

東海大學
環境科學與工程學系研究所

碩士學位論文



活性炭對水中藥物和個人保健用品吸附行為之研究
Adsorption behavior of Pharmaceuticals and Personal care
products on Activated Carbon

研究生：林宥里 撰

You-Li Lin

指導教授：張瓊芬 博士

Dr. Chiung-Fen Chang

中華民國 一零七 年 七 月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系林宥里君所提之論文

題目：活性炭對水中藥物和個人保健用品吸附行為之研究

Adsorption behavior of Pharmaceuticals and Personal care products on Activated Carbon

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 張凌芬 (簽章)

107年8月10日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班林宥里君所提之論文

題目：活性炭對水中藥物和個人保健用品吸附行為之研究

Adsorption behavior of Pharmaceuticals and Personal care products on Activated Carbon

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 梁振傑 (簽章)

委員 李錦如

侯嘉洪

鄭嘉如

張慶芬

中華民國 106 年 10 月 27 日

致謝

在研究所求學期間，感謝指導教授 張瓊芬老師悉心指導，使此論文能夠順利完成，並從中探求到過去未知的學術世界、學習到許多實驗及文章寫作技巧以及得知自己不足的地方，並感謝口試委員 梁振儒老師、秦靜如老師、侯嘉洪老師和 彭彥彬老師撥冗審閱學生的論文，並對此研究提供寶貴的意見，使此論文內容能夠更加嚴謹完善，在此表達感謝！

在東海大學求學過程中，感謝系辦學姐們在有需要幫忙時總是二話不說提供協助，感謝實驗室學長姐、同學以及學弟妹在實驗上有需要協助或討論時提供了許多意見，感謝系排學長姐、大學同學們和大學小組長打工的同伴們，不定期詢問近況並給予打氣，並在精神狀況緊繃時選擇帶我出去放鬆並鼓勵我繼續走下去，謝謝你們！

最後，感謝家人在我快放棄時拉我一把，而不是為了保護而放縱我沉淪下去，使我能夠重新思考至今所做所為的對錯而不是將思想一直侷限於同一個地方上而止步不前，謝謝你們支持我讓我能將此本論文完成！

一個人有今天的成就，不單單是自己的努力，在這條路上，都曾經得到別人許多協助，得知於人者太多，出之於己者太少，在此感謝曾經在這條道路上幫助及鼓勵我的人！

林宥里 謹致

中華民國 107 年 8 月

摘要

本研究主要為利用商業粒狀活性炭 F-400 作為吸附劑去除水體中藥物與個人保健用品類別之新興污染物，如 Caffeine、Sulfamerazine、Sulfathiazole、Naproxen 以及 Ibuprofen 等五種藥物。研究內容包含對吸附劑的物化特性及對單一與混和吸附質之吸附行為探討，包含等溫吸附平衡與吸附動力。等溫吸附行為乃使用 Freundlich 以及 Langmuir isotherm 進行單一吸附質之吸附行為，而多成分吸附質的等溫吸附平衡則是利用理想溶液吸附理論 (Ideal adsorbed solution theory, IAST) 進行推估；吸附動力乃利用傳統動力學求得內外部質量傳送係數，再將此內部質量傳送係數進行 LDF 模式模擬以快速小規模管柱試驗 (Rapid small scale column test, RSSCT) 模擬傳統大型規模管柱之吸附貫穿動力數據。利用本研究所獲得之等溫吸附行為評估利用活性炭吸附水體中藥物與個人保健藥品之可行性。

在等溫吸附系統中，兩種模式皆能有效預測此五種吸附質的吸附行為，其中活性炭吸附 Naproxen 得到最高吸附容量，而全部 n_F 值大於 1，表示有利於吸附。在混合系統中，使用 IAST 結合單一 Freundlich 等溫吸附方程式進行競相吸附模擬去推估個別吸附質之吸附行為，結果顯示物化特性 K_{ow} 顯著影響個別吸附質在混和系統中的行為。在完全混和攪拌槽 (Completely stirred tank reactor, CSTR) 吸附動力學中，表面擴散與孔擴散兩種擴散模式皆可有效描述單一吸附質之內部質量傳送行為，膜擴散和表面擴散對質量傳送行為皆具有重要的影響。以 RSSCT 之固定擴散度計算參數設計之小管柱可有效預估全規模管柱吸附行為，並利用表面擴散模式參數結合線性驅動力模式 (Linear driving force model, LDF) 可有效的預測混合吸附質之吸附貫穿行為。與純水系統比較，以天然河川水體作為背景水樣會降低各種物質的吸附量。本研究結果顯示利用活性炭 F-400 作為吸附劑可有效吸附去除本研究所探討的五種藥物，且利用本研究所獲得之設計參數，可進行吸附活性炭吸附水體中之新興污染物操作程序之規劃設計。

關鍵字：藥物與個人保健用品、活性炭、等溫吸附行為、質量傳送、快速小規模管柱試驗

Abstract

Pharmaceuticals and personal care products are widely used in an excessive amount and improper usage, which can significantly affect the aquatic ecosystem. This study investigated the application of the commercial granular activated carbon F-400 as adsorbent on the removal of emerging contaminants of five pharmaceuticals, such as caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen, from aquatic solution. The physicochemical properties of the adsorbent and adsorbates, and adsorption behavior of single component and mixtures were examined to understand the mass transfer mechanism. The Freundlich and Langmuir isotherms were used to predict the adsorption equilibrium for single component. The multi-component adsorption was estimated by ideal adsorbed solution theory (IAST) combined with Freundlich isotherm. The traditional dynamic models were used to predict the internal and external mass transfer coefficients from CSTR data. Finally, the rapid small scale column test (RSSCT) was used to simulate the large-scale column, of which the obtained data was compared with those of Linear driving force (LDF) model combined with Freundlich isotherm. The whole obtained data were used to evaluate the applicability of activated carbon on adsorption removal of pharmaceuticals and personal care products investigated in this study.

The results of adsorption equilibrium for the single component indicated that both isotherms were able to well describe the adsorption equilibrium and naproxen had the highest adsorption capacity. All the values of heterogeneity factor (n_F) were greater than 1, indicating the favorable adsorption of five components on F-400. The IAST combined with Freundlich isotherm mostly well predicted the competitive adsorption of five components and it was found that K_{ow} significantly affected the predictive values in the mixture so as to diverge from the predict values. The internal mass transport were well predicted by pore diffusion and surface diffusion models, and both film diffusion and surface diffusion are important in the adsorption kinetics. The kinetic parameters obtained from surface diffusion model combined with the LDF model were used to predict the adsorption breakthrough of the mixture in the adsorption column, indicating the effective prediction of some components. Comparison of adsorption capacity with pure water system and river system as background solution, the adsorption

amount was reduced due to the competition with organics in the river. Combined with parameters calculated from the data of adsorption isotherms and kinetics, the adsorption system was able to be planned and designed for the adsorption removal of PPCPs investigated in this study.

Key Words: Pharmaceuticals and personal care products, activated carbon, adsorption isotherm, mass transfer, rapid small scale column test



目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	IV
表目錄.....	IX
圖目錄.....	XI
符號說明.....	XV
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 新興污染物 (Emerging contaminants).....	4
2-1-1 藥物與個人保健用品 (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs).....	5
2-1-2 PPCPs 之環境分布概況及研究原由.....	7
2-1-3 布洛芬 (Ibuprofen).....	10
2-1-4 奈普生 (Naproxen).....	11
2-1-5 咖啡因 (Caffeine).....	12

2-1-6 磺胺甲噁啉 (Sulfamerazine)	13
2-1-7 磺胺賽唑 (Sulfathiazole)	14
2-1-8 新興污染物處理方法	15
2-2 活性炭 (Activated carbon, AC)	16
2-2-1 活性炭種類	16
2-2-1-1 粉狀活性炭 (Powdered activated carbon, PAC) 的應用發展	16
2-2-1-2 粒狀活性炭 (Granular activated carbon, GAC) 的應用發展	17
2-2-2 活性炭原料	17
2-2-3 活性炭製作程序	19
2-2-4 活性炭之優缺點	21
2-2-5 活性炭吸附 PPCPs 之應用	22
2-3 吸附理論.....	26
2-3-1 吸附基本理論	26
2-3-2 影響吸附之因素	26
2-3-3 Langmuir 等溫吸附方程式	27
2-3-4 Freundlich 等溫吸附方程式.....	28
2-3-5 理想吸附溶液理論 (Ideal adsorbed solution theory, IAST)	29
2-3-6 等溫吸附線之分類	34
2-3-7 遲滯迴線類型 (Types of hysteresis loops)	37

2-3-8 吸附動力原理	39
2-3-8-1 外部質量傳送 (External mass transfer)	40
2-3-8-2 內部質量傳送 (Internal mass transfer)	45
2-3-8-2-1 表面擴散模式 (Surface diffusion model)	45
2-3-8-2-2 孔擴散模式 (Pore diffusion model)	47
2-3-9 分子大小對液體擴散係數 (Diffusivity) 之影響	50
2-3-10 決斷係數 (Determination coefficient, R^2)	51
2-4 縮小規模管柱實驗 (Rapid small-scale column test, RSSCT)	52
2-4-1 線性驅動力模式 (Linear driving force model, LDF)	56
第三章 實驗材料與方法	64
3-1 實驗材料與藥品	64
3-1-1 吸附質	64
3-1-2 吸附劑	64
3-1-3 藥品	65
3-2 實驗設備	65
3-2-1 吸附劑物化特性分析	65
3-2-2 吸附質濃度分析儀器	65
3-2-3 吸附劑前處理設備	66
3-2-4 吸附實驗設備	66

3-3 實驗方法.....	68
3-3-1 吸附劑前處理	68
3-3-2 配製標準溶液	68
3-3-3 等溫吸附實驗	68
3-3-4 吸附動力實驗	68
3-3-5 管柱吸附實驗	69
3-3-6 樣品分析	70
3-3-6-1 分光光度計	70
3-3-6-2 高效能液相層析儀	70
3-4 分析方法.....	72
第四章 結果與討論.....	76
4-1 吸附劑之物理化學分析	76
4-1-1 粒徑分析	76
4-1-2 密度計算	76
4-1-3 比表面積與孔洞結構分析	77
4-2 等溫吸附行為	82
4-2-1 單一吸附質等溫吸附行為	82
4-2-2 理想吸附溶液理論 (Ideal adsorbed solution theory, IAST)	89
4-3 傳統動力模式	92

4-3-1 外部質量傳送 (External mass transfer)	92
4-3-2 內部質量傳送 (Internal mass transfer)	93
4-3-3 縮小固定床反應器之質量傳送	100
4-4 管柱吸附.....	105
第五章 結論與建議.....	116
5-1 結論.....	116
5-1-1 吸附劑物化特性	116
5-1-2 吸附實驗	116
5-2 建議.....	118
參考文獻.....	119
附錄一 單一 IBUPROFEN 管柱吸附貫穿曲線	124



表目錄

Table 2-1-1 The results of hospital discharge water test (Unit: ng L ⁻¹)	8
Table 2-1-2 Risk quotient (RQ) for pharmaceuticals and personal health products (PPCPs).....	9
Table 2-1-3 Physicochemical properties of ibuprofen	10
Table 2-1-4 Physicochemical properties of naproxen	11
Table 2-1-5 Physicochemical properties of caffeine	12
Table 2-1-6 Physicochemical properties of sulfamerazine	13
Table 2-1-7 Physicochemical properties of sulfathiazole	14
Table 2-2-1 The properties of the materials used in the manufacture of activated carbon (Dabrowski et al., 2005)	18
Table 2-2-2 Advantages and disadvantages of commercial activated carbon (Mohan and Pittman, 2006)	21
Table 2-4-1 Different forms of the intraparticle mass transfer equation.....	63
Table 3-3-1 Analytical conditions used in UV-Spectrophotometer.....	71
Table 3-4-1 The flow gradient of acetonitrile and DI-water in HPLC analysis	72
Table 4-1-1 Physical properties of F-400	78
Table 4-1-2 Surface area and pore volume of F-400.....	79
Table 4-3-1 External mass transfer parameters for adsorption on F-400 ^a under various initial concentrations (C ₀) in the single component system.....	96
Table 4-3-2 Internal mass transfer parameters for adsorption on F-400 ^a under various initial concentration (C ₀) in the single component system.....	97
Table 4-3-3 Values of molecular size calculation by Stokes-Einstein equation	102

Table 4-2-1 Compared with pKa and pH values of five contaminants 84

Table 4-2-2 Parameters and correlation coefficients (r^2) of adsorption isotherms for the single component on F-400 85

Table 4-2-3 Values of isotherm parameters and correlation coefficients (r^2).. 86

Table 4-2-4 Isotherm parameters of competitive adsorption 90

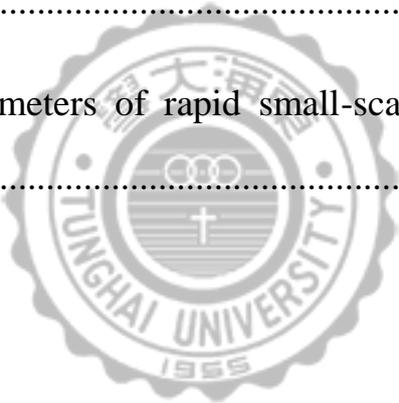
Table 4-4-1 The adsorption capacity of column packed bed..... 107

Table 4-4-2 Design parameters of column packed bed 108

Table 4-4-3 Design parameters of rapid small-scale column test in this study108

附 Table 1-1 Design parameters of column packed bed for ibuprofen adsorption 125

附 Table 1-2 Design parameters of rapid small-scale column test for ibuprofen adsorption 125



圖目錄

Figure 2-1-1 Possible sources and routes of PPCPs residues (Heberer, 2002)	6
Figure 2-2-1 General flow scheme for the production of activated carbon (Sontheimer et al., 1988)	20
Figure 2-3-1 Scheme of ethylbenzene, p-xylene, o-xylene and m-xylene entering into MIL-101 pores.....	27
Figure 2-3-2 Liquid-vapor equilibria according to Raoult's law for: (a) pure components and (b) a two-component mixture (Sontheimer et al., 1988).....	33
Figure 2-3-3 Liquid-adsorbent equilibrium as represented by ideal adsorbed solution theory (IAST) (Sontheimer et al., 1988).....	33
Figure 2-3-4 Types of physisorption isotherms (Sing et al., 1984)	36
Figure 2-3-5 Types of hysteresis loops.....	38
Figure 2-3-6 Completely stirred tank reactor:(a)slurry reactor and (b)basket reactor (Sontheimer et al., 1988).....	40
Figure 2-3-7 Concentration profiles for a single particle assuming no internal mass transfer resistance (Sontheimer et al., 1988).....	44
Figure 2-3-8 Concentration profiles according to the film-surface diffusion model (Sontheimer et al., 1988).....	48
Figure 2-3-9 Concentration profiles within the adsorbent according to the film-pore diffusion model (Sontheimer et al., 1988).....	49
Figure 2-4-1 Concentration profiles according to the LDF model with external mass transfer resistance.	61
Figure 2-4-2 Concentration profiles according to the LDF model without external mass transfer resistance.	62
Figure 2-4-3 Comparison of kinetic curves calculated by the LDF approach and the	

HSDM.....	62
Figure 3-3-1 The device diagram of CSTR.....	69
Figure 3-3-2 The device diagram of column packed bed.....	70
Figure 3-4-1 The flow gradient of acetonitrile and DI-water in HPLC analysis.....	72
Figure 3-4-2 The flow chart of adsorption equilibrium.	73
Figure 3-4-3 The flow chart of adsorption kinetic in CSTR system.	74
Figure 3-4-4 The flow chart of adsorption dynamic in column packed bed... ..	75
Figure 4-1-1 The particle size distribution of F-400 at (a) 30-40 mesh and (b)80-100 mesh.....	80
Figure 4-1-2 Adsorption and desorption curves of N ₂ at 77 K on adsorbent F-400 at (a) 30-40 mesh and (b) 80-100 mesh. ○ and □ : adsorption curve and desorption curve, respectively.	81
Figure 4-2-1 The simulation of Langmuir (—) and Freundlich (--) adsorption on F-400 in single and binary components system.(a)Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e)Naproxen. ▽, △, ○, □ and ◇: experimental data, respectively.	87
Figure 4-2-2 The simulation of Langmuir (—) and Freundlich (--) adsorption on F-400 in single and binary components system. ○, ◇, △, ▽ and □ : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine, sulfamerazine and ibuprofen, respectively.	88
Figure 4-2-3 Competitive adsorption of caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen on F-400.(a)Sulfamerazine (b) Caffeine (c)Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. ○ : experimental data. — : model fitting.....	91

Figure 4-3-1 Adsorption on F-400 at various C_0 with surface diffusion model in the single component system. $N_r=500$ rpm, $m_s=0.35$ g, $V_L=3.5$ L. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. \diamond , \square , \triangle and \circ : experimental data of 20, 15, 10 and 5 mg L⁻¹, respectively. — : model fitting.. 98

Figure 4-3-2 Adsorption on F-400 at various C_0 with pore diffusion model in the single component system. $N_r=500$ rpm, $m_s=0.35$ g, $V_L=3.5$ L. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. \diamond , \square , \triangle and \circ : experimental data of 20, 15, 10 and 5 mg L⁻¹, respectively. — : model fitting.. 99

Figure 4-3-3 Variations of the liquid diffusivity (D_L) with filter velocity (u_F) from the experiments of caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen in the short-fixed bed reactor. $m_s=3$ g. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen..... 103

Figure 4-3-4 Variations of the liquid diffusivity (D_L) with filter velocity (u_F) from the experiments of caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen in the short-fixed bed reactor. \circ , \diamond , \triangle , ∇ and \square : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine, sulfamerazine and ibuprofen, respectively. 104

Figure 4-4-1 Adsorption on F-400 at sulfamerazine by means of using RSSCT system. Compare both and ∇ prepared with DI-water and \blacktriangledown prepared with river water. — : model fitting. 109

Figure 4-4-2 Adsorption on F-400 at caffeine by means of using RSSCT system. Compare both and \triangle prepared with DI-water and \blacktriangle prepared with river water. — : model fitting. 110

Figure 4-4-3 Adsorption on F-400 at sulfathiazole by means of using RSSCT system. Compare both and \circ prepared with DI-water and \bullet prepared with river water.

— : model fitting. 111

Figure 4-4-4 Adsorption on F-400 at ibuprofen by means of using RSSCT system.

Compare both and □ prepared with DI-water and ■ prepared with river water.

— : model fitting. 112

Figure 4-4-5 Adsorption on F-400 at naproxen by means of using RSSCT system.

Compare both and ◇ prepared with DI-water and ◆ prepared with river water.

— : model fitting. 113

Figure 4-4-6 The comparison of RSSCT adsorption on F-400 effluent concentration

at various contaminants with DI-water configuration. ○, ◇, △ and ▽ : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine and sulfamerazine, respectively.

..... 114

Figure 4-4-7 The comparison of RSSCT adsorption on F-400 effluent concentration

at various contaminants with river-water configuration. ○, ◇, △, ▽ and □ : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine, sulfamerazine and ibuprofen, respectively. 115

附 Figure 1- 1 Ibuprofen removal in RSSCT with activated carbon F-400 for particle

diameter of 1.044 mm. ○ : experimental data. — : model fitting. 126

附 Figure 1- 2 Ibuprofen removal in RSSCT with activated carbon F-400 for particle

diameter of 0.117 mm. □ : experimental data. — : model fitting..... 126

符號說明

a_S ：每單位質量吸附劑的外表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

C_e ：液相吸附質平衡濃度 (g m^{-3})

c_i ：溶液中吸附質i的濃度 (g m^{-3} 或 mol m^{-3})

c_i^* ：吸附劑外表面之吸附質濃度

$c_{P,i}$ ：孔洞內吸附質濃度 (g m^{-3} 或 mol m^{-3})

D ：有效表面擴散係數

$D_{L,i}$ ：吸附質i的液相擴散係數 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$D_{P,i}$ ：內部質量傳送之孔擴散係數 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$D_{S,i}$ ：內部質量傳送之表面擴散係數 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

d_p ：管柱內所使用的GAC顆粒直徑

EBCT：空床接觸時間

d_r ：表面擴散模式中有厚度球殼內的質量平衡

K_F ：Freundlich等溫吸附方程式常數

K_L ：Langmuir等溫吸附方程式常數 ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)

k ：波茲曼常數 (Boltzmann constant)

L ：密閉系統中液相的體積 (m^3)

LC：大規模管柱 (即全規模管柱)

m ：系統中之吸附劑質量 (kg)

n_F ：Freundlich isotherm之異質性 (Heterogeneity factor)

$\dot{n}_{L,i}$ ：外部質量傳送中每單位面積的質量傳送率 ($\text{mol m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{g m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

$\dot{n}_{S,i}$ ：表面擴散模式中吸附相中的質量通量 ($S = \text{Surface}$)

Q ：體積流量 (mL min^{-1})

q_e ：固相吸附質平衡濃度 (g kg^{-1})

\bar{q}_i ：吸附質*i*的平均固相濃度 (g kg^{-1} 或 mol kg^{-1})

q_L ：單層飽和吸附量 (g kg^{-1})

q_0 ：利用等溫吸附線計算初始濃度時之固體吸附量 (g kg^{-1})

R ：雷諾數 (Reynolds number)

r_{SE} ：Stokes—Einstein (SE) 分子半徑

S ：施密特數 (Schmidt number)

SC：小規模管柱 (即RSSCT管柱)

V_B ：在正常沸點下之莫爾體積值

y_c ：模式預測吸附量之值 (g kg^{-1})

y_e ：實驗吸附量之值 (g kg^{-1})

y_m ：實驗吸附量平均值 (g kg^{-1})

Z ：管柱高度 (m)

$\beta_{L,i}$ ：液體外部質量傳送或膜擴散係數 (m s^{-1})

ε ：床體孔隙率

ε_P ：吸附劑之內部孔隙率 (kg m^{-3})

ρ_L ：液體密度

ρ_p ：顆粒密度 (Particle density)

$\delta q_i / \delta r$ ：固相濃度梯度，表示擴散過程的驅動力

δ ：邊界層的厚度 (m)

μ ：扭曲度 (Tortuosity)



第一章 緒論

1-1 研究背景

隨著現今對醫療、工業技術的快速發展，許多化學物品的開發使人類可以過更好的生活，但在使用這些物品的過程中伴隨著廢棄物的不當處理，不僅會造成資源的浪費，更可能影響整個生態環境，如果被隨意排放至環境水體且在廢水處理過程中未受到妥當處理，化學殘留物會流入環境中，進而造成環境污染以及對生態影響。這些污染物在環境中存在十分微量，甚至較難用一般慣用的儀器分析檢測出來，我們稱之為是微量污染物。新興污染物的定義為：新認定或過去未確認、未受法規規範、毒理資訊缺乏以及對人體健康和生態環境具有風險性的化學污染物，此種污染物經常由人類活動產生且不容易在環境中被分解，其毒性或在環境中的持久性可能會明顯改變生物體的新陳代謝，引起學者及社會的注意。

藥物與個人保健用品（Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs）是一大類化學物質，裡面的藥物和活性成分受到了許多人關注，近年來 PPCPs 在世界各地被大量使用，大多數是透過家庭／工業污水系統持續排放到環境中，PPCPs 的產生及其環境宿命被認為是環境化學中的問題之一。透過不斷進入水生環境，那些具有持久性的 PPCPs 可能和真正具持久性的污染物一樣有相同的暴露潛力，低濃度的 PPCPs 在某些目標群體中持續觀察可發現有累積現象，我們對 PPCPs 的關注不一定是因為它們會對生物體立即產生嚴重影響，而是可能隨著時間的推移累積而造成的。人類醫療環境地下水中存在的 PPCPs 也可能來自於其他的來源，像是垃圾滲出液或產品殘留物所引起的，而在環境中的藥物殘留可能是農業或畜牧養殖中，使用大量的 PPCPs 作為獸醫用藥或者飼料添加劑導致殘留引起的。

水處理過程中活性炭是重要的吸附劑之一，活性炭是由天然的含碳材料藉由一些處理過程製作而成。和其他吸附劑相比，活性炭的多孔材料特性為去除多種化合物的優點，許多水處理廠在處理受污染地表水時會優先使用活性炭作為處理環境污染物的方法之一，無數的物理、化學和生物過程發

生在兩相間的邊界，而另一些則在界面之間發生，在相鄰兩相之間，界面間的物質濃度變化則稱為吸附，吸附系統為吸附劑和主要的相在界面層中之接觸平衡。吸附是常見用於處理水污染的方式之一，處理效果良好且迅速，在科學研究發展上有其重要性。因此，期盼能以活性炭去除河川水體中之藥物與個人保健用品以達到用水安全之永續目標。

1-2 研究目的

本研究利用吸附劑活性炭 F-400 吸附去除水體中含有的五種新興污染物 Caffeine、Sulfamerazine、Sulfathiazole、Naproxen 以及 Ibuprofen，藉以評估活性炭吸附污染物之效果及可行性，研究目的如以下條列所示：

1. 量測吸附劑之物理化學特性；
2. 建立五種新興污染物之等溫吸附曲線及探討混和系統之競相吸附；
3. 探討五種新興污染物之吸附動力模式及求得動力參數；
4. 模擬並評估此五種新興污染物在縮小規模管柱試驗之貫穿吸附行為；
5. 天然河川水體與純水系統之吸附行為比較。

論文架構如 Figure 1-1-1 所示。

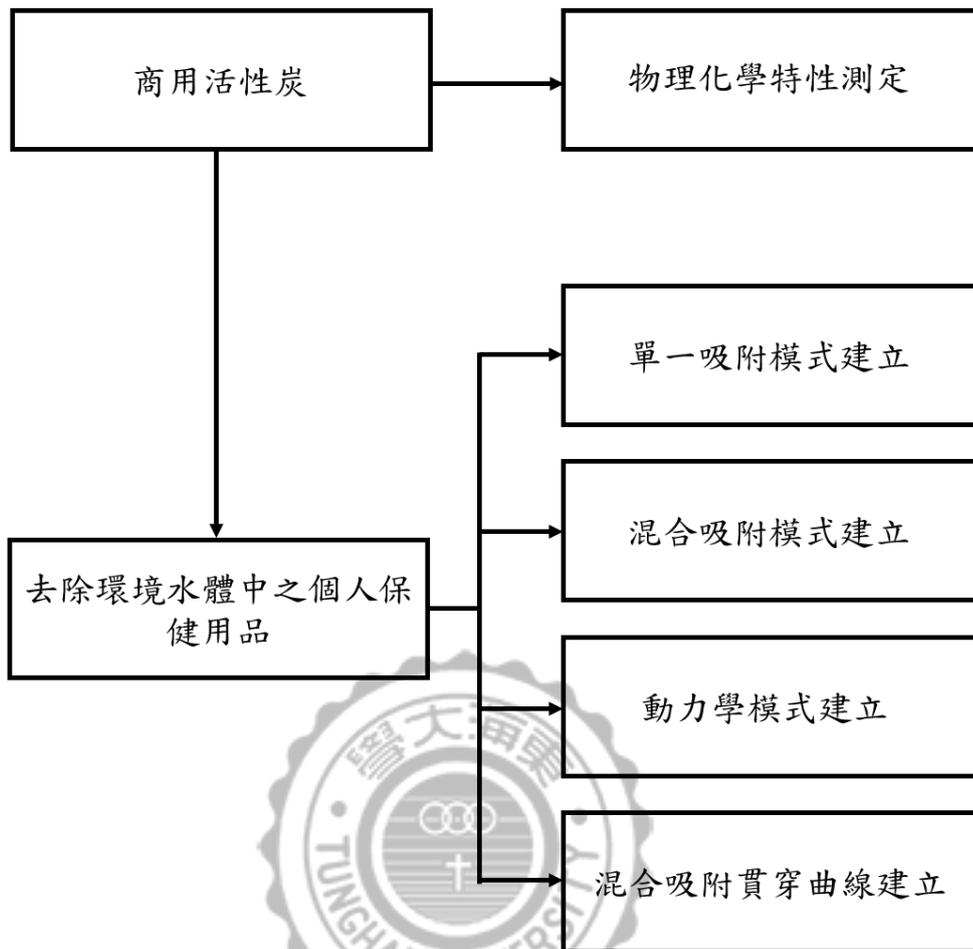


Figure 1-1-1 Flow diagram of this research.

第二章 文獻回顧

2-1 新興污染物 (Emerging contaminants)

隨同現在醫藥、工業迅速發展，許多化學品的研發造福了百姓，但在使用過程中也伴隨著廢棄物的不當處理，不僅造成資源的浪費，更影響整個生態環境，如果被隨意排放至環境水體且廢水處理過程中未受到適當處理，殘留物會流入環境中，進而造成環境污染及生態影響。

這些我們肉眼看不到的污染物有許多存在較微量，甚至較難用一般檢測儀器進行分析鑑定出來，這些微量存在於環境中的污染物我們常稱為是微量污染物。在這些污染物中定義包含：新認定或過去未確認、未受法規規範、毒理資訊缺乏以及對人體健康和生態環境具有風險性的化學污染物，我們稱之為新興污染物，此種污染物經常由人類活動產生且不容易在環境中被分解，其毒性或持久性可能會顯著改變生物體的新陳代謝，一般在水體環境中的濃度範圍介在 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 到 ng/L (ppt) 之間。事實上不是所有的新興污染物都被證明是有害的，但有一些潛在的可能性引起實際上的關切，重點在於缺少相關的環境命運和生態毒理學數據，對相關風險的適量評估 (莊氏等人，2013)。

新興污染物的種類有許多，其中包含：藥物與個人保健用品 (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、內分泌干擾物質 (Endocrine disrupting chemicals, EDCs)、塑化劑鄰苯二甲酸酯類 (Phthalate Esters, PAEs)、全氟化合物 (Perfluorinated compounds, PFCs)、農藥 (Pesticide)、重金屬 (Heavy metal) 和奈米材料 (Nano materials) 等 (陳氏等人，2014)。本論文研究範疇為 PPCPs，以下就 PPCPs 進行相關文獻討論。

2-1-1 藥物與個人保健用品 (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)

藥物與個人保健用品 (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 是一大類化學物質，其中包含獸醫用藥、非法藥品、化妝品成分、食品添加劑和其他個人護理產品中的成分，其中的藥物及活性成分受到了許多人關注，近年來 PPCPs 在世界各地被大量使用，新藥物市場的升級相對於化學物品的類別呈現指數成長，每種類別都具有不同的生物化學作用模式，大多數產品透過家庭／工業污水系統持續排放到環境中，PPCPs 的存在及環境宿命已經被認為是環境中的新興問題之一。

生物活性成分首先透過用藥人進行代謝，排泄後的代謝物和未改變的母體化合物在污水處理設施中進行進一步的轉化，然而，許多此類化合物在生物降解後還存在著，最後被排放到水體中。這些 PPCPs 和其代謝物大多都是普遍存在的，並且和廣泛被認可的有機氯污染物類似，表現出持久性和生物濃縮性。

雖然許多藥物在人體中具有特定生物化學作用，但這些作用不一定對所謂的生理行為負責，有時已知的途徑可能和實際預期的效果無關，因為實際的機制仍然是未知的，低濃度的 PPCPs 在某些目標群體中持續觀察可發現有累積現象，我們對 PPCPs 的關注不一定是因為它們對我們立即產生嚴重影響，而是可能隨著時間的推移而累積造成的效應 (Daughton and Ternes, 1999)。

表面水和地下水中的 PPCPs 多來自於人類的醫療護理行為，如醫院廢水、也可能是垃圾滲出液或產品殘留物，此外在環境中的藥物殘留可能是農業或畜牧養殖中使用大量的 PPCPs 作為獸醫用藥或者飼料添加劑所導致殘留引起，Figure 2-1-1 表示環境中產生 PPCPs 的可能來源和途徑（Heberer, 2002）。

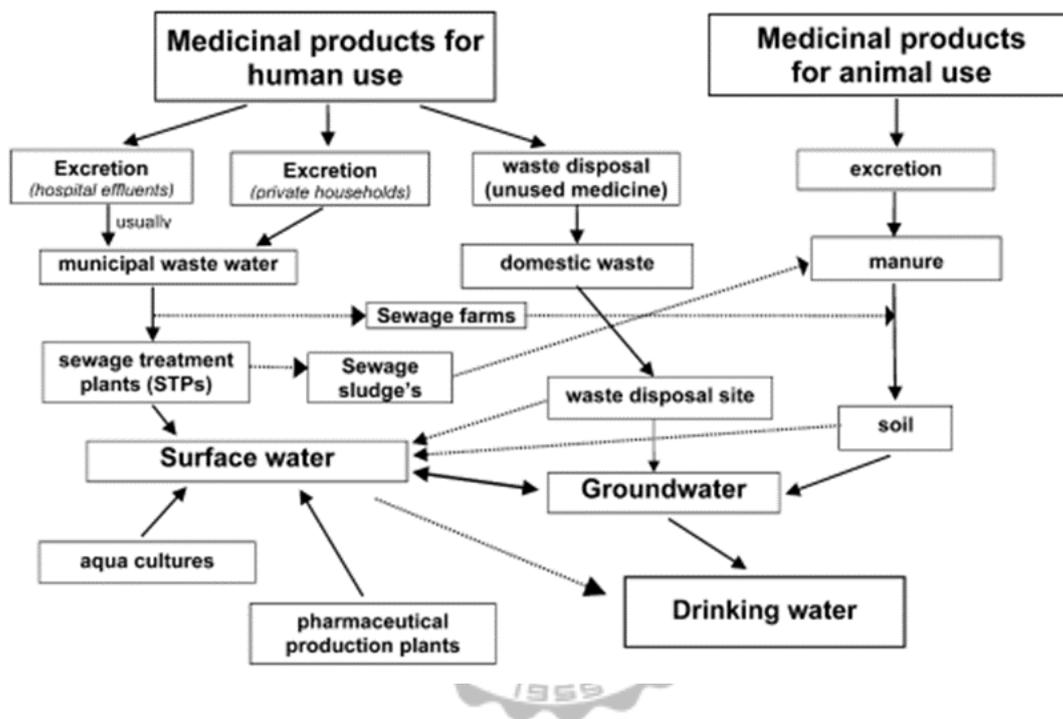


Figure 2-1-1 Possible sources and routes of PPCPs residues (Heberer, 2002)

2-1-2 PPCPs 之環境分布概況及研究原由

根據文獻（陳氏，2014）所研究藥物與個人保健用品（PPCPs）在河川水體中的濃度與分佈，其中在河川水體有檢測出 Caffeine、Carbamazepine、Fenoprofen、Ofloxacin、Sulfamethoxazole 五種藥物，醫院放流口檢測到 Ampicillin、Acetaminophen、Caffeine、Carbamazepine、Diclofenac、Ibuprofen、Naproxen、Ofloxacin、Sulfamethoxazole 和 Sulfathiazole 等藥物，工業放流口檢測到 Caffeine、Carbamazepine、Erythromycin、Naproxen、Ofloxacin、Sulfadimethoxine、Sulfamethoxazole 和 Sulfamonomethoxine 等藥物。其中 Caffeine 普遍在環境水體中被檢出（ $240-20599 \text{ ng L}^{-1}$ ），其中在醫院放流口中濃度較高，可推斷 Caffeine 主要來自於醫院放流水。在此文獻中，被檢出的目標污染物於河川水體濃度介在 $\text{ng L}^{-1}-\mu\text{g L}^{-1}$ 間，和國內外的文獻調查結果類似（Verlicchi et al., 2012；林正芳，2008），由檢出的種類數和濃度可觀察出醫院放流水是 PPCPs 的主要污染來源，Table 2-1-1 為 3 月醫院放流水之檢測結果。

除了檢出濃度外，利用風險商數（Risk quotient, RQ）來評估目標污染物在環境中之潛在危險性，以環境中實際測量濃度（Measured environmental concentration, MEC）與預測無影響濃度（Predicted no effect concentration, PNEC）的比值。PNEC 為生物毒性測試資料（Ecotoxicity Data）與評估因子（Assessment Factor）的比值，生物毒性測試資料可代入半數最大影響濃度（Half maximal effective concentration, EC_{50} ）、半數致死濃度（Median lethal concentration, LC_{50} ）及無觀察到影響濃度（No observed effect concentration, NOEC）等數值，評估因子會因選擇不同生物毒性測試資料而不同。此文獻是以 EC_{50} 和 LC_{50} 作為生物毒性測試資料（水生植物，Green Algae）與評估因子 1000 來計算各污染物之 PNEC。

污染物風險程度可依 RQ 範圍分為三級，當 $\text{RQ} < 0.1$ 時，代表該物質在環境中具較低風險， $0.1 \leq \text{RQ} < 1$ 時，代表該物質在環境中具中度風險，當 $\text{RQ} > 1$ ，表示該物質在環境中具高度風險。

藥物與個人保健用品 (PPCPs) 的風險商數 (RQ) 如 Table 2-1-2 所示，檢出濃度大多小於 0.1，具低風險性，所以需注意這些具有風險的藥物可能帶來潛在影響，這些污染物所具有的風險性，可能會對環境、生態或人類健康帶來衝擊，需加以關注並改善。其中，選擇在環境中具有高存在量並具有風險之藥物 (Caffeine、Naproxen、Ibuprofen、Sulfamerazine、Sulfathiazole) 作為研究對象。

Table 2-1-1 The results of hospital discharge water analysis (Unit: ng L⁻¹)

藥物名稱	濃度範圍
Acetaminophen	3400-5001
Ampicillin	ND-6184
Caffeine	9591-15427
Carbamazepine	ND-228
Diclofenac	736-1535
Erythromycin	ND
Fenoprofen	ND
Ibuprofen	ND-2293
Naproxen	296-1939
Ofloxacin	609
Sulfadimethoxine	ND
Sulfamerazine	ND
Sulfamethoxazole	272-3269
Sulfamonomethoxine	ND
Sulfathiazole	ND-105



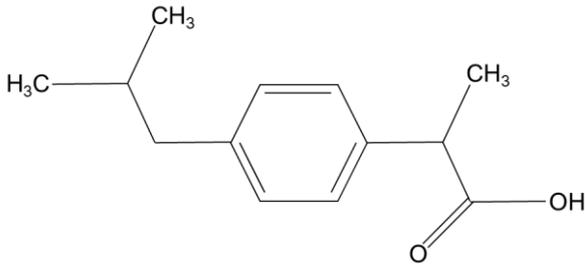
Table 2-1-2 Risk quotient (RQ) for pharmaceuticals and personal health products (PPCPs)

藥物名稱	PNEC (ng L ⁻¹)	RQ
Acetaminophen	829658	0.006
Ampicillin	289942	-
Caffeine	1274314	0.01
Carbamazepine	55256	-
Diclofenac	41414	0.02
Erythromycin	118983	-
Fenoprofen	40592	-
Ibuprofen	41133	0.06
Naproxen	137944	0.002
Ofloxacin	4183702	-
Sulfadimethoxine	401915	-
Sulfamerazine	1593375	-
Sulfamethoxazole	985988	0.003
Sulfamonomethoxine	1721088	-
Sulfathiazole	687665	-

2-1-3 布洛芬 (Ibuprofen)

布洛芬是一種非類固醇抗炎藥 (Nonsteroidal anti-inflammatory drugs)，廣泛用於止痛藥和抗風濕藥，根據生物製藥分類系統 (Biopharmaceutics Classification System, BCS) 布洛芬被分類為第 II 類藥品，代表具有較高的腸道滲透率及低水溶性 (Nokhodchi et al., 2015)。在高劑量時會抑制嗜中性細胞的轉移、附著、腫脹和聚集以及溶酶體中酶的釋放，且布洛芬可明顯降低肺部發炎的機率 (Konstan, et al., 1995)，化學品危害分類為急毒性物質第 4 級 (吞食)，暴露途徑可能經由皮膚接觸、吸入及食入等，其測試對大鼠及小鼠急毒性吞食 LD₅₀ 分別為 636 及 740 mg kg⁻¹ (www.drugbank.ca)，Table 2-1-3 為對布洛芬物理及化學性質等資料描述。

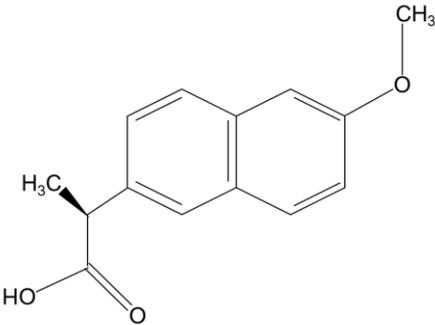
Table 2-1-3 Physicochemical properties of ibuprofen (www.drugbank.ca)

中文名稱	布洛芬
英文名稱	Ibuprofen
IUPAC 命名	2-(4-Isobutylphenyl)propanoic acid
分子式	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
分子量	206.29 g mol ⁻¹
CAS 編號	15687-27-1
表面特徵	白色粉末
化學結構	
熔點	75–77 °C
Kow	3.97
pKa	4.85
溶解度	25°C 下水溶解度為 21 mg mL ⁻¹ ，溶於醇類、丙酮等大部分有機溶劑

2-1-4 奈普生 (Naproxen)

奈普生是一種擁有止痛和解熱性質的非類固醇抗炎藥，用於治療發燒、發炎、類風濕關節炎、偏頭痛、經痛和痛風等相關症狀。奈普生在人類健康方面為強調其生物製劑和藥物治劑的作用，其中有分為 S 型奈普生和 R 型奈普生，S 型奈普生顯示出理想的治療性質，比 R 型奈普生更具有活性，根據研究，奈普生的使用可能降低阿茲海默症的風險，(Tashkhourian and Afsharinejad, 2016)，化學品危害分類為生殖毒性物質第 2 級、急毒性物質第 3 級（吞食），暴露途徑可能經由皮膚接觸、吸入及食入等，其測試對大鼠及小鼠急毒性吞食 LD₅₀ 分別為 248 及 360 mg kg⁻¹ (www.drugbank.ca)。Table 2-1-4 為對奈普生物理及化學性質的資料描述。

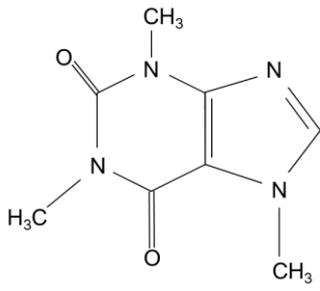
Table 2-1-4 Physicochemical properties of naproxen (www.drugbank.ca)

中文名稱	奈普生
英文名稱	Naproxen
IUPAC 命名	(2S)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propanoic acid
分子式	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
分子量	230.26 g mol ⁻¹
CAS 編號	22204-53-1
表面特徵	白色粉末
化學結構	
熔點	155 °C
Kow	3.18
pKa	4.19
溶解度	25°C 下水溶解度為 15.9 mg mL ⁻¹ ，溶於甲醇、二氯甲烷等

2-1-5 咖啡因 (Caffeine)

咖啡因是世界上被消費最多的活性物質，幾乎所有的咖啡因來源大部分來自於咖啡和茶，咖啡因的攝取似乎對健康只有輕微的負面結果，由於很少報告指出因為咖啡因的攝取造成行為失控，政府監控單位對於咖啡因的使用沒有設下任何限制，然而近幾年來有學者提出咖啡因可能是潛在的濫用藥物之一。儘管咖啡和其他含咖啡因飲料僅在幾百年前才在歐洲推出，但這些飲料的消費在現代社會文化中佔有重要的地位，全球所有咖啡因消耗量估計可達每年每人 70—76 毫克 (Fredholm et al., 1999)，咖啡因在化學品危害分類為急毒性物質第 4 級 (吞食)，其測試對小鼠急毒性吞食 LD₅₀ 為 127 mg kg⁻¹ (www.drugbank.ca)。Table 2-1-5 為對咖啡因物理及化學性質的資料描述。

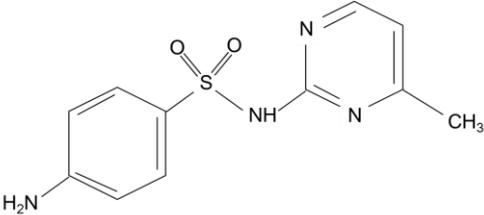
Table 2-1-5 Physicochemical properties of caffeine (www.drugbank.ca)

中文名稱	咖啡因
英文名稱	Caffeine
IUPAC 命名	1,3,7-Trimethyl-3,7-dihydro-1H-purine-2,6-dione
分子式	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
分子量	194.19 g mol ⁻¹
CAS 編號	58-08-2
表面特徵	無味白色粉末或晶體
化學結構	
熔點	238 °C
Kow	-0.07
pKa	14
溶解度	25°C 下水溶解度為 21600 mg mL ⁻¹ ，微溶於酒精、丙酮、乙醚等

2-1-6 磺胺甲嘧啶 (Sulfamerazine)

磺胺甲嘧啶是一種用作抗菌劑的磺胺類抗生素，用於治療人類和動物感染以及水產養殖配方飼料，磺胺類對環境的不利影響包含對生物體的毒性（像是甲殼類生物）及細菌耐藥性的產生。磺胺甲嘧啶是一種抑菌性粉末且微溶於水，易溶於鹼性和強酸溶液中，此藥品同時也是革蘭氏陽性和革蘭氏陰性菌中生長最廣泛的獸醫抗菌藥物 (Sponza and Demirden et al., 2007)，化學品危害分類為急毒性物質第 4 級（吸入）、腐蝕／刺激皮膚物質第 2 級及嚴重損傷／刺激眼睛物質第 2A 級，暴露途徑可能經由皮膚接觸、吸入、眼睛接觸及食入等，其測試對小鼠急毒性吞食 LD_{50} 分別為 25000 mg kg^{-1} (www.drugbank.ca)，Table 2-1-6 為對磺胺甲嘧啶物理及化學性質的資料描述。

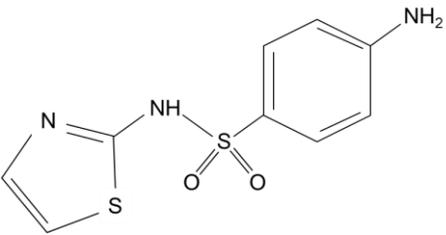
Table 2-1-6 Physicochemical properties of sulfamerazine (www.drugbank.ca)

中文名稱	磺胺甲嘧啶
英文名稱	Sulfamerazine
IUPAC 命名	4-Amino-N-(4-methyl-2-pyrimidinyl)benzenesulfonamide
分子式	$C_{11}H_{12}N_4O_2S$
分子量	$264.30 \text{ g mol}^{-1}$
CAS 編號	127-79-7
表面特徵	白色粉末
化學結構	
熔點	$234-238 \text{ }^\circ\text{C}$
Kow	0.14
pKa	6.99
溶解度	20°C 下水溶解度為 202 mg mL^{-1}

2-1-7 磺胺賽唑 (Sulfathiazole)

磺胺賽唑是一種常使用的磺胺類藥物，廣泛用在水產養殖、畜牧生產，也有用於人類醫學，像是治療細菌、原生動物和真菌感染 (Leston et al., 2015)。它也是一種常規處方藥，在醫院、污水處理廠甚至水產養殖設施廢水排放的水體中，和其他磺胺類藥物在環境中一再地被檢測到，磺胺賽唑對非目標生物 (例如細菌、微藻、植物、無脊椎動物和魚) 的生態毒性現有研究包含抑制生長中的急性和慢性作用 (Leston et al., 2014)，化學品危害分類為腐蝕／刺激皮膚物質第 2 級及嚴重損傷／刺激眼睛物質第 2A 級，暴露途徑可能經由皮膚接觸、眼睛接觸及吸入等，其測試對小鼠急毒性吞食 LD_{50} 為 4500 mg kg^{-1} (www.drugbank.ca)，Table 2-1-7 為對磺胺賽唑物理及化學性質的資料描述。

Table 2-1-7 Physicochemical properties of sulfathiazole (www.drugbank.ca)

中文名稱	磺胺賽唑
英文名稱	Sulfathiazole
IUPAC 命名	4-Amino-N-(1,3-thiazol-2-yl)benzenesulfonamide
分子式	$C_9H_9N_3O_2S_2$
分子量	$255.32 \text{ g mol}^{-1}$
CAS 編號	72-14-0
表面特徵	白奶油色粉末
化學結構	
熔點	$200 \text{ }^\circ\text{C}$
Kow	0.05
pKa	6.93
溶解度	25°C 下水溶解度為 373 mg mL^{-1}

2-1-8 新興污染物處理方法

因現今傳統廢水處理技術較無法完全去除水體中之新興污染物，所以廢水廠正積極尋找新的技術替代方案，像是生物膜反應器 (Membrane bioreactors, MBR)、活性炭吸附 (Adsorption by activated carbon, AC)、化學氧化技術 (Chemical oxidation technologies, COTs) 像是臭氧化 (Ozonation) 和 UV/H₂O₂、高級氧化過程 (Advanced oxidation processes, AOPs) 以及薄膜過濾法 (Membrane filtration)，其中包含微量過濾 (Microfiltration, MF)、超過濾 (Ultrafiltration, UF)、奈米過濾 (Nanofiltration, NF) 及逆滲透 (Reverse osmosis, RO)，以下對這些處理方法作介紹。

生物膜反應器 (MBR) 比傳統的活性污泥法更能有效去除各種有機污染物，因為結合有氧生物降解和膜分離，除了一般更長的污泥保留時間和更高生物質濃度的 MBRs，MBR 另一個重要方面是液相和污泥之間的分離階段，最後使用 MF 或 UF 膜過濾減少化學需氧量 (COD)，使懸浮固體和病原體的停留在上。

粉狀活性炭 (Powdered activated carbon, PAC) 和顆粒活性炭 (Granular activated carbon, GAC) 具有很大的潛力作為廢水處理中的吸附過程，然而，活性炭的性能可能受到天然有機物 (Natural organic matter, NOM) 對結合位點競爭吸附的影響。

薄膜處理技術主要用於在廢水中去除微生物和鹽類，包含低壓系統 (像是 MF 和 UF) 及高壓系統 (像是 NF 和 RO)，相較之下後者更適合去除有機微量污染物，薄膜處理過程的主要缺點為後續需要處理解決大量累積的濃縮物。

化學氧化技術 (COT) 和高級氧化技術 (AOP) 可用做後處理，理想狀況下為透過產生高反應性氧化物質使有機污染物的完全礦化產生反應，廢水中典型的自由基清潔劑的存在使得此處理法有侷限性 (Gorito et al., 2017)。

2-2 活性炭 (Activated carbon, AC)

活性炭是一種黑色多孔物質，具有大的表面積，結構為由碳組成的六環物質沉積而成，有三種類型的孔隙體積：微孔、中孔和巨孔。巨孔用於使污染物分子進入活性炭、中孔用於運輸、微孔用於吸附分子，分子擴散吸附在活性炭孔洞內，分子不均勻的被吸附在活性炭上，較小的分子會擴散到活性炭更深處且表面積吸附更多污染物分子 (Yu et al., 2016)

活性炭是具有高微孔體積、發達的表面積、好的孔徑分佈和高吸附能力的碳質材料，活性炭是目前在工業規模中用於水和空氣淨化中最廣泛使用的吸附劑之一。碳化和活化是製備活性炭方法的兩個基本步驟，碳化的目的是在 400–850 °C 的溫度下透過熱分解來減少起始材料的揮發物含量，這個過程會導致固定碳含量高但表面積和孔隙度低的活性炭，因此需要透過活化形成更多孔隙，使活性炭成為高度多孔固體。活化過程分為三個階段，打開先前無法進入的孔洞、透過選擇性活化形成新的孔隙以及擴大現有的孔洞，物理和化學活化是用於製備活性炭常用的方法 (Ahmed, 2017)。

2-2-1 活性炭種類

2-2-1-1 粉狀活性炭 (Powdered activated carbon, PAC) 的應用發展

在 20 世紀初期，活性炭在少數食品加工廠進行脫色使用，並且和去除味道和臭味結合，約在 1930 年左右，首次在水處理中使用活性炭去除有味道和臭味的物質，自從 1930 年以來，PAC 應用的技術發生了極大的變化，PAC 通常被加入於快速混和槽中，並在膠凝池中至少有 10-30 分鐘的接觸時間。

如果 PAC 在過濾器中滯留較長的時間，會增加吸附能力進而提高其有效性，然而必須避免過濾的 PAC 滲透過去，因在系統中可能會有細菌再生長的問題，透過增加聚合電解質可以幫助 PAC 顆粒在過濾器內停留，小劑量的聚合電解質減少了 PAC 和過濾介質之間的電荷阻擋，進而提高了過濾效率 (Sontheimer et al., 1988)。

PAC 也被用在固體接觸澄清池的進流，根據凝結物顆粒和澄清劑的特性，PAC 被併入凝結物顆粒且可以保留在凝結物毯中數小時至兩天，由於接觸時間長，可以獲得更好的吸附效率。

2-2-1-2 粒狀活性炭 (Granular activated carbon, GAC) 的應用發展

活性炭最初的生產設備只能生產粉狀活性炭，但因顆粒較細在過濾時可能無法完全去除，接著是生產顆粒活性炭的方法，第一次世界大戰時有利用椰子殼製成的顆粒活性炭來研發防毒面具，這是直到目前還在使用的技術，顆粒活性炭現在由各種原料生產。GAC 後來被用以去除其他引起異味的物質，直到現在還在使用。在過去二十年當中，GAC 在和健康有關的有機化合物方面發揮越來越大的作用。在美國，1970 年代約有 40 個飲用水處理廠使用 GAC 管柱。

2-2-2 活性炭原料

現今工業生產活性炭的基礎建立於 1900—1901 年，粉狀活性炭在歐洲 19 世紀初期是以木材為原料生產，活性炭是由具隨機或無定型結構的石墨粗製而成，具有高孔隙率，從分子尺寸的狹縫、裂痕等可看出孔徑範圍。現今製作活性炭的原料有許多種，像是由椰子殼、木炭、木質素、石油焦炭、骨碳、泥煤、木屑、碳黑、稻殼、桃核、肥料廢棄物和廢橡膠輪胎等製成。其中最常用分別是木材 (13 萬噸/年)、煤碳 (10 萬噸/年)、褐煤 (5 萬噸/年)、椰子殼 (35000 噸/年) 以及泥煤 (35000 噸/年)。Table 2-2-1 為活性炭原料的性質和通常使用此些原料製備的活性炭種類之整理 (Dabrowski et al., 2005)。

Table 2-2-1 The properties of the materials used in the manufacture of activated carbon (Dabrowski et al., 2005)

原料	碳 (質量%)	揮發物 (質量%)	密度 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	灰燼 (質量%)	活性炭組成
軟木	40—45	55—60	0.4—0.5	0.3—1.1	質地軟，孔 體積大
硬木	40—42	55—60	0.55—0.8	0.3—1.2	質地軟，孔 體積大
木質素	35—40	58—60	0.3—0.4	—	質地軟，孔 體積大
核殼	40—45	55—60	1.40	—	質地硬，微 孔體積大
褐煤	55—70	25—40	1.0—1.35	5—6	質地硬，孔 體積小
煙煤	65—80	20—30	1.25—1.5	2—12	硬度適中， 孔體積中等
石油焦	70—85	15—20	1.35	0.5—0.7	硬度適中， 孔體積中等
半無煙煤	70—75	10—15	1.45	5—15	質地硬，孔 體積大
硬煤	85—95	5—15	1.5—1.8	2—15	質地硬，孔 體積大

2-2-3 活性炭製作程序

活性炭的表面官能基取決於生產的原料和活化方法，活性炭的性質取決於所用的活化條件和溫度，活化還會提煉孔的結構，形成微孔、中孔、巨孔構造，使表面積可高達 $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。活化過程中透過去除結構較鬆散的碳材來清除晶體間的空隙，晶體間的空隙以及顆粒內部裂縫中形成的多孔結構，具有大的內表面積。兩種類型的活化，熱／物理或化學活化，在原料內賦予活性炭多孔結構。以下為介紹兩種活化方式。

1. 物理或熱活化 (Physical or thermal activation): 物理或熱活化包含在 $500 - 600^\circ\text{C}$ 下碳化，以消除大部分揮發性有機物質，然後再以 $800 - 1000^\circ\text{C}$ 下使用較溫和的氧化氣體像是二氧化碳、蒸氣或燃料氣體進行部分氣化，以便開發活性碳的孔隙率和表面積。影響物理活化的因素包含原料性質、原料粒徑、碳化和活化條件 (活化溫度、活化時間、活化劑類型、活化劑流量等) (Yu et al., 2016)。
2. 化學活化 (Chemical activation): 化學活化涉及在碳化前將無機添加劑，像是氯化鋅 (ZnCl_2) 或磷酸等金屬氯化物導入前驅物中，發展較好的中孔及微孔結構的碳化物可以透過加入氯化鋅製造出，使用氫氧化鉀 (KOH) 活化可以成功增加活性碳的表面積和孔體積。氫鹽、硼酸鹽、氧化鈣、鐵和亞鐵化合物、二氧化錳、鎳鹽、鹽酸、硝酸和硫酸也曾被用於化學活化。

物理和化學活化的差異為活化所需的階段數以及活化溫度。化學活化只有一個步驟，而物理活化需兩個步驟，碳化及活化；且物理活化溫度 ($800 - 1000^\circ\text{C}$) 高於化學活化溫度 ($200 - 800^\circ\text{C}$)，Figure 2-2-2 為製作活性炭的程序 (Sontheimer et al., 1988)。

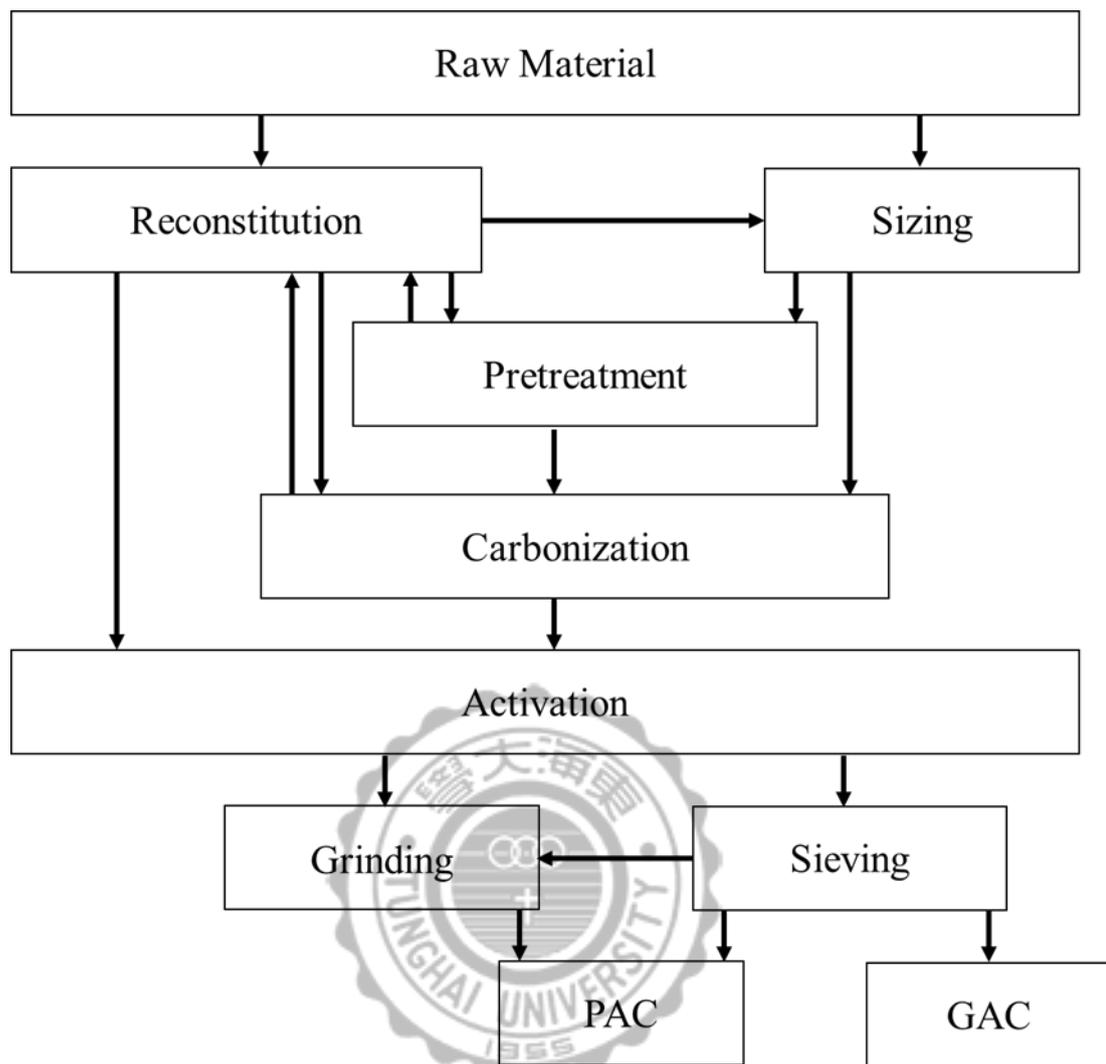


Figure 2-2-1 General flow scheme for the production of activated carbon (Sontheimer et al., 1988) .

2-2-4 活性炭之優缺點

一般來說，活性炭為現今被廣泛用於廢水處理中的有效吸附劑，Table 2-2-2 為活性炭之優點與缺點。

Table 2-2-2 Advantages and disadvantages of commercial activated carbon (Mohan and Pittman, 2006)

吸附劑	優點	缺點
活性炭	<ul style="list-style-type: none"> • 有效去除的吸附劑 • 高表面積 • 多孔吸附劑 • 高容量和高吸附率 • 吸附各種污染物之能力強 • 快速動力學 • 可獲得高品質的出流處理 	<ul style="list-style-type: none"> • 品質越高，成本越高 <ul style="list-style-type: none"> ▪ 性能取決於碳的種類 ▪ 需要複合劑來提高去除性能 • 無選擇性 • 親水物質之問題 • 無效分散和還原染料 • 重新脫附成本高 • 重新脫附會導致碳的損失

2-2-5 活性炭吸附 PPCPs 之應用

Table 2-2-3 列出其他利用活性炭吸附在此研究中之 PPCPs 相關文獻比較，根據不同條件（初始濃度、每公升溶液含有不同活性炭比）探討吸附容量 q_e 。Baccar 等人 (Baccar et al., 2012) 研究使用橄欖廢棄物做成的活性炭透過 H_3PO_4 化學活化吸附 Ibuprofen 以及 Naproxen，其中 Ibuprofen 吸附容量較小 ($q_L=12.6 \text{ mg g}^{-1}$)，Naproxen ($q_L=39.5 \text{ mg g}^{-1}$) 吸附量較大，結果預測為 Ibuprofen 分子間的聚合可能阻礙吸附和運送。Mansouri 等人 (Mansouri et al., 2015) 使用木質纖維素前驅物 (Lignocellulosic precursor) 製成之活性炭，透過 CO_2 物理活化 ($q_L=282.6 \text{ mg g}^{-1}$) 和 H_3PO_4 化學活化 ($q_L=160.9 \text{ mg g}^{-1}$) 測試活性炭對 Ibuprofen 的吸附行為，還觀察到，透過 CO_2 物理活化製備的炭具有較高微孔體積和分布，與利用化學活化的相比對 Ibuprofen 有較高親和力。Alvarez-Torrellas 等人 (Alvarez-Torrellas et al., 2016) 使用商用活性炭 F-400，在 30°C 和 250 rpm 條件下，以 25 mL 及 100 mg L^{-1} 之 Ibuprofen，加入不同質量的吸附劑 (7.5-500 mg)，實驗過程溫度和搖動速度保持恆定，操作直到吸附平衡並得到等溫吸附線，得到吸附容量為 208.5 mg g^{-1} 。Cazetta 等人 (Cazetta et al., 2016) 用 40 mL 濃度 25 mg L^{-1} 之 Ibuprofen，加入不同質量吸附劑 (Co-doped mesoporous carbon, NSMC) (5-50 mg)，在 30°C 、220 rpm 固定條件下直至吸附平衡 ($q_L=56.78 \text{ mg g}^{-1}$)，此研究表示，Langmuir 模式假設吸附過程發生在有限數量的單層位點中，這些活性位點可以和吸附質相互作用。

Cuerda-Correa 等人 (Cuerda-Correa et al., 2010) 使用 Cobat (Suresnes, France) 提供的 BP-1300 進行 Naproxen 吸附平衡實驗，將 0.004 至 0.1 g 間不同量的吸附劑，加入 90 mL 濃度 50 mg L^{-1} 的溶液中，在 20°C 及固定速度 (40 rpm) 下直至吸附平衡，當中使用超純水和河水作為基質，當使用河水時，Naproxen 的吸附容量較高 ($q_L=129.43 \text{ mg g}^{-1}$)，使用超純水為基質時吸附容量為 90.51 mg g^{-1} 。當使用多吸附質系統時，吸附劑無法選擇先吸附何種分子，因此在去除目標分子前吸附劑即達到飽和，顯然使用河川水作為基質時含有許多超純水中不存在的有機及無機物質，事實上，一些作者 (Yu

et al., 2008) 在研究使用自然水體代替超純水時，並沒有緩衝吸附質的 pH 值；而此作者表示，當使用河川水體作為基質時，Naproxen 的吸附容量較高，表示存在河水中的有機和無機物質可能在藥物去除過程中當共吸附劑 (Co-adsorbent)。

Portinho 等人 (Portinho et al., 2017) 使用葡萄莖作為吸附劑合成之前驅物進行活性炭吸附 Caffeine 的研究，發現和 Freundlich 等溫線相比 ($r^2=0.983$)，以 Langmuir 等溫線得到的數據 ($q_L=367.216 \text{ mg g}^{-1}$) 不適合此模式 ($r^2=0.895$)，此現象以吸附劑表面為非均質性來解釋；Sarici-Ozdemir 以及 Onal (Sarici-Ozdemir and Onal, 2018) 使用聚合性廢棄物 (polymeric waste) 製作活性炭，針對不同溫度進行研究 (298、313 及 323 K)，發現 Caffeine 之吸附容量隨著溫度升高而增加 (350.88、357.14、363.63)。

Zhang 等人 (Zhang et al., 2016) 以來自山西新華活性炭廠 (中國) 提供之活性炭吸附地表水作為研究，吸附實驗中 Sulfamerazine 的初始濃度為 5000 ng L^{-1} ，在 600 mL 的水樣中分別加入 5、10、15、20、30 和 50 mg L^{-1} 之吸附劑，以 300 rpm 的速度連續攪拌 48 小時後分析，作者表示，由於吸附劑一次僅用於去除一或兩種藥物，在去除多種藥物的可行性尚未證實，需要更多研究，不過和其他吸附劑相比 (如氧化鋁， 8732 ng mg^{-1})，活性炭是去除藥物良好的吸附劑 (233 ng mg^{-1}) 而不含有毒性。Korzh 等人 (Korzh et al., 2016) 選擇吸附劑 F-400 將 Sulfathiazole 作為目標物之原因為其在醫療及獸醫用藥應用中因具有抑菌效果而被大量生產及應用，作者表示此研究最大的價值在於用極低濃度範圍的平衡吸附值來表示 ($1-100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$)，而實驗結果吸附容量為 28 mg g^{-1} 。Li 等人 (Li et al., 2018) 選擇花生殼為前驅物作為吸附劑以有效吸附溶液中的磺胺類藥物，為了研究平衡時間和等溫吸附線，使用不同濃度 ($50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 、 $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 、 0.2 mg L^{-1} 、 0.8 mg L^{-1} 、 1 mg L^{-1} 以及 5 mg L^{-1}) 在 10°C 下將 1 g 吸附劑添加至 50 mL 溶液中，以 100 rpm 速度下進行實驗，在 24 小時後達到吸附平衡並分析溶液中的磺胺類藥物濃度，研究發現 Sulfathiazole 的吸附容量 ($q_L=833.33 \text{ mg g}^{-1}$) 遠大於 Sulfamerazine ($q_L=178.57 \text{ mg g}^{-1}$)。

Table 2-2-3 Applications of activated carbon adsorption PPCPs

Pharmaceutical	Activated carbon	Experimental conditions	Removal or adsorption capacity	Reference
Ibuprofen	Exhausted olive-waste cake	$C_0=10.04 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: $0.3-1.5 \text{ g L}^{-1}$	$q_L=12.6 \text{ mg g}^{-1}$	(Baccar et al., 2012)
	Lignocellulosic precursor (olive stones)	$C_0=5-100 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: 0.3 g L^{-1} Activator: H_3PO_4	$q_L=160.9 \text{ mg g}^{-1}$	(Mansouri et al., 2015)
		$C_0=5-100 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: 0.3 g L^{-1} Activator: CO_2	$q_L=282.6 \text{ mg g}^{-1}$	
		F-400	$C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: $0.3-20 \text{ g L}^{-1}$	
	Co-doped mesoporous carbon (NSMC)	$C_0=25 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: $0.125-1.25 \text{ g L}^{-1}$	$q_L=56.78 \text{ mg g}^{-1}$	(Cazetta et al., 2016)
Naproxen	BP-1300	$C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: $0.044-1.111 \text{ g L}^{-1}$	$q_L=90.51 \text{ mg g}^{-1}$ in Milli-Q water $q_L=129.43 \text{ mg g}^{-1}$ in river water	(Cuerda-Correa et al., 2010)
	Exhausted olive-waste cake	$C_0=19.78 \text{ mg L}^{-1}$ Carbon dose: $0.3-1.5 \text{ g L}^{-1}$	$q_L=39.5 \text{ mg g}^{-1}$	(Baccar et al., 2012)
	Biochar	$C_0=4.605 \text{ mg L}^{-1}$	$q_L=290 \text{ mg g}^{-1}$	(Jung et al., 2015)

		Carbon dose:0.2-1.6 g L ⁻¹		
Caffeine	Grape stalk	C ₀ =20-5000 mg L ⁻¹ Carbon dose:15 g L ⁻¹	q _L =367.216 mg g ⁻¹ (r ² =0.895)	(Portinho et al., 2017)
	Polymeric waste	C ₀ =20-1000 mg L ⁻¹ Carbon dose:2 g L ⁻¹	q _L =350.88 mg g ⁻¹ at 298 K q _L =357.14 mg g ⁻¹ at 313 K q _L =363.63 mg g ⁻¹ at 323 K	(Sarici-Ozdemir and Onal, 2018)
Sulfamerazine	Coconut shell	C ₀ =0.005 mg L ⁻¹ Carbon dose: 0.005-0.05 g L ⁻¹	q _L =233 ng mg ⁻¹	(Zhang et al., 2016)
	Raw peanut shells	C ₀ =50 μg L ⁻¹ -5 mg L ⁻¹ Carbon dose: 20 g L ⁻¹	q _L =178.57 mg g ⁻¹	(Li et al., 2018)
Sulfathiazole	F-400	C ₀ =1-100 μg L ⁻¹ Carbon dose:0.1 g	q _L =28 mg g ⁻¹	(Korzhan et al., 2016)
	Raw peanut shells	C ₀ =50 μg L ⁻¹ -5 mg L ⁻¹ Carbon dose:20 g L ⁻¹	q _L =833.33 mg g ⁻¹	(Li et al., 2018)

2-3 吸附理論

2-3-1 吸附基本理論

吸附表示吸附分子從液相轉移到界面層，並可能涉及物理或化學相互作用，其中分為物理吸附和化學吸附，物理吸附來自分子間作用力，像是凡德瓦爾力 (Vander Waal's forces)，而化學吸附表示吸附劑和吸附質之間伴隨著電子轉移的化學相互作用 (Andrade et al., 2018)。

2-3-2 影響吸附之因素

影響吸附的因素有許多種，像是吸附劑特性、吸附質特性以及環境因子等，以下列舉幾項說明：

1. 吸附劑

- a. 比表面積：比表面積大小會決定吸附容量，一般而言，比表面積越大可以吸附越多分子。
- b. 孔洞尺度：孔洞越大，吸附質較容易進入，反之若孔洞越小則大分子物質較難進入，使得吸附能力下降。

2. 吸附質

- a. 分子量：分子量越大，則較難進入吸附劑小孔洞內，使得吸附容量降低。
- b. 分子形狀：除了分子大小外，分子形狀也可能影響吸附量，以 Figure 2-3-1 二甲苯為例，相同分子量及孔洞大小，二甲苯及對二甲苯兩個甲基連接苯環的角度約為 180° ，形成線性結構；而鄰二甲苯及間二甲苯結構較難進入吸附劑孔洞，因此，分子形狀為線性結構吸附量會較圓形結構來得高 (Yang et al., 2011)。

3. 環境因子：

- a. 溶液 pH 值：一般在 pH 值較低的情況下較有利於吸附，隨著 pH 值

的增加，庫倫靜電排斥力（Coulombic repulsive electrostatic forces）將增大，導致吸附量的減少（Joshi et al., 2017）。

- b. 環境溫度：吸附量會隨著溫度變高而增加，因為隨著溫度升高，吸附質的黏度（viscosity）降低導致吸附劑顆粒周圍的邊界膜電阻降低，使質量傳送增加進而增加吸附量（Olfat, 2003）。

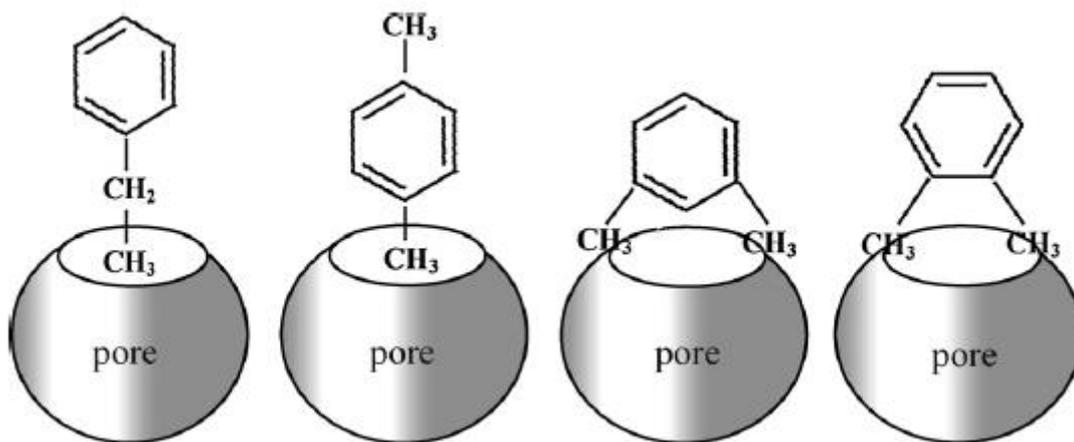


Figure 2-3-1. Scheme of ethylbenzene, p-xylene, o-xylene and m-xylene entering into MIL-101 pores.

2-3-3 Langmuir 等溫吸附方程式

此方程式是為了描述氣體在固體表面上的吸附而研究出來的（Langmuir, 1918），是由統計熱力學或簡單動力學衍生而出。Langmuir 等溫方程式的兩個常數可以從等溫吸附數據得知，以下為此方程式之表達式。

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{式 2-3-1})$$

q_e ：固相吸附質平衡濃度（ g kg^{-1} ）

C_e ：液相吸附質平衡濃度（ g m^{-3} ）

q_L ：單層飽和吸附量（ g kg^{-1} ）

K_L ：Langmuir 等溫吸附方程式常數（ $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ ）

式 2-3-1 可用兩種方式變化為線性函數，其一為將式 2-3-1 取倒數，可得式 2-3-2。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_L} + \frac{1}{q_L K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{式 2-3-2})$$

其二是將式 2-3-2 同時乘以 C_e ，即可得式 2-3-3。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{1}{q_L} \times C_e \quad (\text{式 2-3-3})$$

根據式 2-3-2，如果以 $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 做線性回歸，以及式 2-3-3 將 C_e/q_e 對上 C_e 做線性回歸，即可從圖中之截距與斜率中得知 q_L 及 K_L 。

在式 2-3-2 及式 2-3-3 中，若在低濃度範圍，會得到類似的結果，不過若是在較大的濃度範圍，則會得到不同的結果，這是因為在回歸計算中不同加權的原因，在式 2-3-2 中，其中以 $1/q$ 對 $1/c$ 繪圖，低濃度範圍內的平衡數據會得到較好的結果，另一方面，式 2-3-3 在高濃度範圍中會得到較良好的結果，這些差異表示，在使用等溫線描述數學結果時，需選擇合適的等溫線常數評估方式，若是在廣泛濃度範圍描述等溫線，更是特別重要，這些情況下，使用非線性回歸較有優勢，為了使用非線性回歸得知等溫線常數，應減少目標函數中數據濃度和計算值之間的差異。

2-3-4 Freundlich 等溫吸附方程式

Freundlich (1906) 為一經驗式，以下用一簡單式子說明此等溫吸附線。

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{式 2-3-4})$$

q_e ：固相吸附質平衡濃度 (g kg^{-1})

C_e ：液相吸附質平衡濃度 (g m^{-3})

K_F ：Freundlich 等溫吸附方程式常數

n_F ：異質性 (Heterogeneity factor)

而將式 2-3-4 兩邊同時取對數，即可以 $\log C_e$ 和 $\log q_e$ 做線性回歸，表達式如下。

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{式 2-3-5})$$

以 $\ln C_e$ 對 $\ln q_e$ 作圖， n_F 為斜率， $\log K_F$ 為截距，固相濃度 q_e 在 $C_e = 1$ 時等同於 Freundlich 等溫吸附常數 K_F 。

在大多數情況下，此經驗式比 Langmuir 方程式更適合描述液相吸附。Adamson (1967) 表示，假設隨著固相濃度增加吸附焓的微分對數下降，則 Freundlich 方程可由 Langmuir 等溫吸附線導出，對應於非勻相表面吸附劑的表面行為。

和 Langmuir 等溫吸附線對照，Freundlich 等溫吸附線在低殘留濃度範圍內不會改變為線性等溫線，並在高濃度下不存在最大承載，因此，如果常數的正確性受限於限定的濃度範圍，Freundlich 方程式只能用於描述實驗數據，此外，若將實驗範圍依濃度分段討論則 Freundlich 指數隨著濃度下降而增加，在濃度非常低的溶液中，Freundlich 指數應該接近於 1，因為在低濃度下，等溫吸附線應該是呈現線性的。

2-3-5 理想吸附溶液理論 (Ideal adsorbed solution theory, IAST)

IAST 是基於吸附熱力學，這個模式最初僅使用單一溶質吸附數據計算氣體混和物的多成分吸附，後來經過修改，用於計算液體中的多成分吸附。

IAST 使用拉午耳定律的二維版本，因為拉午耳定律用於描述氣液平衡，將 IAST 和拉午耳定律比較是有用的，首先知道三維液體和氣體間發生的吸附平衡是重要的。根據相規則，這種差異對於單一吸附質從氣液平衡或吸附劑表面吸附平衡的定義有更深的影響。

對於氣液平衡和吸附平衡，要分別給出一個和兩個狀態變量，需要確定單一溶質散逸的趨勢；因為根據拉午耳定律，混和物平衡是基於混和物中成分的一部分，氣液平衡選擇的狀態變量是溫度，這表示單一溶質和多溶質系統的溫度要相同。

對於吸附平衡，溫度和伸展壓力是選擇的狀態變量，下面更精確定義伸展壓力與吸附引起的自由能變化有關；因此，單一溶質體系和多成分體系的伸展壓力相等是合適的。因為溶質從表面逸散（escaping）的趨勢取決於吸附質—吸附劑相互作用的強度，而伸展壓力一樣衡量這一點。

根據拉午耳定律，當混和物的莫爾數接近 1 時，吸附或氣液平衡接近從吸附劑表面或液體單一吸附質逸散趨勢。在 Figure 2-3-1，用拉午耳定律根據下面公式計算混和物中的蒸氣壓：

$$p_1 = \frac{p_1^0(T)n_1}{n_1+n_2} \quad (\text{式 2-3-6a})$$

$$p_2 = \frac{p_2^0(T)n_2}{n_1+n_2} \quad (\text{式 2-3-6b})$$

$$p_i = \frac{p_i^0(T)n_i}{n_i} \quad (\text{式 2-3-6c})$$



其中，指數^o代表單一物種性質； n_i 是 i 的莫爾數； $p_i^0(T)$ 是純物質 i 在絕對溫度 T 下的分壓； N 是組成的數量；以及 p_i 是混和物中成分 i 的分壓。

為了確定 Figure 2-3-1 所示的單組成氣液體系的平衡狀態，需要固定的溫度，因此，純成分體系的溫度必須和式 2-3-6 的混和物溫度相同。

為了將拉午耳定律應用在液相吸附平衡，單成分和多成分系統的溫度和伸展壓力（spreading pressure）設定為相等，拉午耳定律如 Figure 2-3-2 所示。

$$c_1 = \frac{c_1^0(\pi_m, T)q_1}{q_1 + q_2} \quad (\text{式 2-3-7a})$$

$$c_2 = \frac{c_2^0(\pi_m, T)q_2}{q_1 + q_2} \quad (\text{式 2-3-7b})$$

$$c_i = y_i c_i^0(\pi_m, T) \quad (\text{式 2-3-7c})$$

y_i 是混和物表面上的莫爾數； c_i^0 是和混和物具有相同溫度和伸展壓力 π_m 單一吸附質體系平衡的液相濃度； q_i^0 是固相濃度和 c_i^0 平衡的單一吸附質。

此時可以進一步解釋如何計算狀態變量、伸展壓力 π_m 。 π_m 不能計算，但等同於 π_i ， π_i 可以從單一吸附質等溫線中估算出。伸展壓力被定義為表面張力 σ 存在於純溶劑和吸附溶液固體界面間的差異。在水溶液的情況下：

$$\pi = \sigma_{\text{water/solid}} - \sigma_{\text{sorptive solution/solid}} \quad (\text{式 2-3-8})$$

在界面處的吸附導致表面張力降低，代表二維吸附表面張力的這種變化可能和吸附量有關：

$$-A d\sigma = A d\pi_i = q_i^0 RT d \ln c_i^0 \quad (\text{式 2-3-9})$$

其中， A 是吸附劑每質量單位的吸附面積。根據這個簡單模式，伸展壓力 π_i 僅取決於吸附分子在兩相中的濃度，並可由下式計算：

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{c_i^0} q_i^0 \frac{dc_i^0}{c_i^0} \quad (\text{式 2-3-10})$$

為了估計 c_i^0 ，物質混和物的伸展壓力等於在單一物質體系出現的值。

$$\pi = \pi_i(c_i^0) = \pi_j(c_j^0) = \dots \quad (\text{式 2-3-11})$$

單一物質的濃度 c_i^0 和 c_j^0 會導致相同的伸展壓力，被視為公式 2-3-7 中所需要的假想濃度。

考慮到二維吸附相為理想溶液，導出混和固相濃度 q_i 與單一溶質平衡濃度 q_i^0 和 c_i^0 的相關方程式，如式 2-3-1 所示：

$$\sum_{i=1}^N \frac{q_i}{q_i^0} = 1 \quad (\pi, T \text{ constant}) \quad (\text{式 2-3-12})$$

此方程式和計算多成分液體的莫爾體積理想溶液方程式類似，混和物中吸附質的莫爾數等於單一成分貢獻的總和乘以混合物中各自的莫爾分率。

式 2-3-7、2-3-11 和 2-3-12 是描述 IAST 的基本方程，為了計算對應於伸展壓力 π_i 的濃度 c_i ，式 2-3-10 需要透過導入單一物質等溫吸附方程式 $f(c_i^0) = q_i^0$ ，得到式 2-3-13，為了精確評估伸展壓力，需要使用即使在很小的吸附濃度範圍下也能描述平衡的等溫吸附方程式。和特定等溫線方程的吸附模式相比，IAST 可以給出最佳描述單一溶質等溫方程的平衡數據，甚至可以對每種吸附質應用不同的等溫線方程式。

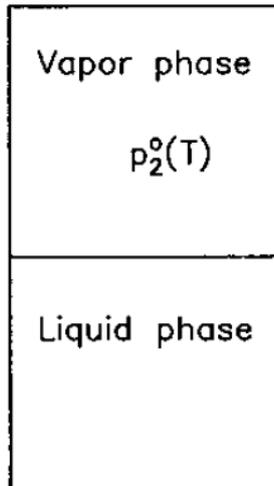
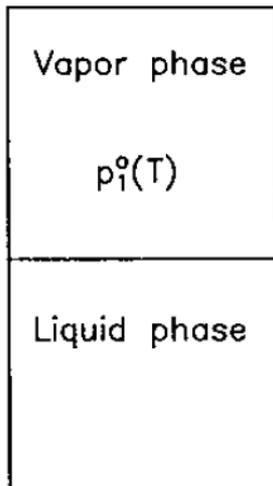
$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{c_i^0} f(c_i^0) \frac{dc_i^0}{c_i^0} \quad (\text{式 2-3-13})$$

通常，在固定溶劑／吸附劑比例 (L/m) 和原始濃度 C_0 的情況下，通常需要計算混和物的平衡組成，對於這種情況，質量平衡必須與 IAST 方程同時求解，如式 2-3-14 所示。

$$q_i = \frac{L}{m} (C_0 - C) \quad (\text{式 2-3-14})$$

(Sontheimer et al., 1988)

a) Pure components



b) Mixture

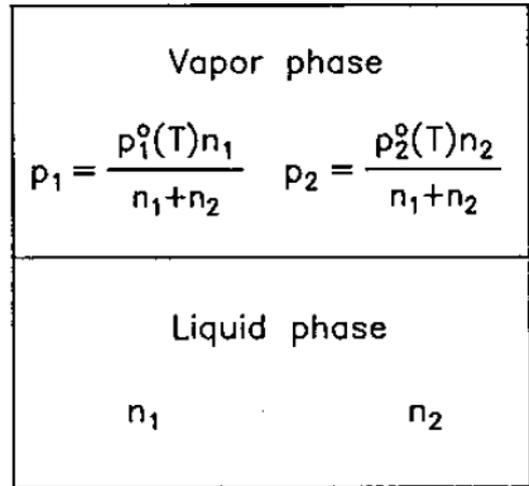
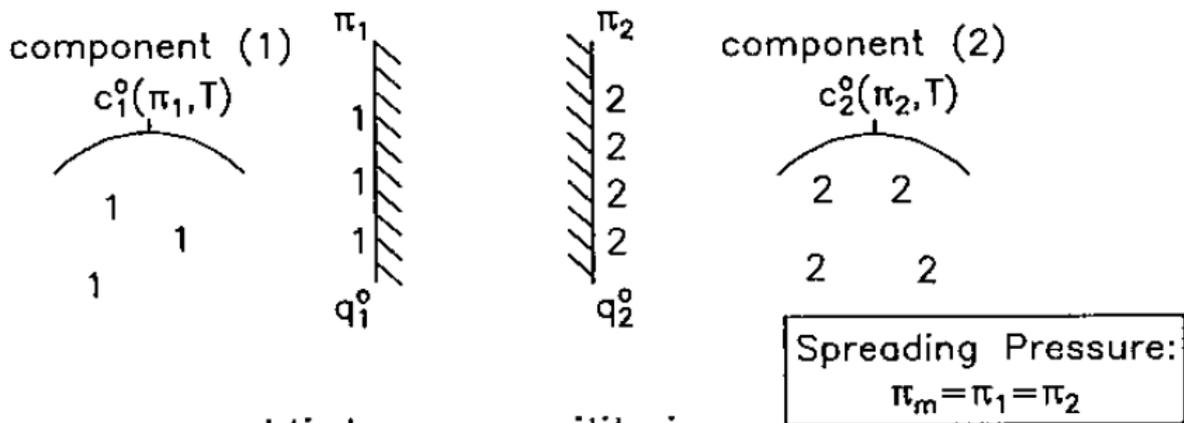


Figure 2-3-2 Liquid-vapor equilibria according to Raoult's law for: (a) pure components and (b) a two-component mixture (Sontheimer et al., 1988).

Pure component equilibrium



Mixture equilibria

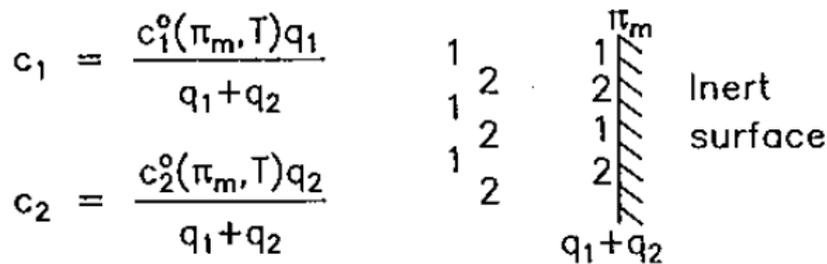


Figure 2-3-3 Liquid-adsorbent equilibrium as represented by ideal adsorbed solution theory (IAST) (Sontheimer et al., 1988).

2-3-6 等溫吸附線之分類

為了便於比較數據資料，通常等溫吸附線會以圖形方式表示，大多以吸附量（單位以 mol g^{-1} 為優先考量）對上相對平衡壓力 (P/P_0) 來繪製圖形，其中 P_0 是在特定溫度下吸附劑的飽和壓力，或者當溫度高於吸附劑的臨界溫度時，有個相對的 P 出現。

大多數物理吸附的等溫線有六種類型，在大多數情況下，在夠低的表面覆蓋範圍內，等溫吸附線還原成線性形式，通常被稱為亨利定律區域 (Henry's Law region)，在異質表面上，該線性區域可能低於最低的實驗測量壓力。以下為六種類型的等溫吸附線介紹。

Type I：也被稱為 Langmuir 等溫吸附線，Type I 型等溫線是由具有相對起來較小的外表面（如：活性炭、分子篩沸石和某些多孔氧化物）的微孔固體得到，由可接近的微孔體積限制吸附而不是外表面，極限值 P/P_0 趨近於 1。

Type II：由無孔或巨孔吸附劑得到的等溫線，Type II 型等溫線代表無限制的單層—多層吸附，等溫線幾乎從線性中間段（點 B）開始，通常被認為標示單層覆蓋完成，多層吸附即將開始階段。

Type III：Type III 型等溫線對上 P/P_0 軸整個範圍是凸的，這種等溫線並不常見，但有許多系統，像是用聚乙烯吸附氮氣，使得等溫線逐漸有弧度產生，在這種情況下，吸附質之間的相互作用發揮重要的功能。

Type IV：這類型的等溫線特徵是遲滯迴線，和在中孔發生的毛細管冷凝作用相關，並在較高的 P/P_0 範圍限制吸收，Type IV 型等溫線的初始狀態歸因於單層—多層吸附，因為它以無孔形式在吸附劑的相同表面積上用以給定的吸附劑得到的 Type II 型等溫線的相應部分是相同的途徑，Type IV 型等溫線大多由中孔的工業吸附劑得到。

Type V：Type V 型等溫線是較不常見的，它和 Type III 型等溫線相關，因為吸附劑—吸附質間的相互作用較弱，此類型等溫線由某些多孔吸附劑得到。

Type VI：其中階層的清晰度取決於系統和溫度，代表在均勻的無孔表面上

有逐步的多層吸附，漸進的高度表示每個吸附層的單層容量，且在最簡單的情形下，對於兩個或三個吸附層保持恆定，Type VI 的最佳例子中，等溫線是在液態氮溫度下用氫或氮在石墨化碳黑上得到的等溫線 (Sing et al., 1984)。



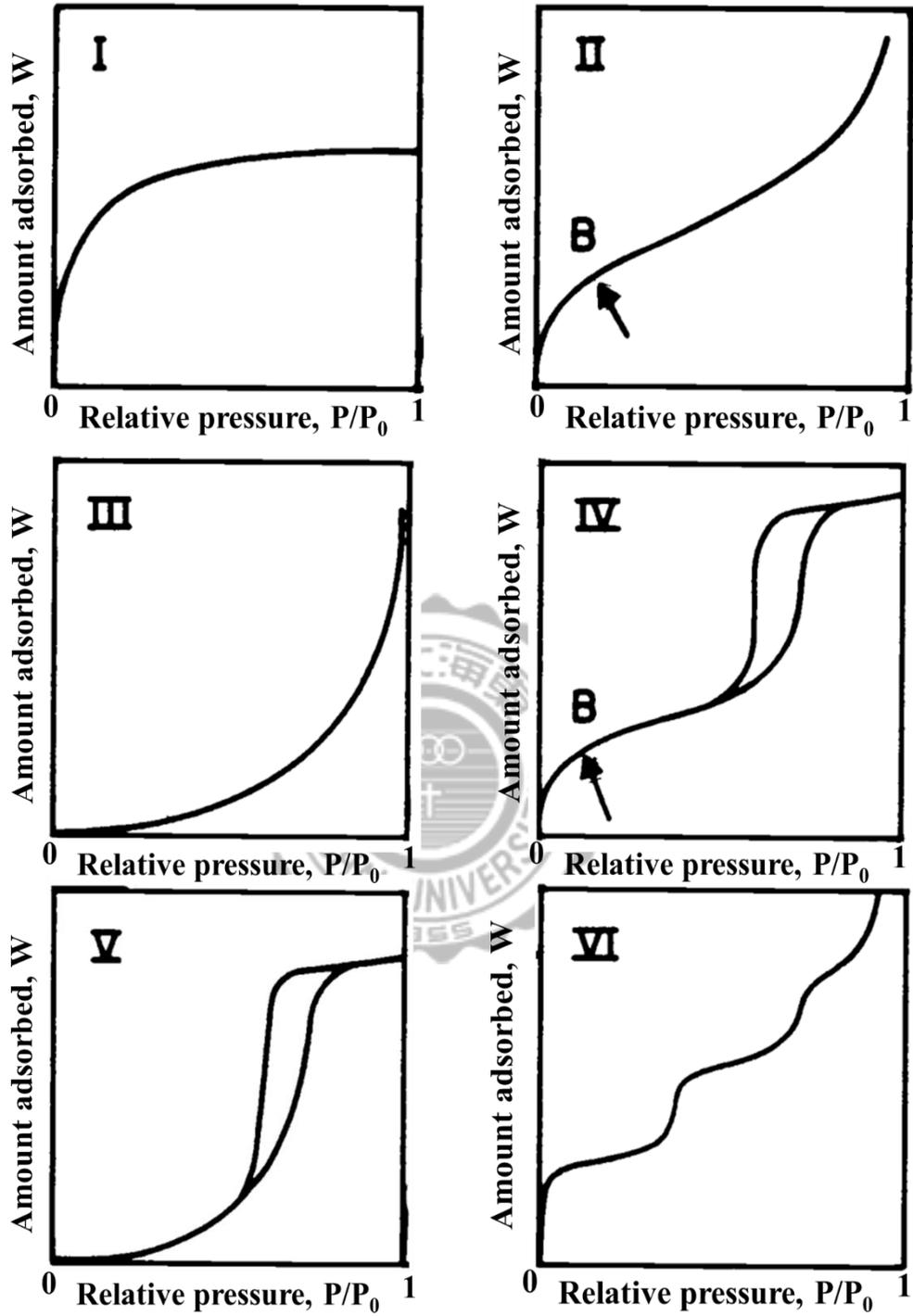


Figure 2-3-4 Types of physisorption isotherms (Sing et al., 1984) .

2-3-7 遲滯迴線類型 (Types of hysteresis loops)

在物理吸附等溫線的多層範圍內出現遲滯通常和中孔結構中的毛細管冷凝相關，這種遲滯迴線可以呈現出各種形狀，兩種極端類型像是 H1 和 H4 呈現在 Figure 2-3-2 中，前者中，兩個分支幾乎是垂直的以及幾乎平行於可評估的氣體吸收範圍，在後者則是保持接近水平且 P/P_0 在一個大範圍中；在某些方面，H2 和 H3 型可能被認為是在這兩個極端類型的中間，許多遲滯迴線的共同特徵為在相對壓力下脫附分支較陡峭的區塊導致較低的關閉點產生（對於在給定溫度下的吸附性），這幾乎和多孔吸附劑的性質無關，但主要取決於吸附性質。

儘管各種因素對吸附遲滯的影響尚未完全了解，但遲滯迴線的形狀通常以特定的孔結構來辨識，以下為對四種遲滯迴線做進一步的說明。

Type H1：通常和其他已知的多孔材料相關，由具有相當規則排列的均勻球體凝聚物或壓塊組成，因此具有狹窄的孔徑分布。

Type H2：許許多孔吸附劑（如無機氧化物膠凝和多孔玻璃）傾向於此類型，但在這種系統中，孔徑和形狀的分布沒有明確定義，實際上，H2 迴線較難以解釋，在過去，歸於孔洞具有狹小的出口及廣大的內部（通常被稱為墨水瓶孔）中發生冷凝和蒸發過程間機制的差異。

Type H3：在高的 P/P_0 下沒有表現出任何吸附極限，其具有形成狹縫孔狀板狀顆粒的聚集體。

Type H4：通常和狹窄的孔狀相關，在這種情況下，Type I 等溫線特性表示為微孔性。

對於許多系統，特別是包含微孔、低壓遲滯（Figure 2-3-2 虛線所示）的系統，可以觀察延伸到最低可達到的壓力，只有吸附劑在較高溫度下脫氣才能去除殘留的吸附質材料，這些現象可能和非剛性多孔結構的膨脹或和分子在吸附質分子寬度相同的孔洞（或通過孔的入口）中的不可逆吸附相關，或在一些情況下具有吸附質和吸附劑的不可逆化學相互作用。

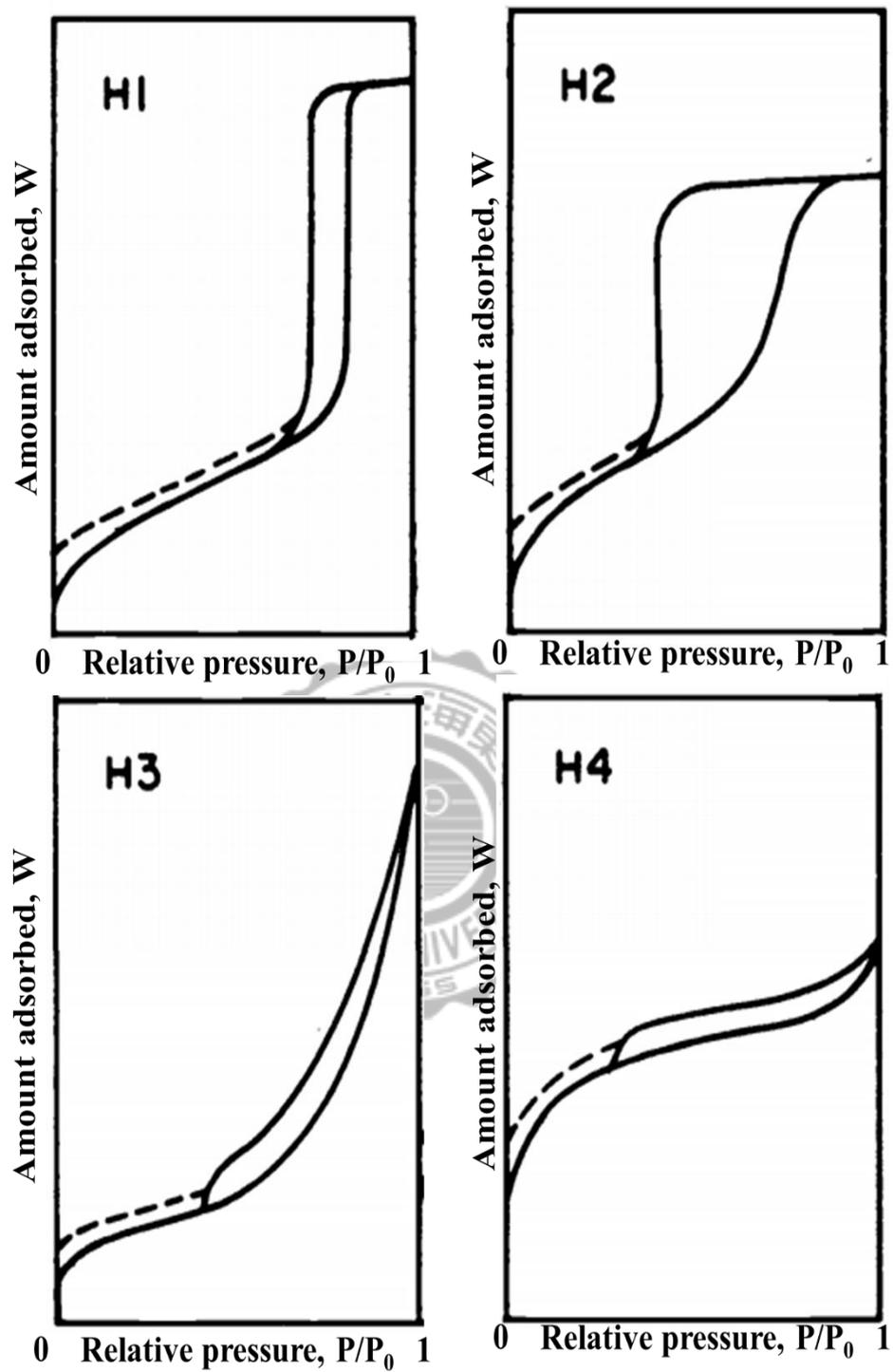


Figure 2-3-5 Types of hysteresis loops.

2-3-8 吸附動力原理

在足夠長的接觸時間後液相和固相中吸附物質濃度間得到穩定狀態稱為吸附平衡，吸附平衡並不是瞬間發生的，因為吸附質分子需要先從溶液擴散至吸附劑外表面，然後再擴散到吸附劑的內表面。接近平衡的速度被稱為吸附動力學，吸附速率通常受到質量傳遞的限制，並取決於吸附質和吸附劑的性質，另外，系統的流體力學影響質量傳送並且須了解如果要有效設計如固定床吸附的動態過程，描述動力學的數學模式發展來自於已給定反應器的質量傳遞速率表達和質量平衡，為了描述質量傳送機制，研究在單一代表性顆粒吸附劑中發生的過程。

在進行描述吸附動力學模式時，會進行以下假設：

1. 吸附發生在等溫條件下，是完全可逆的過程。
2. 吸附劑內部質量傳送的機制可以描述為擴散過程。
3. 吸附劑在表面上的附著速率遠大於擴散速率，意即吸附劑表面附近，吸附相和液相之間存在局部吸附平衡。
4. 吸附劑是球形且等向性。
5. 吸附劑顆粒附近的主溶液是完全混和的。

在批次和固定床反應器中，主溶液分別被認為是完全混和或具有軸向梯度的，這些基本條件在一些模式中透過額外的假設來補充。

其中完全混合反應槽（Completely stirred tank reactor, CSTR）被用來估算吸附動力學，研究吸附劑質量和初始濃度對吸附速率的影響。兩種常用的反應槽為 Figure 4-3-1 所示。使用 CSTR 來計算膜傳送係數需要注意的地方為流體動力學條件不好被了解，且不容易應用於其他反應器系統，因此，由這種方法測定外部質量傳送通常不能和固定床或流化床反應器相關，因為顆粒周圍的流動條件影響外部質量傳送速率。另外則要小心為確保完全混合所需高混合強度下吸附劑顆粒的磨損，以及樣品過濾以排除吸附劑顆粒

干擾液相濃度分析。

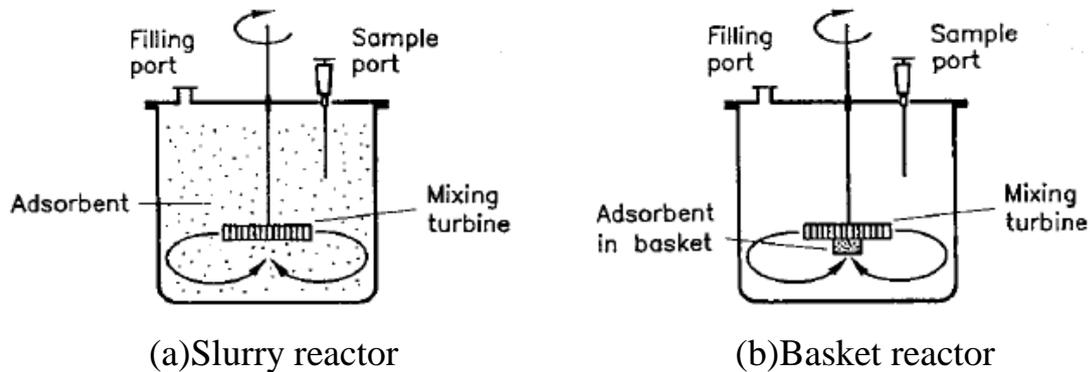


Figure 2-3-6 Completely stirred tank reactor:(a)slurry reactor and (b)basket reactor (Sontheimer et al., 1988).

2-3-8-1 外部質量傳送 (External mass transfer)

透過液相擴散將吸附質分子從主溶液轉移到吸附劑的外表面，該質量傳送的過程發生在吸附劑周圍的邊界層，如 Figure 2-3-4 所示。這種透過邊界層的質量傳送通常被稱為外部質量傳送 (External mass transfer) 或膜擴散 (Film diffusion)。

通常在批次反應器中更容易觀察吸附劑顆粒內動力學，因此發展出批次反應器的質量平衡，其關係為主溶液吸附質的減少量等同於吸附劑中所增加之吸附質量，以 $\dot{N}_{L,i}$ 做為表示，由以下微分方程式得出：

$$\dot{N}_{L,i} = -L \cdot \frac{dc_i}{dt} = m \cdot \frac{dq_i}{dt} \quad (\text{式 2-3-15})$$

$\dot{N}_{L,i}$ ：主溶液到吸附劑的質量損失 (the loss of mass from the bulk solution to the adsorbent)

L ：密閉系統中液相的體積 (m^3)

m ：系統中之吸附劑質量 (kg)

c_i ：溶液中吸附質 i 的濃度 (g m^{-3} 或 mol m^{-3})

q_i ：吸附質 i 的平均固相濃度 (g kg^{-1} 或 mol kg^{-1})

可以從 Fick 第一擴散定律 (Fick's first law) 得出薄膜擴散的數學描述：

$$\dot{n}_{L,i} = D_{L,i} \frac{dc_i}{d\delta} \quad (\text{式 2-3-16})$$

$n_{L,i}$ ：每單位面積的質量傳送速率 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 或 $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

$D_{L,i}$ ：吸附質 i 的液相擴散係數 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

δ ：邊界層的厚度 (m)

在穩定狀態下，可以使用線性濃度梯度來描述邊界層內的質量傳送阻力，因此透過積分得到以下簡單方程式：

$$\dot{n}_{L,i} = \beta_{L,i} (c_i - c_i^*) \quad (\text{式 2-3-17})$$

$\beta_{L,i}$ ：液體外部質量傳送或膜擴散係數 (m s^{-1})

c_i^* ：吸附質在吸附劑外表面之濃度 (g m^{-3})

式 2-3-17 為假設 Figure 2-3-4 中沒有內部質量傳送阻力情況下的濃度分佈，在這種情況下，吸附劑外表面的吸附質濃度 c_i^* 和平均固相濃度 \bar{q}_i 平衡，如式 2-3-17 表示：

$$\bar{q}_i(t) = q_i(r, t) = q_i(d_p/2, t) = f(c_i^*) \quad (\text{式 2-3-18})$$

質量平衡 (式 2-3-15) 和質量傳送速率 (式 2-3-17) 的組合可得出一個方程式，描述溶液中吸附質濃度的時間變化率：

$$-\frac{dc_i}{dt} = \frac{m}{L} \cdot a_s \cdot \beta_{L,i} (c_i - c_i^*) \quad (\text{式 2-3-19})$$

a_s ：每單位質量吸附劑的外表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

平均固相濃度相對於時間的變化來自於式 2-3-19 和式 2-3-15 的組合：

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \beta_{L,i} \cdot a_s (c_i - c_i^*) \quad (\text{式 2-3-20})$$

式 2-3-21 為計算吸附劑外表面積之公式，其中 6 來自於假設顆粒為球形的結果。

$$a_s = \frac{6}{d_p \cdot \rho_p} \quad (\text{式 2-3-21})$$

ρ_p ：顆粒密度 (Particle density)

為了描述吸附動力學，需先知道外部質量傳送係數，當考慮到吸附劑顆粒的不規則形狀時，質量傳送參數可以透過實驗的相關性來得到。

為了評估批次反應器中進行的吸附實驗，式 2-3-19 可用於判斷質量傳送係數。

$$\beta_{L,i} = \frac{L}{m \cdot a_s} \cdot \frac{1}{(c_i - c_i^*)} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{式 2-3-22})$$

此方程式可簡化於短的實驗時間，意即在實驗剛開始時，和溶液中的濃度相比，表面濃度很小，只有外部質量傳送阻力控制吸附率。

$$\beta_{L,i} \Big|_{t \rightarrow 0} = -\frac{L}{m \cdot a_S} \cdot \frac{1}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{式 2-3-23})$$

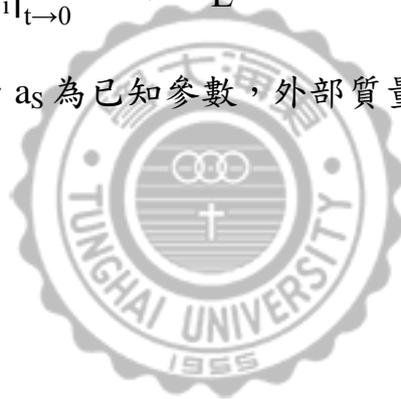
初始狀態 $c_i(t=0)=c_{0,i}$ ，整理為以下公式：

$$c_i|_{t \rightarrow 0} = c_{0,i} \cdot \exp \left\{ -\beta_{L,i} \cdot \frac{m \cdot a_S}{L} \cdot t \right\} \quad (\text{式 2-3-24})$$

在短時間內如果 $c_i/c_{0,i}$ 的對數對上時間作圖，該方程式會呈現一條直線。

$$\ln \frac{c_i}{c_{0,i}} \Big|_{t \rightarrow 0} = -\beta_{L,i} \cdot \frac{m \cdot a_S}{L} \cdot t \quad (\text{式 2-3-25})$$

如果參數 L 、 m 和 a_S 為已知參數，外部質量傳送係數 $\beta_{L,i}$ 可以從斜率來得知。



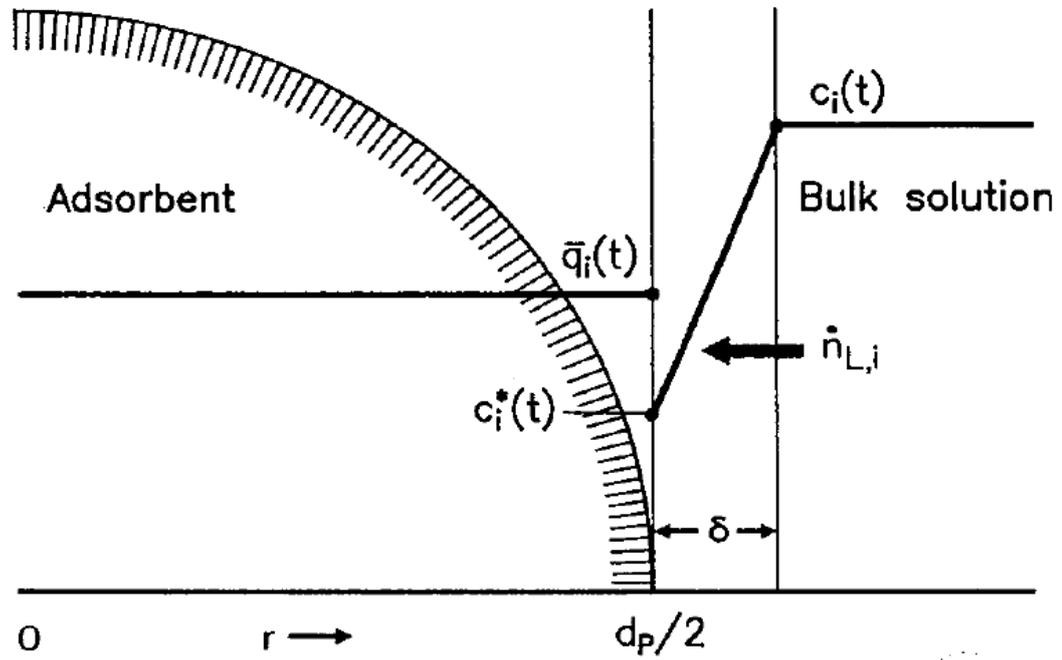


Figure 2-3-7 Concentration profiles for a single particle assuming no internal mass transfer resistance (Sontheimer et al., 1988).



2-3-8-2 內部質量傳送 (Internal mass transfer)

吸附質從主溶液擴散到吸附劑顆粒的外表面，因吸附劑內的高表面積，吸附質接著擴散到多孔洞的吸附劑內部，內部轉移的過程可以在充滿液體的孔洞中進行，即是被稱為孔擴散 (Pore diffusion)；或者吸附質分子沿著孔壁進入，則是被稱為表面擴散 (Surface diffusion)。這些模式發展的主要貢獻來自於 Damköhler (1935) 和 Wicke (1939) 在吸附氣體方面的運作，Rosen (1952)、Edeskuty 和 Amundson (1952) 分別描述表面擴散和孔擴散的吸附動力學。內部質量傳送用於描述多孔洞吸附劑顆粒內質量傳送方程式的評估，內部質量傳送和外部質量傳送模式的組合成為一種吸附動力學的數學描述。

2-3-8-2-1 表面擴散模式 (Surface diffusion model)

儘管用在水處理中去除有機化學品物的大多數吸附劑具有不均勻和多孔結構，不過在表面擴散模式中假設吸附劑顆粒是均勻的球形顆粒結構，這種假設是正確的，在此種情況，多孔結構的不均勻性受限於和吸附劑顆粒尺寸相比較小的範圍內，換句話說，均勻性表示固相濃度、吸附劑密度和表面積僅取決於顆粒中的半徑位置。

吸附劑內的表面擴散符合 Fick's 第一擴散定律：

$$\dot{n}_{S,i} = \rho_p D_{S,i} \frac{\delta q_i}{\delta r} \quad (\text{式 2-3-26})$$

$\dot{n}_{S,i}$ ：吸附相中的質量通量 (S = Surface)

ρ_p ：吸附劑之顆粒密度 (kg m^{-3g})

$D_{S,i}$ ：表面擴散係數 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$\delta q_i / \delta r$ ：固相濃度梯度，表示擴散過程的驅動力

q_i ：包含孔隙流體和孔壁中的吸附物的總吸附濃度，即是固相濃度

$$\dot{N}_r - \dot{N}_{r+dr} = \dot{N}_{ads} \quad (\text{式 2-3-27})$$

dr ：在有厚度球殼內的質量平衡

\dot{N}_r 和 \dot{N}_{r+dr} 表示透過表面擴散作用中吸附質的進入和輸出，儘管在 Figure

2-3-5 吸附過程中吸附質擴散到吸附劑，式 2-3-27 可以寫成：

$$\dot{N}_{r+dr} = -4\pi(r+d_r)^2 \rho_p D_{S,i} \left(\frac{\delta q_i}{\delta r} \right)_{r+dr} \quad (\text{式 2-3-28a})$$

$$\dot{N}_r = -4\pi r^2 \rho_p D_{S,i} \left(\frac{\delta q_i}{\delta r} \right)_r \quad (\text{式 2-3-28b})$$

$$\dot{N}_{ads} = 4\pi r^2 d_r \rho_p \frac{\delta q_i}{\delta t} \quad (\text{式 2-3-28c})$$

將式 2-3-28a 至式 2-3-28c 替換成式 2-3-27，在 $d_r \rightarrow 0$ 之後可以得到以下式子，此為表面擴散模式的基本方程式。

$$\frac{\delta q_i}{\delta t} = D_{S,i} \left(\frac{\delta^2 q_i}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\delta q_i}{\delta r} \right) \quad (\text{式 2-3-29})$$

2-3-8-2-2 孔擴散模式 (Pore diffusion model)

除了吸附質分子的傳送外，吸附質在孔洞充滿液體的吸附劑中的擴散是另一種可能的機制，從 Fick's 第一定律可以得到用於孔擴散通量 $\dot{n}_{P,i}$ 的式子：

$$\dot{n}_{P,i} = D_{P,i} \frac{\delta c_{P,i}}{\delta r} \quad (\text{式 2-3-30})$$

$D_{P,i}$ ：孔擴散係數 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$c_{P,i}$ ：孔洞內吸附質濃度 (g m^{-1} 或 mol m^{-3})

對於孔擴散模式，假設孔隙流體濃度 $c_{P,i}$ 和局部固相濃度平衡，Figure 2-3-6 顯示出液相和固相濃度平衡，此模式的基本方程式是透過具有厚度的球形殼 (式 2-3-18) 上的質量平衡且包含孔擴散傳送方程式來得到，如果式 2-3-29 遵照相同發展，則可以得到以下等式：

$$\rho_P \frac{\delta q_i}{\delta t} + \varepsilon_P \frac{\delta c_{P,i}}{\delta t} = D_{P,i} \left(\frac{\delta^2 c_{P,i}}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\delta c_{P,i}}{\delta r} \right) \quad (\text{式 2-3-31})$$

ε_P ：吸附劑之內部孔隙率 (kg m^{-3})

外部質量傳送阻力的影響考慮為最後的邊界條件，膜-孔擴散的 Biot number 定義如下：

$$\text{Bi}_{P,i} = \frac{\beta_{L,i} \cdot d_P}{2 D_{P,i}} \quad (\text{式 2-3-32})$$

由於孔擴散係數是由孔隙流體中的擴散作用引起的，可能和液相擴散係數有關，由於孔隙收縮引起的孔隙迷宮因子 (Labyrinth factor) 和質量傳送阻力導致擴散距離較長，所以這些因素需要從式 2-3-33 迷宮因子或扭曲

度 (Tortuosity) 來考慮：

$$D_{P,i} = \frac{\varepsilon_p \cdot D_{L,i}}{\mu} \quad (\text{式 2-3-33})$$

μ ：迷宮因子 (Labyrinth factor) 或扭曲度 (Tortuosity)

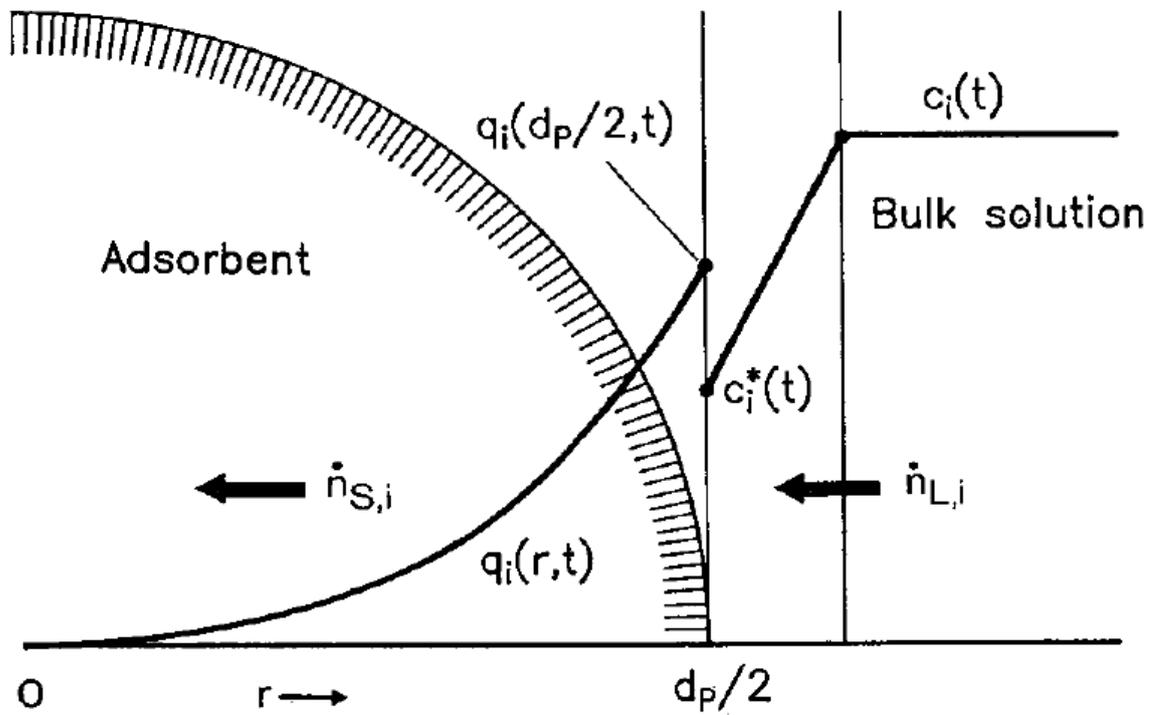


Figure 2-3-8 Concentration profiles according to the film-surface diffusion model (Sontheimer et al., 1988).

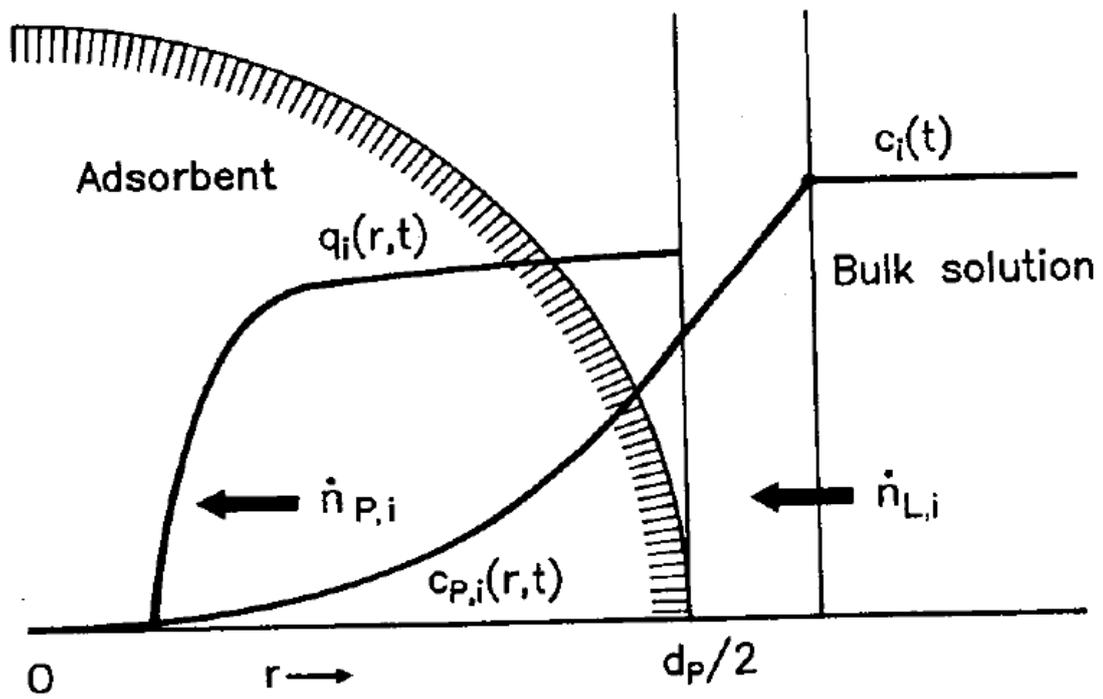


Figure 2-3-9 Concentration profiles within the adsorbent according to the film-pore diffusion model (Sontheimer et al., 1988).



2-3-9 分子大小對液體擴散係數 (Diffusivity) 之影響

顆粒的形狀和尺寸對外部質量傳送係數的測定相當重要，而外部質量傳送係數 β_L 強烈依賴液體擴散係數，對於相對較小的分子，表格值中的擴散係數是可用的，或者可以使用算式相關性來計算，以下為 Wilke 和 Chang (1955) 所列出的相關性：

$$D_L = 7.4 \cdot 10^{-12} \frac{T(MW\phi)^{0.5}}{v(v_B)^{0.6}} \quad (\text{式 2-3-34})$$

v_B ：在正常沸點下之莫爾體積值 ($L \text{ mol}^{-1}$)

ϕ ：水建議值為 2.6

$$D_L = \frac{13.26 \cdot 10^{-9}}{\eta^{1.14} v_B^{0.589}} \quad (\text{式 2-3-35})$$

式 2-3-35 計算擴散係數只需要參數 v_B 以及動力黏著度 (Dynamic viscosity, η)。

如果高分子擴散假設是不帶電的球體，則擴散係數可透過 Stokes—Einstein 方程得到：

$$D_L = \frac{\bar{k}T}{6 \pi \eta r_{SE}} \quad (\text{式 2-3-36})$$

\bar{k} ：波茲曼常數 (Boltzmann constant)

r_{SE} ：Stokes—Einstein (SE) 分子半徑 (\AA)

此方程式可計算已被測量出分子擴散性的 r_{SE} 值，對於小分子和某些聚合物，可以透過上面方法計算擴散性，但對於像是腐植質等非均質物質，則必須測定這些值，可以確定這些物質擴散性的一種方法為利用 SFB 反應器

來得到 β_L 值並進而從質量傳送相關係數去計算 D_L (Sontheimer et al., 1988)。

2-3-10 決斷係數 (Determination coefficient, R^2)

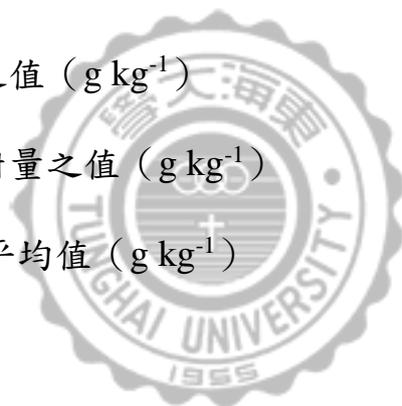
利用整體性吸附動力來描述吸附動力行為，如果相對係數 (Correlation coefficient, r^2) 高，但吸附量和實際實驗值相差大，需再以決斷係數 (Determination coefficient, R^2) 判斷此實驗的適用性與有效性 (Chang et al., 2004)，而決斷係數的計算式如下所示：

$$R^2 = 1 - \frac{\left[\sum (y_e - y_c)^2 \right]}{\left[\sum (y_e - y_m)^2 \right]} \quad (\text{式 2-3-37})$$

y_e ：實驗吸附量之值 (g kg^{-1})

y_c ：模式預測吸附量之值 (g kg^{-1})

y_m ：實驗吸附量平均值 (g kg^{-1})



2-4 縮小規模管柱實驗 (Rapid small-scale column test, RSSCT)

全規模粒狀活性碳 (GAC) 吸附設計涉及耗時且昂貴的研究，為了避免這個問題，研究從小管柱設計大規模固定床吸附器的快速方法。Frick 和 Crittenden 等人開發並測試用於設計小管柱的縮放方程，稱為快速小規模管柱測試 (RSSCT)，其不需要使用複雜的模式，而是以固定床質量傳送模式為基礎。在 RSSCT 方法中，利用質量傳送模式將全規模管柱縮小至小管柱。透過選擇適當小型管柱的粒徑、水力負荷和空床接觸時間 (EBCT)，可以得到和大型管柱相似的操作。

使用 RSSCT 進行設計的三個主要優點為：(1) 可以在實驗進行所需的一小部分時間內進行 RSSCT (2) 和預測數學模式不同，等溫吸附線或動力學研究並不需要從 RSSCT 得到全面的性能預測 (3) 實驗只需要少量的水，且可在實驗室內進行研究。儘管用 RSSCT 進行研究可以減少全規模設計所需要的時間和成本，但 RSSCT 的侷限性需要得到認同。

Berrigan 和 Crittenden 等人詳細討論了 RSSCT 方法的發展，透過考慮在質量傳送區和貫穿曲線中引起擴散的那些機制來確定 RSSCT 的水力負荷和 EBCT 的選擇：(1) 外部質量傳送阻力或膜轉移 (2) 由分散引發的軸向混合 (3) 孔隙和表面擴散的內部質量傳送阻力。就貫穿曲線的擴散，對於大分子 (>300 MW) 而言，內部質量傳送阻力通常比外部質量傳送阻力更重要，對於小分子 (約 100–200 MW) 則是一樣重要。然而，小分子和背景有機物間的相互作用可能導致內部質量傳送，在某些情況下，可能是小分子重要的傳送機制，如果液壓負荷夠高，分散通常可忽略不計。

RSSCT 的 EBCT， $EBCT_{sc}$ 由顆粒內質量傳送阻力決定，如果已知孔隙和表面擴散係數對顆粒的依賴性，則可以透過考慮小管柱和大管柱內的顆粒內擴散阻力和無因次族群相同來實現相似性，如果 RSSCT 和全規模尺寸過程中使用活性炭的孔隙率、體積密度和容量相同，則可以根據以下公式確定小尺寸和大尺寸 EBCT 間適當規模：

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{p, SC}}{d_{p, LC}} \right]^{2-X} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (\text{式 2-4-1})$$

SC：小規模管柱

LC：全規模管柱

EBCT：空床接觸時間 (min)

dp：吸附劑粒徑

t：實驗經過時間

在下面等式中，X 定義顆粒內擴散係數對粒徑的關係，對於表面擴散控制，X 由下式給出：

$$\frac{D_{S, SC}}{D_{S, LC}} = \left[\frac{d_{p, SC}}{d_{p, LC}} \right]^X \quad (\text{式 2-4-2})$$

D_S ：GAC 的表面擴散係數

對於孔擴散模式，X 由下式給出：

$$\frac{D_{p, SC}}{D_{p, LC}} = \left[\frac{d_{p, SC}}{d_{p, LC}} \right]^X \quad (\text{式 2-4-3})$$

D_p ：GAC 的孔擴散係數

可根據 RSSCT 床壽命得知全規模管柱可以處理的床體壽命、床體積、活性炭使用率和每單位質量活性炭可處理水的體積（稱為比容，specific volume）。全規模尺寸管柱床相對壽命和式子 2-4-1 的 RSSCT 床壽命相關，全規模管柱處理的床體積等於 RSSCT 床壽命除以 $EBCT_{SC}$ ，全規模尺寸的貫穿量等於 RSSCT 水量除以 RSSCT 中 GAC 的質量，處理的水量等於 RSSCT 床壽命乘以 RSSCT 流量，在評估 GAC 性能時，重要的是使用床體積、活性炭使用率或特定通過量—而不是床壽命，因為其他參數使床的尺寸結果標準化，此外，X 不會影響標準化參數，如特定貫穿量，僅將 $EBCT_{LC}$ 和 $EBCT_{SC}$ 相關聯，並確認 RSSCT 操作時間。

1. 恆定擴散 (Constant diffusivity, CD)

如果假設顆粒內擴散率不隨粒徑 ($X=0$) 變化，則可以保持 RSSCT 和全規模管柱貫穿曲線間的精確相似性。以下等式由 RSSCT 裝置中顆粒內質量傳送阻力引起的擴散量和吸附劑長度相同

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{p, SC}}{d_{p, LC}} \right]^2 = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (\text{式 2-4-4})$$

如果小和大顆粒活性炭的雷諾數相等，則可以得知由外部質量傳送和相對於吸附器長度的分散引起質量傳送區中的等量擴散，給出以下等式：

$$\frac{V_{SC}}{V_{LC}} = \frac{d_{p, LC}}{d_{p, SC}} \quad (\text{式 2-4-5})$$

V：水力負荷

2. 比例擴散 (Proportional diffusivity, PD)

如果顆粒內擴散導致質量傳送區中大部分擴散且顆粒內擴散係數和顆粒尺寸 ($X=1$) 成比例，則可以使用以下等式來選擇 RSSCT 的設計參數，如果使用此等式得到 $EBCT_{SC}$ ，那麼 RSSCT 和全規模管柱的質量傳送區域中的擴散量和顆粒擴散阻力相關，這些擴散阻力和它們各自管柱長度是相關的：

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{p, SC}}{d_{p, LC}} \right] = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (\text{式 2-4-6})$$

另一方面，在 RSSCT 和全規模管柱間不能維持由分散和外部質量傳送引起相似的擴散，由於顆粒內擴散阻力通常會導致質量傳送區中大部分擴散，因此在選擇 RSSCT 水力負荷時可以減少由擴散和外部質量傳送引起的擴散量，而不會影響 RSSCT 結果。

式子 2-4-5 可用於選擇 RSSCT 的水力負荷，然而，為了降低壓降和

RSSCT 管柱長度，Crittenden 提出以下等式：

$$\frac{V_{SC}}{V_{LC}} = \frac{d_{p, LC}}{d_{p, SC}} \cdot \frac{Re_{SC, min}}{Re_{LC}} \quad (\text{式 2-4-7})$$

$Re_{SC, min}$ 為確保 RSSCT 中分散和外部質量傳送影響不會大於大管柱之最小雷諾數。 $Re_{SC, min}$ 的值為 1 通常會取得較好的結果，但如果水頭損失和管柱長度不可接受，則可以使用較低的值。

管柱直徑和粒徑比最小應為 50 以避免通道效應，如果需要大量體積樣品，則可以使用直徑較大的管柱。如果 RSSCT 和大規模管柱的體積密度和孔隙率顯著不同，每質量 GAC 處理 RSSCT 和大規模管柱的水量應該用代表性能而不是通過時間，另外，如果 RSSCT 中活性炭的質量由下列等式計算，大規模管柱和 RSSCT 間的體積密度和孔隙率差異影響則微不足道：

$$M_{SC} = EBCT_{LC} \left[\frac{d_{p, SC}}{d_{p, LC}} \right]^{2-X} Q_{SC} \rho_{b, LC} \quad (\text{式 2-4-8})$$

M_{SC} ：RSSCT 中的活性炭質量

Q_{SC} ：RSSCT 中之流量

$\rho_{b, LC}$ ：全規模管柱之體積密度 (Crittenden et al., 1991)

2-4-1 線性驅動力模式 (Linear driving force model, LDF)

顆粒內擴散模式包括關於時間和徑向坐標的偏微分，這導致數值解的增加。為了減少數學上的努力，可以使用線性驅動力(LDF)方法(Glueckauf and Coates, 1947; Glueckauf, 1955)。由於其簡單的數學結構，這種方法已被廣泛用於模擬泥漿和固定床吸附器中的吸附過程。LDF 模式可以被認為是表面擴散模式的簡化。其基本概念與用於描述 Fick 定律中被線性濃度差的濃度梯度所代替的膜擴散的模式方法相當。

在 LDF 模式方法中，假設吸附劑負載的減少發生在與膜擴散模式中的溶液側膜相當的虛擬固體膜內。因此，固相濃度梯度被顆粒外表面的平衡負荷與顆粒的平均負荷之間的線性差所代替。因此，通量的等式近似為：

$$\dot{n}_S = \rho_p k_S (q_s - \bar{q}) \quad (\text{式 2-4-9})$$

ρ_p ：顆粒密度 ($\rho_p = m_A/V_A$)

k_S ：顆粒內質量傳送係數

q_s ：吸附劑顆粒外表面的吸附劑負載量

\bar{q} ：顆粒中平均附載量

Figure 2-4-1 和 2-4-2 為考慮和不考慮膜擴散的簡化表面擴散模式的濃度分佈的示意圖。

用物質平衡方程得到式 2-4-10：

$$\dot{n}_S = \frac{m_A}{A_s} \frac{d\bar{q}}{dt} = - \frac{V_L}{A_s} \frac{dc}{dt} \quad (\text{式 2-4-10})$$

下面的質量傳送方程可以從方程 2-4-9 中推導出來：

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_S \frac{A_s}{V_A} (q_s - \bar{q}) = k_S a_{VA} (q_s - \bar{q}) \quad (\text{式 2-4-11})$$

a_{VA} ：與吸附劑體積有關的可用於質量傳送的外表面積(A_s/V_A)

與膜擴散的情況一樣，根據比表面積的定義，質量傳送方程可以以不同的形式定義。原則上，表面積可以與吸附劑質量相關($a_m = A_s/m_A$)、吸附劑體積或反應器的總體積($a_{VR} = A_s/V_R$)。Table 2-4-1總結了吸附質吸附方程的不同形式，以及考慮物質平衡時可以推導出的各濃度衰減方程(式 2-4-10)，表中還給出了均勻球形吸附劑顆粒的比質量傳送方程式。

質量傳送方程式的不同形式可以透過代入改性的顆粒內質量傳送係數 k_s^* ：

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s^* (q_s - \bar{q}) \quad (\text{式 2-4-12})$$

和

$$k_s^* = k_S a_{VA} = \frac{k_S a_{VA}}{1 - \epsilon_B} = k_S a_m \rho_p \quad (\text{式 2-4-13})$$

Glueckauf (1955) 發現質量傳送係數 k_s^* 和表面擴散係數 D_S 之間存在以下等式關係：

$$k_s^* = \frac{15D_S}{r_p^2} \quad (\text{式 2-4-14})$$

如Table 2-4-1所示，對於球形吸附劑顆粒， k_s^* 由下式給出：

$$k_s^* = \frac{3k_S}{r_p} \quad (\text{式 2-4-15})$$

因此，等式關係也可寫成：

$$k_S = \frac{5D_S}{r_p} \quad (\text{式 2-4-16})$$

為了建立一個簡化的顆粒內擴散動力學模式，式子 2-4-12 必須與物質平衡方程和等溫線方程式 $q_s = f(c_s)$ 相結合。初始和邊界條件是：

$$\bar{q} = 0, c = c_0 \quad \text{at } t = 0 \quad (\text{式 2-4-17})$$

$$\rho_p k_S (q_s - \bar{q}) = k_F (c - c_s) \quad \text{at } t > 0 \quad (\text{式 2-4-18})$$

式子 2-4-18 從材料通量的連續性 ($\dot{n}_S = \dot{n}_F$) 開始，只有在膜和顆粒內擴散與吸附動力學相關的情況下才必須考慮。

在導入無因次時間 T_B 後，質量傳送方程式以及初始條件和邊界條件可以寫成無因次形式：

$$T_B = k_S^* t \quad (\text{式 2-4-19})$$

和一個 Biot 數字，給出了外部和內部質量傳送比：

$$Bi_{LDF} = \frac{k_F c_0}{k_S \rho_p q_0} \quad (\text{式 2-4-20})$$

此外，必須考慮定義的無因次濃度 (X) 和吸附劑負載量 (Y) 以及分配係數 (D_B)。

得到的質量傳送方程式為

$$\frac{d\bar{Y}}{dT_B} = Y_s - \bar{Y} \quad (\text{式 2-4-21})$$

$$\bar{Y}=0, X=1 \quad \text{at} \quad T_B=0 \quad (\text{式 2-4-22})$$

$$Y_s - \bar{Y} = Bi_{LDF}(X - X_s) \quad (\text{式 2-4-23})$$

質量傳送方程必須與無因次等溫吸附線一起求解：

$$Y_s = f(X_s) \quad (\text{式 2-4-24})$$

和物質平衡：

$$X + D_B \bar{Y} = 1 \quad (\text{式 2-4-25})$$

得到動力學曲線 $X = f(T_B)$ 。

如果膜擴散速度足夠快，式子 2-4-18 中給出的條件可以省略，等溫線可變成：

$$Y_s = f(X) \quad (\text{式 2-4-26})$$

因為 c 等同於 c_s (Figure 2-4-2)

在大多數情況下，LDF模型是較為精確但比表面擴散模式更複雜。為了進行比較，Figure 2-4-3表示在沒有考慮膜擴散的情況下，LDF模式和HSDM下計算的動力學曲線。對於LDF模式的應用，透過使用式子 2-4-14估算等同於 D_s 的質量傳送係數。儘管曲線的斜率略有不同，但LDF模式反映了動力學曲線的整體趨勢足夠好。

儘管LDF模式最初是作為表面擴散模式的簡化版本開發的，但它也可能與孔擴散模式有關。如結合表面和孔擴散機制所示，有效表面擴散係數可定義為：

$$D_{S, \text{eff}} = D_S + \frac{D_P}{\rho_P} \frac{\delta c_P}{\delta q} \approx D_S + \frac{D_P c_0}{\rho_P q_0} \quad (\text{式 2-4-27})$$

因此，可以將LDF模式中使用的質量傳送係數與有效表面擴散係數相關聯：

$$k_{S, \text{eff}}^* = \frac{15D_{S, \text{eff}}}{r_P^2} = \frac{15D_S}{r_P^2} + \frac{15D_S}{r_P^2} \frac{c_0}{\rho_P q_0} \quad (\text{式 2-4-28})$$

從式子 2-4-27可以看出，在 $D_S = 0$ 的情況下，只能根據 D_P 計算有效表面擴散係數。因此，對於孔擴散的限制情況，式子 2-4-28簡化為：

$$k_{S, \text{eff}}^* = \frac{15D_P}{r_P^2} \frac{c_0}{\rho_P q_0} \quad (\text{式 2-4-29})$$

假設顆粒密度可以用體積密度（ $\rho_B = m_A / V_R$ ）和空隙率（體積孔隙度） ε_B 來表示，

$$\rho_P = \frac{\rho_B}{1 - \varepsilon_B} \quad (\text{式 2-4-30})$$

$k_{S, \text{eff}}^*$ 和 D_P 之間的關係也可以寫成關係式：

$$k_{S, \text{eff}}^* = \frac{15D_S(1 - \varepsilon_B)}{r_P^2} \frac{c_0}{\rho_B q_0} \quad (\text{式 2-4-31})$$

總之，必須說明，表面擴散和孔擴散可以透過LDF模型來近似(Eckhard, 2012)。

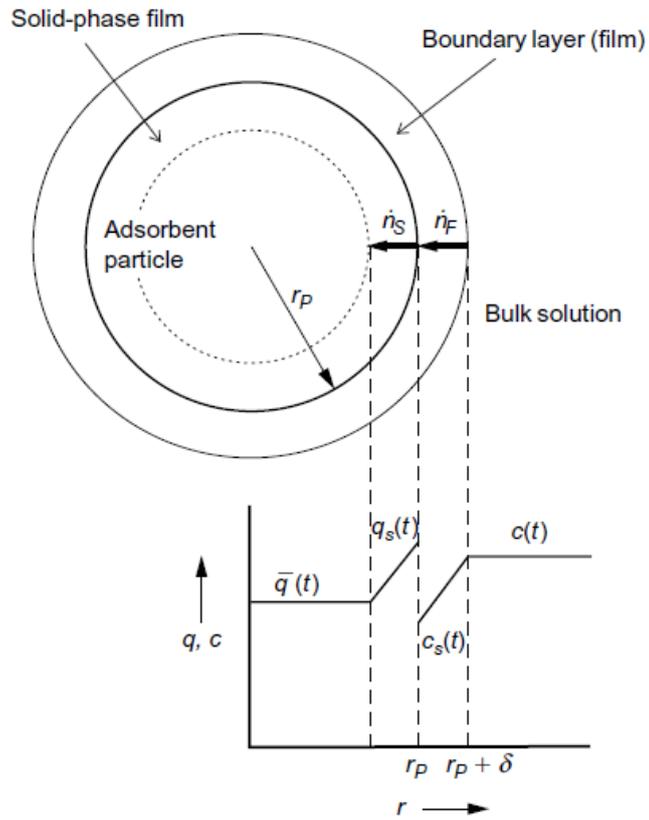


Figure 2-4-1 Concentration profiles according to the LDF model with external mass transfer resistance.



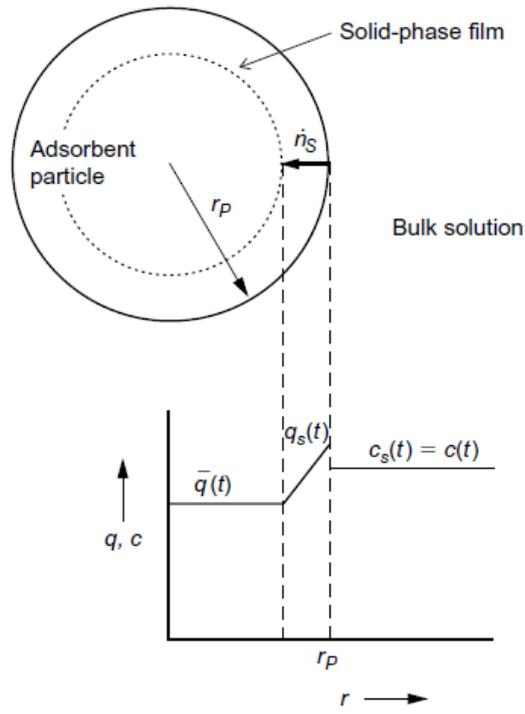


Figure 2-4-2 Concentration profiles according to the LDF model without external mass transfer resistance.

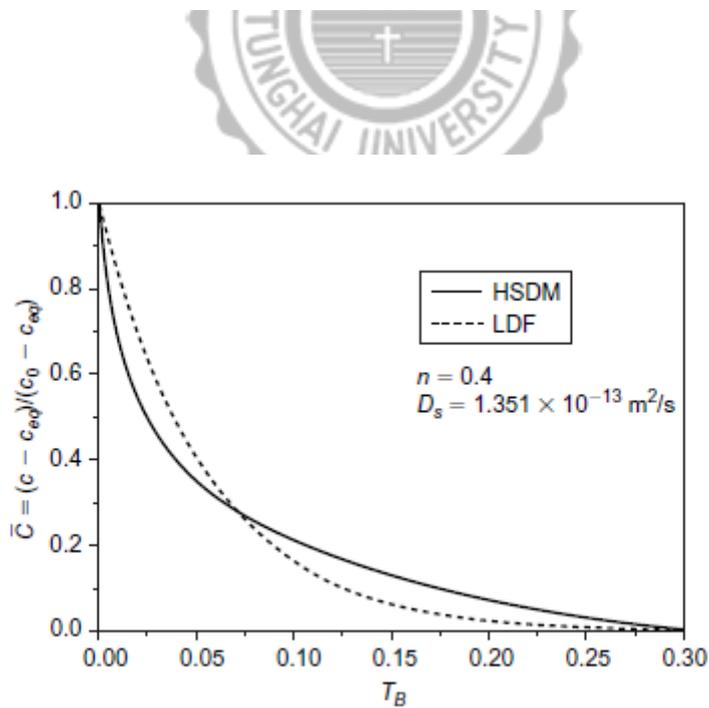
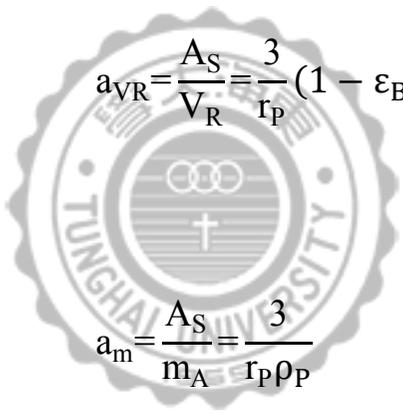


Figure 2-4-3 Comparison of kinetic curves calculated by the LDF approach and the HSDM.

Table 2-4-1 Different forms of the intraparticle mass transfer equation

外表面積相關	一般質量傳送方程	球型顆粒下的特定顆粒表面積	球型顆粒質量傳送方程式
吸附劑體積	$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_S a_{VA} (q_s - \bar{q})$	 $a_{VA} = \frac{A_S}{V_A} = \frac{3}{r_P}$ $a_{VR} = \frac{A_S}{V_R} = \frac{3}{r_P} (1 - \epsilon_B)$ $a_m = \frac{A_S}{m_A} = \frac{3}{r_P \rho_P}$	$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_S}{r_P} (q_s - \bar{q})$
Adsorbent volume	$-\frac{dc}{dt} = k_S a_{VA} \frac{\rho_P (1 - \epsilon_B)}{\epsilon_B} (q_s - \bar{q})$		$-\frac{dc}{dt} = \frac{3k_S \rho_P (1 - \epsilon_B)}{r_P \epsilon_B} (q_s - \bar{q})$
反應器體積	$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_S a_{VR} \frac{1}{1 - \epsilon_B} (q_s - \bar{q})$		$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_S}{r_P} (q_s - \bar{q})$
Reactor volume	$-\frac{dc}{dt} = k_S a_{VR} \frac{\rho_P}{\epsilon_B} (q_s - \bar{q})$		$-\frac{dc}{dt} = \frac{3k_S \rho_P (1 - \epsilon_B)}{r_P \epsilon_B} (q_s - \bar{q})$
吸附劑質量	$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_S a_m \rho_P (q_s - \bar{q})$		$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_S}{r_P} (q_s - \bar{q})$
Adsorbent mass	$-\frac{dc}{dt} = k_S a_m \frac{\rho_P \rho_B}{\epsilon_B} (q_s - \bar{q})$		$-\frac{dc}{dt} = \frac{3k_S \rho_P (1 - \epsilon_B)}{r_P \epsilon_B} (q_s - \bar{q})$

第三章 實驗材料與方法

3-1 實驗材料與藥品

3-1-1 吸附質

1. 布洛芬(Ibuprofen)

Reagent grade, 美國 TCI 公司出品, 純度>98.0%。

2. 奈普生(Naproxen)

Reagent grade, 美國 TCI 公司出品, 純度>99.0%。

3. 咖啡因(Caffeine)

Reagent grade, 美國 SIGMA-ALDRICH 公司出品, 純度>98.5%。

4. 磺胺甲噁啉(Sulfamerazine)

Reagent grade, 美國 SIGMA-ALDRICH 公司出品, 純度≥99.0%。

5. 磺胺賽唑(Sulfathiazole)

Reagent grade, 美國 Fluka 公司出品, 純度≥98.0%。

3-1-2 吸附劑

1. 粒狀活性炭(granular activated carbon)

F-400, 美國 Calgon Carbon 公司出品, 原物料為煙煤(bituminous coal), 粒徑大小為 12-40 mesh(1.680-0.420 mm)之間。

3-1-3 藥品

1. 甲醇 (Methanol)

Reagent grade, 美國 J.T.Baker 公司出品, 99.9% w/w。

2. 乙睛(Acetonitrile)

Reagent grade, 美國 J.T.Baker 公司出品, 99.9% w/w。

3-2 實驗設備

3-2-1 吸附劑物化特性分析

1. 雷射粒徑分析儀(Laser Diffraction Particle Analyzer)

Coulter LS 230, 美國 Beckman Coulter 公司出品。

2. 比表面積與孔隙分佈分析儀 (Specific Surface Area & Pore Size Distribution Analyzer by Gas Adsorption Method)

ASAP 2020, 美國 Micromeritics 公司出品。

3-2-2 吸附質濃度分析儀器

1. 紫外-可見分光光度計(UV-VIS Spectrophotometer)

S-3100, 韓國 Scinco 公司出品。

2. 高效能液相層析儀(High performance liquid chromatography)

LC-20ALPGE System, 自動採樣器型號為 SIL-20AHT, UV 偵測器型號為 SPD-20A, 幫浦型號為 LC-20A, 日本 Shimadzu 公司出品。

3. HPLC 分析管柱(Column)

TSKgel ODS-80Ts, 管柱尺寸為 4.6 mm I.D. x 15 cm。

3-2-3 吸附劑前處理設備

1. 篩網(Sieve)

30-40 mesh、80-100 mesh，臺灣 Kuang Yang 公司製造。

2. 烘箱(Oven)

DOS60，偉吉達企業有限公司。

3. 乾燥器(Desiccator)

全雅科技有限公司。

3-2-4 吸附實驗設備

1. 自動採樣器(Auto sampler)

CHF-121SA，ADVANTEC[®]公司出品。

2. 恆溫往復式震盪器(Shaking bath)

SB-302，臺灣 TKS 公司製造。

3. 連續式攪拌槽反應器(CSTR)

臺灣偉吉達製造，槽體直徑 22.5cm、高度 28cm，最大容量體積為 0.006 m³。

4. 廣口血清試藥瓶(Bottle)

KG-33 硼矽酸玻璃材質、GL-45 螺旋蓋，體積 5000 ml，德國 SCHOTT DURAN 公司製造。

5. 蠕動幫浦(Tubing pump)

Master Flex 751800，美國 Cole-Parmer 公司製造。

6. 吸附管柱(Column)

臺灣永旭行製造，管柱內徑 2 cm、外徑 4 cm、高度 30 cm。

7. 超音波震盪器(Ultrasonic vibrating)

SK5210HP，美國 KUDOS 公司製造。

8. 超純水製造系統(Epure water system)

MINI PURE Q，世順科技有限公司

9. 數位天平(Digital balance)

ATY124，日本 SHIMADZU 公司製造。



3-3 實驗方法

3-3-1 吸附劑前處理

取適量活性炭 F-400，以篩網篩分至 30-40 mesh，再將其餘活性炭使用磨豆機研磨，再篩分至 80-100 mesh，再以去離子水反覆沖洗至上層水溶液呈現澄清狀，置入烘箱烘乾至恆重（烘乾前後兩次重量差不超過 0.1%），取出放入乾燥箱備用。

3-3-2 配製標準溶液

精秤 0.02 克藥品（Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 或 Naproxen）倒入 20 毫升定量瓶中，再以甲醇定量至刻度，此時濃度為 1000 mg L⁻¹。將剛配製好之溶液倒入 1000 毫升定量瓶中，以超純水定量至刻度，此時濃度為 20 mg L⁻¹。

3-3-3 等溫吸附實驗

將已配製好溶液稀釋至所需初始濃度（C₀），取 100 毫升倒入三角錐形瓶內，每瓶三角錐形瓶內加入 0.01 克活性炭（30-40 mesh），加入完畢放進恆溫振盪機以 100 rpm 速度搖晃至濃度平衡。吸附平衡後進行採樣，樣品以 0.45μm 濾頭過濾即可進行分析。分析後得到之濃度（C_e）即可計算繪製等溫吸附曲線，Figure 3-4-2 為實驗流程圖。

3-3-4 吸附動力實驗

稱取 0.35 克已烘乾活性炭加入適量超純水後以抽氣過濾裝置除氣（degas）。配製初始溶液（Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 或 Naproxen）C₀ = 1-40 mg L⁻¹，取 3.5 公升溶液至 CSTR 反應槽將除氣後之活性炭置入不銹鋼筐內（Stainless steel basket），再和攪拌棒一起固定於軸式攪拌器及 CSTR 反應槽，如 Figure 3-3-1 所示。以固定速度攪拌（500rpm）並定時採樣至吸附平衡，樣品需以 0.45μm 濾頭過濾。樣品分析之數據經過處理即可模擬求得內外部質量傳送，Figure 3-4-3 為實驗流程圖。

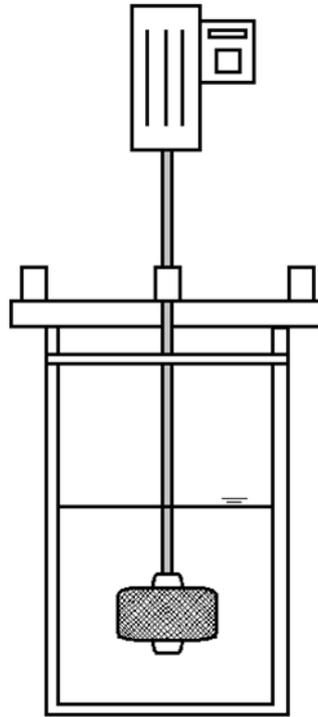


Figure 3-3-1 The device diagram of CSTR.

3-3-5 管柱吸附實驗

精秤藥品(Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 和 Naproxen) 各 0.05 克，加入超純水定量至 5 公升並以磁石攪拌機攪拌均勻。儲備多瓶溶液並倒入桶內(約 20- 30 公升)，並靜置 24 小時以上使內部溶液均勻混合。秤取約 10 克活性炭(80-100 mesh)，加入適量超純水後以抽氣過濾裝置除氣(degas)。架設好管線，先以蠕動幫浦抽取超純水至管柱最底端(避免填充管柱有氣泡進入)，填入少量玻璃珠，放置不銹鋼網數片及玻璃纖維濾紙一片，小心填入除氣後之活性炭(床高約 7-8 公分)，等待沉澱完全後置入玻璃纖維濾紙一片，再填入數片不銹鋼網，最後以玻璃珠將填充床壓實，避免活性炭在實驗過程中隨著吸附質往上衝，實驗裝置如 Figure 3-3-2 所示。設定好自動採樣器及其軟體，以蠕動幫浦抽取吸附質至填充床，即可開始進行採樣至出流濃度等同於進流濃度為止。樣品需以 0.45 μm 濾頭過濾後即可

進行分析，Figure 3-4-4 為實驗流程圖。

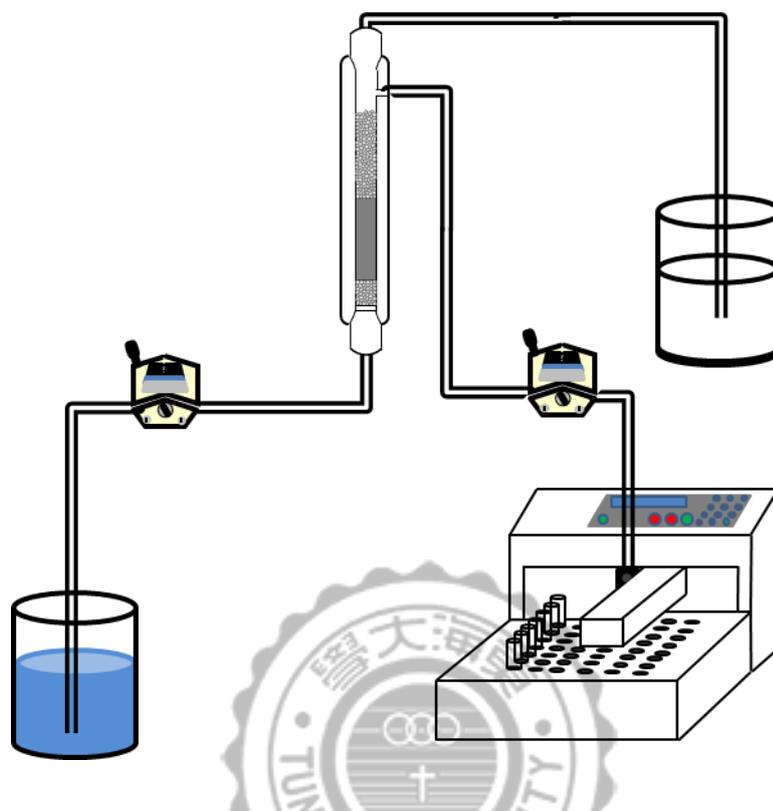


Figure 3-3-2 The device diagram of column packed bed.

3-3-6 樣品分析

3-3-6-1 分光光度計

啟動分光光度計並熱機約半小時，利用超純水進行校正。將待測物進行全波長掃描，找出最適合波長。樣品約裝八分滿，並注意內部是否有氣泡殘留。輸入分析條件進行檢測，分析條件如 Table 3-3-1 所示，每換一次樣品需使用超純水洗淨並用待測物潤洗石英比色管管壁，避免污染物交叉污染，造成實驗結果影響。

3-3-6-2 高效能液相層析儀

配製適當流洗液以分離出待測吸附質，配製好溶液需先以 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾紙抽氣過濾，並用超音波震盪機震盪 20 分鐘以上，除去溶液內氣泡。接著

開啟電腦電源、UV 偵測器、幫浦以及自動採樣器，並暖機約半小時。使用流洗液清洗各管線，等待儀器穩定後即可進行分析。設定好分析所需條件，樣品放入自動採樣器進行分析。樣品分析結束後進行各管線清洗，避免樣品殘留管柱造成下次實驗污染，再將電腦電源、偵測器、幫浦以及自動採樣器關閉。

Table 3-3-1 Analytical conditions used in UV-Spectrophotometer

Compound	Wavelength, nm
Ibuprofen	220
Naproxen	230
Caffeine	271
Sulfamerazine	261
Sulfathiazole	281



3-4 分析方法

本研究使用高效能液相層析儀(HPLC)進行樣品分析，分別使用移動相乙腈(A)以及超純水(B)，流速為 1 ml min^{-1} ，分析波長為 270 nm ，分析條件如下：

Table 3-4-1 The flow gradient of acetonitrile and DI-water in HPLC analysis

Retention, min	A, %	B, %
1	10	90
5	90	10
6	90	10
8	10	90
12	10	90

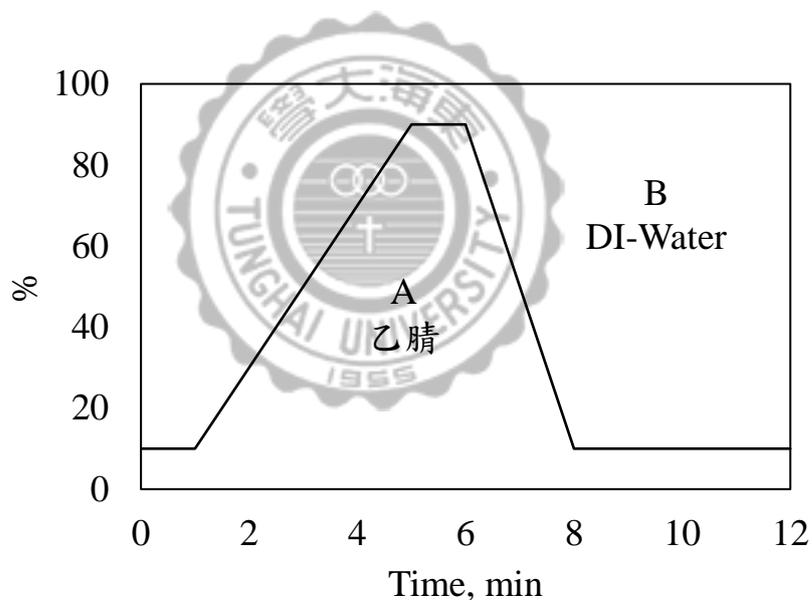


Figure 3-4-1 The flow gradient of acetonitrile and DI-water in HPLC analysis.

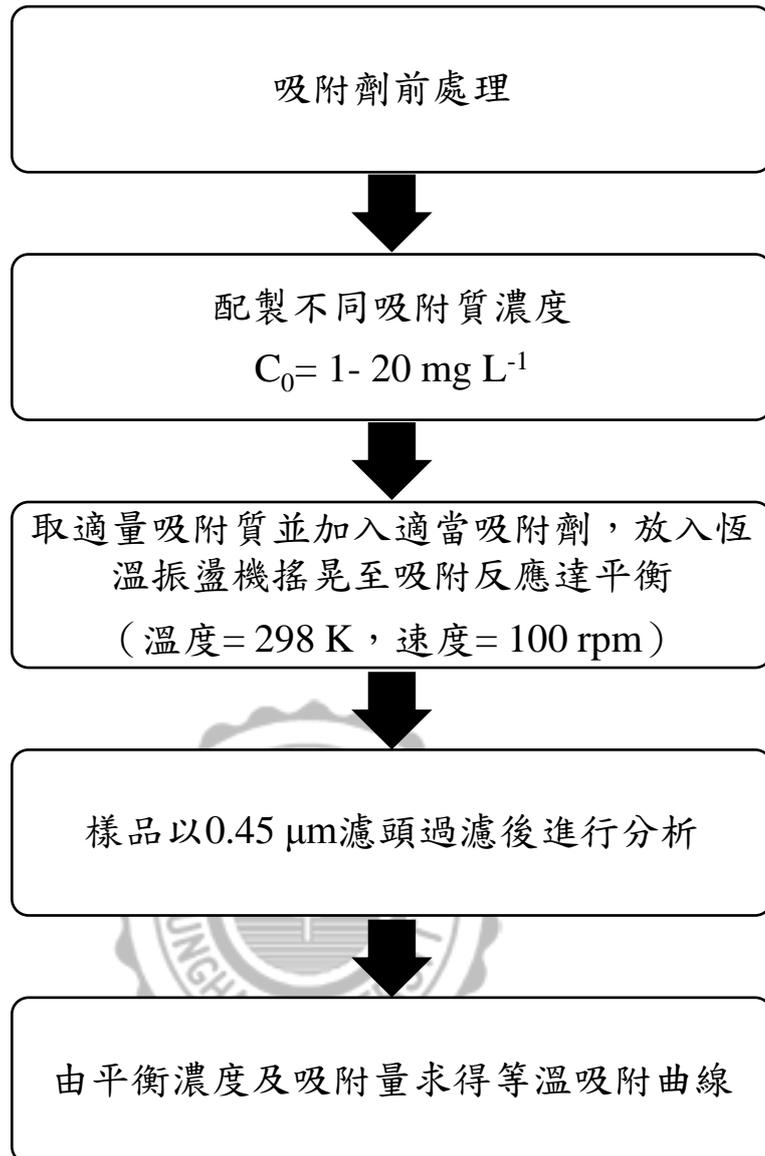


Figure 3-4-2 The flow chart of adsorption equilibrium.

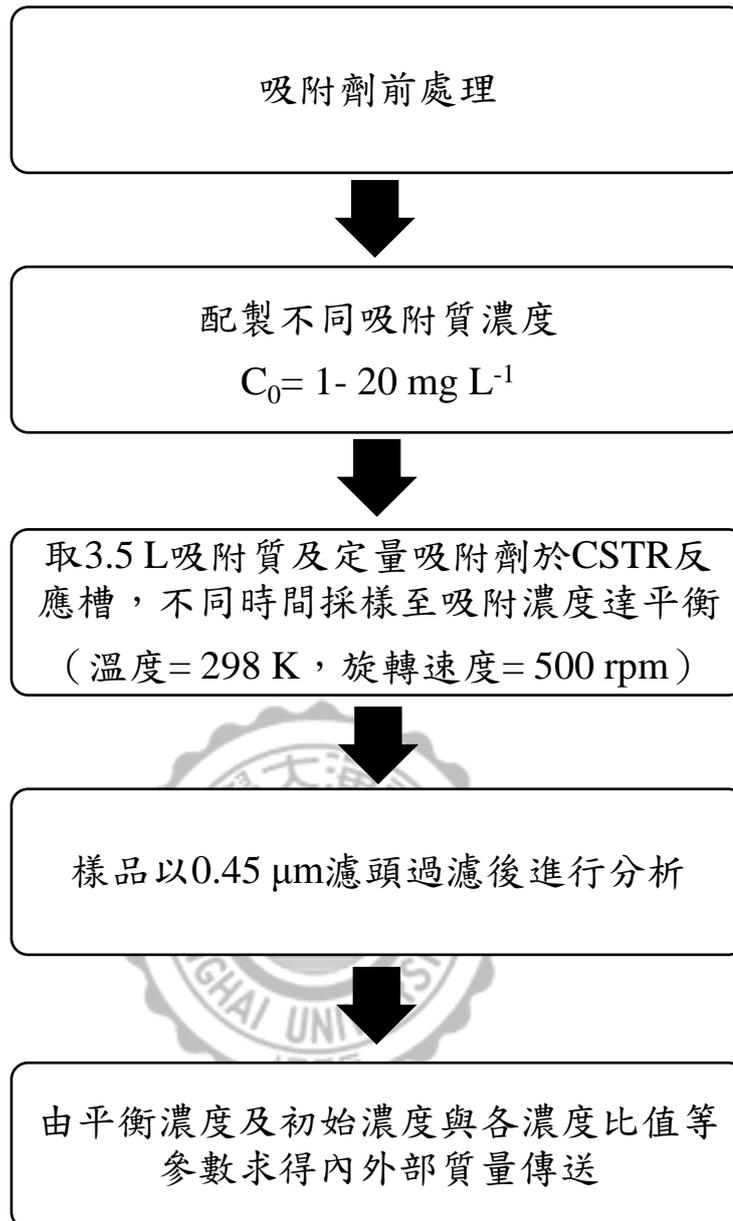


Figure 3-4-3 The flow chart of adsorption kinetic in CSTR system.

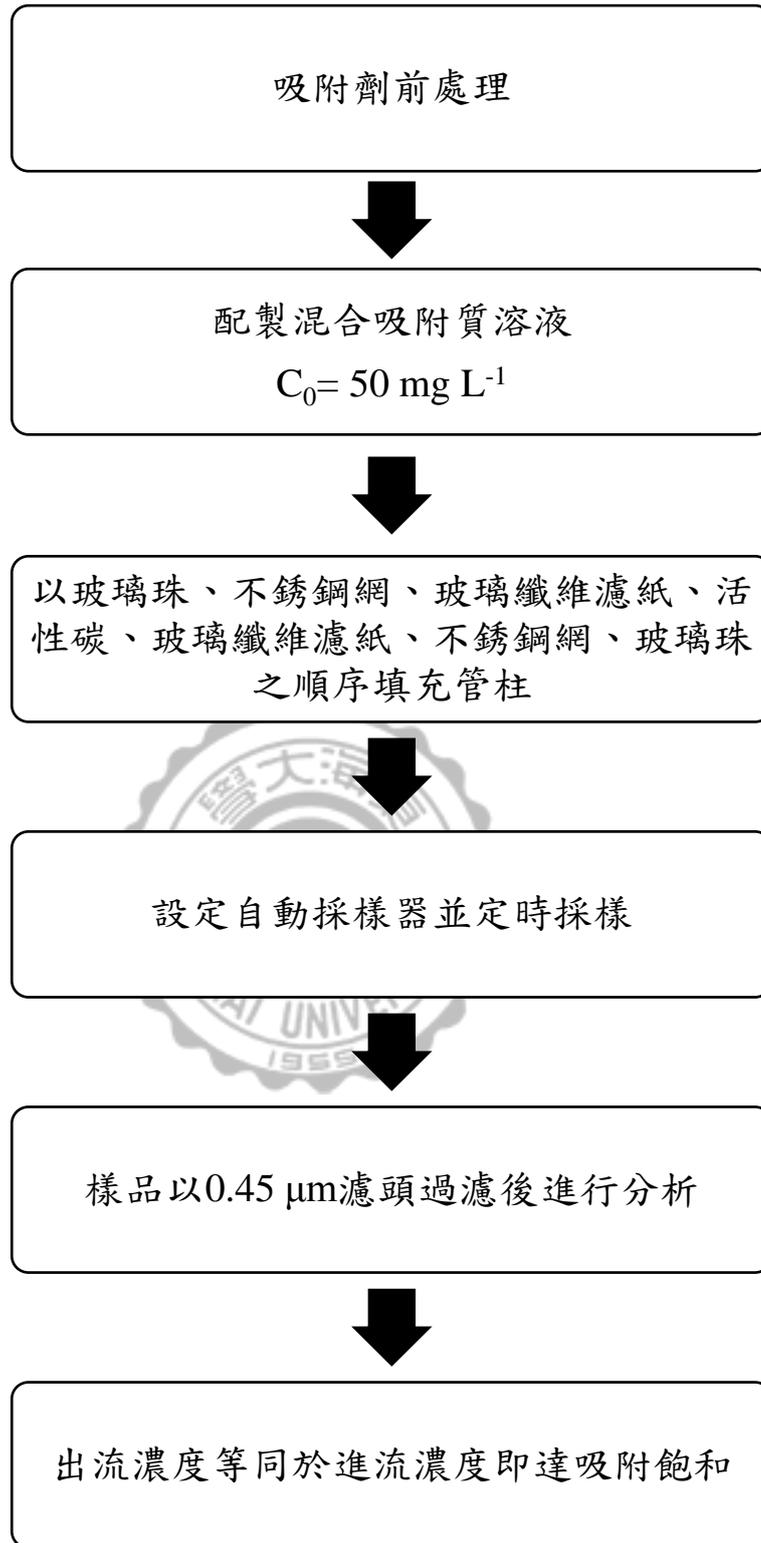


Figure 3-4-4 The flow chart of adsorption dynamic in column packed bed.

第四章 結果與討論

4-1 吸附劑之物理化學分析

利用廠商提供之相關資料及參考過去所有之相關文獻，整理出商用活性炭 Calgon F-400 相關物化特性如表 4-1-1 所示。本研究利用雷射粒徑分析儀 (Laser Diffraction Particle Analyzer) 及比表面積與孔隙分佈分析儀 (Specific Surface Area & Pore Size Distribution Analyzer by Gas Adsorption Method) 進行 F-400 之物化鑑定。

4-1-1 粒徑分析

將已篩分並磨製完成之活性炭 F-400 利用雷射粒徑分析儀 (Laser Diffraction Particle Analyzer) 進行粒徑分布之分析，結果如 Table 4-1-1、Figure 4-1-1 所示。Figure 4-1-1 中 30-40 mesh 之 F-400 範圍大致約落在 350-800 μm 之間，平均粒徑 (Mean diameter)、中數粒徑 (Median diameter) 以及眾數粒徑 (Mode diameter) 分別為 525、551 及 568 μm ；Figure 4-1-2 中 80-100 mesh 之 F-400 大致則座落於 70-220 μm 之間，平均粒徑、中數粒徑以及眾數粒徑分別為 117、122 及 154 μm 。30-40 mesh 以及 80-100 mesh 之篩網尺寸分別為 420-595 μm 及 149-177 μm 。

4-1-2 密度計算

本研究與李氏 (2007) 使用之 F-400 相同，因此在顆粒密度上引用李氏 (2007) 之資料，再進行後續計算。根據 Table 4-1-1，活性炭 F-400 之顆粒密度 (Particle true density, ρ_M) 為 2129 kg m^{-3} ，利用公式 $1/[(1/\rho_M)+V_t]$ 求出顆粒表面密度 (Apparent particle density, ρ_p) 30-40 mesh 及 80-100 mesh 分別為 1006 及 1017 kg m^{-3} ，比表面積 (Specific external surface area, a_s) 為利用公式 $6/(\rho_p \times d_p)$ 計算出，分別為 11.36 及 50.42 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ，層密度 (Filter layer density, ρ_R) 為秤取適量活性炭並在水溶液中除氣後量測體積，再利用密度 = 質量 / 體積 計算出值，分別為 358 及 383 kg m^{-3} ，顆粒孔隙率 (Particle porosity, ε_p) 及層孔隙率 (Filter porosity, ε_f) 分別以公式 $1-(\rho_p/\rho_M)$ 及 $1-(\rho_R/\rho_p)$ 計算出，計算出的值分別為 0.53 及 0.52、0.62 及 0.64。

4-1-3 比表面積與孔洞結構分析

使用比表面積與孔隙分佈分析儀(Specific Surface Area & Pore Size Distribution Analyzer by Gas Adsorption Method)分析活性碳 F-400 並利用 BET 以及 Langmuir 方法計算吸附劑之比表面積、氮氣吸脫附曲線、孔洞結構與總孔體積，結果如 Table 4-1-2 及 Figure 4-1-2 所示。吸附劑 F-400 在 30-40 mesh 時利用 BET 和 Langmuir 方法測定的比表面積分別是 992 和 1334 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ，在 80-100 mesh 則分別是 967 和 1300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 。

接著觀察吸附劑 F-400 在氮氣吸脫附曲線中，兩者的相對壓力(Relative pressure, P/P_0) 在 0.0—0.3 範圍時的吸附量(Quantity adsorbed) 從 0 逐漸上升至 300 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP，在 0.3—0.8 範圍的吸附量大約維持在 300 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP，而相對壓力 0.8—1 範圍的吸附量逐漸上升到 340 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP 左右。根據等溫吸附曲線類型判斷，此吸附曲線為 Type I 類型，吸附劑外表面幾乎是微孔結構，當相對壓力小於 1 時，孔洞幾乎被吸附質填滿，是屬於單層吸附。

觀察其脫附曲線，在相對壓力約 0.8—0.5 範圍並沒有和吸附曲線完全重疊，兩條曲線分離，產生遲滯迴路現象，此現象類似於國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 分類類型的 Type H4 型，代表吸附劑具有狹縫型孔洞。

根據 BJH 法計算吸附劑的孔洞體積，30—40 mesh 以及 80—100 mesh 之總孔洞體積分別為 0.524 和 0.513 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ，微孔百分比則分別為 44 和 42 %，佔所有孔洞體積最高，表示此吸附劑在兩種的不同粒徑下均以微孔為主。

Table 4-1-1 Physical properties of F-400

Properties	Units	F-400	
Mesh size	—	30-40	80-100
Average particle diameter ^b , d_p	mm	0.525	0.117
Particle true density ^c , ρ_M	kg m ⁻³	2129 ^a	2129 ^a
Apparent particle density ^d , ρ_p	kg m ⁻³	1006	1017
Filter layer density ^e , ρ_R	kg m ⁻³	358	383
Specific external surface area ^f , a_s	m ² kg ⁻¹	11.36	50.42
Particle porosity ^g , ε_p	—	0.53	0.52
Filter porosity ^h , ε_F	—	0.62	0.64

a. Source : 李氏 (2007)。

b. Analyzed using laser diffraction particle size analyzer, LS230 Small Volume Module, Backman Coulter.

c. Analyzed using automagic gas displacement pycnometer, AccuPyc 1300, Micromertics.

d. Calculated using $\rho_p = 1 / [(1/\rho_M) + V_t]$.

e. In a water-filled bed.

f. Assumed as sphere and calculated using $a_s = 6 / (\rho_p \times d_p)$.

g. Calculated using $\varepsilon_p = 1 - (\rho_p / \rho_M)$.

h. Calculated using $\varepsilon_F = 1 - (\rho_R - \rho_p)$.

Table 4-1-2 Surface area and pore volume of F-400

Specifications	Units	F- 400	
Mesh size	—	30-40	80-100
Surface area ^a	m ² g ⁻¹		
BET, A _B		992	967
Langmuir, A _L		1334	1300
Micropore area ^b , A _i	m ² g ⁻¹	855	816
Pore volume	cm ³ g ⁻¹		
Total pore volume, V _t		0.524	0.513
Micropore volume, V _i		0.233	0.218
Mesopore volume ^c , V _e		0.186	0.192
Macropore volume ^c , V _a		0.105	0.103
Pore volume percentage	%		
Micropore		44	42
Mesopore		35	37
Macropore		20	20
Average pore diameter ^d	Å	21	21

- a. Analyzed using accelerated surface area and porosimetry, ASAP, ASAP 2020, Micromertics.
- b. Calculated using t-method.
- c. Calculated using $V_t - V_i = V_e + V_a$, with Barrett, Joyner and Hanlenda (BJH) adsorption pore distribution.
- d. Calculated using $4V_t/A_B$.

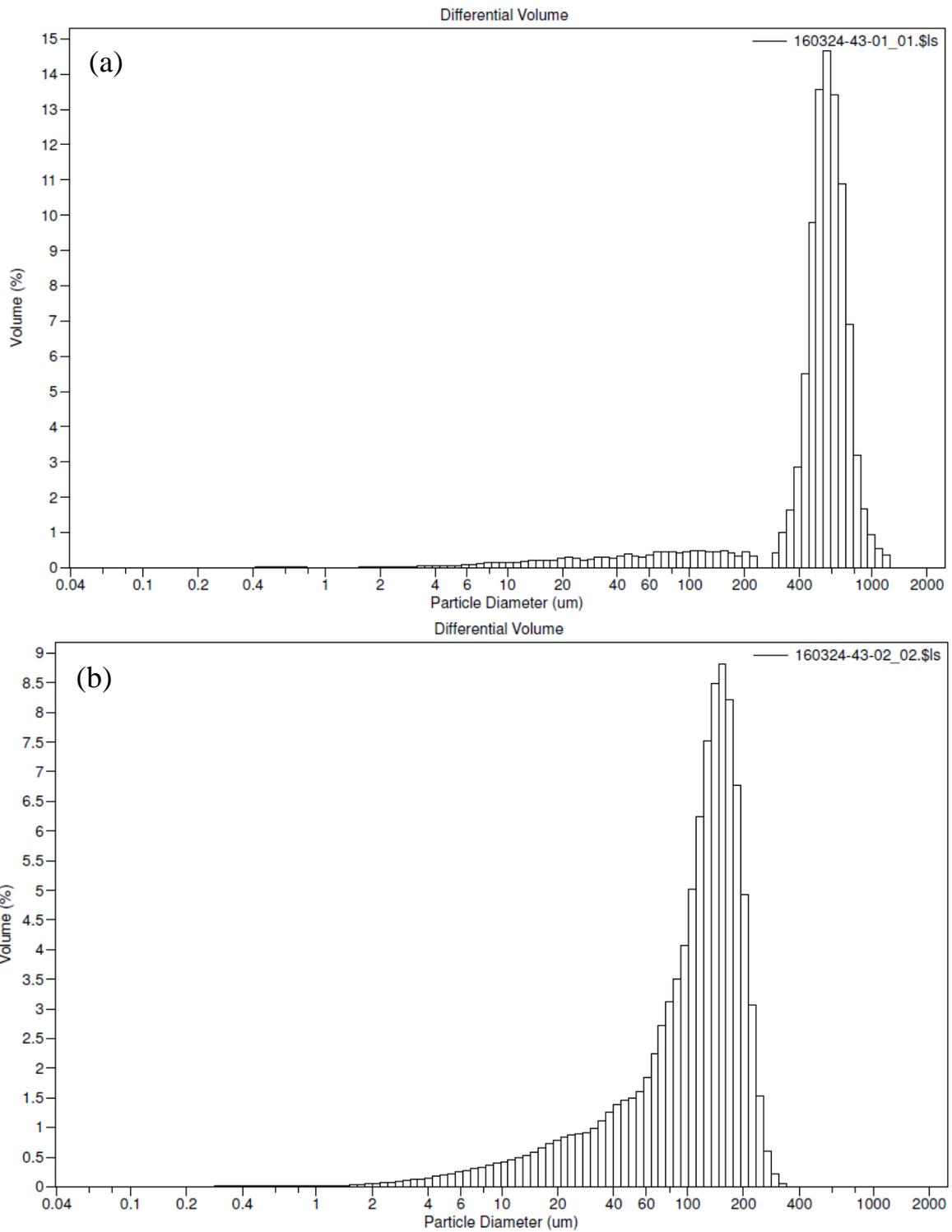


Figure 4-1-1 The particle size distribution of F-400 at (a)30-40 mesh and (b)80-100 mesh.

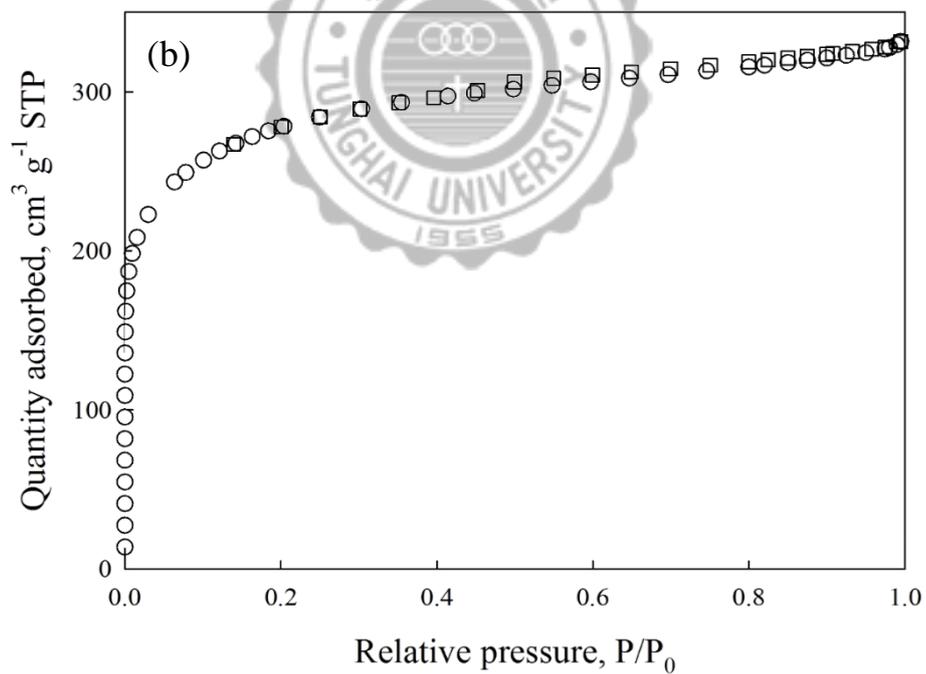
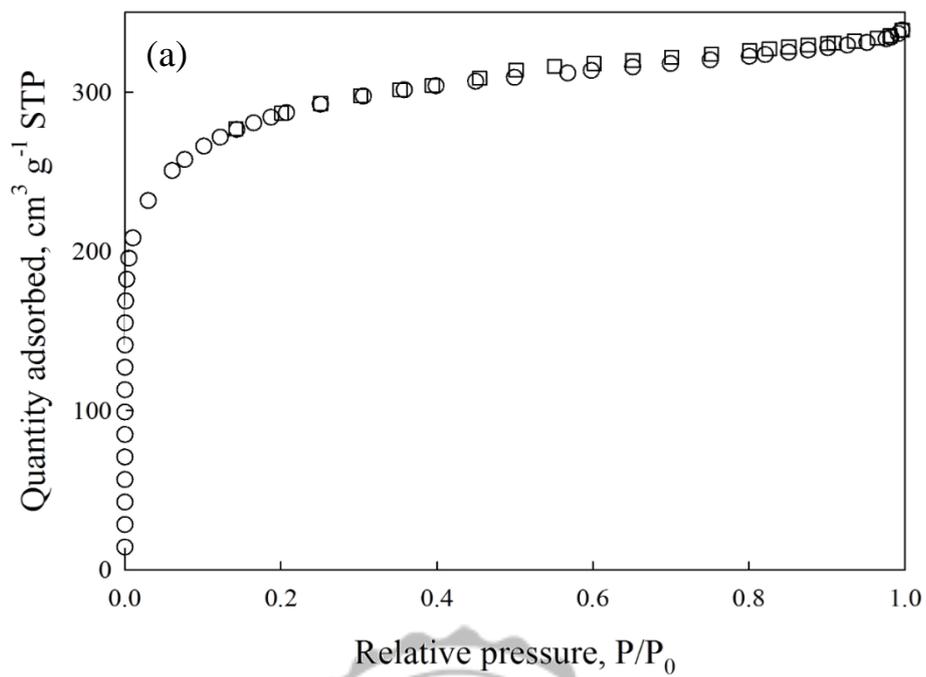


Figure 4-1-2 Adsorption and desorption curves of N_2 at 77 K on adsorbent F-400 at (a)30-40 mesh and (b)80-100 mesh. \circ and \square : adsorption curve and desorption curve, respectively.

4-2 等溫吸附行為

4-2-1 單一吸附質等溫吸附行為

以 Freundlich 和 Langmuir 等溫吸附方程式用於活性炭吸附劑 F-400 對於五種污染物進行吸附行為預測。

個別配製初始濃度分別為 4、8、12、16、20 以及 40 mg L⁻¹ 的 Ibuprofen、Sulfamerazine、Caffeine、Naproxen 及 Sulfathiazole 溶液，固定吸附劑量為 0.01 g，反應體積為 100 mL 以進行實驗，達吸附平衡後求得數據再以 Freundlich 和 Langmuir 等溫吸附方程式進行模式模擬，污染物之 pH 值測量結果及 pKa 比較如 Table 4-2-1 所示，實驗結果如 Table 4-2-2、Table 4-2-3 及 Figure 4-2-1、4-2-2 所示。

以 Freundlich 等溫吸附方程式描述活性炭吸附此五種污染物之行為，以 $\ln C_e$ 對 $\ln q_e$ 作圖，進行線性回歸後以 1/斜率可求得 n_F 值，而 K_F 值則可用 exp (截距) 求出， K_F 和 n_F 分別代表 Freundlich 平衡常數中的吸附能力和吸附強度。五種污染物 Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 及 Naproxen 之 K_F 值分別為 62.79、100.30、101.36、82.66 以及 117.25 ((g kg⁻¹)/(mg dm⁻³) n_F^{-1})，而 n_F 值分別為 3.29、4.67、3.53、3.66 及 3.50，所有 n_F 值皆大於 1，表示此五種污染物皆有利於被活性炭吸附。

以 Langmuir 等溫吸附方程式描述活性炭之吸附行為，以 C_e 對上 C_e/q_e 作圖，進行線性回歸後以 1/斜率可求得 q_L 之值，以 1/(截距 $\times q_L$) 則可求得 K_L 值， q_L 為吸附劑表面之單層吸附量， K_L 為 Langmuir 等溫吸附線的平衡常數。Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 及 Naproxen 之 K_L 值分別為 0.83、3.05、1.85、0.49 及 0.86 m³ g⁻¹，單層吸附量 q_L 值分別為 144.93、163.93、208.33、212.77 及 322.58 g kg⁻¹，實驗結果表示，五種新興污染物中活性炭對於 Naproxen 具有最高之吸附容量、Ibuprofen 次之，Sulfamerazine 之吸附容量為最低。

以 Langmuir 等溫吸附模擬 Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 及 Naproxen 之相關係數 (Correlation coefficient, r^2) 分別為 0.994、

1.000、0.999、0.702 及 0.931，而 Freundlich 等溫吸附模擬之相關係數分別為 0.967、0.806、0.884、0.973 及 0.976，兩種等溫吸附方程式皆可以成功模擬此五種吸附質之等溫吸附行為。

辛醇—水分配係數 (K_{ow}) 為評估吸附容量因素之一，當污染物之 K_{ow} 值越高，有機物疏水性強，F-400 吸附污染物的效果預期越好，主實驗 Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 及 Naproxen 之 K_{ow} 值分別為：0.14、-0.07、0.05、3.97 以及 3.18，Sulfamerazine、Caffeine 以及 Sulfathiazole 之 K_{ow} 值較低，具高親水性和低吸附親和力，相比之下 Ibuprofen 和 Naproxen 之 K_{ow} 值較高，為疏水性化合物，結果顯示 F-400 對於此兩污染物具有較強烈的吸附親和力，和預期結果相符。

若以 pH 值對吸附影響作探討，由於靜電相互作用，吸附劑活性炭 F-400 之 pH_{pzc} (炭上淨表面電荷為 0 時之 pH 值) 為 8.3 (李氏, 2007)，活性炭上的電荷亦影響有機物在炭上的吸附，吸附質 Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 及 Naproxen 之 pH 值分別為 5.79、5.80、5.83、5.16 以及 4.81 (實驗值)。若溶液 pH 值 $< pH_{pzc}$ 時，吸附劑表面會帶正電；若溶液 pH 值 $= pH_{pzc}$ 時，吸附劑表面不帶電；若溶液 pH 值 $> pH_{pzc}$ 時，吸附劑表面則會帶負電。所以在單一等溫吸附系統中之 F-400 表面皆帶正電，當 pH 值降低時，F-400 表面正電會增加，靜電吸引對吸附產生影響，增加活性炭吸附處理容量。

接著探討五種污染物之 pKa 值 (酸解離常數)，若 pKa 值越小，解離度高，酸性越強；相反的，若 pKa 值越大，解離度低，則酸性越弱。Table 4-2-1 為查詢之 pKa 值 (www.drugbank.ca) 以及污染物之 pH 值 (實驗值)。根據其他文獻 (Tao and Tang, 2004) 指出，當 pKa 值和 pH 值越接近時，可以觀察到固體吸附劑會對污染物有較大的吸附處理量，隨著 pH 值的增加，溶液中陽離子會隨之減少，從而降低吸附量。將本研究之 pH 值和 pKa 做比較，可以發現 Naproxen 在兩者之間值較相近，其次為 Ibuprofen，其餘三種污染物在兩值之間相距較遠，且 pKa 值較高，解離度低，F-400 對其吸附量相比之下則會偏低。

將實驗之溶液 Kow 值、pH 值、pKa 以及吸附劑之 pH_{pzc} 相互比較可以得知，F-400 在吸附處理污染物之影響上溶液 Kow 值大於靜電吸引力，而 Naproxen 在此五種污染物中 pH 值相對較低，可預期 F-400 對此污染物會具有較大之吸附處理容量。

Table 4-2-1 pKa and pH values of five contaminants

	pKa	pH values at initial	pH values at equilibrium
Sulfamerazine	6.99	5.53	5.79
Caffeine	14	5.49	5.80
Sulfathiazole	6.93	6.01	5.83
Ibuprofen	4.85	4.98	5.16
Naproxen	4.19	4.09	4.81

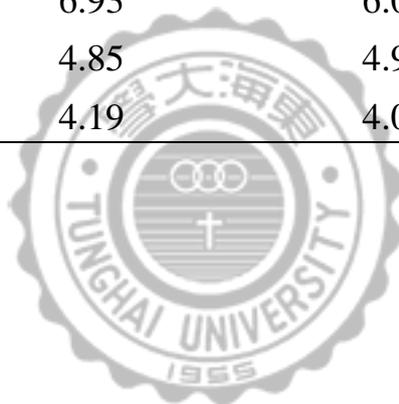


Table 4-2-2 Parameters and correlation coefficients (r^2) of adsorption isotherms for the single component on F-400

Adsorbate	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
	q_L $g\ kg^{-1}$	K_L $m^3\ g^{-1}$	r^{2a}	R^{2b}	$\frac{K_F}{(mg\ dm^{-3})^{n_F}}$ $g\ kg^{-1}$	n_F	r^{2a}	R^{2b}
Sulfamerazine	144.93	0.83	0.994	0.979	62.79	3.29	0.958	0.967
Caffeine	163.93	3.05	1.000	0.861	100.30	4.67	0.880	0.806
Sulfathiazole	208.33	1.85	0.999	0.944	101.36	3.53	0.942	0.884
Ibuprofen	212.77	0.49	0.956	0.702	82.66	3.66	0.965	0.973
Naproxen	322.58	0.86	0.998	0.931	117.25	3.50	0.970	0.976

a. r^2 : 相關係數(correlation coefficients)

b. R^2 : 決斷係數(determination coefficients)

Table 4-2-3 Values of isotherm parameters and correlation coefficients (r^2)

Adsorbate	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
	q_L mol kg^{-1}	K_L $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	r^{2a}	R^{2b}	K_F $\frac{\text{mol kg}^{-1}}{(\text{mol m}^{-3})^{n_F}}$	n_F	r^{2a}	R^{2b}
Sulfamerazine	0.55	219.72	0.994	0.979	1.30	3.29	0.958	0.967
Caffeine	0.84	592.28	1.000	0.861	1.60	4.67	0.880	0.806
Sulfathiazole	0.82	471.36	0.999	0.944	1.91	3.53	0.942	0.884
Ibuprofen	1.03	102.06	0.956	0.702	1.72	3.66	0.965	0.973
Naproxen	1.40	198.28	0.998	0.931	2.41	3.50	0.970	0.976

c. r^2 : 相關係數(correlation coefficients)

R^2 : 決斷係數(determination coefficients)

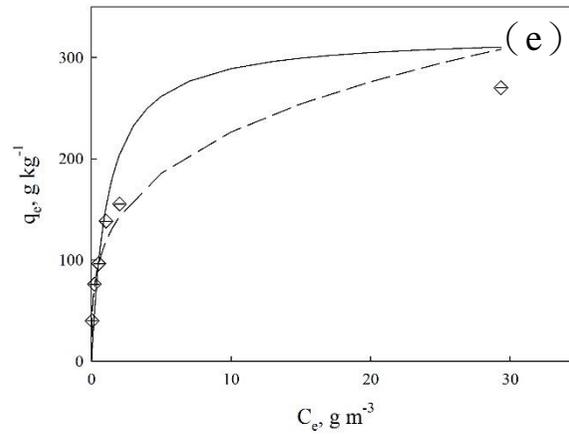
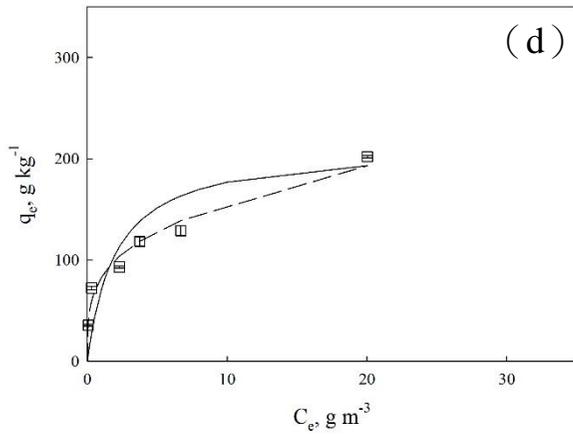
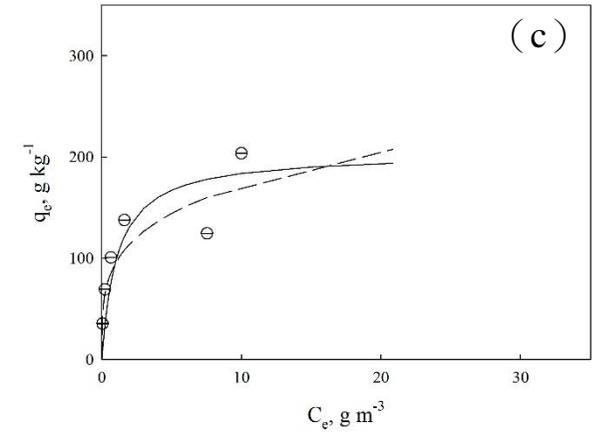
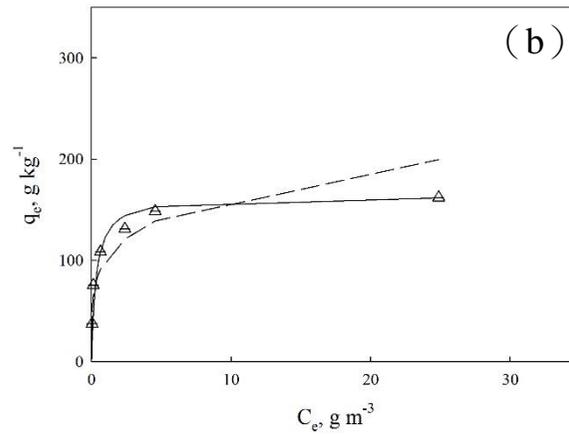
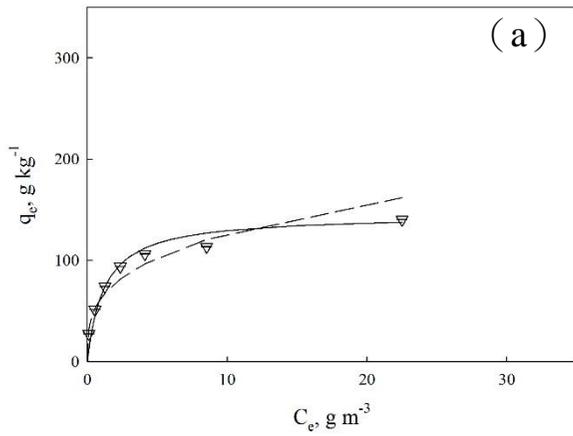


Figure 4-2-1 The simulation of Langmuir (—) and Freundlich (--) adsorption on F-400 in single and binary components system. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. ∇ , \triangle , \circ , \square and \diamond : experimental data, respectively.

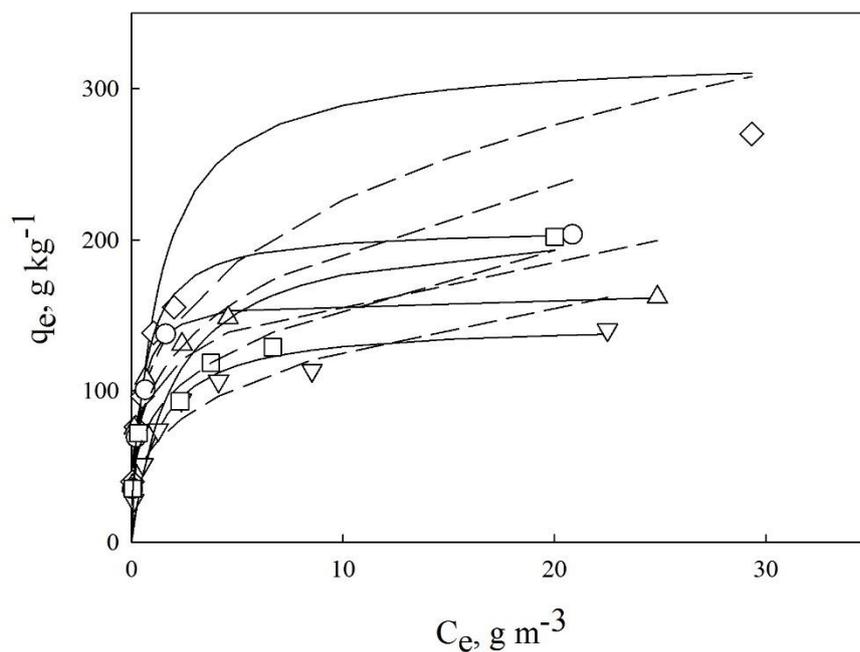


Figure 4-2-2 The simulation of Langmuir (—) and Freundlich (--) adsorption on F-400 in single and binary components system. \circ , \diamond , \triangle , ∇ and \square : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine, sulfamerazine and ibuprofen, respectively.

4-2-2 理想吸附溶液理論 (Ideal adsorbed solution theory, IAST)

當溶液中存在的污染物在多於兩種時，使用吸附劑在多重吸附質系統中進行吸附時，不僅要考慮吸附質和吸附劑之間的作用力，還須考慮到不同吸附質之間的作用力。以下以五種吸附質系統進行 Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 以及 Naproxen 的實驗數據以及使用 IAST 模式預估之間的差異。以固定 C_0 以及吸附劑質量，改變混合吸附質之體積進行實驗設計，達吸附平衡後再取出樣品進行分析。

利用此五種吸附質之實驗點與 IAST 結合 Freundlich 等溫吸附線預估值，參數選擇如 Table 4-2-4 所示，IAST 系統所需要的參數有：單一 Freundlich 等溫線參數 (K_F 以及 n_F ，以莫爾數表示)、混合系統中每一種吸附質之初始莫爾濃度 (C_0) 以及吸附劑質量／吸附質體積之最大值 (Max. m/L)，求得混合吸附系統中各個污染物之競相吸附數據。因為 IAST 之理論為根據單一吸附系統之值來預估混合吸附，因此在選擇單一等溫吸附系統中的濃度範圍時應包含混合吸附的實驗濃度範圍，方能達到有效應用。

Figure 4-2-5 為五種吸附質混合吸附之平衡固相以及液相濃度之曲線，在此系統中，除了 Caffeine 有高估的現象產生，其餘四者之預估值和實驗值較接近，表示可以使用 IAST 結合單一 Freundlich 等溫吸附線去有效預估實際混合吸附情形。我們可以發現當 K_{ow} 值較低時 (Caffeine 及 Sulfathiazole)，預測值會高估，而 K_{ow} 值較高時 (Sulfamerazine、Ibuprofen 及 Naproxen)，預測曲線會比實驗數據幾近一致或較低一些，而 Caffeine 模擬狀況不佳推測可能為：Caffeine 之 K_{ow} 為負值，使得實際和預估值之間相距較大造成結果不相符，使得 IAST 在結合單一等溫吸附方程式無法良好預估混合吸附值之吸附行為。

Table 4-2-4 Isotherm parameters of competitive adsorption

Parameter	C_0	K_F	$1/n_F$
Units	mol m^{-3}	$\text{mol kg}^{-1}/(\text{mol m}^{-3}) n_F^{-1}$	-
Sulfamerazine	0.0822	1.297	0.304
Caffeine	0.1037	1.596	0.214
Sulfathiazole	0.0799	1.911	0.284
Ibuprofen	0.0945	1.718	0.273
Naproxen	0.0812	2.413	0.286



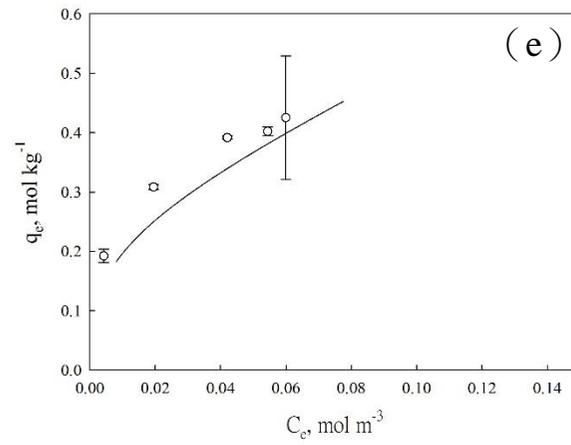
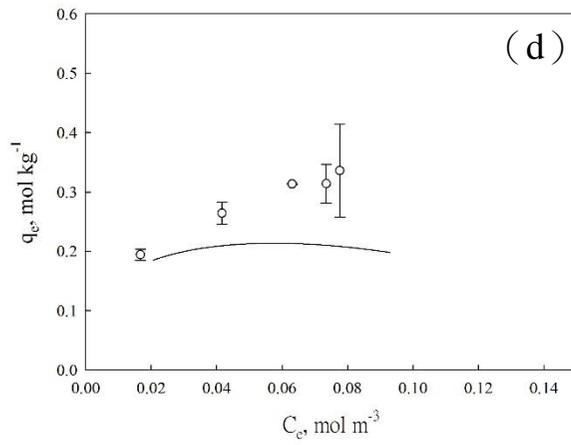
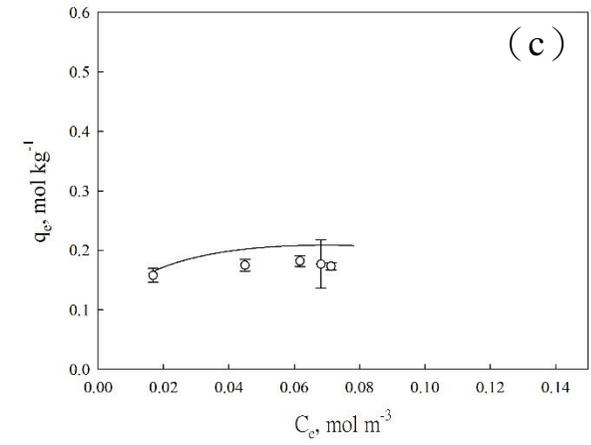
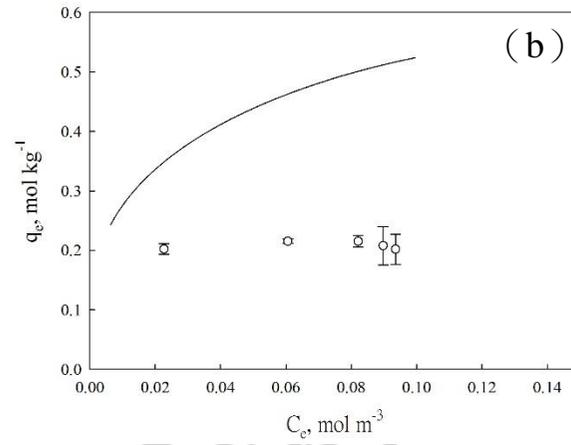
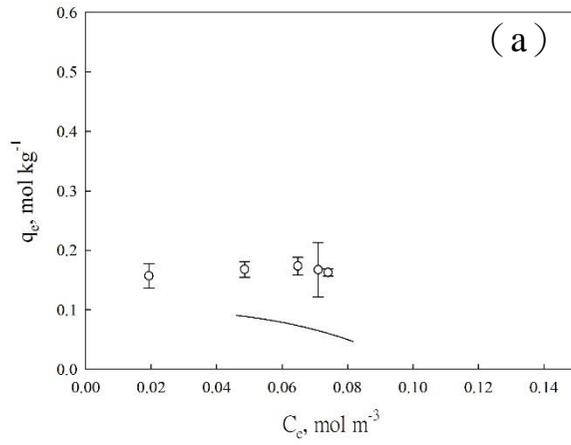


Figure 4-2-3 Competitive adsorption of caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen on F-400. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. \circ : experimental data. - : model fitting.

4-3 傳統動力模式

吸附動力學的傳統模式通常包含複雜的數學計算，以獲得模式的質量傳送係數以及擴散係數，如內部及外部質量傳送係數，為了得到相關的係數，先計算外部質量傳送，再進一步計算內部擴散係數並和先前計算的外部質量傳送係數結合。此部分為探討五種新興污染物在 CSTR 系統中之傳統動力吸附行為，其中包含內部質量傳送 (Internal mass transfer) 與外部質量傳送 (External mass transfer)，此吸附動力學為使用籃式反應器，以避免泥漿反應器可能造成吸附劑的損耗。結果如 Table 4-3-1、Table 4-3-2、Figure 4-3-2 以及 Figure 4-3-3 所示，以下為對兩者之敘述。

4-3-1 外部質量傳送 (External mass transfer)

外部質量傳送是從 Fick's 第一定律得到的，為吸附質藉由液相擴散作用，從溶液擴散至吸附劑外層，且質量傳送的過程只發生在吸附劑外表面，所以外部質量傳送為討論吸附劑在實驗初期的吸附行為。

攪拌速度在 CSTR 的操作中扮演重要的角色，攪拌器速度若夠快可以使吸附劑顆粒均勻混合於吸附質溶液當中，且盡可能將活性炭顆粒的磨損破壞減到最小，有研究指出 (Ocampo et al., 2013)，在相同實驗條件下，以轉速 400 和 500 rpm (β_L 分別為 9.80×10^{-3} 以及 9.95×10^{-3}) 研究外部質量傳送對總吸附速率的影響，可以發現在此兩種轉速下實驗數據沒有顯著差異，這些結果表示在超過 400 rpm 的攪拌速度下，外部質量傳送的影響已經降到最低。本研究固定吸附劑為 0.35 g，轉速為 500 rpm，吸附質體積為 3.5 L，其中改變的參數為吸附質的初始濃度以計算出外部質量傳送之膜擴散係數 (Film diffusion coefficient, β_L)。

外部質量傳送係數主要取決於穿過吸附劑表面顆粒流動的流體動力學、可能影響流體或液體的分子擴散性和膜厚度，像是溶劑的黏度和溫度等。外部質量傳送係數計算結果如 Table 4-3-1 所示。在實驗開始初期，認為吸附僅由外部質量傳送控制，和體積濃度相比，表面濃度為零或在一個可忽略的程度。所以此部分為討論實驗初期之吸附行為，所以選用實驗剛開始前 10

分鐘之數據資料作探討。五種污染物初始濃度 20、15、10 和 5 mg L⁻¹ 之 β_L 值分別是：Sulfamerazine 為 8.89×10^{-5} 、 1.65×10^{-4} 、 1.87×10^{-4} 、 2.92×10^{-4} ，Caffeine 為 2.22×10^{-4} 、 2.40×10^{-4} 、 2.57×10^{-4} 、 2.67×10^{-4} ，Sulfathiazole 為 2.13×10^{-4} 、 2.52×10^{-4} 、 2.70×10^{-4} 、 3.47×10^{-4} ，Ibuprofen 為 7.48×10^{-5} 、 1.51×10^{-4} 、 1.64×10^{-4} 、 2.00×10^{-4} 以及 Naproxen 為 1.13×10^{-4} 、 1.69×10^{-4} 、 1.80×10^{-4} 、 3.09×10^{-4} 。其中隨著溶液初始濃度降低，外部質量傳送係數 β_L 值逐漸變高，表示在低初始濃度下污染物於吸附劑中傳送速率較快，具有較小的質量傳送阻力。

從 Table 4-3-1 可以發現五種污染物的外部質量傳送係數 β_L 差異不大，而相關係數 r^2 皆落於 0.910-1.000 之間，表示能夠有效描述此動力吸附行為。

4-3-2 內部質量傳送 (Internal mass transfer)

質量轉移至吸附劑周圍的邊界層，之後污染物分子填充吸附劑孔洞或沿著吸附劑的孔壁進行轉移，為內部質量傳送。此為描述五種新興污染物之內部質量模擬結果，分為表面擴散模式 (Surface diffusion model) 及孔擴散模式 (Pore diffusion model)，文獻回顧 2-3-8-2 中針對這些方程式有更詳細的介紹。

單一吸附質在不同初始濃度條件下之模擬結果分別呈現在 Table 4-3-2、Figure 4-3-1 及 Figure 4-3-2，在不同初始濃度 20、15、10 及 5 mg L⁻¹ 下之表面擴散速率 (D_s) 分別是：Sulfamerazine 為 3.72×10^{-13} 、 3.23×10^{-13} 、 3.04×10^{-13} 、 3.02×10^{-13} ，Caffeine 為 5.19×10^{-13} 、 4.44×10^{-13} 、 3.07×10^{-13} 、 1.62×10^{-13} ，Sulfathiazole 為 3.31×10^{-13} 、 3.25×10^{-13} 、 3.04×10^{-13} 、 2.95×10^{-13} ，Ibuprofen 為 9.89×10^{-13} 、 2.23×10^{-13} 、 1.60×10^{-13} 、 1.36×10^{-13} ，Naproxen 為 3.04×10^{-13} 、 2.81×10^{-13} 、 2.46×10^{-13} 、 1.53×10^{-13} 。；而孔擴散速率 (D_p) 分別是：Sulfamerazine 為 9.01×10^{-10} 、 3.62×10^{-9} 、 6.12×10^{-9} 、 1.15×10^{-8} ，Caffeine 為 6.37×10^{-9} 、 8.06×10^{-9} 、 9.63×10^{-9} 、 1.57×10^{-8} ，Sulfathiazole 為 5.32×10^{-9} 、 7.44×10^{-9} 、 1.15×10^{-8} 、 3.71×10^{-8} ，Ibuprofen 為 1.38×10^{-9} 、 3.34×10^{-9} 、 3.39×10^{-9} 、 7.27×10^{-9} ，Naproxen 為 7.41×10^{-9} 、 9.05×10^{-9} 、 1.39×10^{-8} 、 1.93×10^{-8} 。

兩種模式均能描述 CSTR 實驗數據，因此膜／表面或膜／孔擴散模式能夠在實驗的時間範圍內描述吸附的發展，表面擴散係數 (D_s) 一般隨著初始濃度增加而增加，而孔擴散係數 (D_p) 則隨著初始濃度的增加而減少，表示在高初始濃度下，表面擴散的表面流動性和通量增加，對於吸附質分子的擴散占有主導地位。實驗結果顯示約在實驗前 1 小時吸附速率快速（快吸附速率階段），而後面至 6 小時吸附速率緩慢（慢吸附速率階段）直至吸附平衡，快吸附速率階段和慢吸附速率階段在模擬時有些許偏差，因模擬表面擴散以及孔擴散時會以外部質量傳送係數 β_L 值為依據，所以在快吸附速率階段得到的模擬結果和實際數據較吻合，而慢吸附速率階段時容易有超估的現象發生。

表面擴散是吸附劑在大表面積中重要的顆粒內擴散機制，隨著濃度增加， D_s 值有跟著增加的趨勢，可能的原因為最初吸附質分子已被吸附到活性炭活性吸附位上，因此吸附質分子較難從此吸附位上脫附並擴散到另一個位點，而活性位置被佔據後，其餘的吸附質分子被吸附到活性較低的位置，這些分子較容易脫附且從此位點移動至另一位點，意味著 D_s 會隨著表面負荷增加而增加，從 D_s 值中觀察到 Ibuprofen 和其他四者之值相較之下較低，可能原因於在此擴散模式中 Ibuprofen 對吸附劑具較弱的活性位點具有較高的親和力。根據式 2-3-33 由孔擴散 (D_p) 所計算出之理論分子擴散 (D_L) 值，和由章節 2-3-9 計算出之實際 D_L 值 (Table 4-3-3) 兩者進行比較，發現理論值比實際值要來的大，表示在內部質量傳送過程中，計算出之孔擴散質量傳送包含部分表面擴散，使得預測值會比理論值還大。

為了確認五種污染物在 F-400 之主要質量傳送阻力，Biot number 被用來判斷吸附動力由外部或內部質量傳送控制，計算如式 4-3-1 所示 (李氏，2007)：

$$Bi_s = \frac{\beta_L d_p C_0}{2D_s \rho_p q_0} \quad (\text{式 4-3-1})$$

q_0 ：利用等溫吸附線計算初始濃度時之固體吸附量 (g kg^{-1})

當 $Bi_s < 1$ 時，初始速率決定步驟為膜擴散模式；當 Bi_s 在 1—50 之間，膜擴散和表面擴散都是控制步驟；當 $Bi_s > 50$ 時，吸附動力之控制步驟為表面擴散模式。從式 4-3-1 所計算出之 Biot number 之值如 Table 4-3-2 所示，Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole 以及 Ibuprofen 之 Bi_s 值介於 3—44 之間，表示膜擴散和表面擴散對於此吸附動力學之控制機制皆有重要性，而 Naproxen 在初始濃度 20、15 以及 10 g m^{-3} 時 Bi_s 值介在 11-20，初始濃度 5 g m^{-3} 時 Bi_s 值為 55，表示在此濃度時表面擴散為吸附動力學主要控制機制。在此研究的吸附動力學中，膜擴散和表面擴散都有很大的重要性，且膜擴散亦是不可忽略的，需同時考慮膜—表面擴散模式 (film-surface diffusion model) 方能有效描述此五種污染物在 F-400 上的吸附動力學。



Table 4-3-1 External mass transfer parameters for adsorption on F-400^a under various initial concentrations (C_0) in the single component system

Adsorbate	$C_0, \text{g m}^{-3}$	$\beta_L^b, \text{m s}^{-1}$	r^{2c}
Sulfamerazine	20	8.98×10^{-5}	0.974
	15	1.65×10^{-4}	0.949
	10	1.87×10^{-4}	0.986
	5	2.92×10^{-4}	0.987
Caffeine	20	2.22×10^{-4}	0.989
	15	2.40×10^{-4}	0.989
	10	2.57×10^{-4}	0.993
	5	2.67×10^{-4}	0.998
Sulfathiazole	20	2.13×10^{-4}	0.985
	15	2.52×10^{-4}	0.976
	10	2.70×10^{-4}	0.994
	5	3.47×10^{-4}	0.997
Ibuprofen	20	7.48×10^{-5}	0.940
	15	1.51×10^{-4}	0.958
	10	1.64×10^{-4}	0.910
	5	2.00×10^{-4}	0.992
Naproxen	20	1.13×10^{-4}	0.961
	15	1.69×10^{-4}	0.981
	10	1.80×10^{-4}	0.986
	5	3.09×10^{-4}	1.000

a. $m_s = 0.35 \text{ g}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $V_L = 3.5 \text{ L}$.

b. β_L : external mass transfer coefficient (film diffusion coefficient).

c. r^2 : correlation coefficients for linear regressions.

Table 4-3-2 Internal mass transfer parameters for adsorption on F-400^a under various initial concentration (C_0) in the single component system

Adsorbate	$C_0, \text{g m}^{-3}$	$D_s^b, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_p^c, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_L, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Bi_s^d
Sulfamerazine	20	3.72×10^{-13}	9.01×10^{-10}	1.70×10^{-9}	10
	15	3.23×10^{-13}	3.62×10^{-9}	6.83×10^{-9}	18
	10	3.04×10^{-13}	6.12×10^{-9}	1.12×10^{-8}	19
	5	3.02×10^{-13}	1.15×10^{-8}	2.17×10^{-8}	28
Caffeine	20	5.19×10^{-13}	6.37×10^{-9}	1.20×10^{-8}	15
	15	4.44×10^{-13}	8.06×10^{-9}	1.52×10^{-8}	16
	10	3.07×10^{-13}	9.63×10^{-9}	1.82×10^{-8}	23
	5	1.62×10^{-13}	1.57×10^{-8}	2.96×10^{-8}	44
Sulfathiazole	20	3.31×10^{-13}	5.32×10^{-9}	1.00×10^{-8}	19
	15	3.25×10^{-13}	7.44×10^{-9}	1.40×10^{-8}	22
	10	3.04×10^{-13}	1.15×10^{-8}	2.17×10^{-8}	24
	5	2.95×10^{-13}	3.71×10^{-8}	7.00×10^{-8}	32
Ibuprofen	20	9.89×10^{-13}	1.38×10^{-9}	2.60×10^{-9}	3
	15	2.23×10^{-13}	3.34×10^{-9}	6.30×10^{-9}	22
	10	1.60×10^{-13}	3.39×10^{-9}	6.40×10^{-9}	31
	5	1.36×10^{-13}	7.27×10^{-9}	1.37×10^{-8}	43
Naproxen	20	3.04×10^{-13}	7.41×10^{-9}	1.40×10^{-8}	11
	15	2.81×10^{-13}	9.05×10^{-9}	1.71×10^{-8}	17
	10	2.46×10^{-13}	1.39×10^{-8}	2.62×10^{-8}	20
	5	1.53×10^{-13}	1.93×10^{-8}	3.64×10^{-8}	55

a. $m_s = 0.35 \text{ g}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $V_L = 3.5 \text{ L}$.

c. D_p : pore diffusion coefficient.

b. D_s : surface diffusion coefficient.

d. Bi_s : Biot number.

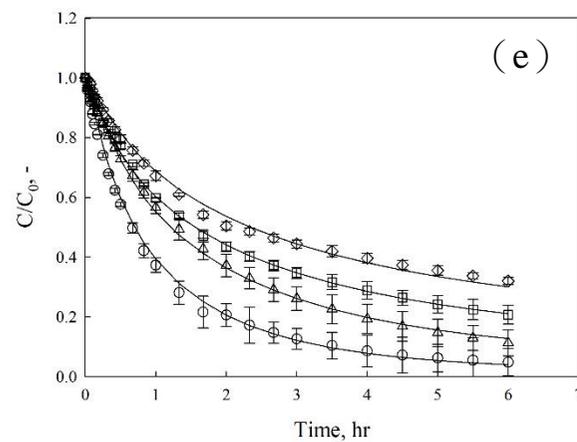
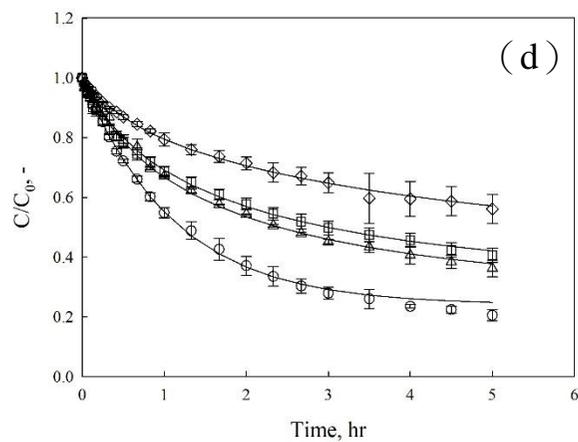
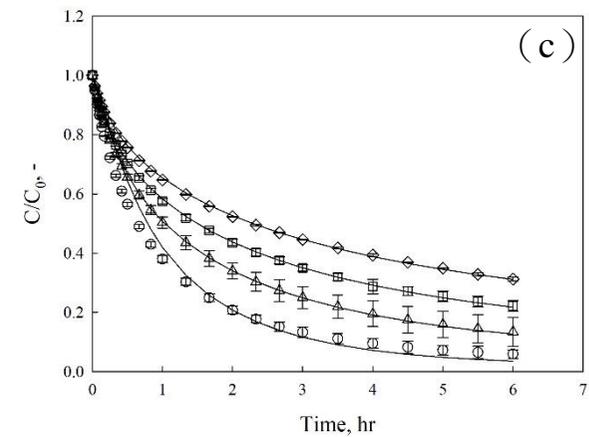
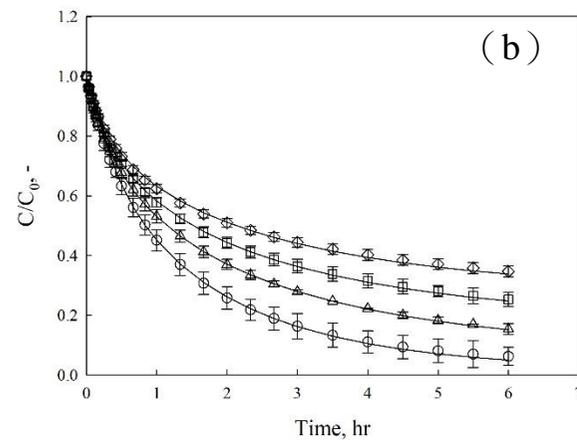
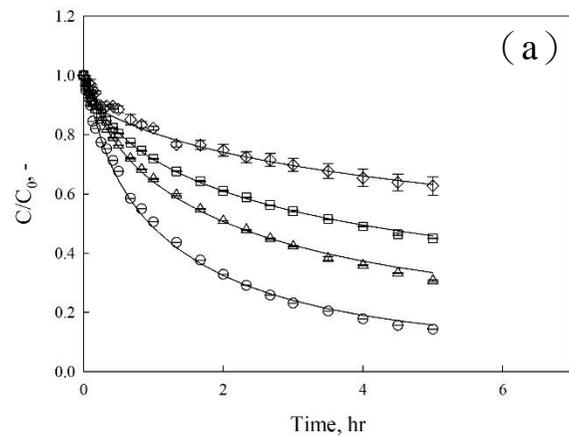


Figure 4-3-1 Adsorption on F-400 at various C_0 with surface diffusion model in the single component system. $N_r=500$ rpm, $m_s=0.35$ g, $V_L=3.5$ L. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. \diamond , \square , \triangle and \circ : experimental data of 20, 15, 10 and 5 mg L^{-1} , respectively. — : model fitting.

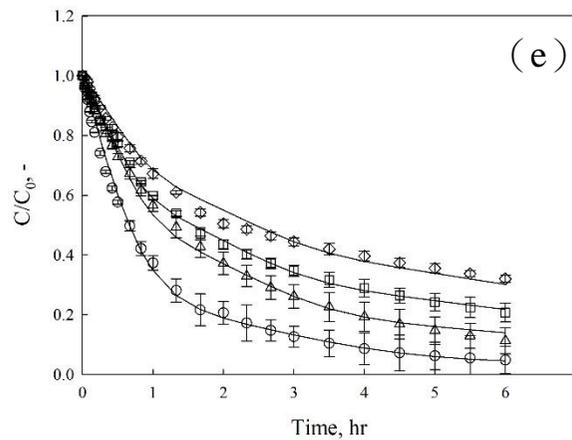
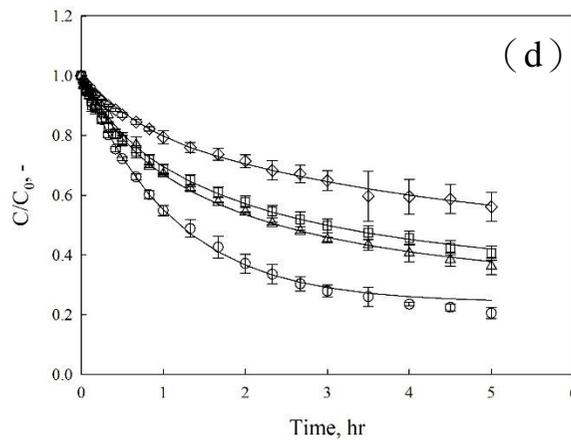
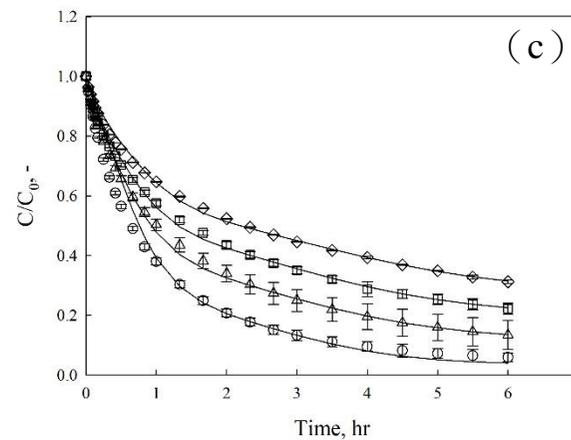
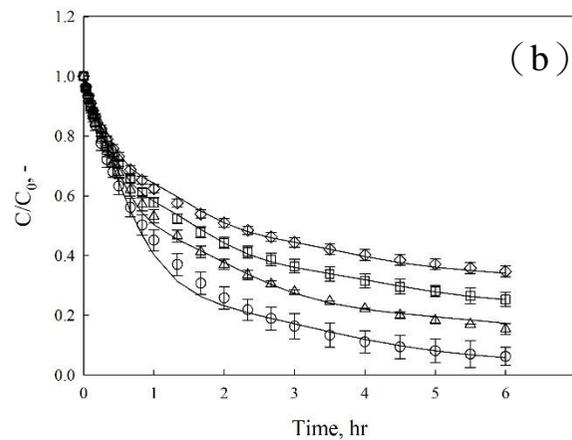
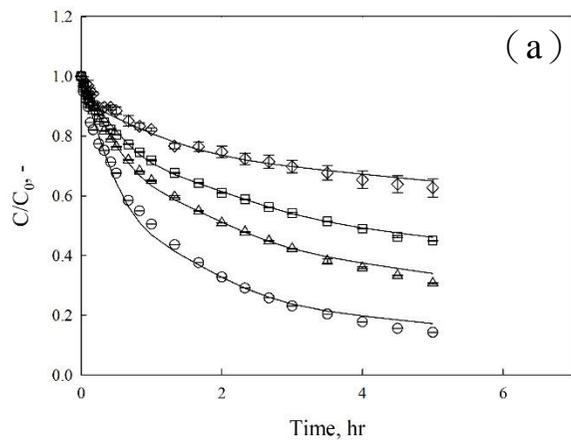


Figure 4-3-2 Adsorption on F-400 at various C_0 with pore diffusion model in the single component system. $N_r=500$ rpm, $m_s=0.35$ g, $V_L=3.5$ L. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen. \diamond , \square , \triangle and \circ : experimental data of 20, 15, 10 and 5 mg L⁻¹, respectively. — : model fitting.

4-3-3 縮小固定床反應器之質量傳送

使用縮小固定床反應器 (Short fixed-bed reactor, SFB reactor) 實驗來求得外部質量傳送係數，為利用吸附貫穿曲線水平線段部分，若可以對實驗中吸附質立刻進行濃度變化上的分析，對於水平線段部分樣品則能有較精準的掌握。因此在實驗設計上，需每隔一段固定時間 (30 秒) 連續採集三個樣品，求得吸附質在縮小固定床反應器中之外部質量傳送。Table 4-3-2 及 Figure 4-3-4 和 4-3-5 為 Caffeine、Sulfathiazole、Sulfamerazine、Naproxen 以及 Ibuprofen 分別在不同流速下所求得之外部質量傳送結果。

為了評估在批次反應器中進行的吸附實驗，式 4-3-2 可以用來得到質量傳送係數：

$$\beta_{L,i} = -\frac{L}{m \cdot a_s} \cdot \frac{1}{(c_i - c_i^*)} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{式 4-3-2})$$

在實驗剛開始時的短時間內，即吸附劑表面濃度與溶液中的濃度相比相對較小，且僅有外部質量傳送阻力控制吸附速率時，式 4-3-3 可以簡化成式 4-3-2：

$$\beta_{L,i} \Big|_{t \rightarrow 0} = -\frac{L}{m \cdot a_s} \cdot \frac{1}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{式 4-3-3})$$

在初始條件為 $c_i(t=0) = c_{0,i}$ 時，式 4-3-2 積分產生以下式 4-3-4：

$$c_i|_{t \rightarrow 0} = c_{0,i} \cdot \exp \left\{ -\beta_{L,i} \cdot \frac{m \cdot a_s}{L} \cdot t \right\} \quad (\text{式 4-3-4})$$

在實驗剛開始的短時間內如果 $c_i/c_{0,i}$ 的對數相對於時間繪圖，式 4-3-5 會產生一條直線，如果 L 和 m 是已知的，質量傳送係數 β_L 可以從式 4-3-5 的斜率得知：

$$\ln \frac{c_i}{c_{0,i}} \Big|_{t \rightarrow 0} = -\beta_{L,i} \cdot \frac{m \cdot a_s}{L} \cdot t \quad (\text{式 4-3-5})$$

柱塞流薄膜擴散模式的解如式 4-3-6 所示：

$$\frac{c}{c_0} \Big|_{t \rightarrow 0} = \exp \left\{ -\frac{m \cdot \beta_L \cdot a_S}{\dot{V}} \right\} \quad (\text{式 4-3-6})$$

分別使用不同的小濾床流速 ($u_F=1.15$ 、 1.62 、 2.68 、 3.44 及 4.39) 進行實驗，吸附質分別為 10 mg L^{-1} ，填充於小管柱內之活性炭為 3 g ，實驗操作時，除了濾床流速外所有參數都是固定的，使用分光光度計對吸附質出流濃度進行立即監測。實驗結果顯示，當 u_F 增加時 β_L 會有跟著增加的趨勢，每個污染物在實驗流速低時 β_L 值會較接近，隨著流速提高會漸漸產生較大的偏差，在不同流速下所求得的 β_L 值具有良好的一致性，其中以 Naproxen 所得到的 β_L 值較其他污染物來的大，而 Ibuprofen 較小，大致上來說，縮小固定床反應器實驗可以有效求得外部質量傳送係數以及液體擴散係數，因此用來求得污染物的外部質量傳送是可行的。

除了利用縮小固定床進行實驗外， D_L 也可以使用其物理化學特性來求得，最原始求出 D_L 之計算式為 Stokes-Einstein 關係式，導出此方程式之過程如文獻回顧 2-3-9 所示，結果如 Table 4-3-3 所示。由式 2-3-35 計算出之 D_L 值代入式 2-3-36，可求得分子半徑 r_{SE} ，從 Table 4-1-2 中可得知固體吸附劑 F-400 之平均孔徑大小為 21 \AA ，而計算之 r_{SE} 皆在 2 \AA 以下，且此五種污染物之分子半徑大小相距微小，表示分子大小對 F-400 吸附此五種污染物的影響較小，可探討其他相關特性影響（章節 4-2-1 有相關討論，如：pH 關係等）。

Table 4-3-3 Values of molecular size calculation by Stokes-Einstein equation

Adsorbate	D_L^a , $m^2 s^{-1}$	r_{SE} , Å
Sulfamerazine	2.11×10^{-9}	1.156
Caffeine	2.09×10^{-9}	1.167
Sulfathiazole	2.27×10^{-9}	1.077
Ibuprofen	2.05×10^{-9}	1.194
Naproxen	2.11×10^{-9}	1.156

a. D_L : diffusion coefficient.



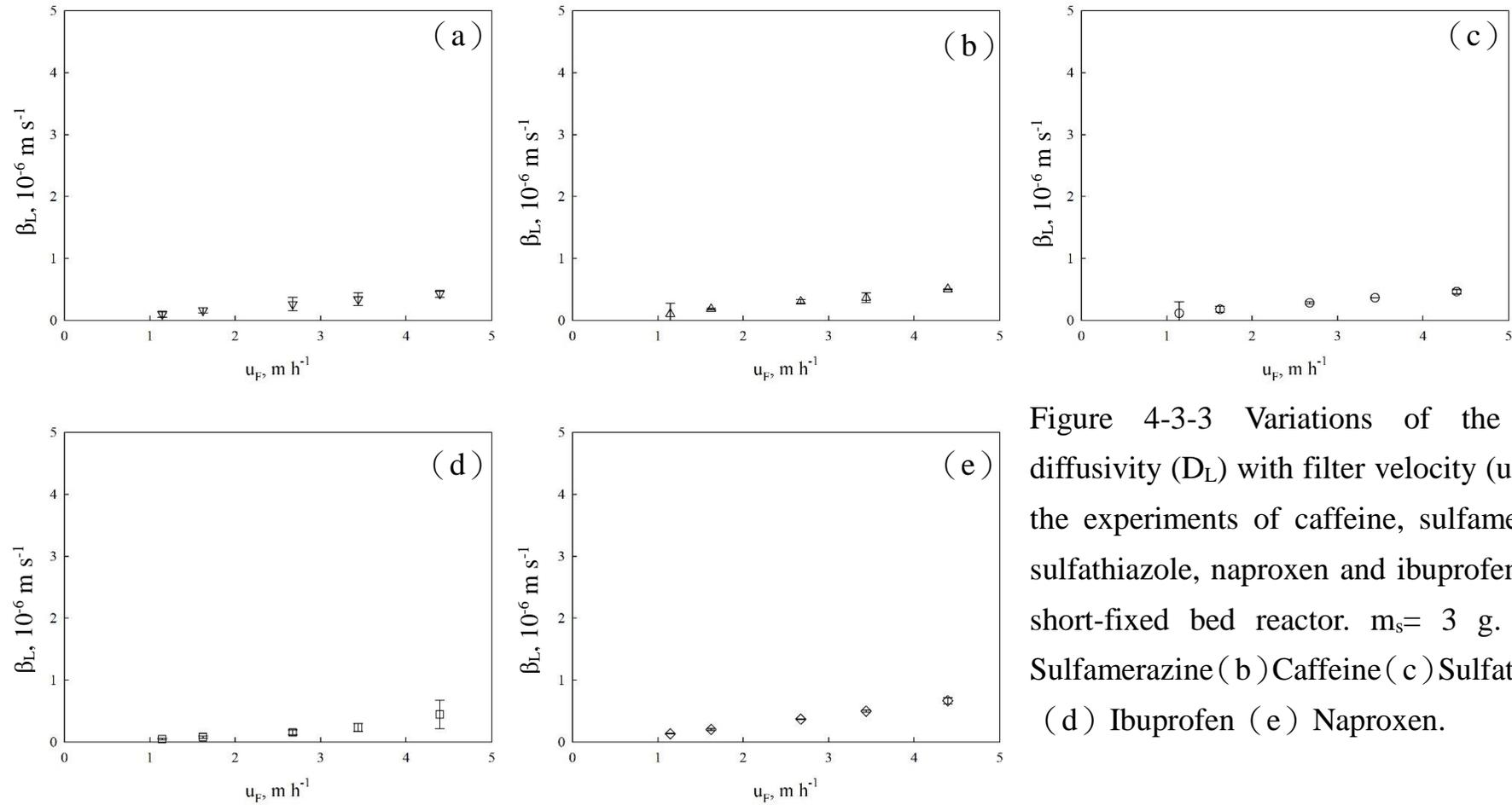


Figure 4-3-3 Variations of the liquid diffusivity (D_L) with filter velocity (u_F) from the experiments of caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen in the short-fixed bed reactor. $m_s = 3 \text{ g}$. (a) Sulfamerazine (b) Caffeine (c) Sulfathiazole (d) Ibuprofen (e) Naproxen.

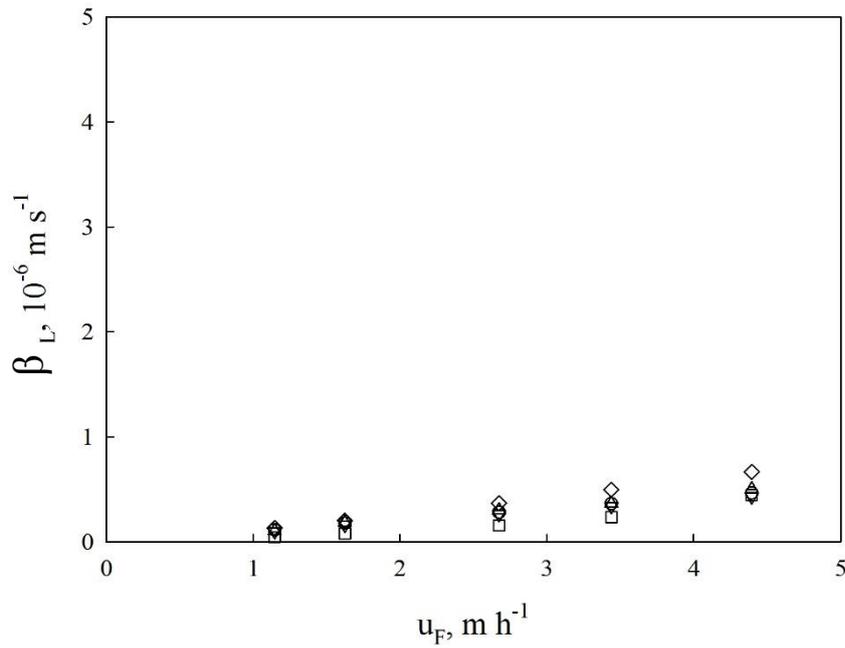


Figure 4-3-4 Variations of the liquid diffusivity (D_L) with filter velocity (u_F) from the experiments of caffeine, sulfamerazine, sulfathiazole, naproxen and ibuprofen in the short-fixed bed reactor. \circ , \diamond , \triangle , ∇ and \square : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine, sulfamerazine and ibuprofen, respectively.

4-4 管柱吸附

以 RSSCT 設計模擬活性炭吸附處理工業廢水時之全規模管柱設計所需要的參數計算，結果列於 Table 4-4-2 及 4-4-3，樣品量、水頭損失、通道和粒狀活性炭的準備是 RSSCT 重要的設計考慮因素，管柱直徑與活性炭顆粒比值應該大於 50 以避免通道效應，如果需要處理大量樣品，則應使用較大直徑規模的管柱。

在固定吸附床設計中，接觸時間是重要的變量，因此活性炭床深度和吸附質流速是主要的設計參數，利用出流／入流濃度(C/C_0)之比對上時間(t)或洗出體積(BV)在管柱吸附床系統中得到貫穿曲線，且使用 LDF 模式進行全規模管柱吸附貫穿曲線的模擬，對於磨碎後的活性炭吸附床，在管線中可能會有較大的壓力損失存在，另外可能因污染物出流濃度低於偵測極限導致實驗時間增加，故以全規模管柱的前一小段部分進行實驗設計，結果如 Figure 4-4-1 至 4-4-7 所示。

實驗系統為將五種新興污染物配製成混合溶液，其中內部總共含有 Caffeine、Sulfathiazole、Sulfamerazine、Naproxen 以及 Ibuprofen 各 10 mg L^{-1} ，使用蠕動幫浦將吸附質抽取經過活性炭吸附床，並設定軟體參數及自動採樣器使系統能定期取樣，將取樣結果進行分析可得到貫穿曲線結果。

為了測試河川的廢水污染物去除，其中分為兩種不同的溶質配製成小規模管柱所使用的吸附質，其一為使用實驗室的超純水配製而成，另一則是使用位於筏子溪上游的河川污水再另外加入五種新興污染物配製成之吸附質進行實驗。筏子溪污水檢測出之 TOC 約為 3 mg L^{-1} ，使用河川污水造成的不純物可能影響因素有：農藥、重金屬、微生物、清潔劑、藥物及其他微量污染物等。

以 LDF 模式模擬管柱貫穿行為，LDF 模式為對顆粒內擴散的簡化描述而成，使用線性驅動力的質量傳送方程代替 Fick 定律，這使得解決方法變得更加容易，對於複雜多系統的情況更加有利。在進行模擬管柱吸附時，需要以下參數進行設計：吸附劑對於污染物之表面擴散係數 (D_s)、吸附劑半

徑 (r_p)、顆粒內質量傳送係數 (k_s)、球型顆粒下吸附劑體積 (a_{VA})、污染物在縮小固定床反應器之外部質量傳送係數 (β_L)、吸附質在等溫吸附單一系統中之異質性 (n_F) 和 Freundlich 等溫線常數 (K_F)、吸附劑顆粒的層密度 (ρ , kg m^{-3}) 以及吸附質通過管柱吸附床的體積流率 (v , $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)。

Table 4-4-2、4-4-3 及 Figure 4-4-1 至 4-4-7 為混合吸附質進行管柱貫穿實驗，得知活性炭 F-400 對此五種物種的吸附能力最佳至最差依序為：Naproxen、Ibuprofen、Sulfamerazine、Sulfathiazole、Caffeine，表示活性炭應用於吸附去除 Naproxen 的效果較良好。Sulfamerazine、Sulfathiazole、Ibuprofen 以及 Naproxen 實驗結果與 LDF 模擬結果較相近。以 LDF 模擬時發現 Sulfamerazine 和 Ibuprofen 此兩種污染物之 C/C_0 隨著 BV 增加而跟著增加，接著 Sulfamerazine 在 BV 約 2000 以及 Ibuprofen 在 BV 約 2500 時 C/C_0 超過 1 到達最大值 2.5 及 1.8，之後逐漸下降至平衡值 1。這些貫穿曲線預測，溶液中之污染物剛開始部分被吸附在管柱上 ($C/C_0 < 1$)，隨著其他污染物逐漸被吸附，原先吸附在活性炭上的污染物因位點被占據而被脫附並釋放到溶液中，原本溶液中污染物之濃度加上被脫附的濃度置換，吸附過程產生取代反應，導致 $C/C_0 > 1$ 。

將 Figure 4-4-1 至 Figure 4-4-5 之貫穿曲線吸附量進行比較，如 Table 4-4-1 所示。比較混合吸附貫穿曲線，其中分別比較模擬貫穿曲線和利用超純水配製吸附質之水體貫穿曲線兩者差異量，以及利用河川水和超純水配製吸附質之水體貫穿曲線差異量。Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole、Ibuprofen 以及 Naproxen 模擬吸附量分別為：15.06、71.71、66.19、34.78 以及 108.87 mg g^{-1} ；實驗貫穿吸附量分別是：53.02、44.86、63.82、150.03 以及 158.29 mg g^{-1} ；在河川水之吸附量各別是：44.22、32.71、44.73、51.35 以及 99.85 mg g^{-1} 。模擬之吸附量和實驗之貫穿吸附量相差 3.52、0.63、0.96、4.31 及 1.45 倍，可以發現 Sulfamerazine 和 Ibuprofen 在模擬和實驗上之吸附量相差較多，其餘三者則近乎相符；而河川水及超純水之貫穿吸附量差異分別為 0.83、0.73、0.70、0.34 以及 0.63 倍，以河川水進行配製而成之吸附質在活性炭管柱吸附上對於 Ibuprofen 和 Naproxen 之影響較其餘三者大。

Table 4-4-1 The adsorption capacity of component in column packed bed

	DI-water (mg g ⁻¹)	river (mg g ⁻¹)	model (mg g ⁻¹)
Sulfamerazine	53.02	44.22	15.06
Caffeine	44.86	32.71	71.71
Sulfathiazole	63.82	44.73	66.19
Ibuprofen	150.03	51.35	34.78
Naproxen	158.29	99.85	108.87



Table 4-4-2 Design parameters of column packed bed

Parameter	Units	
Filter diameter, d_f	cm	2
Cross-section area of bed, A_C	cm^2	3.14
Mass, m	kg	0.01
Carbon-bed volume, V_F	cm^3	23.55
Bed height, L	m	0.075
Influent concentration	mg L^{-1}	50
Volumetric flow rate, Q_F	$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	8.5
Filter velocity, u_F	m hr^{-1}	1.62
Empty bed contact time, EBCT	min	12.83

Table 4-4-3 Design parameters of rapid small-scale column test in this study

Parameter	Units	X=0	X=1
Particle diameter, $d_{p, SC}$	μm	117	
Scale-up factor, $d_{p, LC}/d_{p, SC}$		4.49	
Column diameter, $d_{F, SC}$	mm	20	
Cross-sectional area, $A_{F, SC}$	cm^2	3.14	
Filter velocity, v_{SC}	m h^{-1}	0.36	0.34
Empty bed contact time, EBCT_{sc}	min	64.58	14.39
Mass of carbon dosage, M_{SC}	g	13.2	13.2

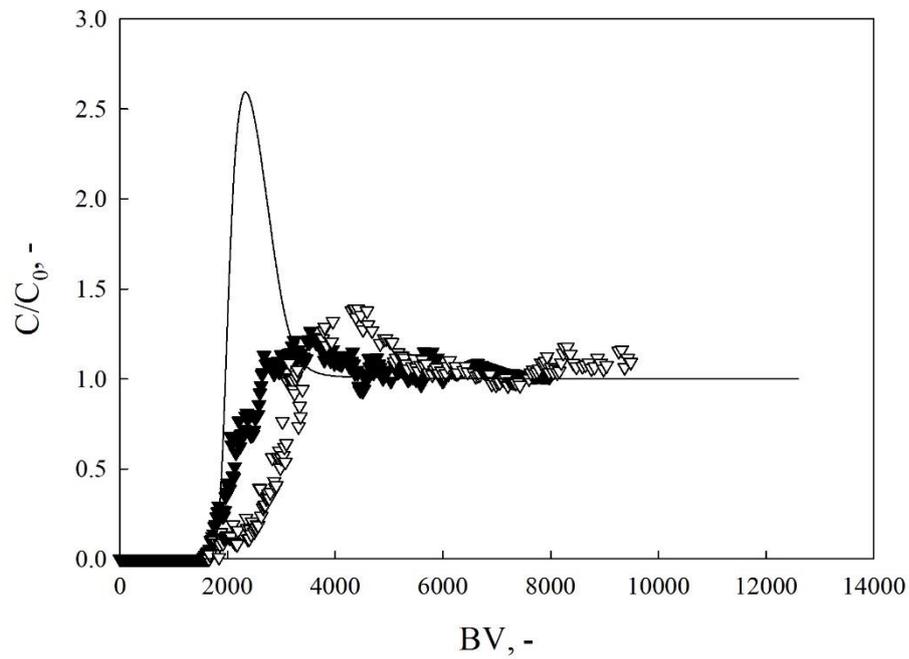
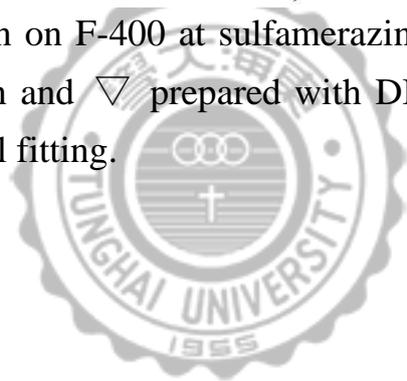


Figure 4-4-1 Adsorption on F-400 at sulfamerazine by means of using RSSCT system. Compare both and ∇ prepared with DI-water and \blacktriangledown prepared with river water. — : model fitting.



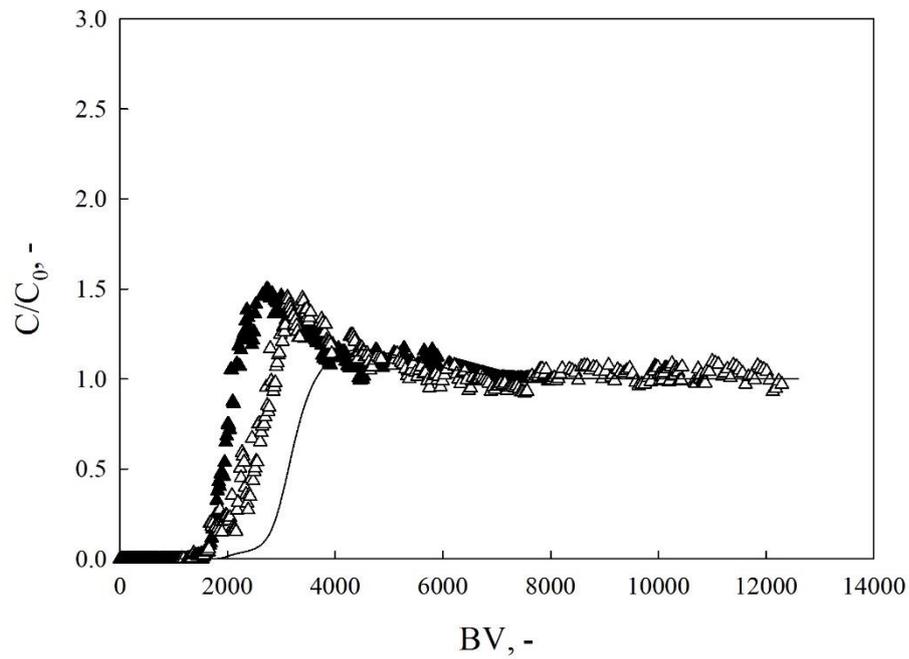
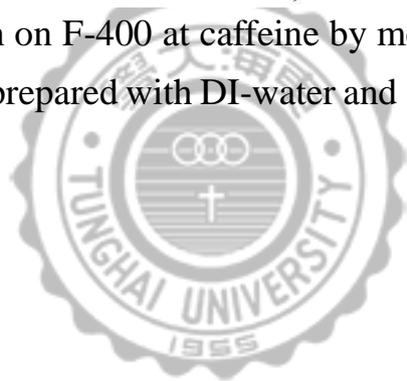


Figure 4-4-2 Adsorption on F-400 at caffeine by means of using RSSCT system. Compare both and \triangle prepared with DI-water and \blacktriangle prepared with river water. — : model fitting.



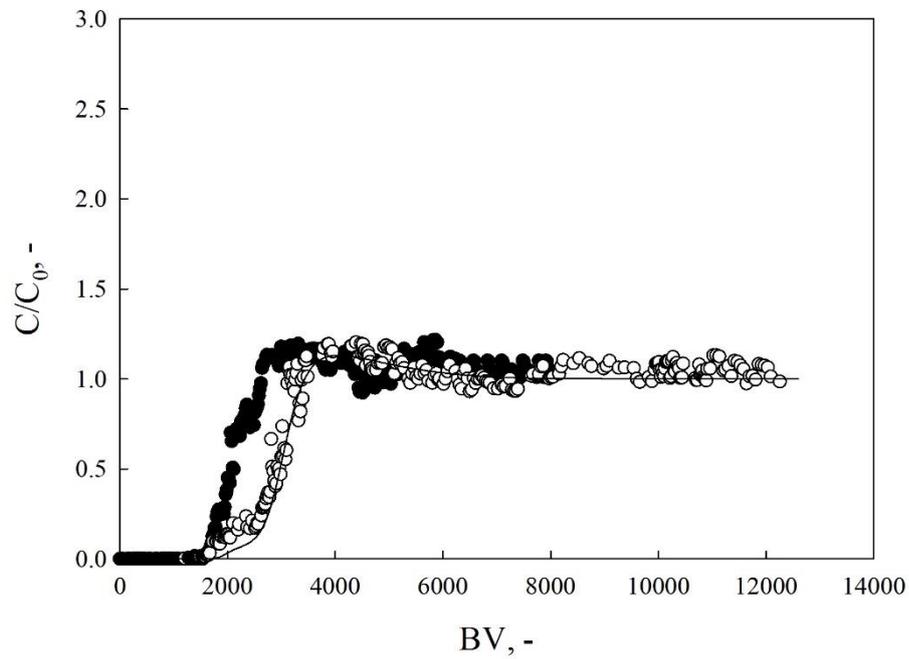


Figure 4-4-3 Adsorption on F-400 at sulfathiazole by means of using RSSCT system. Compare both and ○ prepared with DI-water and ● prepared with river water. — : model fitting.

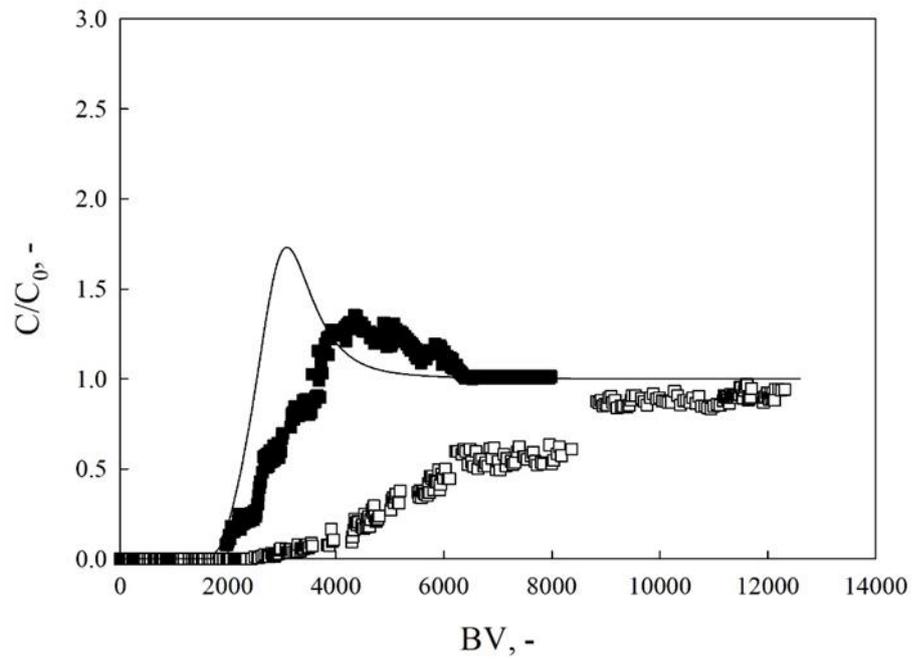
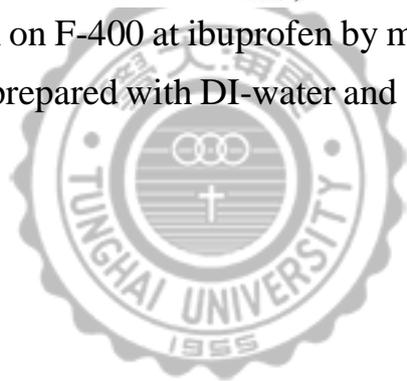


Figure 4-4-4 Adsorption on F-400 at ibuprofen by means of using RSSCT system. Compare both and \square prepared with DI-water and \blacksquare prepared with river water. — : model fitting.



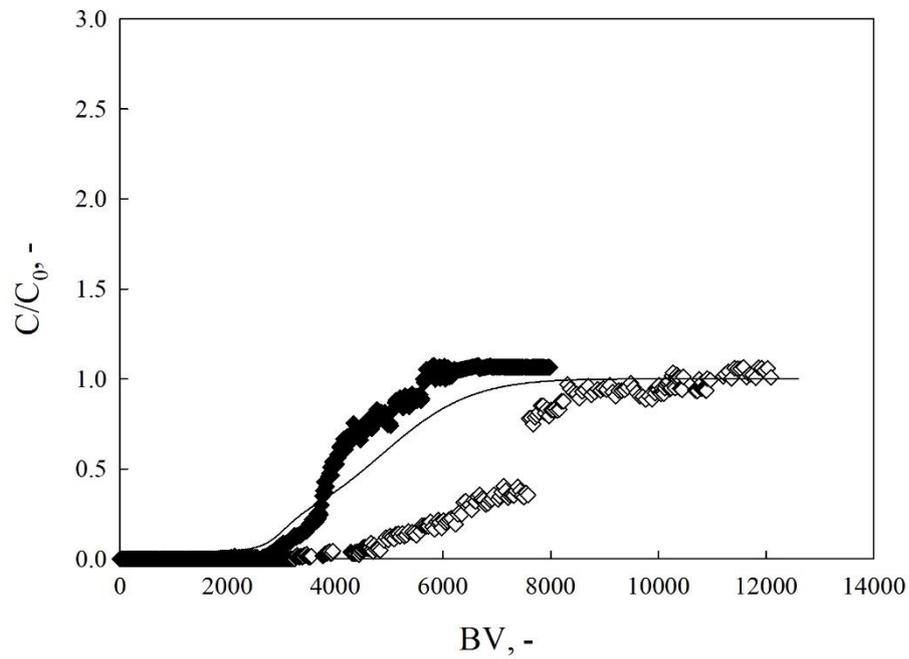
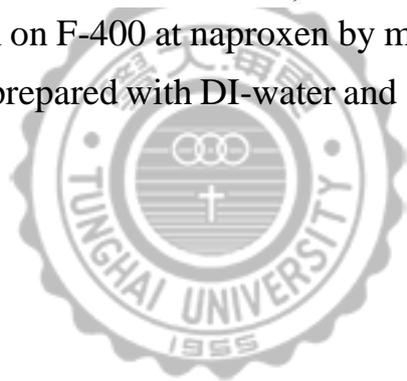


Figure 4-4-5 Adsorption on F-400 at naproxen by means of using RSSCT system. Compare both and \diamond prepared with DI-water and \blacklozenge prepared with river water. — : model fitting.



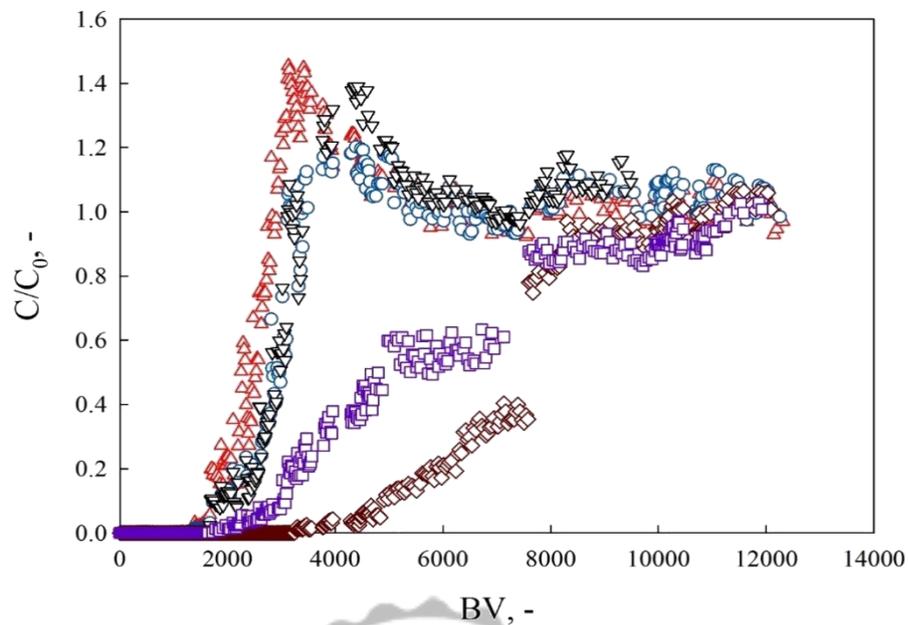


Figure 4-4-6 The comparison of RSSCT adsorption on F-400 effluent concentration at various contaminants with DI-water configuration. \circ , \diamond , \triangle and ∇ : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine and sulfamerazine, respectively.

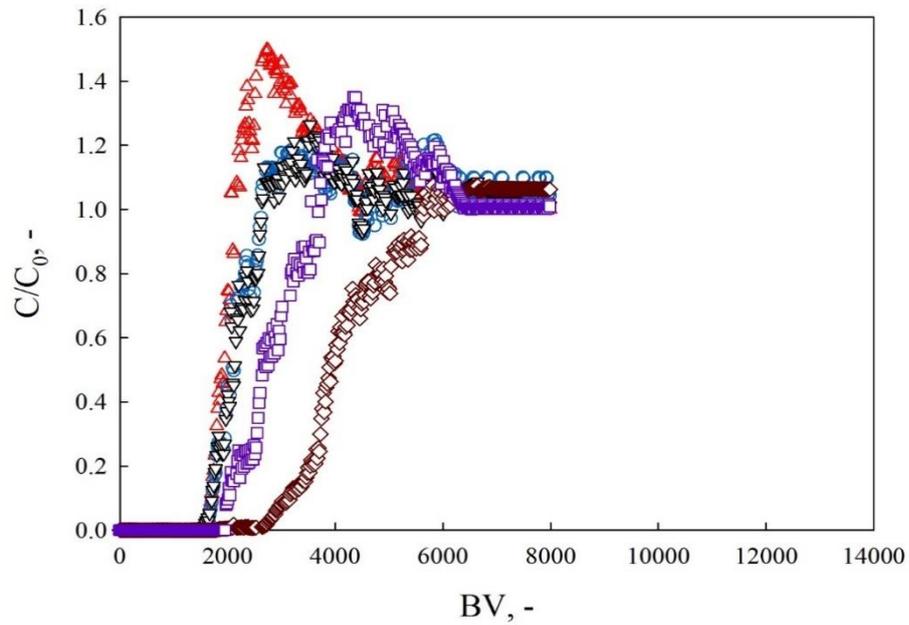


Figure 4-4-7 The comparison of RSSCT adsorption on F-400 effluent concentration at various contaminants with river-water configuration. \circ , \diamond , \triangle , ∇ and \square : experimental data of sulfathiazole, naproxen, caffeine, sulfamerazine and ibuprofen, respectively.

第五章 結論與建議

5-1 結論

以商用活性炭 F-400 用作吸附劑，探討去除河川水體中含有之五種新興污染物：Caffeine、Sulfamerazine、Sulfathiazole、Ibuprofen 以及 Naproxen，了解使用活性炭吸附劑去除此五種新興污染物的可行性。依照各節實驗結果所得到的結論條列如下。

5-1-1 吸附劑物化特性

1. 活性炭 F-400 在 30-40 mesh 以及 80-100 mesh 時的平均粒徑分別為 525 以及 117 μm ，孔隙率則相差不大，分別為 0.62 以及 0.64。
2. F-400 在 30-40 mesh 以及 80-100 mesh 時的 BET 以及 Langmuir 比表面積分別為 992 和 1334 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 在 80-100 mesh 則分是 967 和 1300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ，吸脫附曲線主要為 Type I 以及 Type H4 型表示吸附劑具有狹縫型孔洞，且微孔百分比分別佔有 44 和 42 %，表示吸附劑體積以微孔為主。

5-1-2 吸附實驗

1. 以 Freundlich 和 Langmuir 等溫吸附方程式預測五種新興污染物之吸附行為，兩種模式皆可成功預測，所有污染物在 Freundlich 等溫式中之 n_F 值皆大於 1，表示有利於吸附，此外，Naproxen 之 q_L 高於其他污染物，表示 Naproxen 具有最大單層吸附量。
2. 比較溶液 Kow 值、pH 值、pKa 以及吸附劑之 pH_{pzc} 可以得知：F-400 在吸附處理污染物時，溶液 Kow 值之影響重於靜電吸引力（溶液 pH 值和吸附劑之 pH_{pzc} 之間），比較結果預期 F-400 對 Naproxen 具有較大之吸附處理容量，和等溫吸附線之結果一致。
3. 使用 IAST (Ideal adsorbed solution theory) 結合 Freundlich 等溫吸附方程式模擬多重吸附質之競爭吸附，除了 Caffeine 有高估的現象產生，其餘四者之預估值和實驗值較接近，表示可以使用 IAST 結合單一

Freundlich 等溫吸附線去有效預估實際混合吸附情形。我們發現 K_{ow} 值會影響模擬值，而 Caffeine 模擬狀況不佳推測可能為：Caffeine 之 K_{ow} 為負值，使得實際和預估值之間相距較大造成結果不相符，使得 IAST 在結合單一等溫吸附方程式無法良好預估混合吸附值之吸附行為。

4. CSTR 系統中，以不同初始濃度 (C_0) 進行實驗，其中外部質量傳送係數 (β_L) 隨著初始濃度降低會逐漸升高，表示在較低的初始濃度中傳送速率快，具有較小的質量傳送阻力。
5. 探討內部質量傳送時，表面擴散係數隨著初始濃度增加而增加，而孔擴散係數則隨著初始濃度的增加而減少，表面擴散或孔擴散模式皆可成功預測模擬，均能描述吸附發展，在慢吸附階段因受外部質量傳送係數影響容易有超出預估現象產生。
6. 為了得知吸附動力是由外部或內部質量傳送控制，可以從 Biot number 進行計算確認，Sulfamerazine、Caffeine、Sulfathiazole 以及 Ibuprofen 之膜擴散和表面擴散在吸附動力學之控制機制上皆有重要性，而 Naproxen 在初始濃度為 5 g m^{-3} 時，表面擴散為吸附動力學主要控制機制。由此可得知在吸附動力學中，膜擴散和表面擴散都有重要性且膜擴散是不可忽略的，需同時考慮膜-表面擴散模式 (film-surface diffusion model) 才能有效描述此五種污染物在 F-400 上的吸附動力學。
7. 利用 Stokes-Einstein 關係式求出 D_L ，再由 D_L 值求得分子半徑 r_{SE} 可得知，此研究之五種污染物之分子半徑大小相距微小，且吸附劑孔洞尺寸和分子大小差異甚鉅，表示分子大小對 F-400 吸附此五種污染物的影響較小，可探討其他相關特性影響。
8. RSSCT 系統中得到的貫穿曲線發現 F-400 可以吸附較多 Naproxen，且 LDF 模式模擬與利用河川水為基底模擬出的結果較為相近。在貫穿曲線中出現 C/C_0 超過 1 的情況，原因為溶液中之污染物剛開始被吸附在活性炭管柱上，隨著其他污染物逐漸被吸附，污染物的位點被占據而被脫

附並釋放到溶液中，污染物的濃度置換，吸附過程產生取代反應，使得 C/C_0 超過 1。

9. 將吸附貫穿曲線面積進行比較，單一 Ibuprofen 吸附模擬曲線和實驗貫穿曲線吸附面積約相差 1.5 至 2 倍。純水中模擬吸附量和實驗貫穿吸附量對 Sulfamerazine 和 Ibuprofen 而言相差較多。比較以河川水與超純水作為背景溶液之各吸附質貫穿吸附量，則以 Ibuprofen 和 Naproxen 受到的影響較其餘三者大。

5-2 建議

1. CSTR 系統中只有探討不同污染物以及不同初始濃度影響，可以再深入探討加入其他參數，如：不同轉速、吸附劑填充量、吸附質體積等不同影響的貢獻。
2. 此研究針對 PPCPs 做不同探討，可再加入不同類型新興污染物，如：全氟碳化物 (PFOAs)、內分泌干擾物 (EDCs) 以及塑化劑 (DEHPs) 等做不同的探討。
3. 在實際河川中含有許多不同類型污染物，而新興污染物在環境中含有濃度相較之下較低，須另尋有效方法使活性炭可確實處理環境中之新興污染物。
4. 以 RSSCT 模擬全管柱設計時，吸附劑顆粒細小造成管柱壓力損失為一操作因素，因此在 RSSCT 操作上應注意顆粒大小避免壓力損失。
5. 因本研究所採筏子溪之河川水季節為夏季，建議可針對不同季節之河川水以活性炭進行處理，比較之間結果差異。

參考文獻

- Ahmed, M. J., Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Management* **2017**, *190*, 274-282.
- Alvarez-Torrellas, S.; Rodriguez, A.; Ovejero, G.; Garcia, J., Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 936-947.
- Andrade, CG Bastos; Toffoli, S. M.; Diaz, FR Valenzuela. Adsorption and Surface Area of Modified Bentonite Used as Bleaching Clay. *TMS Annual Meeting & Exhibition. Springer, Cham*, **2018**. p. 333-341.
- Baccar, R.; Sarra, M.; Bouzid, J.; Feki, M.; Blaquez, P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *211*, 310-317.
- Cazetta, A. L.; Martins, A. C.; Pezoti, O.; Bedin, K. C.; Beltrame, K. K.; Asefa, T.; Almeida, V. C., Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *300*, 54-63.
- Chang, C. F.; Chang, C. Y.; Chen, K. H.; Tsai, W. T.; Shie, J. L.; Chen, Y. H., Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *277* (1), 29-34.
- Crittenden, J. C.; Reddy, P. S.; Arora, H.; Trynoski, J.; Hand, D. W.; Perram, D. L.; Summers, R. S., PREDICTING GAC PERFORMANCE WITH RAPID SMALL-SCALE COLUMN TESTS. *Journal American Water Works Association* **1991**, *83* (1), 77-87.
- Cuerda-Correa, E. M.; Dominguez-Vargas, J. R.; Olivares-Marin, F. J.; de Heredia, J. B., On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177* (1-3), 1046-1053.
- Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere* **2005**, *58* (8), 1049-1070.

Daughton, C. G.; Ternes, T. A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* **1999**, *107*, 907-938.

Fredholm, B. B.; Battig, K.; Holmen, J.; Nehlig, A.; Zwartau, E. E., Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use. *Pharmacological Reviews* **1999**, *51* (1), 83-133.

Gorito, A. M.; Ribeiro, A. R.; Almeida, C. M. R.; Silva, A. M. T., A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. *Environmental Pollution* **2017**, *227*, 428-443.

Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* **2002**, *131* (1-2), 5-17.

Joshi, T. P.; Zhang, G.; Cheng, H. Y.; Liu, R. P.; Liu, H. J.; Qu, J. H., Transformation of para arsanilic acid by manganese oxide: Adsorption, oxidation, and influencing factors. *Water Research* **2017**, *116*, 126-134.

Jung, C.; Oh, J.; Yoon, Y., Removal of acetaminophen and naproxen by combined coagulation and adsorption using biochar: influence of combined sewer overflow components. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22* (13), 10058-10069.

Konstan, M. W.; Byard, P. J.; Hoppel, C. L.; Davis, P. B., EFFECT OF HIGH-DOSE IBUPROFEN IN PATIENTS WITH CYSTIC-FIBROSIS. *New England Journal of Medicine* **1995**, *332* (13), 848-854.

Korzh, E. A.; Smolin, S. K.; Klymenko, N. A., Impact of characteristic of activated carbons on the efficiency of removal from water of pharmaceutical preparations of various chemical nature. *Journal of Water Chemistry and Technology* **2016**, *38* (2), 83-88.

Leston, S.; Nebot, C.; Nunes, M.; Cepeda, A.; Pardal, M. A.; Ramos, F., Sulfathiazole: Analytical methods for quantification in seawater and macroalgae. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2015**, *39* (1), 77-84.

Leston, S.; Nunes, M.; Viegas, I.; Nebot, C.; Cepeda, A.; Pardal, M. A.; Ramos, F., The influence of sulfathiazole on the macroalgae *Ulva lactuca*. *Chemosphere* **2014**, *100*, 105-110.

Li, R.; Zhang, Y. L.; Chu, W. L.; Chen, Z. X.; Wang, J. L., Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste. *Rsc Advances* **2018**, 8 (24), 13546-13555.

Mansouri, H.; Carmona, R. J.; Gomis-Berenguer, A.; Souissi-Najar, S.; Ouederni, A.; Ania, C. O., Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 449, 252-260.

Mohan, D.; Pittman, C. U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 137 (2), 762-811.

Nokhodchi, A.; Homayouni, A.; Araya, R.; Kaialy, W.; Obeidat, W.; Asare-Addo, K., Crystal engineering of ibuprofen using starch derivatives in crystallization medium to produce promising ibuprofen with improved pharmaceutical performance. *Rsc Advances* **2015**, 5 (57), 46119-46131.

Ocampo-Perez, R.; Leyva-Ramos, R.; Sanchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J., Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **2013**, 19 (5), 945-957.

Olfat, M.; Su, W. F.; Safar, Z.; Liu, K. J. R., Obtaining full-diversity space-frequency codes from space-time codes via mapping. *Ieee Transactions on Signal Processing* **2003**, 51 (11), 2905-2916.

Portinho, R.; Zanella, O.; Feris, L. A., Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management* **2017**, 202, 178-187.

Sarici-Ozdemir, C.; Onal, Y., Study to observe the applicability of the adsorption isotherms used for the adsorption of medicine organics onto activated carbon. *Particulate Science and Technology* **2018**, 36 (2), 254-261.

Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS SOLID SYSTEMS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE DETERMINATION OF SURFACE-AREA AND POROSITY (RECOMMENDATIONS 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57 (4), 603-619.

Sontheimer, Heinrich, John C. Crittenden, and R. Scott Summers. Activated carbon for water treatment. *American Water Works Association*, **1988**.

Sponza, D. T.; Demirden, P., Treatability of sulfamerazine in sequential upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) processes. *Separation and Purification Technology* **2007**, *56* (1), 108-117.

Tao, Q. H.; Tang, H. X., Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. *Chemosphere* **2004**, *56* (1), 31-38.

Tashkhourian, J.; Afsharinejad, M., Chiral recognition of naproxen enantiomers using starch capped silver nanoparticles. *Analytical Methods* **2016**, *8* (10), 2251-2258.

Verlicchi, P., M. Al Aukidy, and E. Zambello. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the total environment*, **2012**, *429*: 123-155.

Worch, Eckhard. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals. *Processes and Modelling: Germany*, **2012**, 1-302.

Yang, K.; Sun, Q.; Xue, F.; Lin, D. H., Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *195*, 124-131.

Yu, F.; Li, Y.; Han, S.; Ma, J., Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using Tug carbon materials. *Chemosphere* **2016**, *153*, 365-385.

Yu, Zirui, Sigrid Peldszus, and Peter M. Huck. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. *Water Research*, **2008**, *42.12*: 2873-2882.

Zhang, X. B.; Guo, W. S.; Ngo, H. H.; Wen, H. T.; Li, N.; Wu, W., Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *Journal of Environmental Management* **2016**, *172*, 193-200.

張瓊芬，活性炭應用於模擬電鍍液中有機添加劑去除之研究，國立臺灣大學環境工程學研究所博士論文，2002。

許國恩，應用新穎吸附劑吸附去除水體中農藥之研究，國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文，2006。

李書旗，以超重力旋轉填充床吸附去除水體中農藥之研究，東海大學環境科學與工程研究所碩士論文，2007。

莊英志，林彥妘，環境水體中的新興污染物怎麼來的？國立臺灣大學環境工程學研究所，科學 Online，2013

陳玉旻，筏子溪與烏河流域之新興汙染物的流佈與風險評估，東海大學環境科學與工程研究所碩士論文，2014。

DRUGBANK, www.drugbank.ca (2018).



附錄一 單一 Ibuprofen 管柱吸附貫穿曲線

使用單一 Ibuprofen 作為擴散度選擇之目標污染物，在附 Table 1-1、1-2 和附 Figure 1-1、1-2 為描述單一 Ibuprofen 進行管柱貫穿實驗之參數以及實驗和模擬結果，附 Figure 1-1 為使用附 Table 1-1 進行 RSSCT 縮放後的結果討論，使用恆定擴散 (CD, $X=0$) 進行實驗參數設計，假設顆粒尺寸不會對內部質量傳送產生影響，因此用來預測 RSSCT 和全規模管柱間的相似性，使用溶液流速為約 50 ml cm^{-3} ，增加流速會減少可以處理的吸附質體積直到貫穿，並減少吸附床的使用時間，這是由於在較高流速下吸附質和吸附劑之間的接觸時間減少，當流量較小時，可以達到相對應平衡，貫穿曲線形狀較接近理想狀態，在 CD-RSSCT 縮放方法中，建立了 Ibuprofen 的貫穿曲線，此 RSSCT 實驗結束時大約有 15000 個 BV，固定質量的吸附劑只能吸附固定量的污染物，所以污染物濃度越大，會縮短貫穿時間。

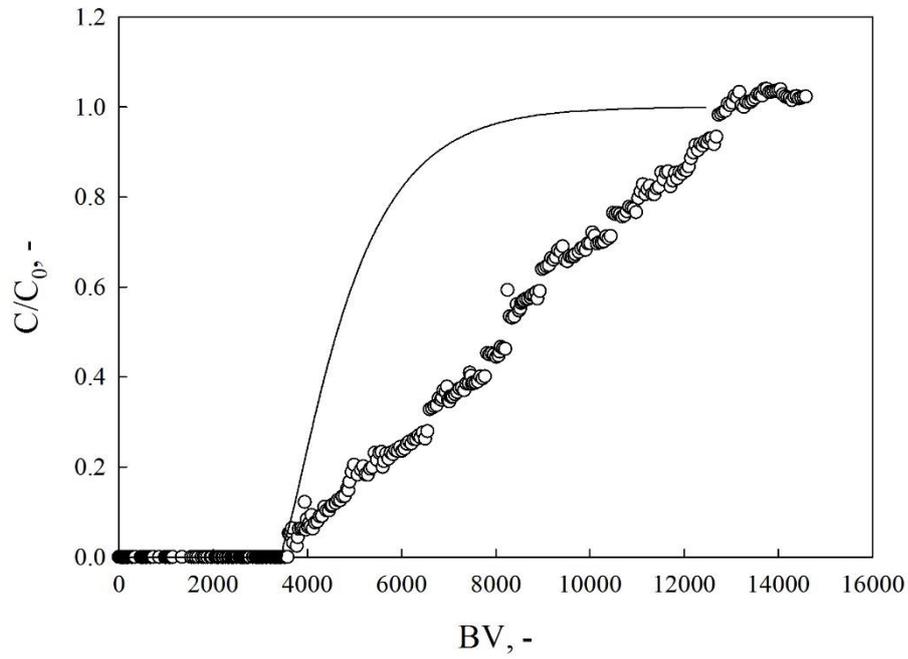


附 Table 1-1 Design parameters of column packed bed for ibuprofen adsorption

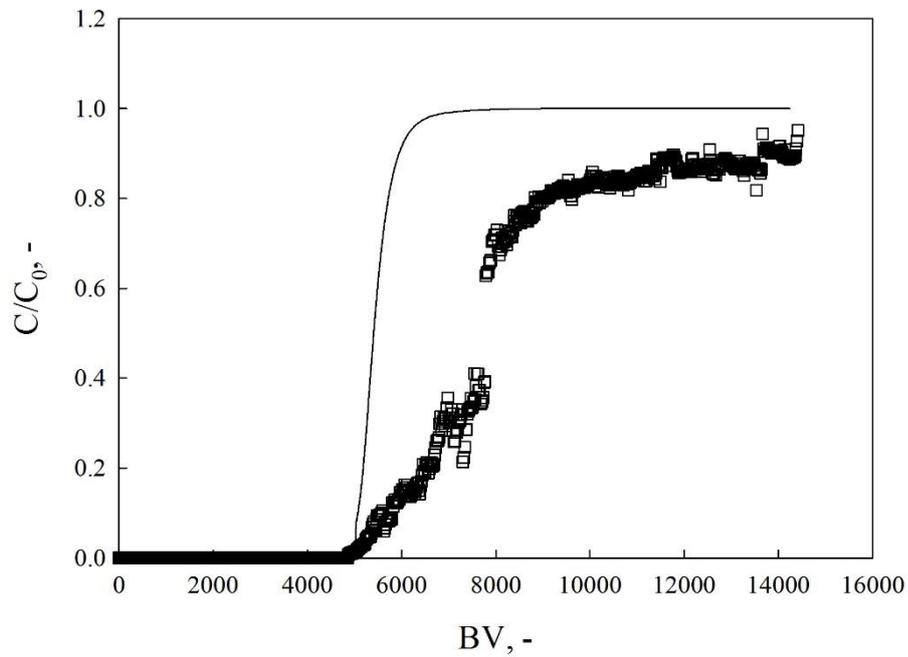
Parameter	Units	
Filter diameter, d_f	cm	2
Cross-section area of bed, A_C	cm^2	3.14
Mass, m	kg	0.01
Carbon-bed volume, V_F	cm^3	23.55
Bed height, L	m	0.075
Volumetric flow rate, Q_F	$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	630067
Filter velocity, u_F	m hr^{-1}	9.95
Empty bed contact time, EBCT	min	7.12

附 Table 1-2 Design parameters of rapid small-scale column test for ibuprofen adsorption

Parameter	Units	X=0	X=1
Particle diameter, $d_{p, SC}$	μm	1.044	
Scale-up factor, $d_{p, LC}/d_{p, SC}$		4.49	
Column diameter, $d_{F, SC}$	mm	20	
Cross-sectional area, $A_{F, SC}$	cm^2	3.14	
Filter velocity, v_{SC}	m h^{-1}	88.78	27.6
Empty bed contact time, EBCT_{sc}	min	0.089	0.8
Mass of carbon dosage, M_{SC}	g	22	61



附 Figure 1- 1 Ibuprofen removal in RSSCT with activated carbon F-400 for particle diameter of 1.044 mm. ○ : experimental data. — : model fitting.



附 Figure 1- 2 Ibuprofen removal in RSSCT with activated carbon F-400 for particle diameter of 0.117 mm. □ : experimental data. — : model fitting.