

水中背景有機物對活性碳吸附氯化有機物影響之研究

The Effect of Background Organics on the Adsorption of Chlorinated Organics by Activated Carbon

葉宣顯¹ 陳振正² 賴文亮²

摘要

活性碳用於吸附原水中各類人工合成有機物時，易與水中存在之背景有機物發生競爭吸附。本研究將原水中各類溶解性有機物依其物化性質分成七大類，取其中較重要之幾類，如腐植酸、黃酸和親水中性等，分別配成人工原水，在不含及含不等濃度目標有機物—三氯酚之情況下，分別與粉狀活性碳進行恆溫吸附與競爭吸附實驗，以瞭解各類背景有機物對活性碳吸附目標有機物之影響，同時將實驗數據進行 EBC-IAST 模式分析，並將模式預測結果與實驗數據加以比較。結果顯示三氯酚在純水中單獨存在時，於活性碳之吸附容量為 6.04 mgTCP/gPAC，且與 PAC 接觸時間一小時即可達成吸附平衡，而三類背景有機物則需 40 ~ 70 小時以上方能達成吸附平衡。三氯酚於活性碳表面上之吸附容量易受背景有機物之競爭而降低。三氯酚初始濃度愈低，吸附受競爭抑制情形愈明顯。另外，三種溶解性有機物所表現與 TCP 在活性碳上之競爭吸附特性相似。TCP 與背景有機物間之競爭吸附特性，以 EBC-IAST 模式預測可獲得滿意結果。但背景有機物以 NPDOC 定量，利用等溫吸附線得到 Freundlich 吸附常數值，配合 IAST 模式預測背景有機物與 TCP 在活性碳表面之競爭吸附行為，所得之結果較差。

一、前言

由於人類的活動，致飲用水水源中所含之有機物種類日益複雜，包括各類人工合成有機物(Synthetic Organic Chemicals, SOCs)，如農藥、殺草劑、溶劑及揮發性有機物(VOC)等，其中某些有潛在之致癌性、致突變性、及毒性，因此，此類有機物在淨水程序中之被去除日益受到重視與關切。美國國會立法將粒狀活性碳(GAC)列為控制 SOCs 之最佳可行技術(BAT)，而

1、國立成功大學環境工程學系教授

2、國立成功大學環境工程學系博士班研究生/大仁藥學專科學校環境工程衛生科專任講師

活性碳吸附或臭氧—活性碳在西歐或日本等先進國家之使用亦日益普遍 (Kruithof et al., 1994)。

欲利用活性碳吸附某一目標有機物，必須瞭解其平衡吸附容量，吸附容量之表示常以某種型式之吸附等溫線 (Adsorption Isotherm) 描述，如 Freundlich Isotherm。但在實際應用上，目標有機物之吸附常受到水中其他有機物存在之影響，如原水中所含有之腐植質等天然有機物 (Natural Organic Matter, NOM)，且 NOM 之濃度常高於欲去除之目標有機物。許多研究已顯示於自然水中，目標有機物在活性碳上之吸附容量顯然低於存在於蒸餾水中者。Najm 等 (1991) 比較 2、4、6-Trichlorophenol (TCP) 在蒸餾水及地下水、表面水、自來水等系統中粉狀活性碳表面之吸附容量，結果 TCP 之吸附容量因水中 NOM 之競爭吸附明顯降低。因此，本研究自原水中萃取出三類具代表性有機物，分別是 Humic acids、Fulvic acids 以及 Hydrophilic neutrals，前二者係屬於水體中較大分子且為一無定型 (Amorphous)，並以芳香族苯環為主結構之化合物，Hydrophilic neutrals 則為分子較小之有機物等作為背景有機物，而以 TCP 為目標有機物，分別進行實驗嘗試瞭解其競爭吸附行為差異。

發生活性碳之競爭吸附意謂著實際處理系統是為多溶質吸附現象，描述多溶質系統吸附平衡現象之模式有多種，其中以 Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) 之使用最廣，IAST 係以熱力學為基礎由 Myers 與 Prausnitz 於 1965 年發展而得，再經 Radke 與 Prausnitz (1972) 修正，以應用於液相中多溶質吸附系統之相關計算。亦即 IAST 可用來描述或預測在背景有機物存在時，TCP 不同初始濃度之吸附平衡現象，然而 IAST 於目標有機物與背景有機物間多溶質系統吸附平衡之預測時，必須事先瞭解每一成份溶質單獨存在系統下之吸附常數，如初始濃度及 Freundlich 等溫線常數， k 及 n ，但是 NOM 之組成甚為複雜，根本無法完全一分離或鑑定，因此利用 IAST 模式有其困難存在。為解決上述問題，Najm 等 (1991) 將水中 NOM 視成一單一等似背景有機物 (Equivalent Background Compound, EBC)，而 EBC 之特性如濃度、吸附常數 k 及 n 等，係由目標有機物在純水中及在自然水中之吸附等溫線來決定，亦即 EBC 之吸附特性係由其競爭吸附行為來決定。

二、實驗材料與方法

2-1 實驗材料及吸附動力實驗

本研究以粉狀活性碳 (Calgon WPH) 為吸附劑。吸附質方面，則以三氯酚 (2,4,6-Trichlorophenol, TCP) 為目標有機物。而以萃取自澄清湖原水之三類溶解性有機物：腐植酸 (Humic acids)、黃酸 (Fulvic acids)，及親水中性

(Hydrophilic neutrals)為背景有機物。並將此些有機物個別溶於含有適當背景鹽及 PAC 之水中(pH=7.5) , 然後進行吸附動力實驗, 以求得其個別達吸附平衡所需之接觸時間。TCP 之定量依 U.S. EPA Method 552, 而背景有機物則以 NPDOC 定量。

2-2 單溶質恆溫吸附實驗

將 TCP 及三類背景溶解性有機物個別溶於含有適量背景鹽及不等量之 PAC 之水中, 以 Bottle-point 法, 進行恆溫吸附實驗, 以求其 Freundlich isotherm 常數。

2-3 多溶質恆溫競爭吸附實驗

調製含某類背景有機物之人工原水, 並測其 NPDOC 濃度, 然後加入適量目標有機化合物貯備溶液, 使成含固定背景有機物濃度及吾人所欲之目標有機物濃度之人工混合液, 將此混合液分別量取適量於已洗淨之血清瓶中, 再添加不等量之 PAC 懸浮液, 連同空白瓶成為一系統含不同吸附劑量卻有等吸附質濃度之吸附系統, 如表 1 所示, 隨後進行如 2-2 節所述之恆溫吸附實驗。待吸附達平衡後, 測定目標有機物殘餘濃度, 並繪其競爭吸附等溫線。其次改變背景有機物種類及目標有機物濃度, 進行同上之競爭吸附試驗, 以觀察其間之差異。

表 1 多溶質恆溫競爭吸附試驗組成條件*

Test Run	Absorbates		PAC dose (mg/L)
	NOM(mg/L)	TCP(μ g/L)	
1		22	0~10
2	Humic Acids 0.1	52	0~10
3		104	0~15
4	Fulvic Acids 0.3	19	0~10
5		60	0~10
6		116	0~15
7	Hydrophilic Neutrals 0.3	20	0~10
8		52	0~10
9		113	0~15

*所有試程保持 pH : 7.5 \pm 0.1, 離子強度(NaCl) : 0.03M, 接觸時間 6 小時

三、結果與討論

3-1 吸附動力現象

TCP 在 PAC 上之吸附約一小時左右可達平衡，如圖 1 所示。而由圖 2 知道，背景有機物吸附達平衡所需之時間，Hydrophilic neutrals 約 40 小時左右，而 Fulvic acids 及 Humic acids 分別為 60 及 70 小時左右。

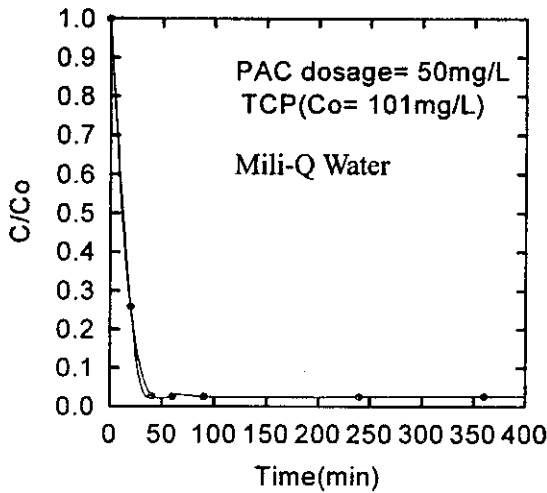


圖 1 TCP 吸附動力線

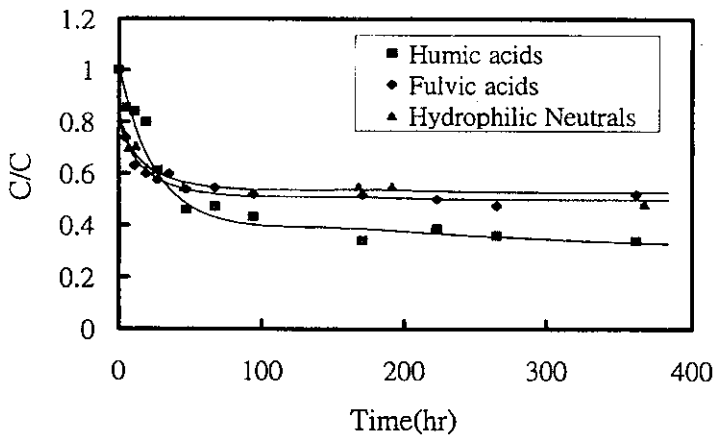


圖 2 三類背景有機物之吸附動力曲線

3-2 單溶質恆溫吸附

Freundlich 經驗式已廣被使用於描述水溶液系統之恆溫吸附現象：

$$X/M = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

式中 X 、 M 、 C_e 分別代表被吸附量、吸附劑量、以及達平衡時之吸附質濃度，而 k 、 $\frac{1}{n}$ 則為系統之吸附特性參數。圖 3 為 TCP 於利用 PAC 批式試驗

以 Freundlich 經驗式相應之恆溫吸附試驗結果。其各別之 k 及 $\frac{1}{n}$ 值為 6.04 $(\text{mg/g})(\mu\text{g/L})^{-1/n}$ 與 0.31，而 6 小時之接觸時間設計上，著眼於模擬給水廠添加 PAC 以去除目標物時，可能之最大時間歷程。 k 值愈大，代表吸附劑對吸附質之吸附容量(Adsorption capacity)愈大，而 $\frac{1}{n}$ 愈小，表示吸附劑與吸附質間的鍵結愈強。至於 Humic acids、Fulvic acids，以及 Hydrophilic neutrals 三類背景有機物各別在 PAC 上之恆溫吸附試驗結果，以 Freundlich 經驗式表示，如圖 4 所示，吸附特性參數則列於表 2。

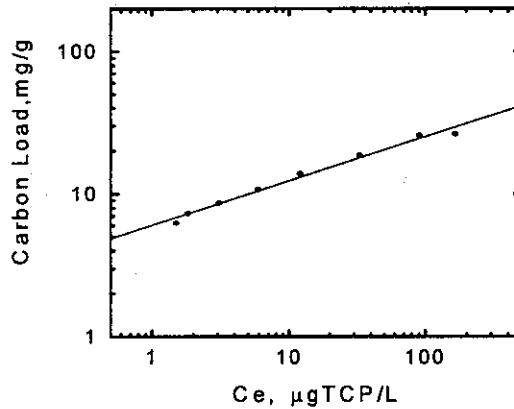


圖 3 三類背景有機物之吸附等溫線

表 2 背景有機物 Freundlich 吸附特性參數

背景有機物	K	$\frac{1}{n}$
	$\text{mg/g}(\text{mg/L})^{-\frac{1}{n}}$	
Humic Acids	180.08	2.55
Fulvic Acids	36.61	1.19
Hydrophilic Neutrals	164.95	5.55

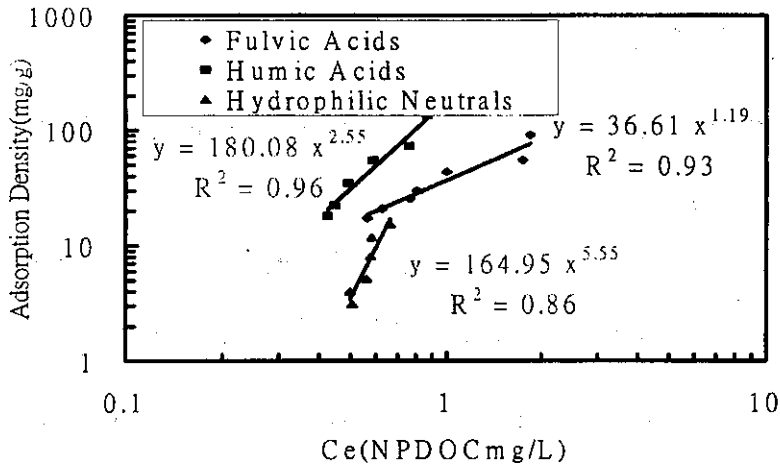


圖 4 三類背景有機物之吸附等溫線

3-3 競爭吸附現象之探討

圖 5 至圖 7 分別是 Humic acids、Fulvic acids 以及 Hydrophilic neutrals 等三類一定濃度背景有機物與不同初始濃度 TCP 競爭吸附結果。從中可以

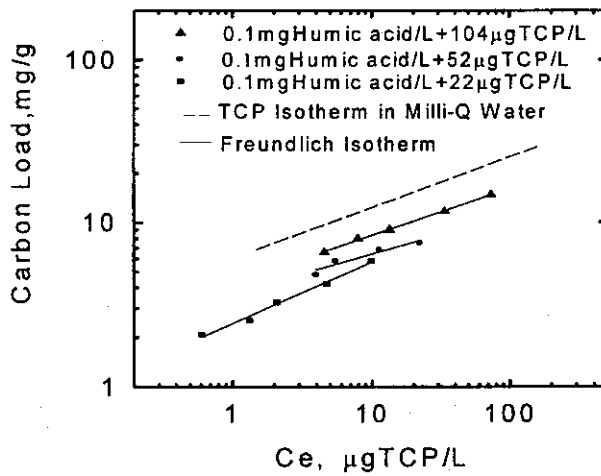


圖 5 TCP 於 Humic acid 存在下之競爭吸附現象

發現利用 Freundlich 經驗式對不同初始濃度 TCP 之被吸附性皆有良好之描述結果，而 TCP 初始濃度愈低，PAC 對 TCP 之吸附容量亦隨之減少，此點在其他二類背景有機物存在下，情況皆然。至於各類背景有機物之間對 TCP 造成競爭吸附上差異，一般認為與競爭物質之濃度、結構(Najm et al.,

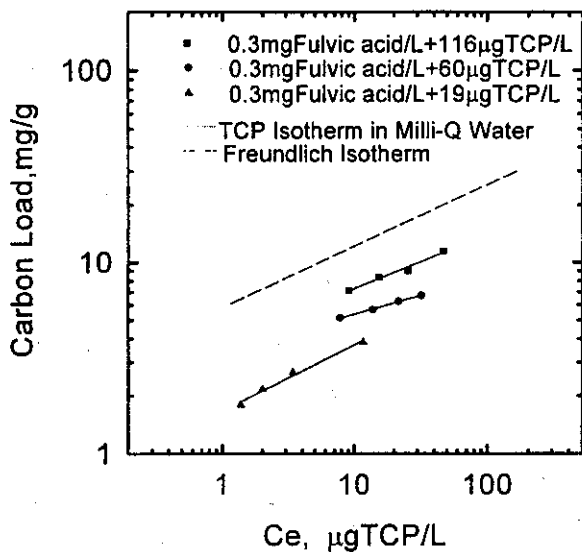


圖 6 TCP 於 Fulvic acid 存在下之競爭吸附現象

1991)、相對被吸附量(Cerminara et al., 1995)以及活性碳種類(Zimmer et al., 1989)有關，Newcombe 等(1997)研究 2-Methylisoborneol (MIB)在 NOM 存在下於活性碳上之吸附現象時，發現 MIB 受 NOM 之競爭影響最大，而如果將 NOM 篩分成不同大小分子時，佔最小比例之小分子(M.W. < 500)對 MIB 之競爭抑制卻最大，其認為此類分子之大小與 MIB 最相似，因此對相同吸附位置之競爭最直接。然而從圖 5 至圖 7 觀察，很難發現各類背景有機物彼此之間對 TCP 競爭吸附上之差異，似乎未有較大分子之 Humic acids 而有較小競爭抑制之趨勢。針對此種現象，可能與各類背景有機物所含物種有關，畢竟此三類背景有機物皆富含複雜之化合物。

3-4 EBC 模式應用

等似背景化合物是將水體中天然有機物視為一單一化合物(Crittenden, 1985)。Najm (1991)曾建議獲得 EBC 特性參數之步驟，表 3 為三類背景有機物以電腦語言編輯之程式(AWWARF, 1994)所獲得之 EBC 特性參數值。

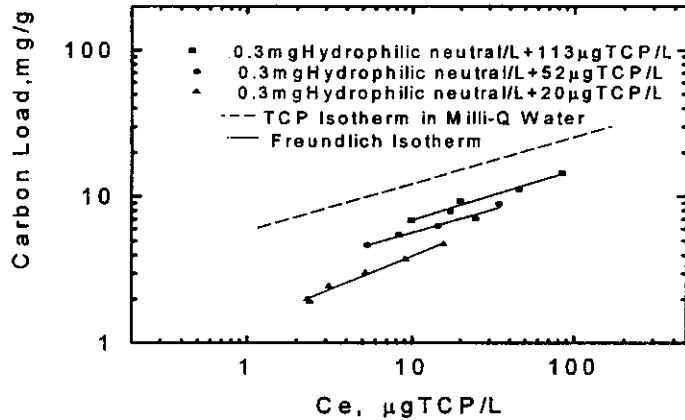


圖 7 TCP 於 Hydrophilic neutral 存在下之競爭吸附現象

表 3 各類背景有機物之 EBC 特性參數

背景有機物	初始濃度 C_0 , $\mu\text{g/L}$	$K(\text{mg/g})(\mu\text{g/L})^{-\frac{1}{n}}$	$\frac{1}{n}$
Humic Acids	421.2	18.19	0.368
Fulvic Acids	779.3	17.84	0.355
Hydrophilic Neutrals	2217.5	3.65	0.566

3-5 IAST 模式應用

首先將前述所獲得之 EBC 特性參數，配合 TCP 單溶質之 Freundlich 特性參數，在不同初始濃度之下，利用 IAST 模式以電腦程式運算 (AWWARF, 1994)，圖 8 至圖 10 分別是三類背景有機物存在時，IAST 模擬情形與實驗結果之比較。從圖觀察發現，除了 Fulvic acids 背景有機物存在時，19 $\mu\text{g/L}$ TCP 初始濃度之 IAST 預測結果偏差較大之外，其餘各個之 IAST 預測結果與實驗值均頗為接近。進一步欲瞭解背景有機物由 Freundlich 經驗式(3-2 節)所獲得之吸附常數與由 3-4 節經 EBC 模式運算所得之吸附常數，二者應用在 IAST 模式下之比較，特別將前者之吸附常數(以 NPDOC 為替代參數)轉換成與 EBC 所得者相同單位，利用 IAST 模式運算，結果如圖 11 所示。該圖顯示，IAST 所預測之平衡吸附容量始終維持不變，亦

即皆指在 TCP 於 Milli-Q 純水時之恆溫曲線上 (圖中 O 符號者), 三種背景有機物情況皆然。此種結果代表以單溶質恆溫吸附試驗所獲得背景有機物之 Freundlich 吸附常數無法描述競爭吸附時之吸附特性, 二者之間應有某種程度上之落差, 另一方面也更顯示出 EBC-IAST 模式在預測競爭吸附上之良好表現。

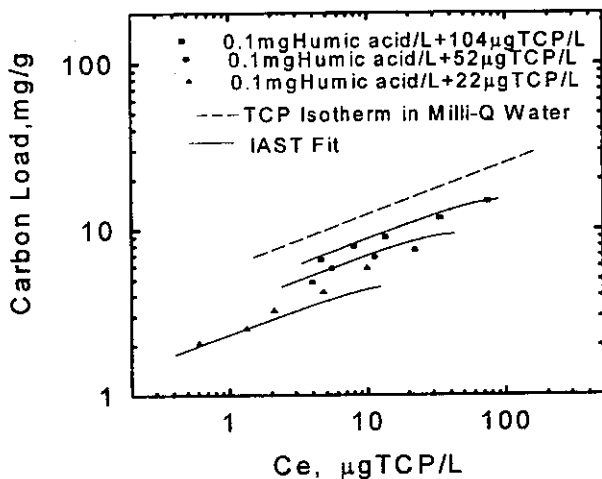


圖 8 TCP 於 Humic acid 存在時之實驗結果與 IAST 預測結果

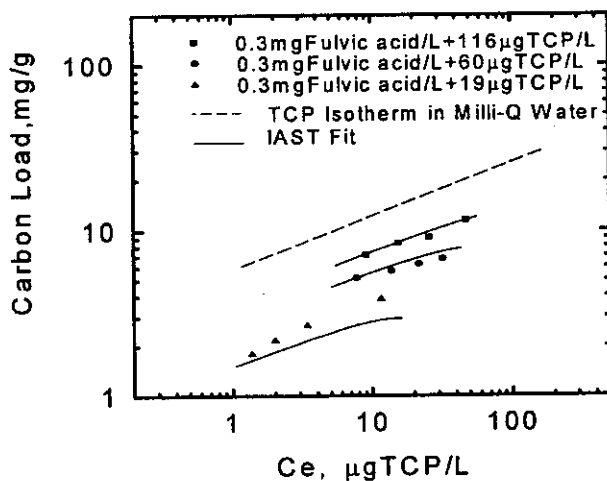


圖 9 TCP 於 Fulvic acid 存在時之實驗結果與 IAST 預測結果

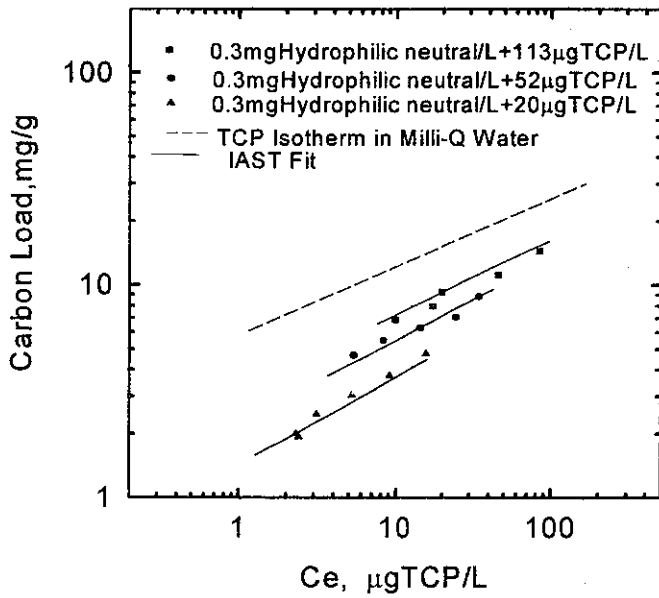


圖 10 TCP 於 Hydrophilic neutral 存在時之
實驗結果與 IAST 預測結果之比較

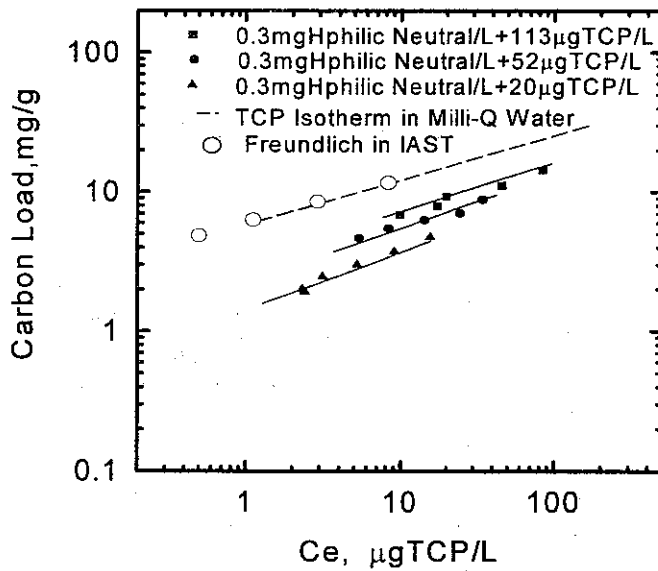


圖 11 EBC 特性常數與 Freundlich 吸附常數應用於 IAST 模式之比較

四、結 論

本研究以萃取自原水中三類重要溶解性有機物包括腐植酸、黃酸及親水中性為對象，針對其各別存在下，與目標有機物三氯酚於活性碳上之競爭吸附行為進行探討，並以 EBC-IAST 模式預測背景有機物與目標有機物間競爭吸附特性，依實驗及模式分析結果，可歸納出下列幾項結論：

- 1、TCP 在純水中單溶質存在時，於 PAC 上之吸附容量為 6.04 mgTCP/gPAC，而其與 PAC 接觸時間在一小時左右即可達成吸附平衡。
- 2、腐植酸、黃酸及親水中性等三類溶解性有機物，其個別存在於純水中與 PAC 接觸時間：腐植酸在 70 小時以上、黃酸在 60 小時以上、親水中性在 40 小時以上，即可達成吸附平衡，且三者 PAC 上之吸附特性，可以 Freundlich Isotherm 描述。
- 3、利用 PAC 吸附原水中 TCP、易受水中背景有機物競爭吸附影響，而降低被吸附容量。TCP 初始濃度愈低，受競爭吸附抑制情形愈明顯。
- 4、TCP 與背景有機物間之競爭吸附特性，以 EBC-IAST 模式預測可獲致滿意結果。而三種溶解性有機物所表現與 TCP 在 PAC 上之競爭吸附特性相似。
- 5、背景有機物以 NPDOC 定量，利用 Freundlich 吸附模式所得之吸附常數值，配合 IAST 模式來預測背景有機物與 TCP 在 PAC 表面之競爭吸附行為，其效果顯然劣於 EBC-IAST 組合所預測者。

誌 謝

本研究承行政院國家科學委員會提供經費補助（計畫編號：NSC 86-2211-E006-016）使得完成，特此致謝。

五、參考文獻

- AWWA Reseach Foundation (1994) "Adsorption of Pesticides by Powdered Activated Carbon," pp.67-78。
- Cermina, P. J. Sorial, G. A., Papadimas, S. P., Suidan, M. T., Meteleb, M. A., and Speth, T. F. (1995) "Effect of Influent Oxygen Concentration on the GAC Adsorption of VOCs in the presence of BOM," *Water Res.*, Vol. 29, pp. 409-419.

- Crittenden, J. C., Luft, P., and Hand, D. W.(1985) "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition," *Water Res.*, Vol. 19, No. 12, pp. 1537-1548.
- Kruithof, J. C., Schippers, J. C. and Dijk, J. C. Van, "Drinking Water Production from Surface Water in the 1990's," *Aqua*, 43:2:47 (1994).
- Myers, A. L., and Prausnitz, J. M., 1965, "Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption," *J. Amer. Inst. Chem. Eng.*, Vol. 11, No. 1, pp. 121-127.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L. and Richard, Y. (1991) "Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon," *JAWWA*, Vol. 83, No. 5, pp. 57-63.
- Newcombe, G., Drikas, M., and Hayes, R.(1997) "Influence of Characterised Natural Organic Material on Activated Carbon Adsorption : II. Effect on Pore Volume Distribution and Adsorption of 2-Methylisoborneol," *Water Res.*, Vol. 31, No. 5, pp. 1065-1073.
- Radke, C. J., and Prausnitz, J. M.(1972) "Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solution," *J. Amer. Inst. Chem. Eng.*, Vol. 18, No. 4, pp. 761-768.
- Zimmer, G., Branch, H. J., and Sontheimer, H.(1989)"Activated Carbon Adsorption of Organic Pollutants," *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 219, pp. 579-596