7

工業汚染防治技術手册

工業廢水活性碳處理

經濟部工業局工業汚染防治技術服務團・財團法人中國技術服務社　編　印

序

防治工業污染，乃當前工業發展重點工作之一。本團自民國七十二年成立以來，即積極展開輔導國內污染性工廠有關防治污染之技術。在輔導工作進行期間，深覺工業污染防治範疇內之技術資料頗爲缺乏，且多爲英文，其實用性甚難爲國內業者普遍接受。

本團有鑑於此，乃自七十三年起，陸續準備各類有關資料，於輔導工廠時提供其參考；由於此等技術性資料深具實用性，的確有助於污染防治之改善，頗爲業者所喜愛。七十五年開始，本團更進一步，有系統地將各類處理技術，分門別類，陸續延聘國內知名專家學者撰寫成冊，予以編印，免費提供各界參考，期能加速業界對污染防治技術之普遍提昇，從而達成發展工業兼顧環境保護之目的。

本手冊爲林正芳教授所撰寫，林教授目前任教於國立臺灣大學環境工程研究所，作育英才，原極忙碌，爲協助本團推動防治工業污染工作，特抽空就所專精撰寫專文，除敬表欽佩外，並致誠摯的謝忱。

工業污染防治技術服務團

楊勇發

中華民國八十二年六月

目　　錄

頁次

第一章　前　　言……1

第二章　吸附劑簡介……3
一吸附劑原料……3
二活性碳之製造……3
三活性碳種類及其物化特性……4

第三章　吸附理論……9
一吸附現象……9
二吸附模式……10
三影響吸附因子……12

第四章　脫附原理……21
一理論探討……21
二脫附（再生）方法比較……22
三熱處理再生法……22
四化學處理再生法……25

第五章　吸附塔設計原理及程序……29
一吸附可行性之評估……29
二動力式管柱實驗……30
三吸附塔設計程序之確定……33
四活性碳單元操作系統……37

第六章　工業廢水處理應用實例探討……39
一染整廢水……39
二農業廢水……39
三金屬廢水處理……40

四清潔劑（ABS）廢水…… 40
五酚類化合物廢水處理…… 41
六環狀芳香族碳氫化合物廢水…… 41
七有機溶劑廢水…… 41

第七章　結　　論…… 63

參考資料…… 65

圖　目　錄

頁次

圖 3-1　孔隙大小分佈圖…… 13
圖 3-2　不同粒徑之吸附能力…… 14
圖 3-3　酸化活性碳表面氧化物官能基…… 15
圖 3-4　鹼化活性碳表面氧化物官能基…… 15
圖 3-5　分子量與吸附百分比的效應…… 16
圖 3-6　不同 pH 值之吸附能力…… 18
圖 3-7　氯仿在不同溫度時之等溫吸附曲線…… 19
圖 5-1　實驗室規模用於測定活性碳吸附等溫之瓶杯試驗機…… 29
圖 5-2　模廠規模活性碳管柱之流程圖…… 31
圖 5-3　BDST 管柱貫穿試驗結果…… 32
圖 5-4　吸附床高度與操作時間關係直線…… 33
圖 5-5　系統流程圖…… 38
圖 6-1　吸附劑 Carbon-A對吸附值之等溫吸附曲線…… 60

表　目　錄

頁次

表 2-1　數種商業用活性碳的表面積 …… 5
表 2-2　九種商業用活性碳的性質 …… 7
表 2-3　數種商業用粒狀碳的性質 …… 8
表 3-1　吸收難易度之分類 …… 17
表 4-1　活性碳再生方法比較 …… 22
表 4-2　活性碳以熱處理方式再生方法之比較 …… 23
表 4-3　活性碳以化學處理方式再生方法之比較 …… 24
表 4-4　Suzuki 及 Urano 研究的有機物在熱解下之分類 …… 26
表 5-1　各種活性碳操作方式之比較說明 …… 35
表 6-1　各種工業廢水處理活性碳裝置 …… 42
表 6-2　各種吸附劑對染料之單位吸附量 …… 43
表 6-3　各種吸附劑去除單位重量染料之成本比 …… 43
表 6-4　各種廠牌碳吸附劑對染料之單位吸附量 …… 44
表 6-5　用不同種類活性碳之處理操作情況 …… 45
表 6-6-1　農藥之等溫吸附模式(1) …… 46
表 6-6-2　農藥之等溫吸附模式(2) …… 47
表 6-6-3　農藥之等溫吸附模式(3) …… 48
表 6-7　對金屬的良好吸附性 …… 49
表 6-8　對金屬的良好吸附性 …… 49
表 6-9　對元素的吸附性 …… 50
表 6-10　對元素低或未知的吸附性 …… 50
表 6-11　本研究選用之吸附劑之顆粒物理性質 …… 51
表 6-12　本研究選用吸附劑（AC-A、AC-B）之 Langmuir 恒溫吸附模式 …… 52
表 6-13　本研究並選用吸附劑（XAD-2 及 XAD-8）之 BET 恒溫吸附模式 …… 53

表 6-14　酚類化合物之性質與其對吸附劑（ Carbon-A ）之平衡吸附容量…… 54
表 6-15　活性碳化學處理再生效率…… 55
表 6-16　再生液反洗體積與吸附質累積洗出百分率及邊際累積洗出百分率…… 56
表 6-17　熱處理再生之操作條件及活性碳重量損失係數（$\frac{W_T}{W_V}$）與活性碳熱處理再生效率…… 56
表 6-18　PAH 之等溫吸附模式…… 57
表 6-19-1　等溫吸附曲線之 Freundlich 與 Langmuir 方程式(1)…… 55
表 6-19-2　等溫吸附曲線之 Freundlich 與 Langmuir 方程式(2)…… 56
表 6-20-1　有機溶劑之等溫吸附模式(1)…… 58
表 6-20-2　有機溶劑之等溫吸附模式(2)…… 59

第一章　前　　言

在高級污水處理技術上，對於工業廢水中含低濃度之溶解性有機物或有毒性物質如：色素、臭氣物質、農藥、重金屬、清潔劑（ABS）、芳香族及其他雜環類有機物等，均可藉活性碳表面吸附作用去除。此外根據美國環境保護局（EPA），所列之主要重點污染物（Priority pollutants），或是美國職業安全衛生組織所列之有害致癌物質，其建議之最佳處理方法亦是以活性碳吸附法為主。毫無疑問地活性碳在淨水工程上更是早已被廣泛地利用在飲用水軟化、餘氯去除、脫鹽及脫臭等領域上。

雖然活性碳在水及廢水處理工程上頗具成效，惟其處理費用（50～120元／公斤）甚高，但鑑於國人生活水準日漸提高，人們對環境品質要求亦日愈嚴格，故使用高級廢水處理技術以控制毒性物質對環境造成之污染將是必然趨勢。因此，一個適宜之規劃與設計，及如何降低活性碳製造成本？如何改良活性碳再生技術，以延長活性碳使用壽命，進而減少活性碳運轉成本？遂成為近年來研究有關活性碳處理技術之主要課題。

第二章　吸附劑簡介

一吸附劑原料

舉凡自然環境中存在之動植物及礦物的含碳物質，經過適當的處理都可被研製成吸附劑[1]，曾被研製成吸附劑的原料有：

①植物方面：以植物的果殼、外皮、莖幹為原料。如椰子殼、硬木、軟木、花生殼、稻殼、甘蔗渣、果核、咖啡豆、甜菜渣、棉子殼、玉米的穗軸等[2]。

②動物方面：以動物的骨骼為原料。

③礦物方面：有泥煤、褐煤、焦油、瀝青、黏土、白土、石油殘渣等。

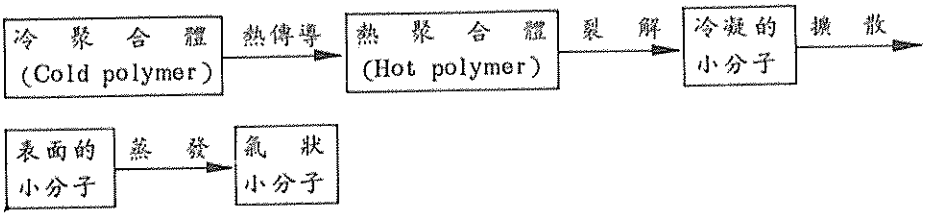
④人工化合原料方面：鋁鹽、矽鹽、聚丙烯腈、聚氟乙烯、橡膠。

二活性碳之製造

活性碳的製造主要有兩個步驟：(1)碳化（ Carbonization ）、(2)活化（ Activation ），茲分述如下：

(1)碳化

碳化即是將原料經過熱解（ Pyrolysis ）形成多孔性的碳質；熱解係指物質在缺氧的狀況下加熱，使其裂解成低分子化合物及碳的殘留物，其熱解程序如下：[3]



熱解產物的成份與含量受許多因素影響：如採用的原料、熱解升溫速度、熱解溫度、熱解時間及操作型式（連續式或批分式）等。在碳化過程中，經常會有碳氫化合物形成而附着在活性碳結構邊緣的碳原子上，堵塞了部份的孔隙進而影響其吸附能力。因此常需藉著活化過程來去除碳氫化合物，以

增加其吸附能力。

(2)活化

經碳化處理的初級碳，其吸附能力不高，需再經活化過程，於熱解時藉著活化劑的氧化作用，來增加孔隙生成[4]。活化的方法，可概略分為二類：①氣體活化；②化學活化。[5,6]

①氣體活化法

氣體活化法是以水蒸氣、二氧化碳或空氣為氧化氣體（Oxidizing gas），在高溫下與碳質起選擇性的氧化。其主要反應如下：

$H_2O + C_x \longrightarrow H_2 + CO + C_{x-1}$ （800° － 900 ℃）

$CO_2 + C_x \longrightarrow 2CO + C_{x-1}$ （800° － 900 ℃）

$O_2 + C_x \longrightarrow 2CO + C_{x-2}$ （800° － 900 ℃）

$O_2 + C_x \longrightarrow CO_2 + C_{x-1}$ （600 ℃以下）

②化學活化法

化學活化係將原料與活化劑調和，而改變了熱解反應過程，使其產生較少的碳氫化合物或氧化物，增加產率，減少孔隙的堵塞，且更進一步形成新的微小孔隙，致使吸附能力增加。如：活化劑氯化鋅的作用，可使原料中的氫與氯作用，或氫與氧作用，生成鹽酸或水蒸氣，而不是生成碳氫或氧化物。常用的活化劑有氯化鋅、鉀鹽、鎂鹽、磷酸鹽、硫酸、石灰等無機鹽類。

三活性碳種類及其物化特性

活性碳是一種多孔性的物質，主要由碳之粉末所組成，具有某些官能基及孔隙為作用基，可以物理或化學兩種基質來吸附物質。目前依形狀及用途一般可分為三種：

1.粉末狀活性碳（PAC）

活性碳經磨碎篩分離後，其顆粒粒徑小於 325 mesh（0.043 ㎜）者約占 60～75％。此 PAC 活性碳一般可以直接加入混凝槽中，以增加脫色或吸附有機物之效率，或用於活性污泥之曝氣槽中，如美國杜邦公司發明之 Carbon Treatment（PACT 法）。

2. 顆粒狀活性化煤碳（ GAC ）

指粒徑大於40 mesh （ 0.420 ㎜ ），主要由木屑、褐煤、泥碳或椰子殼經乾餾、熱解所製成。為目前種類最多、使用最廣泛的一種。常用於廢水或自來水廠中之管柱吸附（ column ），或用於厭氧流體化床中做為生成及支撐微生物介質。由於表面積較小，吸附力無 PAC 強，但因顆粒較大，在管徑中不易阻塞，可減低水頭損失。

3. 纖維狀活性碳（ Activated Coal Fiber ）

此種最新的產品，係將活性碳製成纖狀不織布。由於良好的吸附效果及較低的壓力損失，多半使用於空氣污染控制設備中。但其吸附容量並不高，且穿透（ Break through ）速率快，必須配合自動化之再生設備。

以下提供四種活性碳之主要物理性質，可做為水處理商選擇活性碳之依據：

1. 比表面積（ Specific Surface Area ）

一般而言，比表面積愈大者，其吸附能力愈大。市面上常用活性碳之比表面積值大都在 500 ～ 1,300 m^2／g 之間：如表 2 － 1 所示，是由 BET 法求得。

表 2-1　數種商業用活性碳的表面積

商　品　名	材　料	表面積（m^2/g）
PCC SGL	煙　煤	1000～1200
PCC BPL	煙　煤	1000～1200
PCC RB	煙　煤	1200～1400
PCC GW	煙　煤	800～1000
Columbia CXA/SXA	椰　子　殼	1100～1300
Columbia AC	椰　子　殼	1200～1400
Columbia G	椰　子　殼	1100～1150
Darco S51	褐　煤	500～550
Darco G60	褐　煤	750～800
Darco KB	木　材	950～1000
Hydro Darco	褐　煤	550～600
Nuchar Aqua	礦泥磨碎殘渣	550～650
Nuchar C	礦泥磨碎殘渣	1050～1100
Nuchar (various)	礦泥磨碎殘渣	500～1400
Norit (various)	木　材	700～1400

2. 磨耗率（ Abrasion Number ）和硬度（ Hardness Number ）

表示活性碳抗磨損的程度。因為活性碳再生過程常有機械攪拌而致破損。一般約在 5 ～15％之間，值愈大愈不易耗損。

硬度的大小，根據Mohscale，可分為10級：

(1)滑石（ Talc ）
(2)石膏（ Gypsum ）
(3)方解石（ Calcite ）
(4)螢石（ Fluoride ）
(5)磷灰石（ Apatite ）
(6)長石（ Feldspar ）
(7)石英（ Quartz ）
(8)黃玉（ Topaz ）
(9)鋼石（ Corandum ）
(10)金鋼鑽（ Diamond ）

3. 碘值（ Iodine Number ）

用以表示活性碳吸附低分子量（小分子）能力之指標。一般值約在 600 ～ 1000之間。

4. 糖蜜值（ Molarses Decolorizing Index ）

為活性碳有效吸附高分子量（大分子）能力之指標。一般值約在 100 ～ 500 之間。

下表 2 － 2 、 2 － 3 所列，為市面上常用之粉狀活性碳及顆粒狀活性碳的商品之物化特性。

表2-2　九種商業用活性碳的性質

序號	活性碳	性質								
		表面積 (m^2/g)	表觀密度 (g/cm^3)	有效粒徑 (mm)	通過 325 號篩 %	碘值	最大含水量%	原料	尺寸	平均孔徑 (Å)
1	Barney Cheney ML1266	750～800	0.18～0.53	0.3～0.6	—	800	2	硬木	30×50	100～150
2	Barney Cheney SC1548	900	0.48～0.53	0.3～0.6	—	900	2	果殼	30×50	20
3	Barney Cheney SK1301	925	0.48～0.53	0.3～0.6	—	900	2	果殼	30×50	20
4	Calgon CAL	1100～1300	0.44	0.55～0.7	—	1000	2	煤	12×40	50
5	Calgon RB	1100～1300	0.41		70	1070	2	煤	粉末	18
6	ICI Darco S-51	650	0.24～0.29		70	950	8	褐煤	粉末	30
7	Westvaco Nuchar WV-L	1000	0.43～0.47	0.85～1.05	—	950	2	煙煤	8×30	19
8	Westvaco Buchar S-A	1400～1800	0.38～0.41	0.85～1.05	—	800	10	煙煤	8×30	23
9	Westvaco WV-DC	1500～1700	0.24～0.29	0.9～1.0	—	800	10	木材	10×25	23

表2-3　數種商業用粒狀碳的性質

物理性質及規格	ICI America Hydrodarco 3000	Calgon Filtrasorb 300 (8×30)	Westvaco Nuchar W-L (8×30)	Witco 517 (12×30)
表面積(m^2/gm)	600～300	950～1050	1000	1050
表觀密度(g/ml)	0.43	0.48	0.48	0.48
密度(反沖洗及排棄，g/cm^3)	0.353	0.417	0.417	0.481
真密度(g/ml)	2.0	2.1	2.1	2.1
粒子密度(g/ml)	1.4～1.5	1.3～1.4	1.4	0.92
有效粒徑(mm)	0.8～0.9	0.8～0.9	0.8～1.05	0.89
均勻係數	1.7	≦1.9	≦1.8	1.44
孔隙體積(ml/g)	0.95	0.85	0.85	0.60
平均粒子直徑(mm)	1.6	1.5～1.7	1.5～1.7	1.2
號(美國標準篩組)				
大於 8號，最大%	8	8	8	b
大於12號，最大%	b	b	b	5
小於30號，最大%	5	5	5	5
小於40號，最大%	b	b	b	b
碘值	650	900	950	1000
磨耗率(最小值)	c	70	70	85
灰份%	c	8	7.5	0.5
裝填後最大含水份%	c	2	2	1

a:其他粒徑活性碳之適用資料，給製造廠商處備索

b:不適用於本商品

c:製造廠商缺有效數據

第三章　吸附理論

一.吸附現象

吸附現象是吸附劑（Adsorbent）表面對外來吸附質（Adsorbate）分子之親和力（Affinity）作用。依鍵結作用方式，可分為物理吸附、化學吸附及離子吸附。

1. 物理吸附

物理吸附主要作用是凡得瓦爾力（Van der wall's force）由倫敦擴散力（London dispersion force）及靜電吸引力（Classical electrostatic interaction force）所形成。當吸附值與吸附劑相接近時其分子所帶的電子將產生連續波動。依據 London's 理論當原子或分子上之電子連續在運動時，結果將產生暫時性及迅速變動的偶極矩（Dipole moment）與 4 偶極矩（Quadrupde moment），而分子具有偶極矩或 4 偶極矩時當其接近固體表面時，將干擾固體表面之分子使分子表面之電子分佈產生波動結果，亦使固體表面之分子產生暫時性的偶極矩與 4 偶極矩之間相互作用即構成物理吸附之倫敦擴散力主要作用。而這種吸引力在偶極矩與 4 偶極矩之間或與共價性、金屬性、離子性之固體表面之間的相互作用上並無專一性（Nonspecific）。

2. 化學吸附

化學吸附是吸附質與固體表面之間因親和力產生了分子軌域的重疊作用，使得吸附質與吸附劑之間產生了化學鍵結，其性質與化學鍵相似。一般化學吸附鍵位於固體表面活性中心且化學吸附鍵遠比物理吸附作用之凡得瓦爾力強。此可以由化學吸附與物理吸附平均產生之焓（Enthalpy, -△H）證實。一般化學吸附實際放出的吸附能（焓）大於 10 kcal/mole，而物理吸附放出之吸附能小於 10 kcal/mole。

3. 離子吸附

在物理吸附之凡得瓦爾力，除了上述之倫敦擴散力外，尚有另一作用力即

靜電吸引力，這種作用力比倫敦擴散力較具專一性；尤其在偶極分子與離子固體物之間更為顯著。靜電吸引力大小與固體表面電場強度及分子被極化程度有關。靜電吸引力在極性及非極性分子與共價性的固體物之間無明顯作用，因為缺少了電場的作用。

二吸附模式

吸附模式最早由Freundlich（1907）提出恒溫吸附經驗式；隨後Langmuir（1918）提出單分子層（Unimolecular layer）吸附理論；Brunauer、Emmett、Teller（1939）由Langmuir 假設與理論導出多分子層吸附模式，又稱B.E.T.吸附方程式[7]。

1. Freundlich 方程式

Freundlich（1907）依恒溫吸附實驗結果提出恒溫吸附經驗式。

(1)吸附方程式

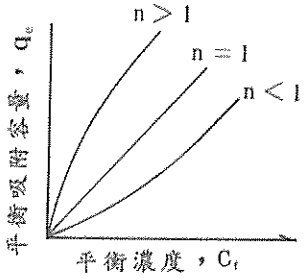
$$q_e = KC_f^{\frac{1}{n}} \cdots\cdots\cdots (3\text{-}1)$$

式中，C_f = 平衡濃度（mg/l）

q_e = 平衡濃度（C_f）下吸附容量（mg/g）

K,n = 常數

(2)吸附曲線



n > 1 為有利性吸附（Favorable adsorption）

n = 1 為直線吸附（Linear adsorption）

n < 1 為無利性吸附（Unfavorable adsorption）

2. Langmuir 方程式

(1) Langmuir (1918) 提出等溫吸附理論，其假設要點：

①固體表面具有分佈均勻的無數吸附位置 (Site) 每一個吸附位置只能吸附一個分子。

②各吸附位置對吸附質之親和力相同。

③固體表面單分子層吸附最大吸附容量為單層之飽和吸附容量。

④吸附之分子不會脫附。

(2)吸附方程式

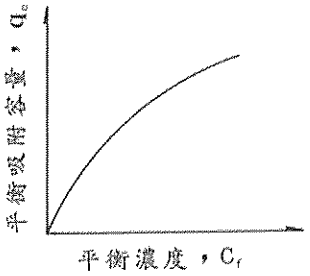
$$q_e = \frac{abC_f}{1 + aC_f} \cdots\cdots\cdots (3\text{-}2)$$

式中，C_f = 平衡濃度 (mg/l)

q_e = 平衡濃度 (C_f) 下吸附容量 (mg/g)

a, b = 常數

(3)吸附曲線



3. B.E.T. 方程式

(1) B.E.T. (1938) 延伸了 Langmuir 吸附理論至多層分子吸附現象，其基本假設為：

①在固體表面可吸附數層分子。

②每一層吸附現象可以 Langmuir 方程式解釋。

③每一層吸附能均相等。

(2)吸附方程式

$$q_e = \frac{Bq_oC_f}{(C_s - C_f)\,[\,1 + (B - 1)\,C_f/C_s\,]} \cdots\cdots\cdots (3\text{-}3)$$

式中，C_f ＝平衡濃度（ mg/l ）

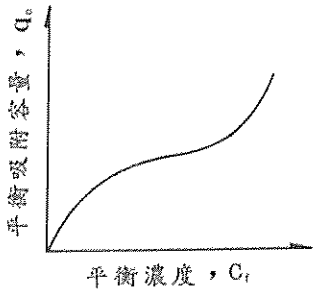
q_e ＝平衡濃度（ C_f ）下吸附容量（ mg/g ）

q_o ＝單層飽和吸附容量（ mg/g ）

C_s ＝吸附質飽和濃度（ mg/l ）

B ＝常數

(3)吸附曲線



由於活性碳表面屬非極性，故一般活性碳吸附有機物可以 Freundlich 或 Langmuir 吸附模式解釋。但對 XAD-8 及 AD-2 具極性之合成吸附劑對有機物之吸附結果，則符合 B.E.T. 多分子層吸附模式。

三、影響吸附因子

活性碳吸附有機物質是一種複雜的表面作用現象，而影響吸附平衡狀態的因素很多，主要係以吸附劑、吸附質及溶劑之性質為主[8,9,10]。

1.吸附劑性質

吸附劑材質的選用及活化過程將影響活性碳之性質，這些性質包括(1)比表面積(2)孔隙大小分佈(3)粒徑大小(4)硬度(5)表面所帶官能基及極性等將影響吸附劑去除特定有機物質特性。

(1)比表面積

比表面積與孔隙結構是吸附劑主要性質，其決定了活性碳吸附容量及溶液中可被去除吸附質之大小及類型。吸附是表面作用現象，故其吸附容量直接與可吸附的表面積有關，而實際上比表面積為決定吸附劑單層飽和吸附容量的主要因子。表面積愈大，其吸附量愈大，同時當孔隙

率（ porosity ）和平均孔徑（ mean pore radius ）降低時，增加比表面積（ specific surface area ）。當比表面積大於 1,500 m^2／g 時，平均孔徑會小於 1 nm 。當平均粒徑增加 180 %時，比表面積減少 7 ～ 8 %、孔隙體積減少 3 %。同時孔隙率（ porosity ）與粒徑（ particle size ）約呈線性增加。一般在廢水處理之活性碳的平均孔徑在 2.9 ～ 1.7 nm，比表面積在 650 ～ 1,200 m^2／g 。

(2)孔隙大小分佈

孔隙大小及孔隙大小之分佈決定於活性碳之材質、活化程度及再生次數。孔隙大小分佈影響其吸附容量及吸附速率，一般商業性活性碳其總孔隙體積及孔隙大小分佈範圍非常廣，故可利用性大。Chow David（ 1979 ）研究以顆粒狀活性碳去除二級處理之放流水中有機物質發現水中之分子分佈趨於較大的分子；此顯示以活性碳去除特定分子時應考慮適當孔隙大小分佈之活性碳以利去除效果[11]。

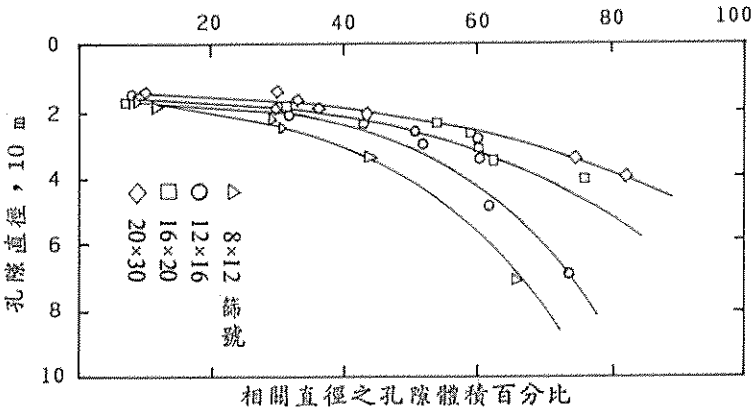


圖 3-1　孔隙大小分佈圖

(3)粒徑大小

粒徑大小對於活性碳去除有機物質之吸附容量無顯著影響。Eogorslc Faust （ 1978 ）使用八種不同粒徑大小的活性碳對七種酚類分子作

等溫吸附實驗；其研究指出活性碳平衡吸附容量不受活性碳粒徑大小的影響[12]。但Dr. T.H. Chung則有不同之看法，其對於4種篩分佈之粒徑當顆粒尺寸(particle size)從0.73mm至2.03mm對於 0.1mg/l C之氯仿(Chloroform)之吸附與溫度關係。

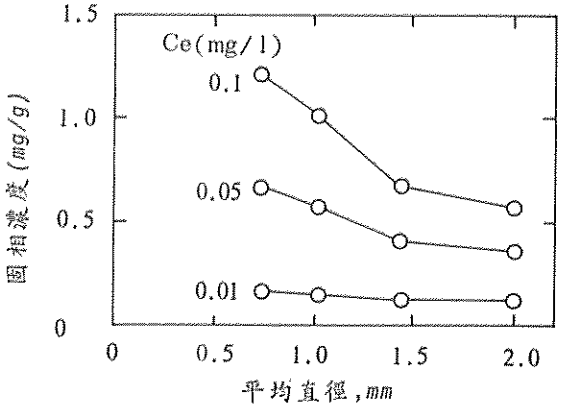


圖 3-2　不同粒徑之吸附能力

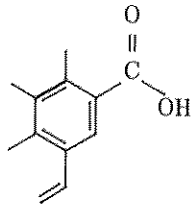
(4)硬度

硬度影響活性碳反冲洗及再生時活性碳之耗損情形。同時硬度較小之活性碳在過濾之放流水，將產生微細的顆粒則將導致過濾水質變差及產生阻塞現象而吸附水頭損失增加。

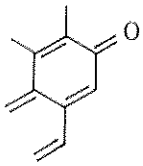
(5)表面所帶官能基及極性

在原（Virgin）活性碳表面是呈非極性，而且對非極性的有機分子具有極高的親和力。

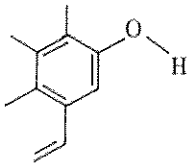
依據文獻報告可將活性碳從其所有的官能基性質分為二類即酸化活性碳及鹼化活性碳。酸化活性碳所具有氧化物官能基如圖 3-3[13]所示；能使中性蒸餾水 pH 下降並具親水性。鹼化活性碳所具有氧化物官能基如圖3-4[13]所示；能使中性蒸餾水 pH 上升並具疏水性。而這些活性碳表面之氧化物官能基性質已經被詳細研究[14,8,10]，認為在活性碳表面與有機物產生反應之主要氧化物官能基為羰基（$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ Carbonyl）



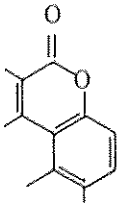
A 羧　　基
Carboxylic group



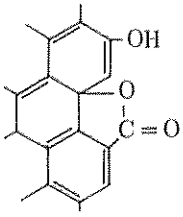
B 對醌形成羰基
Quinone-type carbonyl group



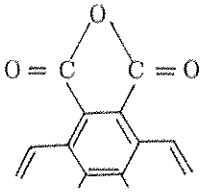
C酚氫氧基
Phenolic hydroxyl group



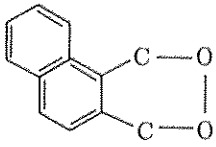
D正內脂基
Normal lactone group



E螢光素形成的內脂基
Fluorescein-type lactone group

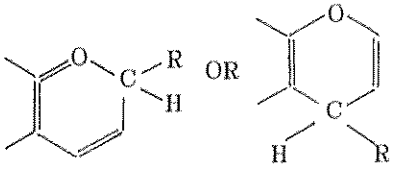


F羧酸酐基
Carboxylic acid anhydride group



G環狀過氧基
Cyclic peroxide group

圖 3-3　酸化活性碳表面氧化物官能基 [13]



苯駢吡喃
Chomene

圖 3-4　鹼化活性碳表面氧化物官能基 [13]

及羧基（$-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$ Carboxyl）。

此外吸附劑表面有金屬離子存在時會增加吸引能（Attraction energy），故藉著金屬表面吸引力作用可增加吸附速率。Cookson（1973）發現銅、鐵離子在活性碳表面時將對吸附有機物有很大影響。

2.吸附質性質

吸附質本身之物理及化學性質與其被吸附之潛能有著密切的關係，而影響其被吸附性之主要因子計有：(1)分子尺寸（Molecular Size）(2)溶解度(3)官能基及極性(4)離子化（Ionization）等。

(1)分子尺寸

吸附質分子的尺寸影響其被吸附劑吸附的效率，當吸附質之分子尺寸大時，則易受限於吸附劑微小孔隙分佈及比表面積大小的影響，則可擴散到吸附劑內表面積的分子數將減少，進而降低其被吸附容量（如圖 3 - 5）。

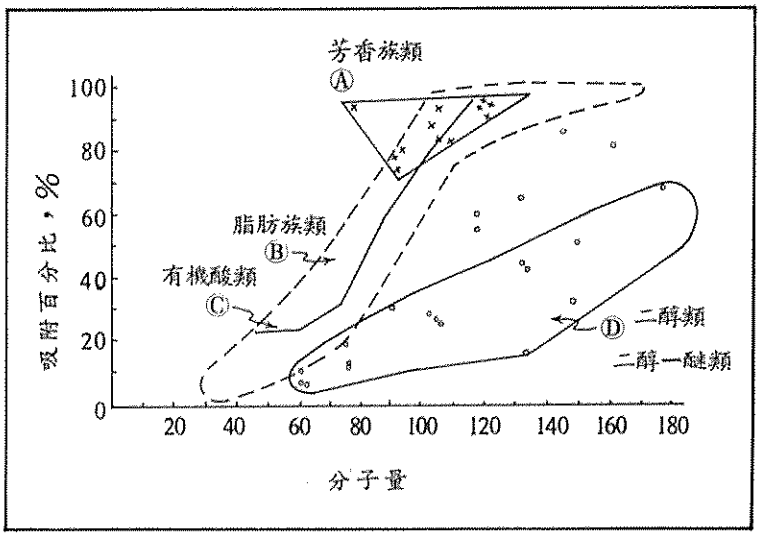


圖 3-5　分子量與吸附百分比的效應[15]

(2)溶解度

一般吸附質隨分子量的減少，其溶解度增加，而使吸附質分子的有效尺寸（Effective size）增大，故吸附質之被吸附容量降低，即所謂Lundeliu's定律。而具極性的溶質分子與高極性的溶劑之間親和力的增大使得溶質分子在溶劑中的溶解度增加，則其被吸附容量降低。就同系物（Homologous series）而言，隨分子量的增加，其溶解度降低，則其被吸附性遞增，即所謂Traube's定律[16]。而Traube's 定律是Lundeliu's 定律的一種特例。

(3)官能基及極性

官能基之特性將影響吸附質分子的極性、溶解度、分子大小及離子化（Ionization），由吸附劑性質可知吸附劑表面具有許多氧化物或是具活性官能基；這將使吸附劑與吸附質之間產生化學吸附現象而造成不可逆反應[10]。不對稱之分子結構多少將產生一些極性，但就某些官能基而言將使分子結構趨於產生高極性，這些官能基如：氫氧基（$-OH$）、羧基（$-C{=O \atop OH}$）、硝基（$-NO_2$）、胺基（$-NH_2$）、磺酸基（$-SO_3$）、氰基（$-CN$）。雖然某些活性碳是具有極性，但當吸附質之極性增加時，則其被吸附性降低[9]。

表3－1為依吸附之難易度將有機污染物分類。

表3-1　吸收難易度之分類[16]

易被吸附之有機物質	較難於吸附之有機物質
芳香族溶劑：苯、甲苯、硝基苯等 芳香族氯化物：PCB、氯化苯、氯化萘 酚及氯酚類 多核芳香族：萘駢乙烷、苯駢苊等 殺蟲劑及除草劑：DDT、阿特靈、BHC 飛佈達、克氯丹等 非芳香族氯化物：四氯化碳、氯烷基醚 類、四氯化丁烯等 高分子量煙類：染料、胺類、汽油、腐質物	醇　　類 低分子量酮、醛及酸類 糖及澱粉 高分子或膠體有機物 低分子量脂肪族

(4)離子化

當吸附質分子具有可離子化之官能基，將使分子帶有淨電荷則其極性、溶解度、分子有效大小均增大，而且具溶解性之離子化溶質在吸附劑孔隙內擴散速度遠比中性溶質慢。故具離子化之吸附質其被吸附容量隨溶解度之增加而減少。Eogorslci（1978）以活性碳吸附七種不同取代基之酚類物質，其吸附容量隨吸附質溶解度之增加而減少[12]。

3. 溶劑性質

在水溶液系統中溶劑影響吸附現象之性質有(1) pH 值(2)溫度(3)溶解性固體物(4)其他存在之有機物。

(1) pH 值

水溶液 pH 值決定物種呈中性或離子化進而影響有機物被吸附性；一般中性物種易被吸附。對於一般活性碳而言其吸附有機物容量隨 pH 值下降而增加。對於一系列以有機酸為吸附值之研究指出其被吸附容量達最大時之 pH 值亦同時即為吸附質離子化程度最小時[9,10]。對於一般有機物其被吸附最佳 pH 值為 PK_a-1[17,18,20]，對兩性化合物其被吸附最佳 pH 值為等電點（Isoelectric point）[19,20]。

一般而言，水中之吸附能力隨 pH 降低而增加，但是對於氯仿而言，其吸附力與 pH 值無關。

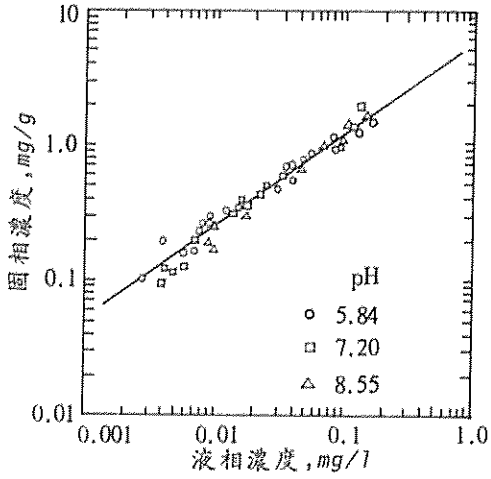


圖 3-6　不同 pH 值之吸附能力

(2)溫度

一般物理吸附是放熱反應故溫度上升吸附容量下降，但溫度升高吸附容量呈遞減現象，經實驗結果唯在低表面負荷（例如：酚濃度小於 200 μmole/l）時才明顯。圖 3-7 表示對於 *Chloroform* 之吸附與溫度關係。

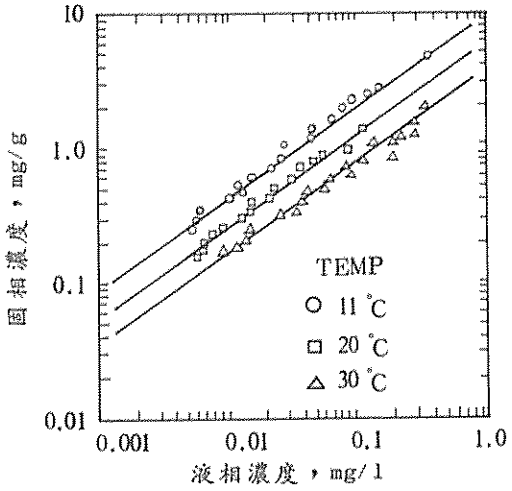


圖 3-7　氯仿在不同溫度時之等溫吸附曲線

(3)溶解性固體物

溶解性固體物對吸附現象之影響尚未被詳細研究；Faust（1978）研究指出磷酸鹽緩衝液之存在對平衡吸附容量並無影響；Coughlin（1968）研究指出無機鹽類存在將影響平衡吸附容量[21]。

(4)其他存在之有機物

由於其他可被吸附有機物之存在，在有限的活性吸附位置競爭下，將使特定有機物被吸附容量下降。同時會使貫穿曲線（Break through curve）呈陡峭（Sharp）狀。

第四章　脫附原理

一、理論探討

在本質上脫附現象是吸附現象的逆反應。在一個吸附質—吸附劑—溶劑系統中吸附質分配於溶劑與吸附劑上主要受(1)吸附質在溶劑內之溶解度(2)吸附質與吸附劑表面親和力而定。吸附質與吸附劑表面之親和力主要與活性碳表面存在之官能基、電荷及吸附質分子結構有關[22,23]。若是物理及離子吸附，則是可逆的吸附反應可選用適當的化學再生劑，如有機溶劑或氧化劑，利用其對吸附質的溶解度或氧化力將吸附劑自活性碳表面洗出至溶劑上使活性碳再生。若是化學吸附，則是不可逆吸附反應，例如以 CO_2 超臨界流體（Super critical carbon dioxide fluid）再生飽和吸附酚之活性碳仍有部份酚被吸附在活性碳上，以甲醇來再生飽和吸附染料之活性碳亦得同樣結果。

物理吸附產生的焓遠小於10 kcal/mole，是放熱反應。化學吸附產生之焓遠大於10 kcal/mole，可能是放熱或吸熱反應。故可以熱處理來將吸附質熱解氧化並活化活性碳。一般熱處理再生是在缺氧狀況下以蒸氣或二氧化碳氣體來熱解吸附質並活化活性碳；因為蒸氣與碳（Char）是吸熱反應不易氧化活性碳，並且反應較易控制。

表面張力

由 Gibb's（1966）方程式可推導出吸附與表面張力關係

$$dr = -RT_a\Gamma\frac{dC_i}{C_i} \cdots\cdots\cdots (4\text{-}1)$$

式中，r = 界面之表面張力（Interfacial tension）

T_a = 絕對溫度

R = 氣體常數

Γ = 平衡時每單位表面積之吸附質量

C_i = 稀水溶液中吸附質濃度

由（4-1）式可知當吸附質加入使表面張力減少則 Γ 值增加，是吸附

現象。當吸附質加入使表面張力增加，則Γ值減少，是脫附現象[9,24]。

二脫附（再生）方法比較

由文獻報告可知已有各種再生方法應用於活性碳再生技術上。將各種再生方法可歸納為三類：(1)熱處理再生法(2)化學處理再生法(3)生物處理再生法。將上述三類再生方法、再生原理、研究結果及文獻列表比較於表 4-1 。

表 4-1　活性碳再生方法比較[13]

再生方法	再生原理	研究結果
熱處理再生法	以熱將吸附質氧化，並使活性碳活化	再生效率較高活性碳損失率大
化學處理再生法	以溶解度或氧化力將吸附質置換，並使活性碳再生	再生效率較低活性碳損失率小
生物處理再生法	利用好氧細菌產生細胞外酵素將吸附質分解，並使活性碳再生	再生效率低溶氧 $DO \geqq 4mg/l$

文獻中以熱處理方式，再生活性碳之技術有：濕式氧化法（Wet oxidation）、間接加熱法（Indirect heating）、輸送反應爐法（Transport reactor）、流動床燃燒法（Fluidized bed Furnaces）、多床爐法（Multiple hearth furnaces）及旋轉窯法（Direct-fired rotary kilns）等。茲將各單元對顆粒活性碳（GAC）或粉末狀活性碳（PAC）之操作特性與優缺點列表比較於表 4 - 2[13]。以化學處理法再生活性碳之技術有：酸或鹼再生（Acid or Base regeneration）、化學氧化法（Chemical oxidation）、溶劑萃取法（Solvent extraction）等。茲將各方法對顆粒狀活性碳（GAC）之操作與優缺點列表比較於表4-3。

三熱處理再生法

活性碳熱處理再生步驟：

(A)烘乾：碳—吸附質 + $H_2O_{(l)}$ $\xrightarrow{105 \sim 110\ ^\circ C}$ 碳—吸附質 + $H_2O_{(g)}$ ↑

(B)熱解：碳—吸附質 $\xrightarrow{480 \sim 760\ ^\circ C}$ 碳 • C* + 揮發性吸附質

表 4-2　活性碳以熱處理方式再生方法之比較[13]

吸附劑型式	熱處理方式	操作特性	優點	缺點
粉末狀活性碳（PAC）	濕式氧化法	將PAC 泥漿（固體物含量約6－8%）放在加壓通蒸氣的熱反應器內再生。	● 反應為一個密閉系統，其最後排放氣體不含顆粒物質且臭味易控制。 ● PAC 泥漿再生前後不用脫水。 ● 於氧化過程中PAC 損失量較低。	● 需有一個特別的電力系統供給高壓泵及壓縮機所需電源。 ● 再生反應中會產生可溶性低分子量有機物及含氮化合物。
	間接加熱法	此再生方法一般用於化學程序的再生，目前有一實驗廠研究PAC之再生即AST(Atomized Suspension Technique）其利用間接方式進行PAC 再生。	● 依AST 研究，此方法在缺O_2的反應器中能得到高的回收率接近100%。 ● 再生後PAC的活性比原來的更具活性。	● 此再生方法尚在研究發展中。
	輸送反應爐法	此再生方法將PAC（固體物含量約10%）直接注入一個燃燒反應爐中，溫度維持在760～800℃，且PAC在反應爐內停留時間約1秒。	● 依研究報告，以此方法再生效率在90%～84%之間。	● 尚在研究發展中。
	流動床燃燒法	將經過脫水的PAC（固體物含量約25%）直接送入裝有砂（inert）介質的流動床中溫度維持在650～815℃，PAC 停留時間約4～8秒。	● 流動床之溫度與燃燒氣體的控制優良，且能使PAC 連續方便的送入再生效率均可以達90%。	● 熱效應比多床爐或旋轉窯低。
顆粒狀活性碳（GAC）	多床爐法	此再生方法有三個步驟先在105℃下烘乾然後在600～800℃下熱解，最後在800℃～900℃的高溫下將活性碳在活化烘乾時間約15分，熱解時間約4分，同時產生活性碳的再活化。	● 反應的溫度及停留時間容易控制改變。 ● 熱能較有效的供應及利用。 ● 在爐床上的活性碳能均勻分佈使GAC 再生較均勻。	● 有腐蝕、殘渣（Slag）、活性碳高損失率及添料中斷等問題。
	旋轉窯	將欲再生的活性碳放於旋轉窯中使其在傾斜的旋轉管中滾動而與蒸氣接觸使GAC 產生再生。	—	● 所需空間較大。 ● 熱效率較低所需燃料較大。 ● 維護費用較高。 ● 再生時通入活化氣體的速率低而活化時間較長，活性碳損失較大

表 4-3　活性碳以化學處理方式再生方法之比較[13]

吸附劑型式	化學處理方法	操作特性	優點	缺點
G.A.C	酸或鹼再生	利用在鹼性的條件下進行有機酸（organic acid）的離子化，同樣在酸性條件下進行有機鹼（organic bases）的離子化一般強離子化物種的被吸附性較低。	• 酸或鹼再生去除被吸附之物質有 Phenol, Cresol, acetic acid 及一些化學製藥工業的物質可以此方法再生 GAC。 • 此再生方法可以回收有用物質。	• 由實驗結果知活性碳的再生效率不高。
	化學氧化法	利用高氧化性物質如 Cl_2, $KMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, O_3, H_2O_2 來氧化被吸附物質，而使 GAC 再生。	—	—
	溶劑萃取法	利用有機溶劑將 GAC 吸附的有機物質萃取出來，所使用的溶劑可以回收，脫附的物質亦可回收利用目前實驗結果有些污染物質可以使用溶劑萃取方法脫附來再生包括醋酸(Acetic acid)、芳香族酸(Aromatic acid)、氯化芳香族(Chlorinated Aromatics)、酚(Phenols)、酯(esters).	• 使用溶劑萃取可以不破壞被吸附物質，並可以回收利用，同時使用溶劑亦可以回收。 • 依研究指出當被吸附物質的量增加時以溶劑萃取方法或化學反應方法再生的效果比以熱處理方式再生的效果好。	• 就目前研究結果溶劑萃取法 GAC 再生效率均較低，同時再生效率與溶劑及吸附質之化學性質有密切關係。

(C)再生：碳・$C^* + H_2O_{(g)}$（蒸氣）$\xrightarrow{800 \sim 980\ ^\circ C}$碳 $+ C^*O + H_2$

一般以蒸氣（Steam）來再生因為：(a)蒸氣與碳 C^*(Char)是吸熱反應，不易將活性碳材質氧化，(b)反應較易控制，在 800～920 ℃時反應產生 CO 或 H_2 。

熱解時活性碳之重量損失率（Weight loss rate）與活性碳粒徑大小與分佈無關，而與活性碳原材質有關。但 Kunio（1978）[25]，則認為活性碳重量損失率與活性碳原材質無關，而與再生溫度及蒸氣分壓有關。EPA（1970）[26]，報告指出活性碳重量損失率與活性碳顆粒孔隙結構之相關性大於粒徑之大小與分佈。

活性碳吸附吸附質之量與熱解時活性碳重量損失率及其再生效率無明顯關係[25,26]。依 Suzuki（1978）及 Urano（1982）之研究認為，活性碳在氮氣下熱解時，吸附質依其被熱解性質可將吸附質分成三類：(1)第一類有機物，在熱解時遵循簡單汽化（Vaporization）步驟且無殘餘物留在活性碳上，(2)第二類有機物，在熱解時不遵循簡單汽化步驟，但無殘餘物留在活性碳上，(3)第三類有機物，在熱解時有部份吸附質殘餘在活性碳上。將 Suzuki 與 Urano之研究結果整理於表 4-4 。

Kunio（1980）[25]，認為活性碳熱處理再生效率與吸附質之性質無顯著關係；而與蒸氣熱解時活性碳之重量損失量有關；其再生效率隨活性碳重量損失量增加而遞增。

四化學處理再生法

化學處理再生依其化學再生劑之性質可分為無機化學再生與有機化學再生。影響化學處理再生之因子如下：

1.無機化學再生

(1)氧化劑

文獻上曾被用來再生活性碳之氧化劑有：H_2O_2、$K_2Cr_2O_7$、$Na_2Cr_2O_7$、Na_2O_2、NaOCl、$KMnO_4$、$K_2S_2O_8$、Cl_2 及 Br_2 等。由 Martin（1985）[22]，實驗結果可知一般氧化劑之再生效率偏低。同

表4-4　Suzuki及Urano研究的有機物在熱解下之分類

有機物在熱解下之分類	有機物	
	Suzuki研究的有機物	Urano 研究的有機物
第一類	苯，甲苯，對二甲苯，丁醇，辛醇、丁酸	
第二類	己酸，二苯甲酮，香蘭醛	苯甲酸，水楊酸，苯胺，酚，氯酚，硝基酚，β－萘酚，間苯二酚
第三類	酚，β－萘酚，木質素，腐質酸，苯甲酸，P-氫聯苯，甲基藍	苯磺酸，磺酸，十二基苯磺酸

時氧化劑可改變活性碳表面化學特性，而具有含氧官能基帶有極性，使其對有機分子之吸附量降低。

(2)酸鹼溶液

酸鹼溶液如HCl 、NaOH 。以NaOH 來再生飽和吸附酚之活性碳效果良好，因產生了鈉酚鹽類，若同樣活性碳以HCl來再生，則再生效率較低，因酚在酸性溶液中易被吸附。

2.有機化學再生

有機化學再生利用有機溶劑之溶解度將吸附劑內之吸附質洗出而使活性碳再生。該技術首先被應用於醫學研究領域。係將動植物分泌產生之代謝物質分離。Allen (1971) [27] 研究指出飽和吸附活性碳之含水量減少，將使有機溶劑再生率增加；此外再生前吸附劑之烘乾程度對各種有機溶劑之再生效率有顯著影響。

在文獻上曾被用來再生活性碳之有機溶劑有：羧基酸類、醇類、鹵烷類、苯及丙酮等。一般有機溶劑其對活性碳之再生效率隨有機溶劑分子量

減少而增加，因為分子量愈小愈容易進入活性碳微孔隙內而將吸附質洗出。再生效率並隨有機溶劑濃度增加而提高，對於不同吸附質，則隨吸附質分子量的減少，而使得活性碳再生效率降低。

第五章　吸附塔設計原理及程序

一吸附可行性之評估

評估顆粒活性碳對某一特定進水處理之可行性，首先須在實驗室作出液相吸附等溫線，由此可判定此廢水使用吸附法處理之可行性；此外，並可估計一定量活性碳之吸附容量，若進水濃度 C_o已知，則處理此一已知容量之污染液之理論活性碳需用量可計算出。茲將一般實驗室規模等溫吸附實驗之設備與步驟簡述如下：

1. 實驗設備　（圖 5-1 ）

(1)振盪器（ Shaker　）或瓶杯試驗（ Jar Test）設備

(2)粉狀或碎粒活性碳

(3)燒杯、定量吸管與其他玻璃器皿

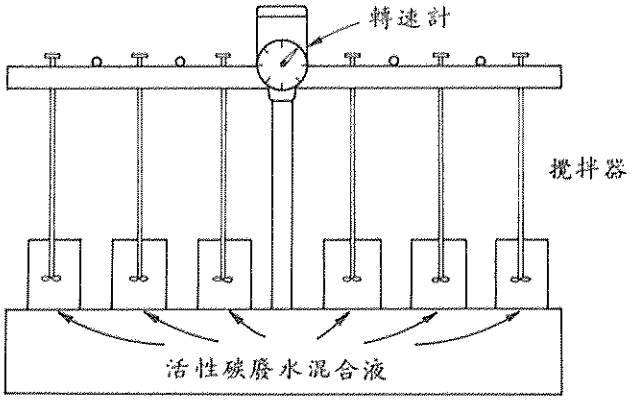


圖 5-1　實驗室規模用於測定活性碳吸附等溫之瓶杯試驗機

2. 實驗過程　(Experimental Procedure)

(1)將六個至八個三角錐瓶（振盪試驗用）或燒杯（瓶杯試驗用）加入固定體積的廢水，確定初始的有機物濃度以 BOD 、COD 、TOC 或 TOD等水質項目精準地表示，其他項目如：色度或MBAS （甲基藍活化基質）等。

(2)以既定的X/M初始比值，稱不同的試驗用活性碳（預前清洗過）加入於各容器中，而X/M值可由 0.05 至 5.0 lb COD/lb 活性碳 。若廢水中有任何揮發性化合物存在，試驗前須以冲氣（ air stripping ）處理去除，繼之，再準備一組"空白試驗組"（容器內僅含有廢水而無活性碳）以修正容器內廢水振盪（或瓶杯）試驗。

(3)開始進行三角錐瓶等溫振盪試驗（或燒瓶瓶杯攪拌試驗）並連續測定分析有機物濃度隨時間之變化，而取出分析用之試驗水樣總體積，不可超過原試驗水總體積的 5%，最好的分析方式為使用僅須微量水樣的 TOC 或 TOD 測定技術，而且所有分析的水樣須預前過濾後再行測定。

(4)直到三角錐瓶或燒杯內有機物濃度達穩定平衡，此時記錄下反應時間並註明平衡濃度大小。

(5)以實驗所得 X/M 比值對平衡濃度（ c ）作圖於雙對數紙上，X/M為縱座標，c 為橫座標，而得等溫吸附曲線，用以判斷其是否可用吸附法處理。每個三角錐瓶或燒杯試驗結果皆代表對數圖上一點座標。

二動力式管柱實驗（ Dynamics column tests ）

在進行完畢吸附可行性評估之後則利用管柱實驗求得最適之操作容量及接觸時間，以求去除污染物所需之管柱大小、數量、接觸時間。模廠規模活性碳管柱（圖 5-2 ）所需之設備如下：

1. 準備三個至六個丙烯酸壓克力管柱，大約尺寸為直徑 3 至 6 英吋與管深 6 呎。並附有：連接管、調整閥、壓力計與抽水泵等設計，以便有足夠反冲洗操作設備，而每根管柱皆須附有壓力計（ pressure gauges ）。
2. 選用之粒狀活性碳
3. 裝填含有砂層之過濾管柱（若需要的話）
4. 每根管柱取樣設施（如：採樣口）
5. 流量測定設備

模廠規模之活性碳管柱（ Pilot-Scale Carbon Columns ）之實驗步驟如下

1. 裝配好活性碳管柱（塑膠製），如同圖 5—2 ，配置時儘量接近入流原

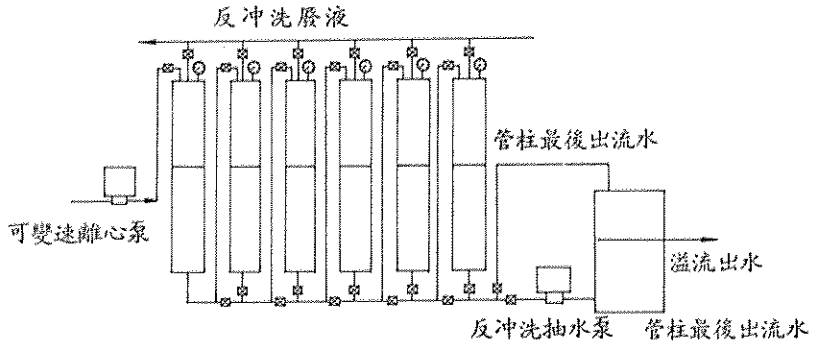


圖 5-2　模廠規模活性碳管柱之流程圖

水儲存槽，以減少抽水泵水頭損失。使用可變速離心抽水泵以利於彈性操作，若入流廢水中懸浮固體量（ SS ）或油脂含量過高（ ＞50 mg/ℓ ），則須加裝一根預前過濾管柱，以減少反冲洗次數。

2. 整個管柱系統皆須有連接管與閥門控制，以便於個別管柱利於採樣與個別反冲洗操作。一般以向下流操作，倘若研究需要亦可以向上流（ Upflow ）方式操作。

3. 將各管柱裝填入既定量的試驗活性碳，每根管柱所含活性碳量相同。並在管柱外皆以塗黑或包覆方式，避免光線射入管內，這樣可減少管內藻類生長機會與反冲洗頻率。

4. 於既定的流速與初始條件下開始操作，並於各管柱出流水採樣分析水質變化（每天至少一次）。若須要混合性水樣（ Composite Samples ），則可以電磁閥門（ Solenoid Valves ）操作輸送各水樣至混合水樣儲水槽內。

收集的水樣之水質分析項目可參考以下參數：

a. BOD_5

b. COD

c. TOD

d. TOC

e. 酚類化合物（ Phenolic materials ）

f. 色度（ Color ）

g. MBAS

h. 總凱氏氮（TKN）

i. 特定有機物或無機成份

5. 由最後一根管柱流出水須收集在55加侖儲水桶內，以作為反冲洗水源之用，每根管柱皆能以例行條件或特定的壓力差進行反冲洗操作。

6. 操作試驗須能持續直到穿透曲線完成，舉例言之，須使最後一根管柱出流水質達到接近第一根管柱入流水濃度，實驗結果如圖 5-3 所示。

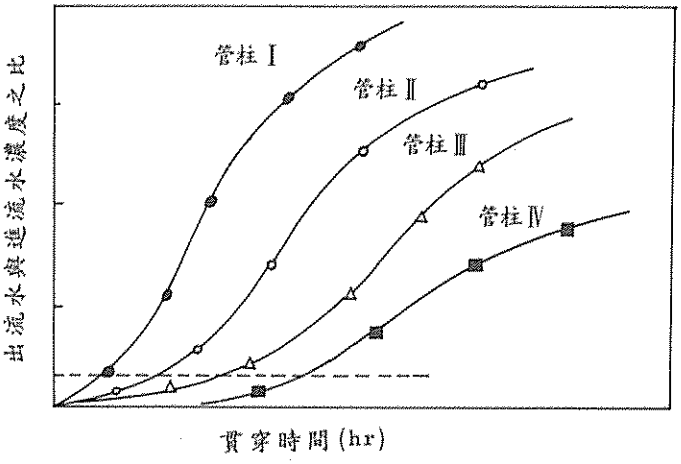


圖 5-3　BDST 管柱貫穿試驗結果

7. 根據圖 5-3 所得之實驗數據可做出吸附床高度與操作時間之關係直線（如圖 5-4 所示），由圖 5-4 中直線之線率(a)與截距(b)可得 BDST 之設計方程式。

$$t = \left(\frac{N_o}{C_o V}\right) X - \frac{1}{KC_o} \ln \left(\frac{C_o}{C_B} - 1\right) \cdots\cdots\cdots (5\text{-}1)$$

或 $t = ax - b$

式中，t = 操作時間，hr

X = 塔高，ft

V = 水力負荷，ft/hr

C_o = 進流濃度，ppm

C_B ＝放流濃度，ppm

N_o ＝吸附效率，mg/l

K ＝吸附速率常數，l/mg-hr

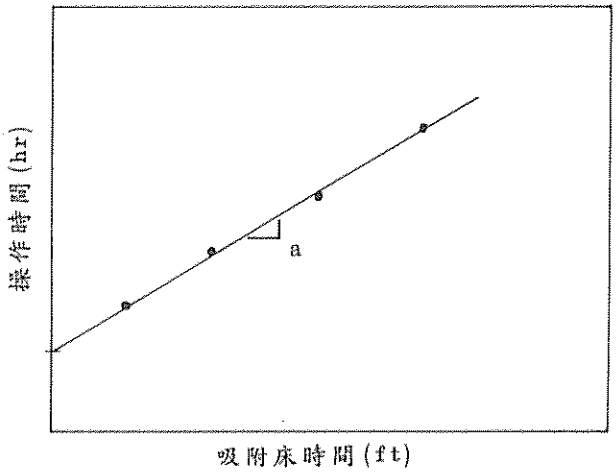


圖 5-4　吸附床高度與操作時間關係直線

三吸附塔設計程序之確定

有關吸附塔設計常用之方法計有① BDST (Bed-Depth/Service-Time) ②MTZ (Mass-Transfer-Zone) ③MADAM (Michigan Adsorption Design and Applications Model-I) 等；由於MADAM 法涉及相當多的參數及繁雜之數值分析法在實際工程上之設計則以BDST 及MTZ法為優先考慮，而其中MTZ法則常用於空氣污染控制工程設計上，在廢水處理工程上則以BDST 法為主。故本文於此僅介紹BDST 法，其設計程序如下：

1.基本資料建立

(1)水力流率 (Hydraulic Flow Rate), Q, mgd.

(2)可吸附性有機物之入流濃度，C_o, mg/l.

(3)可吸附性有機物之流出濃度限值，C_B, mg/l.

(4)非吸附性有機物濃度，C_n, mg/l.

(5)管柱操作方式

(6)水力負荷率（Hydraulic Loading Rate），Q_A，gpm/ft²

(7)有機物去除特性,以濃度穿透曲線（Breakthrough Curve）與床深使用時間曲線（Service Time Curve）

(8)活性碳物理性質

(9)反冲洗所需之吸附床膨脹率（Bed expansion），E，%.

(10)單位循環之活性碳損失率，L_c，%

(11)反冲洗負荷率，qw，gpm/ft²

(12)反冲洗時間，T_B，min

(13)反冲洗頻率，f_B，day^{-1}

2. 設計參數之建立

(1)活性碳之選用

採用不同型式的粉狀活性碳進行間歇式等溫吸附平衡試驗，以選擇出適用於特定用途之最佳活性碳。若需使用向上流吸附系統，則可以管柱操作（Column Operation）試驗選擇較細之顆粒活性碳（Carbon）。

(2)有機物去除特性之建立

使用三個（或更多）管柱串聯成一個小型（Prototype）系統，於一定的床深與流量範圍下，進行管柱試驗。估算小型管柱系統之水力負荷與吸附床總深度，一般水力負荷範圍為2至8 gpm/ft²，而空床總停留時間為15至90分鐘。以一串聯排列考慮，估計單一管柱的活性碳深度，一般使用範圍介於4ft至20 ft 之間。最後，繪製管柱出流水濃度穿透曲線（Breakthrough Curves）與建立BDST曲線以得出預期放流水水質（Desired Effluent Quality）與廢棄活性碳量（Carbon Exhaustion Level）。

3. 設計程序 (Design Procedure)

(1)選擇設計參數（Select Design Parameters）

基於操作條件與實驗結果所需，以下即為選用之參數：

a. 活性碳型式

b. 操作方式（表 5-1）

表 5-1　各種活性碳操作方式之比較說明

平行（並聯）吸附	1.適用於大體積 2.往下流時，適用於較平均懸浮粒子（65～70 ppm）高的固體物 3.費用較其他方法低 4.因流出物是來自不同管柱的混合體，故較不適合流出物的限制低的情形
連續（串聯）吸附	1.大體積系統者 2.使用逆流式活性碳 3.流出物的濃度較低 4.適用於往下流而較平均懸浮粒子（65～70 ppm）大的固體物。 5.費用較並聯吸附昂貴
流　動　床　式	1.使用逆流式活性碳（最有效率的使用活性碳） 2.懸浮固體必須極微量（＜10 ppm） 3.最適用於小體積系統 4.資金及操作費比較高 5.並聯與串聯吸附皆可使用
膨　脹　往　上　流 (Upflow-expanded)	1.逆流式使用活性碳（如果是串聯法） 2.能處理大的懸浮固體（被允許通過的） 3.床中流量大者（～15 gpm/ft^2）

c．水力負荷率

d．串聯系統中單一管柱深度

e．廢棄活性碳量

(2)制定總床深（Establish Total Bed Depth）

由BDST 曲線決定單一管柱於既定廢棄量下之使用時間（Service Time），並以此使用時間大小求得預期放流水水質限制下之總床深（Total Bed Depth），而所需的管柱數目可以下式計算：

$$n = \frac{L}{\ell} + 1$$

上式中，n ＝串聯管柱數目（包括已再生過的一個）

L ＝總床深，ft

ℓ ＝單一管柱床深，ft

單一管柱的總長度（包括反冲洗膨脹允許長度、水頭損失與其他附屬設備等）可由下式計算：

$$H = \left(1 + \frac{E}{100}\right)\ell + \triangle H$$

上式中：H ＝單一管柱總長度，ft

$\triangle H$ ＝水頭損失與附屬物之允許深度，ft

E ＝反冲洗膨脹率，%

(3)計算截面積（Caculate Cross-sectional Area）

活性碳吸附床截面積可以下式計算：

$$A = 694\frac{Q}{Q_A}$$

上式中：A ＝吸附床截面積，ft^2

Q ＝流量，mgd

Q_A＝水力負荷率，gpm/ft^2

(4)計算活性碳總需要量（Calculate Total Carbon Inventory）

活性碳總需要量計算式為：

$$W = \rho_c \cdot n \cdot A \cdot \ell$$

上式中：W ＝活性碳總需要量，ℓb

ρ_c＝活性碳密度，$\ell b/ft^3$

(5)計算再生需要量（Calculate Regeneration Requirements）

連續再生所需的時間間隔可由穿透曲線決定，而所需的再生容量（Regeneration Capacity）計算式如下：

$$R = \frac{W}{n \cdot \triangle t}$$

上式中：R ＝活性碳再生容量，ℓb/day

△t ＝每次再生所需時間間隔，day

(6)計算活性碳補充量

活性碳補充需要量可以下式計算：

$$\omega = \frac{L_c \cdot R}{100}$$

上式中：ω ＝活性碳補充量，ℓb/day

L_c ＝每次再生活性碳損失率，%

(7)計算反冲洗需要量（Calculate Backwash Requirements）

反冲洗流量計算式：

$$Q_w = q_w \cdot A$$

上式中：Q_w ＝反冲洗流量，gpm

q_w ＝反冲洗水力負荷率，gpm/ft²

系統總反冲洗需要量，以處理入流流量百分率表示如下：

$$P = 0.0001 \frac{(n-1) \cdot Q_w \cdot T_B \cdot f_B}{Q}$$

上式中：P ＝反冲洗使用之廢水百分率，%

T_B ＝反冲洗時間，min

f_B ＝反冲洗頻率，day⁻¹

四活性碳單元操作系統

一個標準之活性碳單元操作系統除包括管柱吸附系統外，尚有脫附等裝置，如圖 5-5 所示。

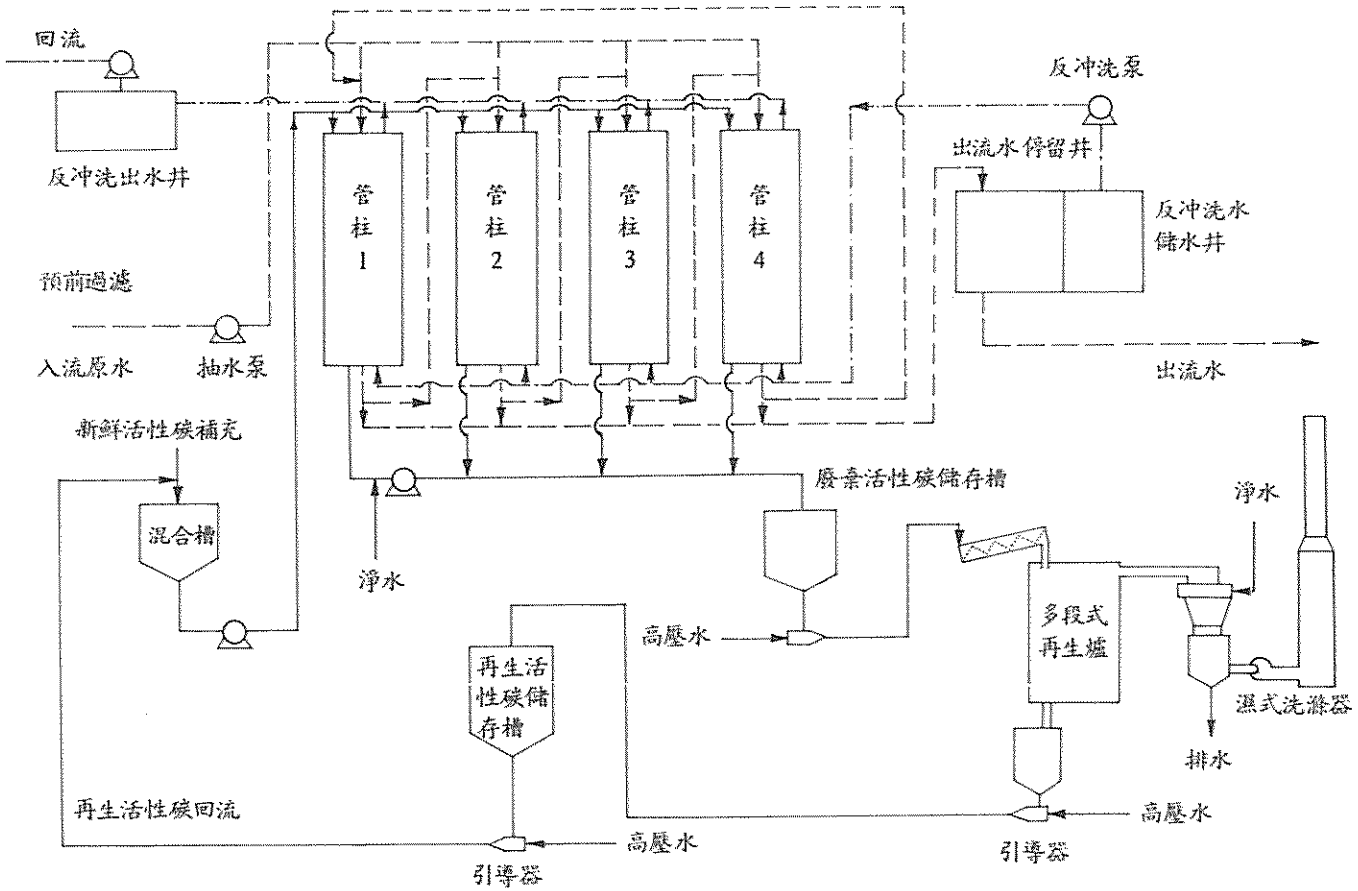

回流
反冲洗出水井
預前過濾
入流原水
抽水泵
新鮮活性碳補充
混合槽
管柱1
管柱2
管柱3
管柱4
淨水
反冲洗泵
出流水停留井
反冲洗水儲水井
出流水
廢棄活性碳儲存槽
高壓水
多段式再生爐
淨水
濕式洗滌器
排水
再生活性碳儲存槽
再生活性碳回流
高壓水
引導器
高壓水
引導器

圖 5-5　系統流程圖

第六章　工業廢水處理應用實例探討

活性碳在國外已被廣泛地應用於各種不同之工業類別如：染整、煉油、清潔劑、化學、塑膠、農藥、製藥、染料……等（表 6-1 ）所示。本文僅以國內目前極具潛力以活性碳法處理之工業廢水為例說明如下。

一染整廢水

表 6-2 顯示出各種吸附劑（脫色碳、富勒土、矽土、木炭、泥炭、礬土及矽藻土等）對酸性、直接性、鹽基性及分散性染料之吸附能力，其中以脫色碳及泥炭兩種吸附劑之吸附能力為最佳。一般而言，鹽基性之染料最易被吸附而直接性染料最不容易被吸附。表 6-3 則提供各種吸附劑去除單位重量染料之成本比，顯然地木炭及泥炭兩種吸附劑其成本較低，而礬土及矽土成本較高。綜觀上述，根據表 6-2 各種吸附劑之吸附能力及表 6-3 中各種吸附劑之成本分析，可建議泥煤為最適宜選用之吸附劑。

表 6-4 為美國地區三種主要「活性碳（ Nuchar WV-G, Calgon 400 及 Witco 57 ）對鹽基性及分散性染料之吸附結果，顯然地這三種活性碳對於表 6-4 中所列之鹽基性及分散性二染料之吸附能力無顯著之不同；表 6-5 則表示褐煤及瀝青煤兩種活性碳實際用於染整廢水處理廠之現場操作資料，結果顯示褐煤之吸附能力顯然地較瀝青煤為佳，而瀝青煤（ 8 × 30 mesh ）對鹽基性及酸性染料之吸附能力（ 1.16-2.43 #/1000 gal 活性碳）遠高於分散散性及酸性染料之吸附能力（ 0.16-0.86 #/1000 gal 活性碳）此外，美國 Rohmn Hass 公司製造之 XAD - 7 樹脂，其對色度之去除率又較一般所使用之活性碳為佳。

二農藥廢水

Rizzo（ 1972 ）研究溶解在水中的物質（農藥）經吸附處理後可去除 99.9 %，即製造 2,4-D，MCPA，2,4-DB 的農藥廠每天產生 600,000 l/d 廢水含有 10 ppm 的 Phenol 、Cresol ， 100 ppm 的 Chlorophenols 、Chlorocresols 經活性碳處理後則 Combined Phenolics 之濃度 < 1 ppm。又廢水含有 Endrin、

Heptachlor濃度≦1 ppm經吸附處理則放流水濃度可減為≦1 ppb。使用的Resin（如XAD-4）可以Isopropanol再生而以蒸餾法（distillation）回收。活性碳（樹脂resin）吸附可以用於濃縮廢水中污染物濃度及回收乳化殺草劑中的AI物質，並可經由再生回收AI但要純化AI則實際利用上不大。活性碳吸附用濃縮、分離、控制有機物質，但有機物（農藥）僅被吸附而非被分解，因此毒性仍在甚至因濃縮作用而增高，廢棄活性碳之處置需比照高濃度之有害廢棄物處理之。活性碳吸附較適合用於去除低濃度的農藥廢水（≦100 ppm）。

活性碳對有機物有很好吸附效果，依據EPA報告[28]，製造下列農藥廢水在相當程度上可以活性碳來去除廢水中的有害物質：Acrolein, Alclrin, α-BHC, β-BHC, γ-BHC, Chlordaone, DDE, DDT, Dieldrin, α-Endosulfan, β-Endosulfan, Endrin, Heptachlor及Heptachlor epoxide（表6-6）。

三金屬廢水處理

雖然活性碳經常係用以去除有機物，但對於若干特殊金屬污染物仍具有相當良好之吸附性，例如：Sb, As, Bi, Cr^{+6}及Sn等（表6-7）；對於Ag, Hg, Co及Zr等具良好之吸附能力（表6-8）；對Pb, Ni, Ti, V及Fe等則尚具吸附能力（表6-9）；對於Cu, Cd, Zn, Be, Ba, Se, Mo, Mn及W等，則通常具低或未知之吸附潛能（表6-10）。

四清潔劑（ABS）廢水

根據ABS以吸附去除之試驗報告中顯示，試用之四種吸附劑分別為活性碳AC-A、活性碳AC-B、XAD-2及XAD-8（表6-11），經試驗結果以AC-B最佳，不論吸附能力或投資成本均較其他三種為佳，其次為XAD-2。各吸附劑之恒溫吸附結果以AC-A與AC-B符合Langmuir模式（表6-12），而XAD-2與XAD-8符合BET模式（表6-13）。操作條件上降低pH值可以有效增加吸附容量，於相同入流水濃度與流量控制下，pH由5～6降到2時，XAD-2之貫穿體積由800 ml增加到920 ml，貫穿容量由1.85 mg/ml增到21.97 mg/ml。而吸附劑之再生，經由分批式萃取，蒸餾、分餾回收等試驗，並參考

各溶劑之生產成本，初步評選甲、乙兩種再生溶劑，結果顯示甲醇為最佳萃取溶劑，其再生效率為 93.6 %大於乙醇再生效率 86.9 %。以AC-B 與XAD-2吸附劑吸附家庭污水原水，其 $COD_{NON-MBAS}$ 平均去除率為 79.6 %與 55 %，貫穿容量為 128.04 mg COD/ml 與 39.2 mg COD/ml ，而 COD_{MBAS} 平均去除率為 98.8 % 與94%，貫穿容量為 15.4 mg COD/ml 與 10.3 mg COD/ml 。

五酚類化合物廢水處理

酚類化合物包括種類很多，其中以酚、二氯酚、三氯酚、五氯酚、氯甲酚、2-4二甲基酚及亞硝基酚等均列為USEPA 的129種優先管制之毒物名單中。對於化學品、染料、塑膠、煉油等來源之酚若使用活性碳處理，其去除率均可達99%以上。表 6-14 為 Phenol, 2-Aminophenol, 2-Chlorophenol 及 β-Naphthol對活性碳（ Sybron）之平衡吸附容量；若上述酚類化合物考慮使用化學藥品如表 6-15 所列，其對不同之吸附質則呈現出不同之再生效率；但若僅考慮使用乙醇再生時點，再生液反洗體積與吸附質累積洗出百分率及邊際累積洗出百分率，如表 6-16 所示；但若考慮使用熱處理再生時，在不同操作條件下：溫度（ 800°～900℃）與蒸氣分壓（ 0.08～0.12 atm ），其重量損失係數及活性碳熱處理再生效率均有不同，如表 6-17 所示。

六環狀芳香族碳氫化合物廢水

環狀（或多環狀）芳香族碳氫化合物，化學特性上多屬毒性或不易被生物分解者，故在廢水處理技術上多半應考慮使用理化處理，而活性碳吸附法也是經常被考慮使用的一種方法。將美國EPA 報告中列入之 9 種 PAH 等溫吸附模式整理如表 6-18 以供參考。表 6-19 及圖 6-1 則提供環狀化合物 Freundlich 及 Langmuir 之等溫吸附模式及曲線。

七有機溶劑廢水

揮發性有機物（ VOC, Volatile Organic Compounds ）所造成的環境污染問題，廣存於各類工業之生產、儲存過程中，例如：煉油廠、煉焦廠、乾洗業、紡織工業、食品製造業、化學製造業、噴漆使用業等。其較成功的技術控制

方法不外乎使用無機或吸附法。根據EPA之報告提出常用之14種有機溶劑之等溫吸附模式如表6-20，以做為規劃設計之參考數據。

表6-1 各種工業廢水處理活碳裝置

工廠位置	設置日期	設計流量	有機污染物	前處理	吸附系統		
					接觸時間 (min)	吸附體型式	活性碳再生
毛毯工廠(British Columbia)	1973.6	50	染料	柵污柵		活動床	無
紡織廠(Virginia)	1970.7	60	染料	過濾	57	活動床	無
煉油廠(California)	1971.3	4,200	COD	調勻，油脂浮除	60	平行動床	多床式焚化爐
煉油廠(Pennsylvania)	1973.3	2,200	BOD	過濾		活動床	多床式焚化爐
清潔劑廠(New Jersey)	1972.6	15	二甲苯，乙醇，TOC	無	540	向下流式床組	多床式焚化爐
化學工廠(Alabama)	1972.11	500	芳香族，樹脂，中間體	化學處理	173	活動床	多床式焚化爐
樹脂工廠(New York)	1972.3	22	二甲苯,芳香族,間苯二酚	化學處理	30	向下流式床組	旋轉窯
除草劑工廠(Oregon)	1969.11	150	氯酚，甲酚	無	105	向下流式床組	多床式焚化爐
化學工廠(New York)	1969.3	15	酚，COD	調勻	200	向下流式床組	無
化學工廠(Texas)	1971.11	500	硝基芳香族	活性污泥,過濾	40	活動床	旋轉室
化學工廠(New Jersey)		100	多元醇	調勻處理	—	活動床	多床式焚化爐
火藥工廠(Switzerland)	1972.3	5	硝基酚	調勻	150	向下流式床組	無
製藥工廠(Switzerland)	1972.3	25	酚	調勻pH調整沉澱	90	向下流式床組	無
殺蟲劑工廠(England)	1972.10	—	氯酚	調勻處理	—	向下流式床組	旋轉窯
木材化學工廠(Mississippi)	1973.8	3,000	TOC	pH調整,浮除過濾	50	活動床	多床式焚化爐
染料廠(Pennsylvania)	1973.8	1,500	色度,TOC	調勻,處理,過濾	50	活動床	多床式焚化爐

表6-2　各種吸附劑對染料之單位吸附量（X／M）（去除g染料／kg吸附劑）

染料 / 吸附劑	酸性染料 (C.I. Acid Blue 25)	直接性染料 (C.I. Direct Blue 1)	鹽基性染料 (C.I. Basic Blue 69)	分散性染料 (C.I. Disperse Blue 7)
脫色碳	82.75	35.055	985	810
富勒土	63	5	827	201
矽土	23	2	35	—
木炭	53.5	30	120	60
泥炭	99.0	33	660	135
礬土	96.0	13	—	22.5
矽藻土	—	—	200	55

資料來源：GORDON Mc KAY, MICHAEL S. OTTERBURN and ANDREW G. SWEENEY "The Removol of Colorur from Effluent using various Adsorbents: Some Preliminary Economic Considerations" J.S.D.C. 8. 357. (1978)

表6-3　各種吸附劑去除單位重量染料之成本比

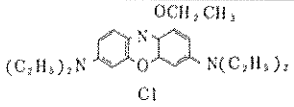
染料 / 吸附劑	吸附劑成本比	酸性染料 (C.I. Acid Blue 25)	直接性染料 (C.I. Direct Blue 1)	鹽基性染料 (C.I. Basic Blue 69)	分散性染料 (C.I. Disperse Blue 7)
脫色碳	1	1.0	1.0	1.0	1.0
富勒土	0.66	1.517	4.627	0.786	2.66
矽土	1.50	5.397	26.28	42.22	—
木炭	0.01	0.0155	0.0117	0.082	0.13
泥炭	0.04	0.334	0.0425	0.06	0.24
礬土	1.82	1.5687	4.907	—	65.5
矽藻土	0.5	—	—	2.46	7.36

資料來源：GORDON McKAY, MICHAEL S. OTTERBURN and ANDREW G. SWEENEY "The Removal of Colour from Effluent using Various Adsordents: Some Preliminary Economic Conside-rations" J.S.D.C. 8. 357. (1978)

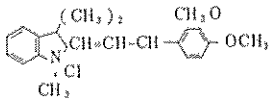
表 6-4　各種廠牌碳吸附劑對染料之單位吸附量（mg／mg c.）

染料分類 ＼ 碳吸附劑種類		Nuchar WV-G	Calgon 400	Witco 517
鹽基性染料	Basic Yellow 11 (SY-BGL)	2.21	2.01	1.90
	Basic Blue 3 (SB-B3G)	1.50	1.22	1.02
	Basic Blue 9 (SB-BRL)	3.33	2.83	1.93
分散性染料	Dispersed Blue 64 (FB-ER)	0.19	0.24	0.14
	Dispersed Red 78 (FS-EZGEL)	0.12	0.13	0.28
FB-ER&Carrier 100 mg/l		—	0.27	—
FB-ER & Carrier 200 mg/l		—	0.27	—
FB-ER & Carrier 400 mg/l		—	0.55	—

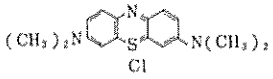
附註：



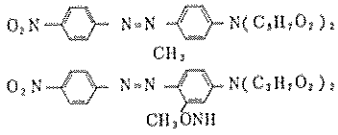
SANDOCRYL BLUE B3G
(BASIC BLUE 3)



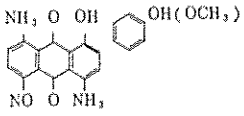
SANDOCRYL YELLOW BGL
(BASIC YELLOW 11)



SANDOCRYL BLUE BRL
(BASIC BLUE 9)



SCARLET-RED DYES SIMILAR TO FORON SCARLET EZGFL
(DISPERSED RED 78)



FORON BLUE ER
(DISPERSED BLUE 64)

資料來源：FRANCIS A. DIGIANO, WILLIAM H. FRYE and ALAN S. NATTER "Factors Affecting Removal of Textile Dyes by Carbon Adsorption" Amer. Dyestuff Reptr., 64. 8.15. (1975).

表 6-5　用不同種類活性碳之處理操作情況

活性碳處理操作 / 染料分類	活性碳操作情況		褐煤 (Lignite carbon) 8 × 35 Mesh		瀝青煤 (Bituminons coal carbon) 8 × 30 Mesh		瀝青煤 (Bituminons coal carbon) 12 × 40 Mesh	
	活性碳使用量 (#/1000gal)	接觸 pH 值	色度去除率 %	吸附能力 (#/1000gal 活性碳)	色度去除率	吸附能力 (#/1000gal 活性碳)	色度去除率	吸附能力 (#/1000gal 活性碳)
分散性染料 (Red Dispeise)	267	6.8	100	0.71	27	0.25	58	0.14
酸性染料 (Red Acid)	33	5.2	100	4.54	95	3.88	96	390
分散性染料 (Navy Disperse)	134	5.5	100	0.50	49	0.37	51	0.61
分散性染料 (Royal Blue Disperse)	267	5.0	100	0.80	50	0.86	49	0.81
鹽基性及酸性染料 (Basic and Acid)	8	5.7	100	1.16	100	1.16	100	1.16
鹽基性染料 (Drange Basic)	17	7.3	80	1.76	100	2.33	98	2.43
分散性及酸性染料 (Disperse and Acid)	67	6.4	100	8.2×10^{-4}	100	0.16	100	4×10^{-4}
褐紅色 (Maroom Premetalized)	67	6.8	100	2.99	98	1.45	100	1.59
分散性及直接性染料 (Disperse and Direct)	134	5.8	100	5.21	96	4.61	96	4.29
分散性染料 (Black Disperse)	67	6.2	100	4.19	100	5.78	99	5.64
(Diazo Bathef 10)	8	6.8	100	3.68	100	3.68	100	3.68
上述11種混合	33	6.6	100	5.22	94	4.64	95	4.45

資料來源：PASCHAL B. DEJOHN and ROY A. HUTCHINS "Treatment of Dye Wastes With Grannlar Activated Carbon" Text. Chem. & Colorist 8. 4. 69. (1976)

表 6-6-1　農藥之等溫吸附模式(1)

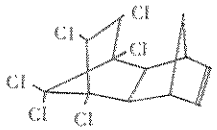
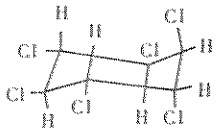
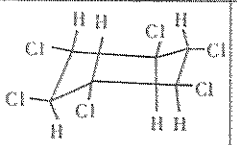
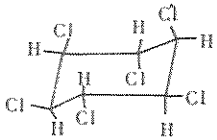
吸附質	分子式	化學結構式	吸附量 mg/gm					Freundlich 模式		
			10 ppm	1.0 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	0.001 ppm	K	1/n	r
丙烯醛 (Acrolein)	C_3H_4O	$H_2C{=}CHC{<}^{O}_{H}$	5.2	1.2	0.26	0.06		1.2	0.65	0.98
阿特靈 (Aldrin)	$C_{12}H_8Cl_6$			651	79	9.5	1.2	651	0.92	0.97
α一六氯苯 (Alpha-BHC)	$C_6H_6Cl_6$			303	112	41	15	303	0.43	0.96
β一六氯苯 (Beta-BHC)	$C_6H_6Cl_6$			202	71	23	7.5	220	0.49	0.96
靈丹 (gamma-BHC)	$C_6H_6Cl_6$			256	83	27	8.8	256	0.49	0.99

表 6-6-2　農藥之等溫吸附模式(2)

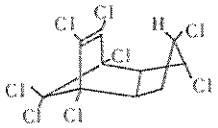
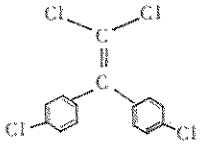
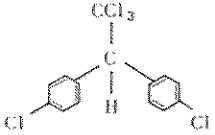
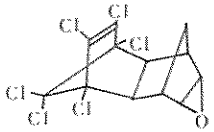
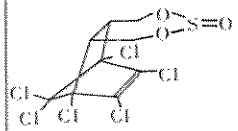
吸附質	分子式	化學結構式	吸附量 mg/gm					Freundlich 模式		
			10 ppm	1.0 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	0.001 ppm	K	1/n	r
可氯丹 (Chlordane)	$C_{10}H_6Cl_8$			245	102	43	18	245	0.38	0.95
二氯二苯基二氯乙烯 (DDE)	$C_{14}H_8Cl_4$			232	98	42	18	232	0.37	0.82
滴滴涕 (DDT)	$C_{14}H_9Cl_5$			322	103	33	10	322	0.50	0.89
地特靈 (Dieldrin)	$C_{12}H_8OCl_6$			606	185	57	17	606	0.51	0.94
α－Endosulfan	$C_9H_6Cl_6SO_3$			194	61	19	6.1	194	0.50	0.98

表 6-6-3　農藥之等溫吸附模式(3)

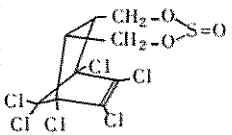
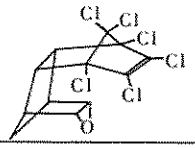
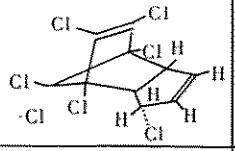
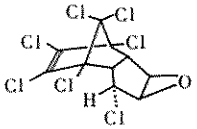
吸附質	分子式	化學結構式	吸附量 mg/gm					Freundlich 模式		
			10 ppm	1.0 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	0.001 ppm	K	1/n	r
β－Endosulfan	$C_9H_6Cl_6SO_3$			615	92	14	2.0	615	0.83	0.98
安特靈 (Endrin)	$C_{12}H_8Cl_6O$			666	106	17	2.7	666	0.80	0.95
飛佈達 (Heptachlor)	$C_{10}H_5Cl_7$			1220	140	15	1.7	1220	0.95	0.78
環氧七氯 (Heptachlor epoxide)	$C_{10}H_5Cl_7O$			1038	210	41	8.3	1038	0.70	0.98

表6-7　對金屬的良好吸附性

元素符號	要素	毒　性	AWWA標準或試驗目標	活性碳去除的可行性
Sb	銻	可能有	—	對某些溶液吸附力高
As	砷	高	50 ppb	氧化態高時效果佳
Bi	鉍	微	—	非常良好
Cr^{6+}	鉻	高	10 ppb	良好，易去除
Sn	錫	無	—	良好

表6-8　對金屬的良好吸附性

元素符號	要素	毒　性	AWWA標準或試驗目標	活性碳去除的可行性
Ag	銀	微	50 ppb	吸附於活性碳的表面
Hg	汞	很高	5 ppb	CH_3HgCl易吸收
Co	鈷	微	—	放射性物鈷六十極危險，易被吸附，可能以錯離子型式
Zr	鋯	低	—	pH值低(酸性大)時，效果佳

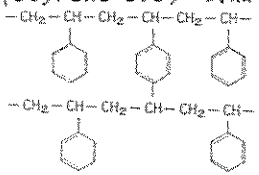
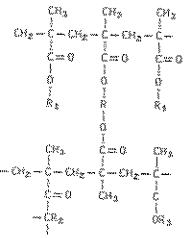
表6-9　對元素的吸附性

元素符號	要素	毒　性	AWWA標準或試驗目標	活性碳去除的可行性
Pb	鉛	高	50 ppb	佳
Ni	鎳	微	—	普通
Ti	鈦	無	—	佳
V	釩	微	—	可變
Fe	鐵	無	—	Fe^{3+}佳，Fe^{2+}差，但可能氧化

表6-10　對元素低或未知的吸附性

元素符號	要素	毒　性	AWWA標準或試驗目標	活性碳去除的可行性
Cu	銅	無	200 ppb	微，混合時可能好
Cd	鎘	高	10 ppb	微
Zn	鋅	無	1 ppm	微
Be	鈹	高	—	未知
Ba	鋇	高	1 ppm	很低
Se	硒	高	10 ppb	微
Mo	鉬	微	—	在pH=6～8下微，鉬離子則佳
Mn	錳	低	—	不可能，除了以MnO_4
W	鎢	微	—	微

表 6-11　本研究選用之吸附劑之顆粒物理性質

吸附劑	原料或結構母體	內部孔隙體積 (Total Intrusion vol) (cm^3 / g)	總孔隙面積 (m^2 / g)	平均孔隙直徑 (Å)	真密度 (Apparent Density) (g / cm^3)	濕密度 (g/cm^3)
AC-A	椰殼	0.42	26.1228	643	1.1218	0.7625
AC-B	泥煤	0.4332	34.7010	499	1.0818	0.7366
XAD-2	苯乙烯－DVB (Styrene-DVB) 樹脂 	0.8212	108.6470 (300)*	302 (90)	1.0028 (1.081)	0.5499
XAD-8	丙烯酸酯 (Acrylic Ester) 樹脂 	0.9237	27.126 (140)	1362 (235)	0.8141 (1.259)	0.4647

* 括弧內參考吸附劑製造公司提供資料（註：因受限於 Micrometric Pore-Sizer 9305 型儀器之精度，本試驗之測定值均較製造公司所提供者為低）

表 6-12　本研究選用吸附劑（AC-A、AC-B）之 Langmuir 恒溫吸附模式

• Langmuir 單層吸附：

$$qe = \frac{ab \cdot Ceq}{1 + a \cdot Ceq}$$

qe：平衡濃度下 Cf 下之吸附容量（mg/g）

Ceq：平衡濃度（mg/ℓ）

a, b：Langmuir 常數

(i) *AC-A* 吸附劑

T（℃）	Langmuir 模式	a(ℓ/mg)	b(mg/g)
30 ± 1 ℃	$qe = \frac{4.93\ Ceq}{1 + 0.065Ceq}$ (R=0.98)	0.065	75.76
40 ± 1 ℃	$qe = \frac{16.67Ceq}{1 + 0.237Ceq}$ (R=0.85)	0.237	70.42
50 ± 1 ℃	$qe = \frac{1.939Ceq}{1 + 0.096Ceq}$ (R=0.85)	0.0096	202.0

(ii) *AC-B* 吸附劑

T（℃）	Langmuir 模式	a(ℓ/mg)	b(mg/g)
30 ± 1 ℃	$qe = \frac{2.49Ceq}{1 + 0.065Ceq}$ (R=0.93)*	0.065	38.31
40 ± 1 ℃	$qe = \frac{1.39Ceq}{1 + 0.025Ceq}$ (R=0.96)	0.025	55.87
50 ± 1 ℃	$qe = \frac{1.59Ceq}{1 + 0.035Ceq}$ (R=0.99)	0.035	45.45

* 括弧內為相關係數

表 6-13　本研究量選用吸附劑（XAD-2 及 XAD-8 ）之 BET 恒溫吸附模式

• B E T 多層吸附：

$$qe = \frac{B \cdot Ceq \cdot qo}{(Cs-Ceq)[1+(B-1)(\frac{Ceq}{Cs})]}$$

qo ：單層吸附容量 (mg/g)

Cs ： ABS 飽和濃度 (mg/ℓ)

B ：B E T 常數

(i) XAD-8 吸附劑

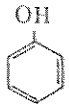
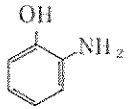
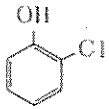
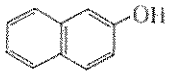
T (℃)	B E T 模式	B	qo(mg/g)	Cs(mg/ℓ)
30±1℃	$qe = \frac{166.7Ceq}{(Cs-Ceq)[1+7.17\frac{Ceq}{Cs}]}$ (R=0.99)*	8.17	20.4	1300
40±1℃	$qe = \frac{142.9Ceq}{(Cs-Ceq)[1+5.29\frac{Ceq}{Cs}]}$ (R=0.99)	6.29	22.72	1150
50±1℃	$qe = \frac{142.8Ceq}{(Cs-Ceq)[1+5.29\frac{Ceq}{Cs}]}$ (R=0.99)	8.43	16.9	1425

(ii) XAD-2 吸附劑

T (℃)	B E T 模式	B	qo(mg/g)	Cs(mg/ℓ)
30±1℃	$qe = \frac{1000Ceq}{(Cs-Ceq)[1+39\frac{Ceq}{Cs}]}$ (R=0.97)	40	25	1200
40±1℃	$qe = \frac{1000Ceq}{(Cs-Ceq)[1+30.3\frac{Ceq}{Cs}]}$ (R=0.97)	31.3	32	1050
50±1℃	$qe = \frac{1020Ceq}{(Cs-Ceq)[1+33.7\frac{Ceq}{Cs}]}$ (R=0.97)	34.7	29.4	1000

* 括弧內為相關係數

表 6-14　酚類化合物之性質與其對吸附劑（Carbon-A）之平衡吸附容量

吸附質	酚 (Phenol)	2－氨基酚 (2-Aminophenol)	2－氯酚 (2-Chlorophenol)	β－萘酚 (β-Naphthol)
分子結構				
分子量	94.11	109.12	128.56	144.19
溶解量 (g/100mℓ水)	9.30	3.00	2.80	0.068
平衡吸附容量 (mg/g)*	112.01	123.83	195.60	2728.25

* 平衡吸附容量，指平衡濃度為40 mg/ℓ時之吸附容量

表 6-15 活性碳化學處理再生效率[43,44]

化學再生劑	化學處理再生效率*（%）			
	酚	苯胺	2－氯酚	β－萘酚
甲　　醇	97.2	90.7	50.6	79.1
乙　　醇	92.6	77.8	52.8	74.4
1－丙醇	90.7	85.8	—	71.5
2－丙醇	100	68.5	53.7	67.5
1－丁醇	94.4	75.0	56.2	64.5
2－丁醇	91.7	78.7	66.0	63.4
正丙胺	71.3	79.6	54.3	83.1
乙氧基胺	64.8	62.1	55.6	63.4
正丁胺	70.4	57.3	53.1	72.7
三甲基胺	54.6	42.7	45.1	54.1
二氯甲烷	72.5	84	55.3	81.4
三氯甲烷	49.5	49	48.4	72.7
四氯甲烷	16.5	21	31.7	39.3
甲　　酸	46	84	47.9	67.7
乙　　酸	40	72	51.6	92.7
丙　　酸	74	79	51.1	84.1
正丁酸	88	78	52.6	79.9
異丁酸	88	67	50.9	73.2
正戊酸	102	46	47.2	70.7
異戊酸	102	73	41.8	75.6
正己酸	116	34	26.6	56.7
丙　　酮	93.6	26.4	55.7	85.4
苯	60.2	12.0	41.8	73.2
10 % HCl	52.8	72.2	28.4	35.0
6 M NaOH	44	29	36.4	66.1
10 % $KMnO_4$	41.3	37	1.2	26.2
10 % $K_2Cr_2O_7$	38	0	9.9	18.6
0.35 % NaOCl	56	68	6.2	35.0

* 再生效率，指活性碳以分批式24振盪實驗，以化學再生劑處理後之吸附容量（Ar）與原活性碳吸附容量（Ao）之比。

表 6-16　再生液反洗體積與吸附質累積洗出百分率
及邊際累積洗出百分率

吸附質 (邊際)累積洗出百分率% / 再生液反洗體積	酚		2－氯基酚				β－萘酚	
	累積洗出百分率(%)	邊際累積洗出百分率(%)	累積洗出百分率(%)	邊際累積洗出百分率(%)	累積洗出百分率(%)	邊際累積洗出百分率(%)	累積洗出百分率(%)	邊際累積洗出百分率(%)
1	13.95		11.33		11.18		6.01	
2	31.61	17.66	22.82	11.49	23.43	12.25	12.7	6.69
3	44.97	13.36	32.65	9.83	30.81	7.46	18.28	5.58
4	56.13	11.16	40.21	7.56	37.49	6.60	22.64	4.36
5	65.14	9.01	46.26	6.05	42.92	5.43	26.07	3.43
6	72.40	7.06	51.55	5.29	47.28	4.36	28.73	2.66
7	78.50	6.10	56.09	4.54	50.38	3.10	30.88	2.15
8	84.30	5.80	60.02	3.92	54.77	2.98	32.95	2.10

* 吸附床體積 = 20 mℓ

表 6-17　熱處理再生之操作條件及活性碳重量損失係數 ($\frac{W_T}{W_V}$)*
與活性碳熱處理再生效率

吸附質	操作條件		$\frac{W_T}{W_V}$ *	原活性碳飽和吸附容量 (mg/g)	熱處理再生活性碳飽和吸附容量 (mg/g)	熱處理再生效率 (%)**
	溫度 T (°C)	蒸氣分壓 P_{H_2O} (atm)				
酚	900	0.00	1.06	166	116	70
	800	0.12	1.04	166	119	72
	875	0.12	0.95	166	142	86
	900	0.12	0.90	166	146	88
2－氯基酚	900	0.08	1.03	460	349	76
	900	0.12	1.0	460	359	78
β－萘酚	900	0.08	1.10	500	300	60
	900	0.12	1.0	500	380	76

* $\frac{W_T}{W_V}$ = 活性碳重量損失係數，為熱再器內活性碳重量 (W_T) 與管柱吸附實驗加入原活性碳重量 (W_V) 之比 (本實驗 W_V = 11.5g)

* * 活性碳熱處理再生效率% = (熱處理再生活性碳飽和吸附容量 / 原活性碳飽和吸附容量) × 100

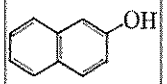
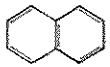
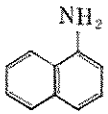
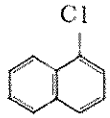
表 6-18　PAH之等溫吸附模式

吸附質	分子式	化學結構式	吸附量 mg/gm				Freundlich 模式		
			1.0 ppm	0.1 ppm	0.01ppm	0.001ppm	K	1/n	r
蒽烯 (Acenaphthylene)	$C_{12}H_8$		115	49	21	9.0	115	0.37	0.90
蒽 (Anthracene)	$C_{14}H_{10}$		376	75	15	2.9	376	0.70	0.99
3,4－苯芴 (3,4-Benzofluoranthene)	$C_{20}H_{12}$		57	24	10	4.3	57.0	0.37	0.94
11,12－苯芴 (Bezo(k)fluoranthene)	$C_{20}H_{12}$		180	48	13	?3.5	181	0.57	0.98
Benzo(ghi)perylene	$C_{22}H_{12}$		10.7	4.6	2.0	0.85	10.7	0.37	0.92
苯芘 (Benzo(a)pyrene)	$C_{20}H_{12}$		34	12	4.5	1.6	33.6	0.44	0.90
芴 (Fluroene)	$C_{13}H_{10}$		330	170	89	46	330	0.28	0.94
萘 (Naphthalene)	$C_{10}H_8$		132	50	19	7.3	132	0.42	0.96
菲 (Phenanthrene)	$C_{14}H_{10}$		215	78	29	10	215	0.44	0.98

表 6-19-1　等溫吸附曲線之 Freundlich 與 Langmuir 方程式(1)

吸附質	分子結構	Freundlich 及 Langmuir 方程式		
		Carbon-A	Carbon-B	Carbon-C
酚 (Phenol)	OH	$q_e^{*}=29.3C_f^{0.364}$, r=0,986 $q_e^{**}=\frac{41.7C_f}{1+0.54C_f}$, r=0.981	$q_e=24.2C_f^{0.45}$, r=0.955 $q_e=\frac{25.7C_f}{1+0.31C_f}$, r=0.965	$q_e=16.6C_f^{0.53}$, r=0.993 $q_e=\frac{22C_f}{1+0.31C_f}$, r=0.989
2－胺基酚 (2-Aminophenol)	OH, NH_2	$q_e=1.34C_f^{1.227}$, r=0.968 $q_e=\frac{6.2C_f}{1+0.04C_f}$, r=0.951	$q_e=0.99C_f^{1.124}$, r=0.996 $q_e=\frac{1.3C_f}{1-0.006C_f}$, r=0.995	$q_e=1.03C_f^{1.13}$, r=0.997 $q_e=\frac{1.5C_f}{1-0.003C_f}$, r=0.995
苯胺 (Aniline)	NH_2	$q_e=27.6C_f^{0.327}$, r=0.995 $q_e=\frac{35.7C_f}{1+0.043C_f}$, r=0.956	$q_e=22C_f^{0.43}$, r=0.997 $q_e=\frac{27C_f}{1+0.3C_f}$, r=0.955	$q_e=21.2C_f^{0.44}$, r=0.967 $q_e=\frac{25C_f}{1+0.3C_f}$, r=0.976
2－氯酚 (2-Chlorophenol)	OH, Cl	$q_e=116.7C_f^{0.14}$, r=0.986 $q_e=\frac{573C_f}{1+3.6C_f}$, r=0.977	$q_e=118C_f^{0.19}$, r=0.994 $q_e=\frac{790C_f}{1+4.7C_f}$, r=0.956	$q_e=4.15C_f^{1.46}$, r=0.996 $q_e=\frac{2.3C_f}{1+0.16C_f}$, r=0.971
氯苯 (Chlorobenzene)	Cl	$q_e=105C_f^{0.15}$, r=0.993 $q_e=\frac{690C_f}{1+4.8C_f}$, r=0.969	$q_e=111C_f^{0.164}$, r=0.983 $q_e=\frac{554C_f}{1+3.4C_f}$, r=0.985	$q_e=88C_f^{0.19}$, r=0.935 $q_e=\frac{114C_f}{1+0.7C_f}$, r=0.999

表 6-19-2　等溫吸附曲線之 Freundlich 與 Langmuir 方程式(2)

吸附質	分子結構	Freundlich 及 Langmuir 方程式		
		Carbon-A	Carbon-B	Carbon-C
β－萘酚 (β－Naphthol)		$q_e=148C_f^{0.79}$，r=0.997 $q_e=\frac{185C_f}{1+0.2C_f}$，r=0.998	$q_e=174C_f^{0.41}$，r=0.987 $q_e=\frac{6409C_f}{1+27C_f}$，r=0.921	$q_e=56.6C_f^{0.16}$，r=0.997 $q_e=\frac{1.6\times10^{-5}C_f}{1+2\times10^{-7}C_f}$，r=0.981
萘 (Naphthalene)		$q_e=457C_f^{0.575}$，r=0.996 $q_e=\frac{2521C_f}{1+20C_f}$，r=0.992	$q_e=208C_f^{0.41}$，r=0.995 $q_e=\frac{2770C_f}{1+19C_f}$，r=0.998	$q_e=25C_f^{0.49}$，r=0.965 $q_e=\frac{1.24\times10^{-4}C_f}{1+4\times10^{-6}C_f}$，r=0.997
α－萘胺 (α－Naphthylamine)		$q_e=180C_f^{0.14}$，r=0.975 $q_e=\frac{4081C_f}{1+16C_f}$，r=0.992	$q_e=156C_f^{0.45}$，r=0.983 $q_e=\frac{349C_f}{1+0.9C_f}$，r=0.975	$q_e=34C_f^{0.3}$，r=0.973 $q_e=\frac{91C_f}{1+C_f}$，r=0.975
α－氯化萘 (α－chloronaphthalene)		$q_e=14.1C_f^{0.15}$，r=0.904 $q_e=\frac{769C_f}{1+60C_f}$，r=0.996	$q_e=270C_f^{0.7}$，r=0.950 $q_e=\frac{739C_f}{1+2.9C_f}$，r=0.997	$q_e=1.06C_f^{-0.163}$，r=0.900 $q_e=\frac{-100C_f}{1-123.3C_f}$，r=-0.901

* Freundlich 方程式 $q_e=KC_f^{\frac{1}{n}}$，K，n＝常數。C_f＝平衡濃度，q_e＝平衡濃度下之吸附容量。

** Langmuiy 方程式 $q_e=\frac{abC_f}{1+aC_f}$，a，b＝常數。C_f＝平衡濃度，q_e＝平衡濃度下之吸附容量。

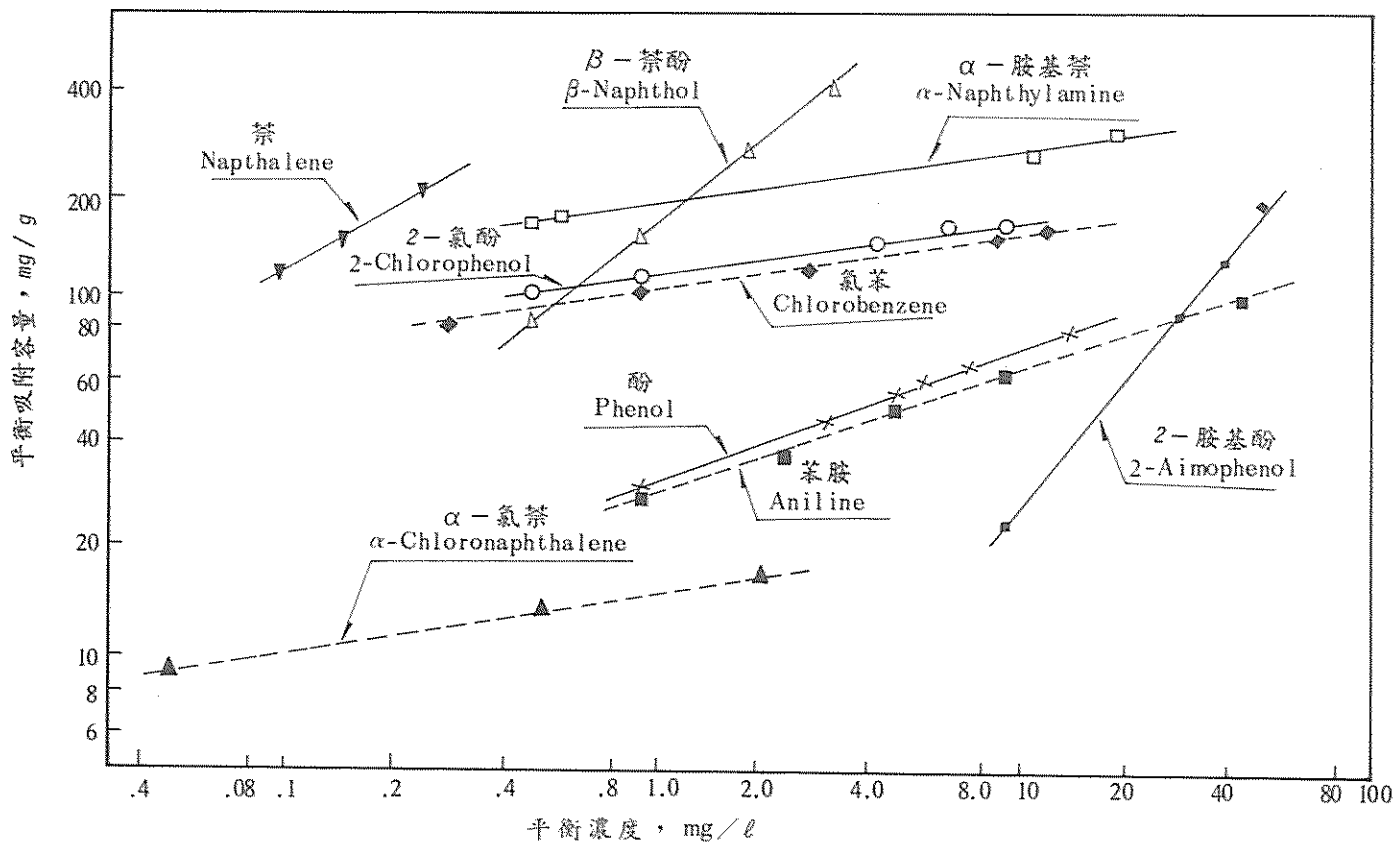


圖 6-1　吸附劑 Carbon-A 對吸附值之等溫吸附曲線

表 6-20-1　有機溶劑之等溫吸附模式(1)

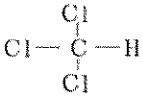
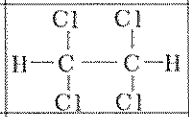
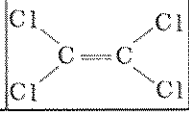
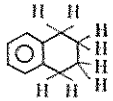
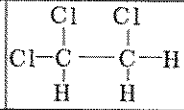
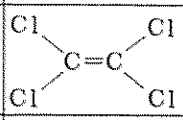
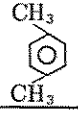
吸附質	分子式	化學結構式	吸附量 mg/gm					Freundlich 模式		
			10 ppm	1.0 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	0.001 ppm	K	1/n	r
苯 (Benzene)	C_6H_6		40	1.0	0.03	0.0007	—	1.0	1.6	0.97
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	CCl_4		—	11	1.6	0.24	0.04	11.1	0.83	0.99
氯苯 (Chlorobenzene)	C_6H_5Cl		890	91	9.3	0.95	—	91	0.99	0.98
氯仿 (Chloroform)	$CHCl_3$		—	2.6	0.48	0.09	0.02	2.6	0.73	0.98
二氯甲烷 (Methylene chloride)	CH_2Cl_2		19.0	1.3	0.09	0.006	—	1.30	1.16	0.96
1,1,2,2,－四氯乙烷 (1,1,2,2-Tetrahdrenaphthalene)	$C_2H_2Cl_4$		—	11	4.5	1.9	0.8	10.6	0.37	0.96
四氯乙烯 (Tetrachloroethene)	C_2Cl_4		—	51	14.0	3.9	1.1	50.8	0.56	0.96

表 6-20-2　有機溶劑之等溫吸附模式(2)

吸附質	分子式	化學結構式	吸附量 mg/gm					Freundlich 模式		
			10 ppm	1.0 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	0.001 ppm	K	1/n	r
1,2,3,4,一四氫萘 (1,2,3,4-Tetrahydronaphthane)	$C_{10}H_{12}$		480	74	11	1.7	—	74	0.81	0.96
甲苯 (Toluene)	C_7H_8		—	26	9.4	3.4	1.2	26.1	0.44	0.89
1,2,4一三氯苯 1,2,4 (Trichlorobenzene)	$C_6H_3Cl_3$		—	157	77.6	38.4	19.0	157	0.31	0.84
1,1,1一三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	$C_2H_3Cl_3$		—	2.5	1.1	0.51	0.23	2.48	0.34	0.97
1,1,2一三氯乙烷 (1,1,2-Trichloroethane)	$C_2H_3Cl_3$		—	5.8	1.4	0.36	0.09	5.81	0.60	0.97
三氯乙烯 (Trichlorobenzene)	C_2HCl_3		—	28	6.7	1.6	0.38	28.0	0.62	0.99
對二甲苯 (p-Xylene)	C_8H_{10}		130	85	54	35	—	85	0.19	0.93

第七章　結　　論

活性碳用於工業廢水處理中已證明其對於若干有機毒性物（農藥、酚類化合物、有機氯化合物、清潔劑、……等）、色度及若干金屬無機物確實有效，但由於活性碳價格高昂，故在規劃、設計及操作階段，需能確實並考慮完成下列事項：

1. 確實執行等溫吸附試驗，評估吸附劑對預處理廢水之吸附能力，並完成吸附劑之甄選試驗。
2. 經由管柱吸附實驗結果，建立 BDST 吸附模式以做為設計吸附床之基本依據。
3. 吸附床應至少設計三床以上，或並聯或串聯，當視實際需求而定，如此可使吸附床發揮較佳之吸附能力及操作彈性。
4. 為維持活性碳之正常操作，應使進流水質之懸浮固體物低於 60 mg/ℓ ，油脂濃度低於 20 mg/ℓ 。
5. 耗竭之活性碳（ Exhausted Adsorbent）一般有下列四種處理及處置方式：①丟棄②廠外再活化（ Off-Site custom reactivation system ）③廠內再活化（ On-Site reactivation system）④完全吸附服務（ Complete Adsorption service ），根據國外之經驗係以廠內再活化最為經濟，此項事實值得國內水處理商及業者重視。
6. 高品質之活性碳之製造及生產技術，亟待由國內水處理商協助開發，至於活性碳之再生及資源回收與再利用之技術則應由水處理商及業者共同研究與開發，使環境企業之本土化易形紮實。
7. 今後廢水處理技術正確之方向應朝著①高效率②低成本③無二次公害化④資源化。此四項原則對以使用活性碳處理廢水之技術而言，極具挑戰性。

參 考 資 料

1. " Carbon-Carbon and Artifical Graphite " Vol.4, p.562.
2. 蔣本基、張璞、林財富，利用廢棄物研製吸附劑以去除有機溶劑蒸氣之可行性研究，國立台灣大學環境工程研究報告No 128 ，1986 年 8 月。
3. 蔣本基、尤建華，利用廢棄污泥研製吸附劑以去除有機溶劑蒸氣之可行性研究，國立台灣大學環境工程研究報告No 104 ，1985 年 7 月。
4. John W. Hassler " Purification with Activated Carbon, " Chemical Publishing Co, Inc. New York, N.Y. Chap. 11. 1974.
5. Okasfe, O. and Bosch, H, " The Production and Characterization of Activated Carbon from India, Vol. 31, No 3, March (1980).
6. Gregg, S. J. and Sing K.S.W. " Adsorption Surface Area and Porosity " Academic Press London and New York (1967).
7. 蔣本基、樓基中、曾四恭，以 XAD-2 吸附劑處理陰性界面活性劑 (ABS) 之研究，第九屆廢水處理技術研討會，p.257, 1984.
8. McGuire, M. J. and Suffet I. H., Adsorption of organics from domestic water supplies, J. AWWA, Vol. 70, No 11, p. 621, 1978.
9. Paul N. Cheremisinoff Fred Ellerbusch, Carbon adsorption handbook, ANN ARBOR Science Publishers, Inc. 1978.
10. Rollor, Michael Allan, Organic solvent regeneration of granular activated carbon, Georgia Institute of Technology, Sep. 1982.
11. Chow D. K. and David M. M., Compounds resistant to carbon adsorption in muncipal wastewater treatment, JAWWA, Vol. 69, No 10, p.555, 1977.
12. Zogorski J. S. and Faust S. D., Equilibria of adsorption of phenol by granular activated carbon, chemistryof wastewater tech. A. J. Rubin, Ed. Ann Arbor Science Publishers, 1978.
13. 吳振昇，以熱與化學處理法再生活性碳之技術研究，國立台灣大學環境工程

研究所碩士論文，1986 年 7 月。
14. Graham D., Adsorption Equilibria, Adsorption dialysis and ion exchange, chemical Eng. Symposium Series, Vol. 55, No.24, p.17, 1959.
15. 工業污染防治，經濟部工業污染防治技術輔導小組編印，1985 年 4 月。
16. 錢興格，廢水中有毒害污染物之分析，廢水中有毒害污染物之控制技術研究習會，1985。
17. Weber, W. J., Jr. and Van Vliet, B. M., Fundamental Concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment, activated carbon ads. of org. from the aqueous phase, Vol. 1, 1980.
18. Arthur W. A , Physical chemistry of surface, Chap XVI. p.517, 1982.
19. Juntgen H., Phenomena of Activated Carbon Regeneration, translation adsorption of reports on special problems of water tech. Vol. 9, 1975.
20. R. J. Martin and K. O. IwuGo, The effects of pH and suspended solids in the removal of organics from waters and wastewaters by the activated carbon process, water Res. Vol. 16, p. 73, 1982.
21. Coughlin, R. W. and Tan R. N., Role of functional group in adsorption of organic pollutants on carbon, Chem. Eng. Progress, Symposium Series, vol. 64, p.207, 1968.
22. Martin R. J. and W. J. NG., Further studies on the use of chemicals to regeneration exhausted activated carbon, studies in environmental science 23, p. 239, 1985.
23. Martin R. J. and W. J. Ng, Chemical regeneration of exhausted activated carbon-I, water Res. Vol. 18, p.59, 1984.
24. Weber W. J. Jr., Physicochemical processes for water quality control, Wiley Interscience, New York, 1972.
25. Kunio K. Kenji M., Yoshinori S., The thermal regeneration of spent a activated carbon, J. Chem. Eng. JAP. Vol. 13, No.3, p. 214, 1980.
26. Louis Hemphill, Thermal regeneration of activated carbon, EPA-600/2-78-103.

27. Allen, S. C. Pahl, R. H. and Hayhan K. G., Organic desorption from carbon-I, Wate Res. Vol. 5, p.3, 1971.

28. Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Oxganics EPA, April, 1980.