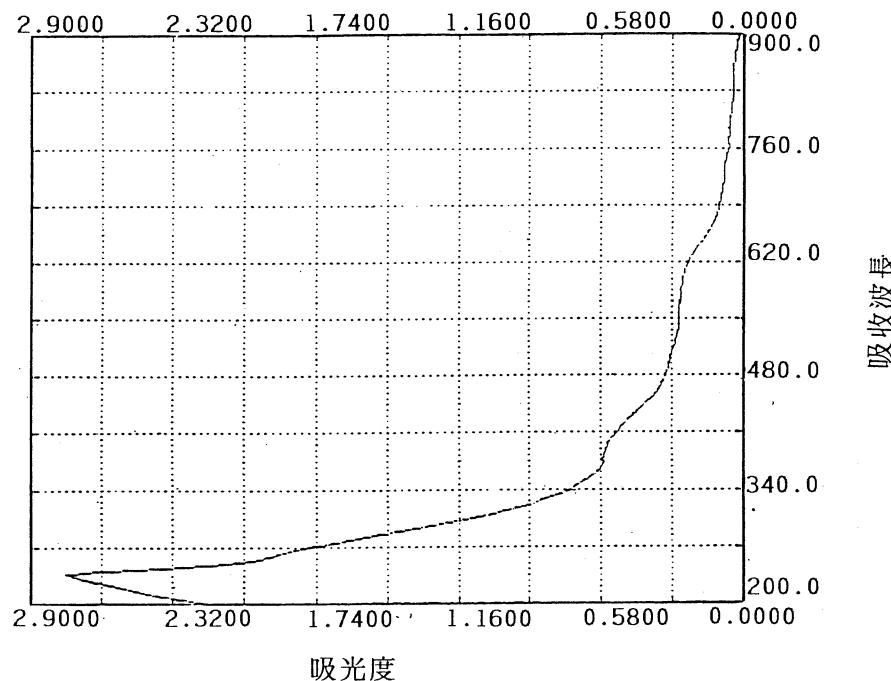


圖3.5a染整廢水pH值12.1之UV-Vis光譜圖

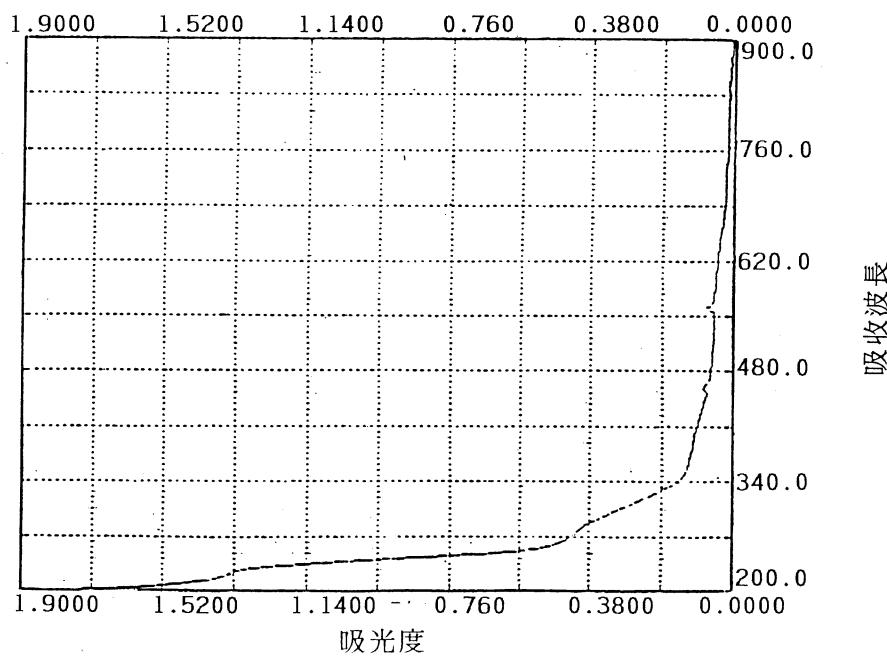


圖3.5b染整廢水用硫酸調整pH值7.4後，上澄液經F-300  
顆粒活性碳吸附24小時之UV-Vis光譜圖

表3.6染整廢水(pH=7.1)不同活性碳吸附特性之比較

GAC Type	GAC (g)	Initial COD(mg/l)	Final COD(mg/l)	Sample Vol.(ml)	COD Rem.%	X/M(g-CODr/gGAC) at Ceq 30mg-COD/l
F-300	1.6	175.2	32.6	100	81.4	0.009420
Union #78181	1.6	122.2	24.4	100	80.0	0.006836
Norit PK1-3	1.6	122.2	19.5	100	84.0	0.009988

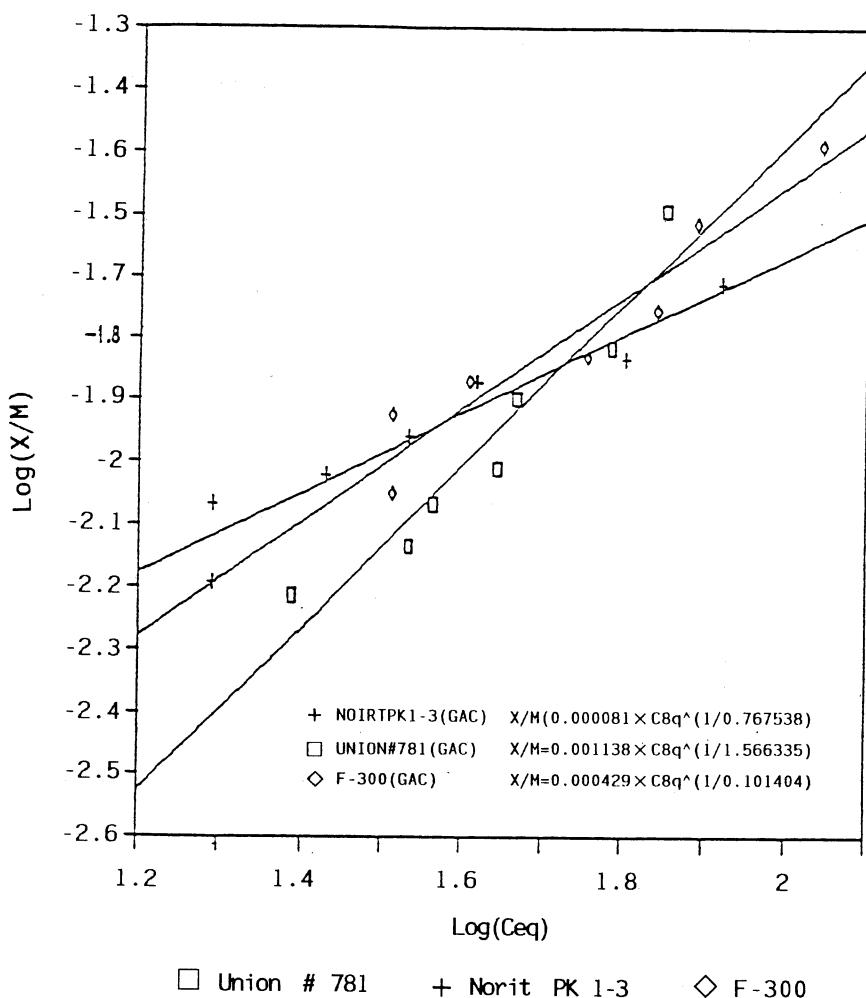


圖3.6 染整廢水(pH=7.4)不同活性碳之Freundlich 恒溫吸附曲線

### 3.1.4 活性碳連續式管柱吸附試驗

毒害性有機物廢水經回分式恆溫吸附試驗法評估其吸附特性後，為精確求得最適化條件，並瞭解經濟上及工程技術上之可行性，將再以連續式管柱吸附試驗法建立活性吸附處理單元之設計規範。<sup>(2)(3)</sup>

#### 3.1.4.1 活性碳連續式管柱吸附應用於對甲酚合成廢水

本單元試驗以壓克力製成圓形管柱（直徑2 cm高,30cm）為吸附管柱，填入Filtral-sorb-300顆粒活性碳10×20mesh,45g，吸附床高度為28cm，進流對甲酚濃度為1023mg/l，pH值為7.6，進流平均流量為80ml/min，管柱填入活性碳後孔隙體積為24ml，水力停留時間18sec，採固定流量連續向上流方式操作，圖3.7為其穿透曲線(breakthrough curve)，得其活性碳吸附容量(X/M)為0.29584-p-cresol/g-GAC在Ceq為1023mg-p-cresol/l，若將管柱之穿透時間定為C/C<sub>0</sub>在0.5時之操作時間，則其穿透時間約為1.5小時。

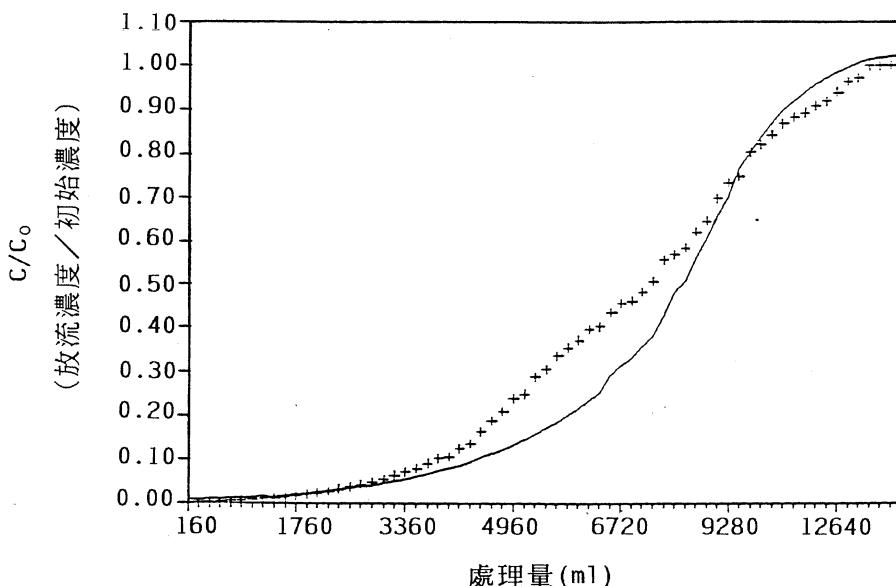


圖3.7 活性碳連續式管柱吸附試驗對甲酚之穿透曲線(Breakthrough Curve)

#### 3.1.4.2 活性碳連續式管柱吸附應用於實際廢水

本單元試驗操作兩試程，其操作條件如表3.7 所示。

表3.7 活性碳連續式管柱吸附應用於實際廢水各試程操作條件

操作條件 試 程		
	1	2
壓克力圓形管柱 (ID2cm×30cm)	單 階	雙階 (二支管柱串聯)
活性碳重(F-300, 10×20mesh)(g)	45	90
吸附床高度 (cm)	28	55
進流水濃度 (mg-COD/l)	271.9	452.5
進流水pH值	12.2	13.1
進流水流量 (ml/min)	40	40
填入活性碳後孔隙體積 (ml)	22	41
水力停留時間 (sec)	33	61.5
操作方式	上流式	上流式

圖3.8 為試程1 之穿透曲線，試驗得知其活性碳吸附容量(X/M)為0.0626g-COD/g-GAC 在Ceq為237.8mg-COD/l。圖3.9 為試程2 之穿透曲線，其活性碳吸附容量 (X/M)為0.07275g-COD/g-GAC 在Ceq 為400.8mg-COD/G-GAC。雙階 (二支相同管柱) 串連操作試程中，其管柱之穿透時間C/C。在0.5時之操作時間，以大於單階 (試程1 ) 管柱一倍時間操作，如表3.8 所示。

表3.8 活性碳連續式管柱吸附試驗其管柱階數與吸附特性之比較

管柱 階數	水力停留 時間(sec)	吸附容量X/M g-COD/g-GAC	C/Co=0.5時之穿 透時間(min)	管柱累計操 作時數(hrs)
單階	33	0.0626 at Ceq 237 mg-COD/l	35	25.92 (1555min)
雙階	61.5	0.07275 at Ceq 400.8 mg-COD/l	135	38.65 (2319min)

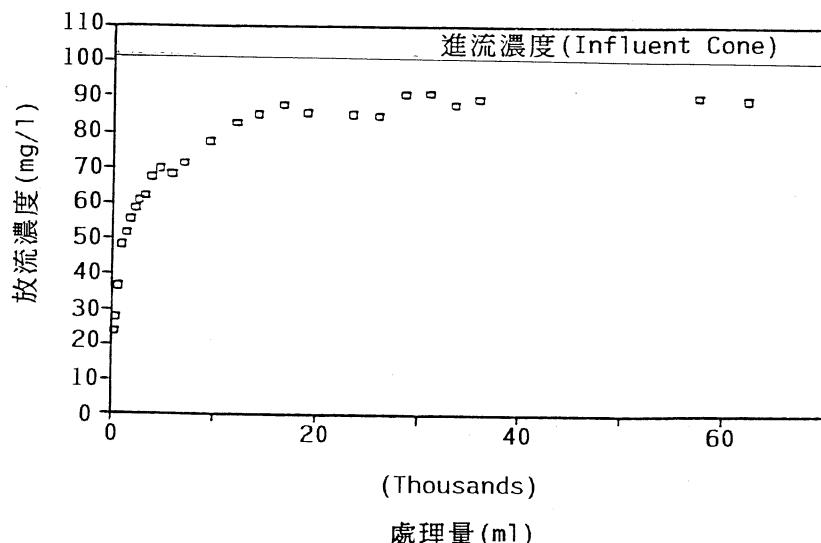


圖3.8 活性碳連續式管柱吸附應用於實際廢水之  
貫穿曲線(breakthrough curve)試程1

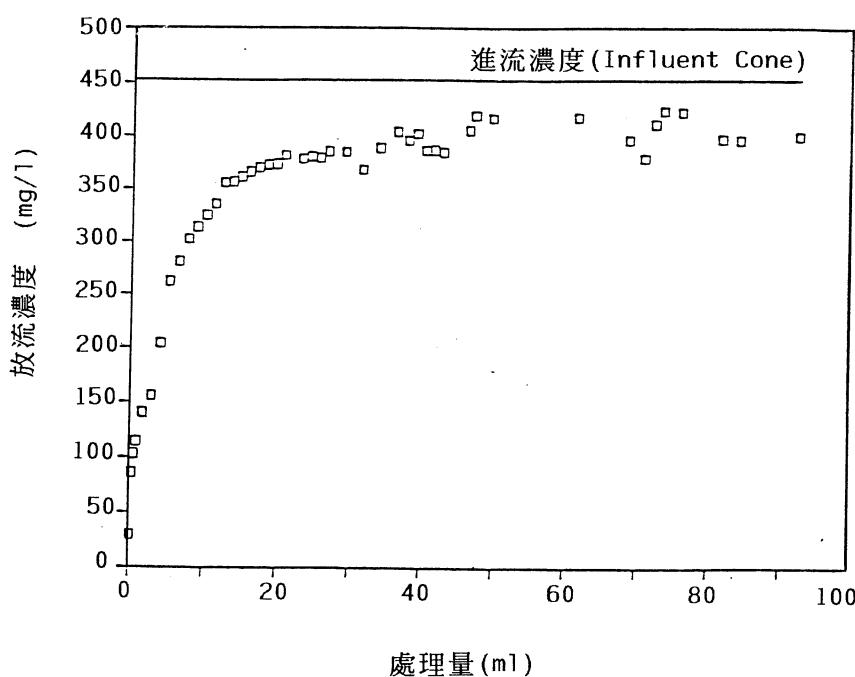


圖3.9 二階管柱串聯活性碳連續式管柱吸引  
附應用於實際廢水貫穿曲線，試程2

故為了充分利用活性碳，使用多階管柱串聯操作可增加其加操作數，減低操作費用，僅有活性碳在與進流溶液接觸而達最高吸附飽和時方需再生。然活性碳吸附達到最高之飽和程度，多階管柱比單一管柱的效果好，尤其在具有較深吸附區的狀況更可顯示其優點。單階和多階管柱吸附系統在活性碳需要移去再生時之飽和程度。在吸附區較窄之情況下，兩系統的活性碳都是高度飽和。而吸附區較深之情況下，需要移再生之活性碳則多階管柱系統比單階管柱系統的飽和程度面高出許多。<sup>(1)</sup>

### 3.2 活性碳生物膜質量之測定

活性碳生物膜質量(Fixed - film Biomass)測定值，一直是使用活性碳當介質的生物處理系統很大的困擾，關於其分析方法目前尚無精確性高的公認方法，因此本研究選擇文獻上常見之方法有：

1. 強鹼剝落法。
2. 破壞細胞測定碳水化合物。

以期建立試驗之標準化。

#### 3.2.1 強鹼剝落法

活性碳生物膜質量之測定，係取自活性碳厭氧流體化床處理酚類廢水反應槽系統內活性碳上所附著之生物膜，利用強鹼NaOH將活性碳上之生物膜剝落，經幾次不同時段試驗結果見表3.9 所示，發現其再現性不佳，甚至有負值的數據出現，且依文獻記載，以化學處理法再生活性碳之技術中，以NaOH再生吸附酚之活性碳效果良好，有鑑於此，於其生物膜萃取液中偵測，發現酚之濃度為300~400mg/l，因此利用NaOH剝落法測定活性碳生物膜質量，在處理酚類廢水之系統程序上是有待探討的。

表3.9 以NaOH 剝落法測定活性碳生物膜質量之結果

項目 次數		活性碳+生物膜重 (g)	NaOH剝落後活 性碳重 (g)	生物膜重 (g/g-GAC)	萃取液中含 酚濃度(mg/l)
試 程 一	1	0.6866	0.6878	-0.0017	-
	2	0.5909	0.5981	-0.0122	-
	3	0.6378	0.6380	-0.0003	-
試 程 二	1	0.4863	0.4481	0.0786	357.6
	2	0.4984	0.4543	0.0885	394.7
	3	0.5428	0.5007	0.0776	339.2
試 程 三	1	0.6548	0.6433	0.0176	-
	2	0.6229	0.6096	0.0214	-
	3	0.6915	0.6760	0.0224	-

### 3.2.2 破壞細胞測定碳水化合物法

此試驗是利用TCA(trichloroacetic acid) 在80~90°C下將細胞破壞，使細胞內物質溶出再測定所含之碳水化合物，表3.10所示，為利用此方法測定活性碳厭氧流體化床處理酚類化合物反應槽內活性碳附著生物膜之質量，結果顯示各試程試驗再現性良好，取污泥做VSS 和碳水化合物的比值也可得一固定值。

表3.10 以破壞細胞測定碳水化合物合法，測定活性碳生物膜質量之結果

試程		GAC wet(g)	Water %	Avg.	STD %	GAC dry(g)	abs	Bioss ( $\mu$ g)	Avg ( $\mu$ g)	STD %	VSS/GAC (mg/g)
1	1	0.3769	45.76	45.27	1.023	0.2063	0.502	10405.297	9895.823	4.4004	98.95
	2	0.3757	45.41			0.2056	0.482	9940.692			
	3	0.4185	44.65			0.2290	0.505	9341.479			
2	1	0.3889	42.89	42.35	0.9469	0.2248	0.438	8837.934	7469.006	6.5170	74.69
	2	0.3958	41.93			0.2282	0.420	7520.161			
	3	0.4135	42.23			0.2384	0.404	6848.923			
3	1	0.5582	41.76	41.15	1.0728	0.3285	0.556	7084.073	6973.689	3.7616	69.74
	2	0.5024	40.96			0.2957	0.467	6611.763			
	3	0.5919	40.73			0.3483	0.597	7725.232			

### 3.3 活性碳生物膜生物活性甲烷產能試驗

活性碳厭氧流體化床處理抑制性物質時，如何掌握(1)活性碳生物膜對抑制性基質之吸附特性，生物處理程序去除有機物之機制及活性碳生物再生之能力。(2)活性碳生物膜承受抑制性物質之極限。以上兩項因子，仍直接影響生物處理程序之效率，因此本研究建立活性碳生化甲烷產能試驗，期望藉此回分試驗，以瞭解活性碳生物膜之生物活性，並提供活性碳厭氧流體化床反應槽系統操作之參考。<sup>(5)(7)(11)</sup>

此試驗係取活性碳厭氧流體化床處理酚廢水之反應槽生物膜活性碳作為菌種來源進行雙重複探討不同酚基質濃度之甲烷產氣速率及吸附容量試驗，表3.11為此試驗結果。圖3.10，GAC-BMP 試驗血清瓶溶液中酚基質之濃度變化曲線結果顯示，於植入活性碳生物膜24小時內酚基質迅速降低，此乃因系統中取出之生物膜活性碳尚有吸附之容量，酚基質迅速為活性碳吸附直至產生一新的平衡濃度為止，而後酚濃度之下降則來自微生物對酚基質分解與活性碳吸附交互作用所造成。

表3.11 酚之G.A.C.-B.M.P.試驗

血清瓶編號	添加Pheno1 (mg/l)	24 hrs Ceq Pheno1(mg/l)	24 hrs X/M (mg-Pheno1/g-GAC)	植入G.A.C 乾重(g)
Blank-1	0	0	44.7	2.01
Blank-2	0	0	44.7	1.92
p100-1	100	9.2	48.2	2.08
p100-2	100	9.0	48.5	1.91
p250-1	250	14.6	54.5	1.93
p250-2	250	14.9	54.5	1.93
p500-1	500	26.6	63.6	2.01
p500-2	500	30.0	64.6	1.89
p1000-1	1000	69.7	83.6	1.91
p1000-2	1000	73.6	83.9	1.89
p2000-1	2000	255.7	115.6	1.97
p2000-2	2000	279.7	113.9	1.99
p3000-1	3000	680.9	140.5	1.94
p3000-2	3000	694.4	141.3	1.91
p4000-1	4000	1250	159.0	1.92
p4000-2	4000	1255	156.8	1.96
p5000-1	5000	2066	160.4	2.03
p5000-2	5000	2132	149.5	2.19

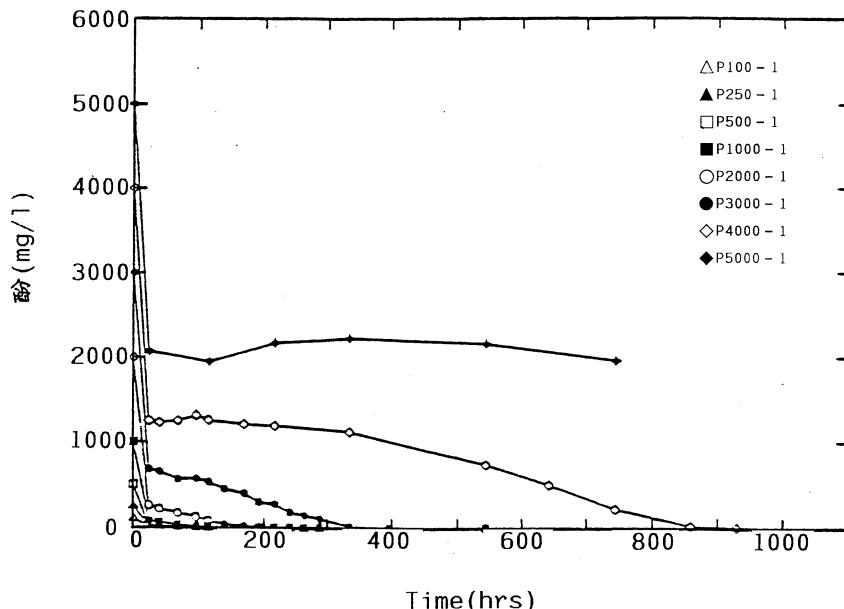


圖3.10 GAC-BMP試驗酚基質之濃度變化曲線

圖3.11為各血清瓶產氣之累積曲線圖，可明顯看出未添加酚基質Blank1與Blank2兩血清瓶於試驗過程中分別產生152ml及136ml之氣體，此主要為活性碳生物膜已吸附酚基質及其它有機物脫附出而為微生物分解所產生。從初始植人之活性碳與試驗後活性碳生物膜作酚之萃取試驗中測得，初始植種之活性碳生物膜中每公克活性碳乾重僅剩吸附有0.4mg之酚，亦即每克活性碳乾重有44.3mg之酚為微生物脫附、分解，使活性碳再生。此亦證明Blank1, Blank2之產氣主要為生物脫附，分解活性碳中之酚所產生的。

由圖3.11之產氣累積圖中，P3000, P4000之初始產氣速率較低濃度酚基質者產氣速率有不同程度之遲滯現象，P4000約至400小時活性碳上酚之分解菌適應比酚基質濃度後產氣速率才明顯昇高，可見微生物未受完全抑制，初始酚濃度5000mg/l者於試驗過程中幾乎無產氣現象，從圖3.10血清瓶溶液中酚基質濃度分析結果亦顯示，P5000於植入活性碳達吸附平衡後，溶液中酚濃度不再變化，顯示P5000之活性碳附著，微生物活性已完全為酚濃度所抑制甚至使微生物死亡。

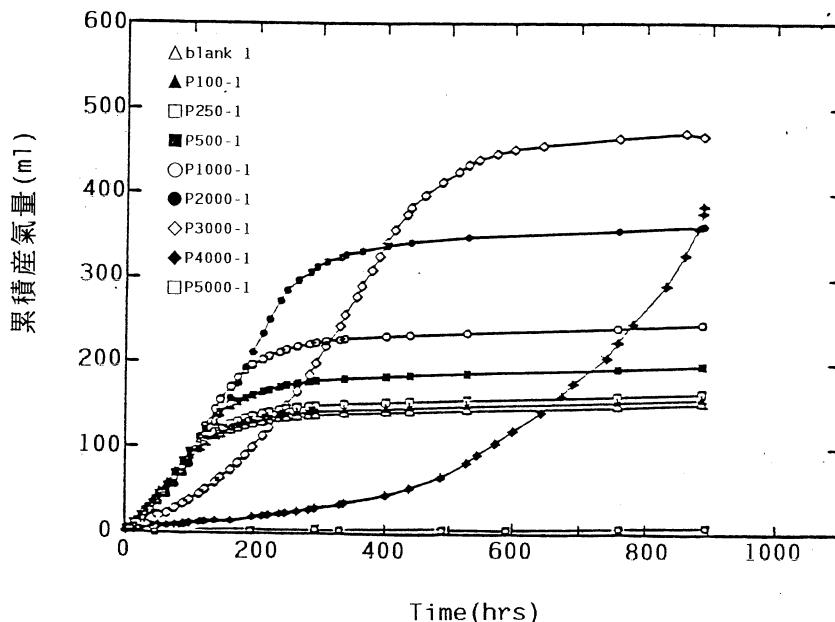


圖3.11 GAC-BMP試驗產氣累積曲線

厭氧微生物系統處理抑制性有機物時，以厭氧污泥床而言，反應槽內之抑制性基質濃度係操作上之主要控制因子之一，而對活性碳流體化床而言，反應槽之操作除必須考慮反應槽中液相之抑制性物質濃度外，尚有活性碳吸附濃度負荷( $X/M$ )因子，因其直接影響附著於活性碳上之生物膜活性。

圖3.12為GAC-BMP 試驗第24小時之液相平衡酚濃度( $C_{eq}$ ) 與各血清瓶中單位時間產氣量換算成理論去除COD 當量之比基質分解產氣速率圖而成，其抑制曲線類似Haldane 抑制模式，其不同的是，當液相平衡濃度( $C_{eq}$ ) 為零時，由於植入之活性碳原來即吸附有44.7mg-pheno1/g-GAC 因脫附再生而有0.294g Biogas-COD/g.VSS-day 之比基質分解產氣速率被再生。當酚平衡濃度約250mg/l 時有較高之反應速率，平衡濃度達600mg/l 以上時生物膜之活性則有被抑制的現象產生。圖3.13為第24小時後之每克活性碳酚之吸附量( $X/M$ ) 與比基質分解產氣速率關係，亦類似Haldane之抑制模式，當單位活性碳上吸附酚達130 mg左右即會抑制活性碳生物膜活性，因此反應槽之液相酚平衡濃度及活性碳吸附量之結果，可做為連續流反應槽系統之參考。

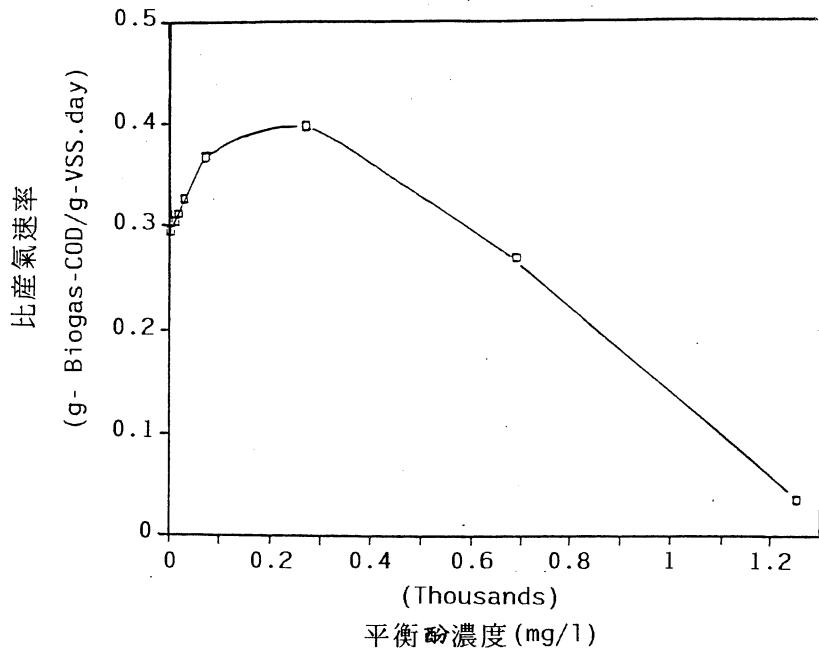


圖3.12 GAC-BMP試驗24小時酚平衡濃度( $C_{eq}$ )與比基質分解產氣速率圖

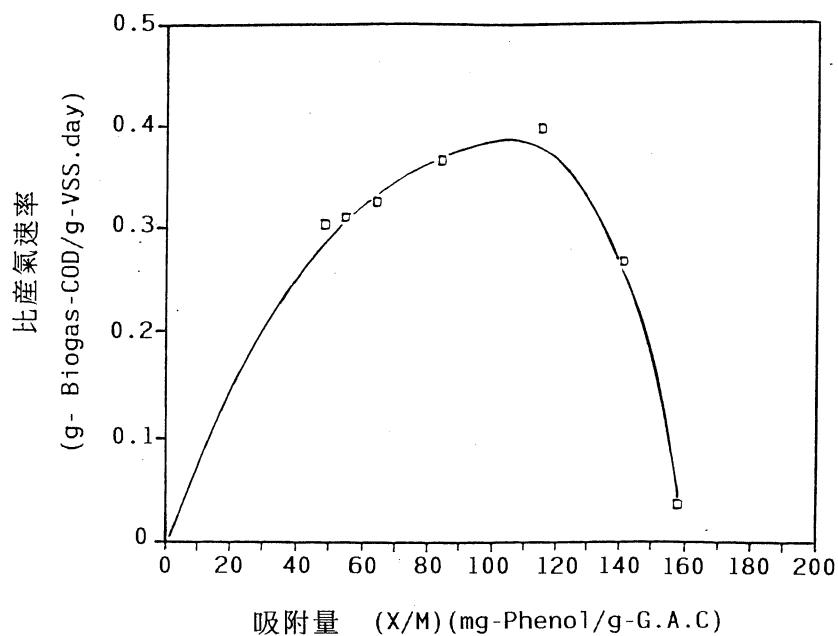


圖3.13 GAC-BMP試驗活性碳上酚濃度( $X/M$ )與比基質分解產氣速率圖

## 四、結論與建議

1. 本研究利用毒害性酚類化合物（鄰苯二酚）合成廢水以Fltrasorb-300 顆粒活性碳為吸附劑，結果顯示，活性碳恆溫吸附試驗評估活性碳吸附容量，可得到再現性良好之結果，並推展出Freundlich恆溫吸附模式。
2. 活性碳吸附毒害性有機物廢水處理程序，可藉由回分式恆溫吸附試驗，評估其活性碳吸附速率及吸附之特性。進而以連續式管柱吸附試驗求得工程技術，經濟上之可行性，以提供處理程序之規劃設計參考。
3. 活性碳上附著生物膜質以T.C.A.（三氯醋酸）萃取細胞質體測定碳水化合物含量，此定量方法可得良好再現性的結果，再以性質相同的厭氧污泥求得 VSS和碳水化合物的比值以求得活性碳生物膜質量。
4. 活性碳生化甲烷產能試驗(G.A.C.-B.M.P test) 為一再現性佳之試驗方法。可有效應用於活性碳厭氧流體化床活性碳生物膜活性之鑑定，並提供(1)活性碳生物膜承受有機毒性物質之抑制濃度範圍。(2)活性碳吸附難分解之抑制性物質後生物分解機制及生物再生活性碳之能力，作為活性碳厭氧流體化床操作之參考。

## 五、參考資料

- (1)李公哲，水質管理之原理，大學圖書出版社，pp.558～592, 1988.
- (2)楊義榮，活性碳在工業廢水處理上之應用，工業污染防治，第四卷，第二期，p 58～73, 1985.
- (3)工業廢水活性碳處理，工業污染防治技術手冊之七，經濟部工業污染防治技術服務團，財團法人中國技術服務社編印。
- (4)鄭幸雄、張芳賓，厭氣流動床程序處理酚類廢水之活性碳生物特性，國立成功大學碩士論文，1989。
- (5)鄭幸雄、徐登科，活性碳厭氣流體化床程序之吸附，脫附及生物再生作用，國立成功大學碩士論文，1989。
- (6)鄭幸雄、張芳賓、黃森元、黃平志，厭氣活性碳流體化床生物質量及活性之研究，第十四屆廢水處理技術研討會論文集，pp.187～204, 1989。
- (7)鄭幸雄、徐登科、黃平志、黃森元，活性碳厭氧生物膜甲酚產能測定之建立，第十四屆廢水處理技術研討會論文集，pp.173～186, 1989。
- (8)Ying Wei-Chi and Michael E.Tucker, Selecting Activated Carbon for Adsorption Treatment, 44th Purdue Industrial Waste Conference, May.11, 1989, Purdue

- University, West Lafayette, Indiana.
- (9)Ying Wei-Chi and James J.Duffy,Biological Treatment of Phenolic Wastewater ,197th ACS National Meeting, Dallas, Texas, April, 1989.
- (10)Lu, Yongesn & Genezarczgk, Discussion of Determination at Biomass MLSS in PACT Sludge, JWPCF, Vol. 56, No.1,pp102, 1984.
- (11)Rittman, Bruce, E.,The Effect of Shear Stress on Biofilm Loss Rate, Bio-technology and Bioengineering, Vol.24,pp.501~506,1982.
- (12)Schultz I.R.,Biomass determination in Biophysical Treatment Systems,Journal of Environmental Engineering, Vol.113, No.2,pp.395, 1985.
- (13)Wang Yi-Tin, Modeling of biological Activity in Expanded Bed; Anaerobic Activated Carbon Filter ,PH.D Dissertation Dept. of Civil Engineering Uni. of Illinois, 1984.
- (14)Owen, W.F. ,et al , Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity, Water Research, Vol.13,pp. 485~492,1979.
- (15)Annual book of ASTM standards., Vol. 11.02., pp.3~8.,1983.