

利用氯化銅/硫酸亞鐵雙金屬製備活性碳觸媒應用於 甲基藍染料氧化降解之研究

劉瑞美* 陳世雄* 許震洋* 賴振立* 洪睦雅* 施琦玉**

*嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

**正修科技大學化學工程學系

摘 要

本實驗利用農業廢棄物-椰殼為原料，以氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬觸媒作為活化劑，製備成高孔隙活性碳觸媒並應用於染料之降解。探討金屬活化劑($\text{CuCl}_2/\text{FeSO}_4$)含浸對於活性碳觸媒於濕式氧化反應中甲基藍溶液中COD去除率之影響，利用溫度變化、雙氧水變化、活性碳變化及pH值變化探討反應條件對氧化效果之影響，研究中探討活性碳金屬比例濃度的不同對活性碳觸媒表面特性之影響。研究中發現以適當比例的金屬濃度及活化條件可有效控制活性碳的孔洞體積；而甲基藍之氧化效率則受系統中觸媒劑量與雙氧水濃度之影響甚鉅，觸媒劑量與雙氧水濃度越高其氧化效率越快，顯示活性碳的有效吸附及氧化處理為帶色染料廢水處理之重要關鍵。

關鍵字：氯化銅/硫酸亞鐵、活性碳、甲基藍、吸附、氧化

前 言

現今合成染料大量被使用在紡織業、造紙業、皮革業以及高科技產業等，其排出之廢水含有帶色染料，染整廢水主要特性為高COD、高色度和難分解性^(1,2,3)。若直接排放至河川或是海洋會造成嚴重的環境污染與生態失衡，甚至會對整個水體生態系統造成嚴重且深遠的影響^(4,5)。但近年來為求染料的安定性、固著性不斷的開發出新的易上色但不易褪色的合成染料，不過其化學主要結構在大自然中卻難以分解。其中染料濃度低但色度大，通常會因混合多種染料而造成顏色的混濁，要注意的是色度過大時會阻隔光線造成水中的溶氧降低，進而造成水體生態的改變^(6,7,8)。

事業所產生並排放的帶色廢水裡面含有鹽類、胺類、烴類、鹵素、硝酸基還有染料及其中間產物等物質^(9,10)；有些還具有重金屬汞、鎘、鉻等，或含高毒性的聯苯胺、吡啶、氰、酚等。這種帶色廢水的組成非常複雜，又具有毒性。就染整實業而言，其製作與加藥程序非常複雜且需要較高的

專業技術。其生成之廢水含有高色度、高溫、高有機物質、高懸浮固體物含量，並有強酸性或強鹼性，加上廢水量大、而水質多變不穩定，處理難度高^(11,12,13)。

現今較普遍的處理染整廢水之方法有生物處理法⁽¹⁴⁾、Fenton法⁽¹⁵⁾、濕式氧化法⁽¹⁶⁾、臭氧氧化法⁽¹⁷⁾、活性炭吸附法⁽¹⁸⁾。生物處理法，普遍來說為較便宜且簡單易實施的處理法，但因微生物對於化學合成染料降解去色不良又會產生大量的污泥，所以多為應用於有機性染料，如：活性污泥法。Fenton法，則為利用亞鐵離子(Fe^{2+})與過氧化氫(H_2O_2)進行反應，當過氧化氫受到亞鐵離子催化分解成三價鐵離子(Fe^{3+})釋放出 $\text{OH}\cdot$ 自由基之高氧化物，此處理主要在酸性環境下才可發揮氧化作用，而且如果加入過量的亞鐵離子會產生大量的污泥，需做後續處理。濕式氧化法，需在完全密閉的空間中，與氧充份混合並給予高壓，操作費用昂貴，主要應用處理高濃度的酚類廢水，雖然濕式氧化法可以有效的分解水中的酚，但反應過程所開環的小分子化合物卻不能輕易降解完成，因此處理後之廢水仍有高濃度COD。臭氧氧化法，乃利用臭氧本身極不穩定的強氧化能力來降解酚類，最初為生成氫氧自由基來攻擊污染物，再者產生可氧化的氫過氧化物(Hydroperoxide radicals)，所以臭氧的濃度與之後所產生的氫氧自由基及降解污染物有相互的關係。活性炭吸附法為應用較早的處理方法，其對於去除水中溶解性有機物非常有效，活性炭吸附多用於基本處理或將活性炭作為載體和催化劑，單獨使用活性炭處理較高濃度的染料廢水的研究很少。雖然活性炭是目前最有效的吸附劑之一，又可有效去除色度和COD，但要注意的是，是否有再利用能力，處理成本較高。

本實驗選用大宗廢棄物椰殼作為原料，利用氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬作為含浸劑，以不同比例希望藉由含浸之銅/鐵雙金屬於活性炭之碳化成形過程中扮演催化角色，進而由氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬含浸劑之量控制活性炭之孔隙特性，挑出比表面積較高者，利用其製備活性炭吸附氧化去除廢水中有機染料之處理。

材料與方法

本研究將農業廢棄物—椰殼，置於濃度比例為1:4、2:3、3:2、4:1之氯化銅及硫酸亞鐵溶液中含浸後，烘乾再加以熱裂解，以得到雙金屬(銅/鐵)觸媒活性炭。再利用本研究所製備的觸媒活性炭對甲基藍吸附及氧化試驗。

一、活性炭製備方法

1. 椰殼含浸程序

- (1)將椰殼以RO水洗淨，並烘乾。
- (2)取60g椰殼放入血清瓶內，計算所需加入氯化銅($\text{CuCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$)與硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)之克數定量於750ml濃度總共為0.5 M，以85℃恆溫震盪水槽(SB-9D)，並以轉速100rpm連續震盪3小時。
- (3)取出血清瓶內之椰殼，給予烘乾。

2. 活性炭燒製程序

- (1)將含浸並烘乾的椰殼置於石英熱裂解反應管中。
- (2)通入高純度 N_2 800mL/min十分鐘，穩定流量轉換成200mL/min，固定式熱裂解反應器開機逾

37分鐘溫度達400°C時並停滯30分鐘，再轉換成CO₂ 800mL/min，90分鐘內升溫至850°C停滯1小時；待循環結束時，轉小氣體流量至200 mL/min直至溫度降至100°C。

(3)取出活性碳添加RO水，至入超音波震盪機1小時重複三次，置入烘箱烘乾。

(4)以粉碎機粉碎塊狀活性碳成粉。

二、批次氧化試驗法

本實驗為Fenton再進一步改良的新式處理系統，利用氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬觸媒/過氧化氫(H₂O₂)之氧化系統。本實驗配製400mgL⁻¹之甲基藍染料溶液，置入三口瓶於加熱攪拌器中，變化不同溫度、活性碳量或雙氧水濃度，進行氧化反應三小時，定時取樣置入裝有二氧化錳之試管，以0.2μm濾膜過濾，再以pH meter(SUNTEX2200)測定溶液的pH值、過氧化氫殘餘濃度及分析COD值。

三、雙氧水檢測法：⁽¹⁹⁾

取136 ml的濃硫酸(H₂SO₄)混合於150ml的二段水，加入17.7 g草酸鉀鈦(C₄K₂O₉Ti · 2H₂O)定量到500 ml。

四、化學需氧量檢測法(Chemical Oxygen Demand)⁽²⁰⁾

酸化之水樣加入過量重鉻酸鉀(K₂Cr₂O₇)溶液迴流煮沸，剩餘之重鉻酸鉀，以硫酸亞鐵銨((NH₄)₂(Fe(SO₄)₂) · 6H₂O)溶液滴定；由消耗之重鉻酸鉀量，即可求得水樣中之化學需氧量(Chemical Oxygen Demand，簡稱COD)。

五、比表面積分析儀(Micromeritics ASAP 2010)

比表面積分析儀是以惰性氣體在特定相對壓力(P/P₀)由0到1範圍內之等溫平衡吸、脫附體積，再由所得之吸脫附體積經由理論經驗式計算出活性碳之比表面積、微或中孔體面積、總孔體積、孔洞大小分佈、孔洞直徑、孔洞形狀等。稱取約0.3g活性碳，先以350°C抽真空8小時以上，於真空壓力2 mmHg以下，以微孔分析儀(Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2010)，通以氮氣進行等溫吸附。

六、實驗條件

- 1.活性碳變化：樣品濃度400 mgL⁻¹，過氧化氫濃度為0.1M，反應溫度80°C，活性碳變化量依序為0.5g、0.3g、0.1g、0.05g、0g，反應時間3小時並測得ADMI及COD。
- 2.過氧化氫濃度變化：樣品濃度400 mgL⁻¹，添加活性碳0.5g，反應溫度80°C，氧化氫濃度變化依序為0.1M、0.05M、0.01M、0M，反應時間3小時並測得ADMI及COD。
- 3.pH值變化：樣品濃度400 mgL⁻¹，過氧化氫濃度為0.1M，添加活性碳0.5g，反應溫度80°C，pH改變依序為pH4、pH7、pH9，反應時間3小時並測得ADMI及COD。

結果與討論

一、活性碳觸媒孔隙特性

活性碳製備主要是由碳化程序及活化程序兩步驟組成，碳化程序將活性碳原料熱裂解成碳材，並將原料中之非碳化之揮發性物質以焦油或氣態的形式排出，活化程序為去除或抑制焦油的生成進而提升孔隙性。一般而言，活性碳的吸附能力大小，與活性碳表面之結構具有極大影響，因此觸媒

表面積影響其氧化降解之效率，表1為活性炭觸媒中的雙金屬不同比例對於比表面積、微孔體積、孔體積、中孔體積及孔徑直徑之影響，由表1可知，當活性炭觸媒所含銅的比例逐漸上升其比表面積、微孔體積、孔體積、中孔體積及孔徑直徑也逐漸上升，但雙金屬比例不同對於產率沒有太大的影響，結果顯示，銅的存在明顯對活性炭孔隙產生孔隙化學活化作用，故含浸較高濃度銅鹽所製成之觸媒活性炭有較高之孔隙體積，活化過程中銅元素明顯有助於孔隙之發展，對於非均相之觸媒氧化系統而言，觸媒活性位置之數目通常正比於其表面積，因此於碳孔隙上所產生的化學活化作用可增大比表面積，且有效增多活性位置，進而使活性炭觸媒在氧化反應系統中與氧化劑有較多接觸機會，以形成更多氫氧自由基來破壞污染物，由此結果得知，活性炭觸媒之孔洞結構、孔洞分佈狀態和比表面積大小，與含浸劑中金屬鹽之比例有極密切的關係。

表1 不同含浸比例下製成之活性炭觸媒的比表面積、孔隙特性與產率

Fe/Cu Ratio*	BET(m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	D (Å)	Yield(%)
4/1	563	0.179	0.28	0.101	9.94	20.8
3/2	685	0.216	0.36	0.144	10.48	23.2
2/3	720	0.222	0.386	0.164	10.74	22.3
1/4	837	0.252	0.487	0.235	11.64	24.1

* : C_T = (Fe) + (Cu) = 0.5 M

二、活性炭劑量對氧化降解效率之影響

在傳統氧化系統中，觸媒活性炭的含量具有強烈影響過氧化氫所進行的氧化反應速度，本研究係利用含浸於1:4之氯化銅(CuCl₂)及硫酸亞鐵(FeSO₄)溶液(總濃度為0.5M)所製作之高孔隙性活性炭觸媒，與過氧化氫進行觸媒氧化反應，為驗證活性炭的劑量是否會影響本氧化系統的氧化降解效率，反應系統中透過改變活性炭觸媒量，進而探討雙金屬活性炭觸媒對氧化降解效率之影響。圖1為活性炭劑量對氧化降解之染料化學需氧量(COD)的關係，如圖1所示0.05-0.5g之活性炭劑量其實並不影響化學需氧量的去除反應，但由其降解速率而言，短時間內活性炭0.5克之活性炭觸媒量於10分鐘可去除93%之染料COD，另一方面，如於氧化系統中以低劑量(0.05克)活性炭進行反應，則反應時間需達160分鐘方可達到94%之去除效果，而相較之下，僅加過氧化氫的氧化系統其去除率也只達40%。其原因為增加活性炭觸媒劑量，也等於增加染料分子於雙金屬觸媒表面吸附反應之機率及因活性炭上的雙金屬觸媒與過氧化氫進行氧化反應釋出大量的氫氧自由基增加碰撞之機率，因此如能加大上述對氧化反應之因素則會迅速加快自由基與污染物的反應之速度，因此高劑量觸媒系統可較有效於短時間內將染料分子分解，但低劑量觸媒系統中因催化過氧化氫之效率較低，自由基產生少，因而需時較久方能完成染料分子分解，然觸媒系統中有效自由基產生有一定的生命週期限制，當反應過程中自由基未能在其活性消失前與污染物反應，則自由基會失去活性而無法達成氧化降解效果，所以由圖1得知，即使活性炭觸媒的劑量很少但只要過氧化氫持續影響作用之下其染料在最終時間也可以被去除。

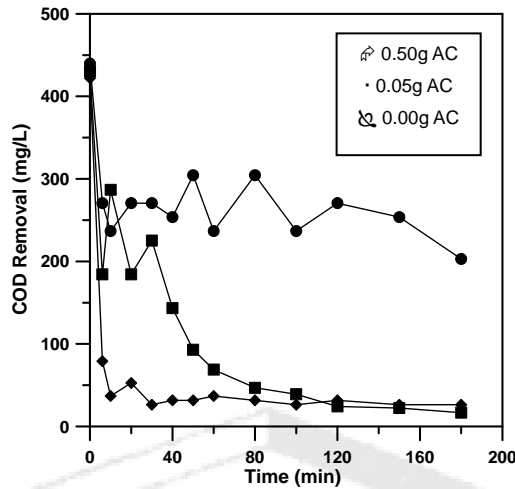
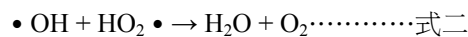
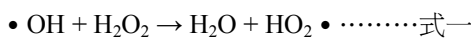


圖1 氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬觸媒添加法與過氧化氫對染料之COD催化降解之影響。

反應條件：0.1 M過氧化氫、400 mgL⁻¹甲基藍、反應溫度80℃、0.5L

三、過氧化氫濃度變化對氧化降解效率之影響

本實驗系統中所添加之氧化劑為過氧化氫，高級氧化程序中，氧化反應中氧化劑的利用效率決定有機污染物降解程度與處理後之濃度是否通過排放標準，過多的氧化劑不僅會造成經濟成本的增加，也可能讓氧化反應系統中過氧化氫相互形成自由基形成終止反應，因而不利於有機物之氧化降解。文獻有提及以銅或鐵等氧化物之氧化反應主要以非均相觸媒法使過氧化氫形成氫氧自由基並與有機物進行氧化降解反應^(21,22)，本研究為利用氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬觸媒催化過氧化氫產生強氧化劑氫氧自由基(·OH)，然而系統中過氧化氫濃度的添加會影響系統中氫氧自由基的產生量，而氧化降解速率也隨之改變⁽²³⁾。Schrank等人(2007)曾提及氫氧自由基可有效的攻擊芳香環狀化合物⁽²⁴⁾，如圖2所示，當過氧化氫劑量較高時，氧化反應可於6分鐘迅速將染料分子降解完成，反應6至180分鐘時反應較不明顯，其可能之原因為染料環狀結構被打開後，進一步的氧化反應需更大之活化能，但此時過氧化氫反應產生氫氧自由基濃度減小，所以無法有效進行進一步之降解反應，但值得注意的是，過多的氧化劑會因為過氧化氫與本身分解形成的氫氧自由基互相結合形成過氫氧基(HO₂·)進而進行終止反應式一、式二(Walling et al. 1975; Neamtu et al., 2004)(25, 26)，因而導致系統降解效率變差，為探討過氧化氫的多寡是否影響染料消除的影響，由圖2得知，當過氧化氫濃度在較高的情況時，其去除效果較好，觀察COD去除率添加0.1M過氧化氫之系統有較好的去除效果，於10分鐘可達去除率91%，180分鐘過後更可到達約94%的去除效果；而系統添加0.01M及只利用活性碳吸附180分鐘後分別僅有70%及51%的去除效果。所以本實驗從批次氧化的實驗結果得知，當氧化劑量提高至0.1M時，系統降解效率變差之現象並未出現，因此可推論當過氧化氫濃度達0.1M時，氫氧自由基之終止反應並未出現，因此本實驗中過氧化氫的劑量與染料的去除效果成正比之關係。



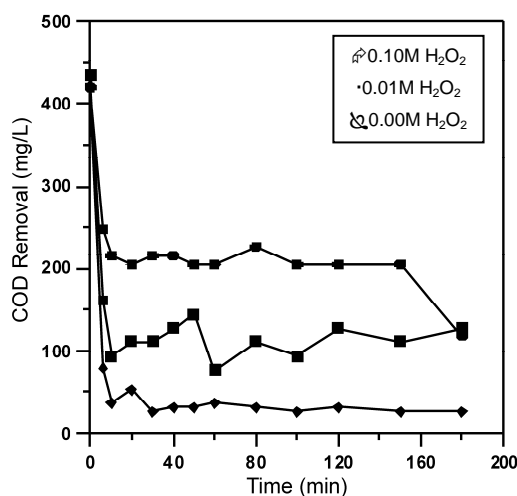


圖2 過氧化氫添加法與氯化銅與硫酸亞鐵雙金屬觸媒對染料之催化影響
反應條件：0.5g活性炭觸媒、400 mgL⁻¹甲基藍、反應溫度80°C、0.5L

但以上結果似乎不能完全印證過氧化氫在此批次氧化系統中與氫氧自由基間之關係性，一般而言，非均相觸媒氧化系統之殘留過氧化氫濃度常與氫氧自由基之存在極大相關性，因此探討批次氧化系統中過氧化氫殘留濃度有助於了解與氫氧自由基間之關係性，圖3為反應條件：0.1M過氧化氫、0.05g活性炭觸媒、400mgL⁻¹甲基藍、反應溫度80°C、0.5 L下，過氧化氫殘留濃度與COD去除率之相關圖，圖3觀察得知，在過氧化氫0.1M與活性炭觸媒量最低(0.05g)的狀態下，仍可達到很好的COD去除率，並與過氧化氫殘留濃度相比較。隨著時間的變化，過氧化氫與活性炭觸媒的接觸時間越長所產生的氫氧自由基也越多及過氧化氫消耗也越多，而到達120分時過氧化氫濃度幾乎消耗殆盡，而COD去除率也趨於平緩，當過氧化氫持續作用下，氧化180分鐘時其COD去除率可達96%。由此氧化系統之殘留過氧化氫濃度可得知，低劑量活性炭觸媒使過氧化氫的消耗速度減慢，且較能有效氧化降解甲基藍染料，由此本實驗可獲得以下的初步結論，當染料廢水以觸媒氧化方式進行降解時，如何有效控制過氧化氫分解速率將是有效提升氧化效率非常重要的步驟。

四、起始pH值變化對氧化系統的影響

在過去文獻中，Chou等人⁽²⁷⁾曾提及對於類芬頓法之氧化程序中，pH值顯著影響氧化之結果，而類芬頓法之氧化反應最佳的pH範圍為3~4⁽²⁸⁾，在Schrank等人⁽²⁴⁾提到，當氧化環境中pH值過高時氧化劑所釋出的氫氧自由基會減少，而在Aleboye等人⁽²⁹⁾的研究中，染料去除效果最好的pH值範圍在3.5到5.5之間，高於5.5或低於3.5其初始反應速率就會減少，為進一步了解雙金屬活性炭觸媒於不同反應pH值下對氧化效率之影響，本實驗以不同起始pH值探討對甲基藍染料氧化降解速率之影響，圖4為不同pH值下對甲基藍染料的去除率關係圖，由圖可知，當pH=9時與其他pH=4、7相比較之下，COD去除速率較為緩慢，在pH=9於60分鐘時其去除率只達42%，而如果調整pH值至4或7時期降解去除率可以達到95%，其可能之原因應該與類芬頓法氧化程序中，pH值對氧化結果的顯著影

響有關。一般而言，酸性染料的脫色率會隨pH增加而降低，鹼性染料的脫色率則會隨pH增加而增加，而中性染料之脫色較不受pH變化之影響。總體說來，pH值對活性碳觸媒吸附染料無任何影響或影響不大，但於本研究中染料氧化反應隨著反應時間增加至180分鐘，不同pH值的氧化系統之去除效果均可達97%，其原因為一般有機物之氧化反應皆為分子斷鏈氧化之型態，而有機酸常常為氧化過程中主要之中間產物，所以當有機酸生成時則溶液中氫離子濃度增加，pH值隨氧化過程降低，此時溶液中過氧化氫生成氫氧自由基之速率加快，因而氧化反應繼續進行直至氧化劑消耗完全為止，因此較低pH值之條件因氫氧自由基生成速率快而有較快之反應速率，反之因高pH值條件氫氧自由基生成速率慢因而影響氧化反應之反應速率。

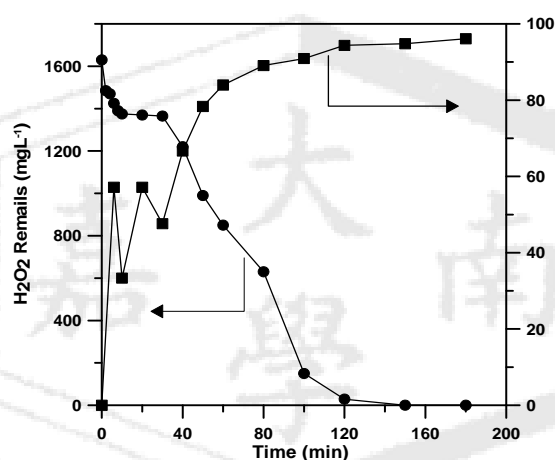


圖3 過氧化氫殘留濃度與COD去除率之比較

反應條件：0.1M過氧化氫、0.05g活性碳觸媒、400 mgL⁻¹甲基藍、反應溫度80°C、0.5L

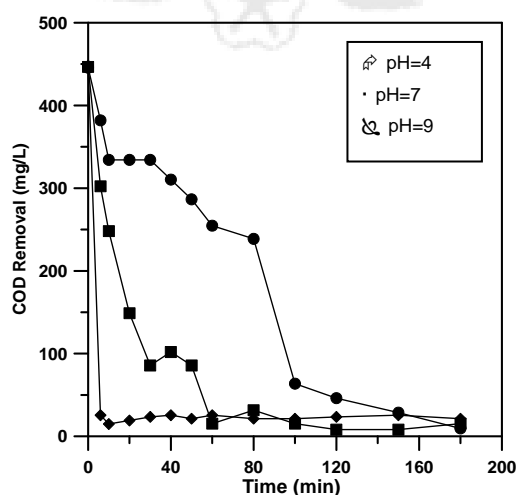


圖4 pH值變化與染料間COD之關係圖

反應條件：0.1M過氧化氫、0.3g活性碳觸媒、400 mgL⁻¹甲基藍、反應溫度80°C、0.5L

為印證本實驗中染料分子之氧化反應中有機酸為氧化過程中主要之中間產物，因有機酸生成時則溶液中氫離子濃度增加，pH值隨氧化過程降低，進而影響溶液中過氧化氫生成氫氧自由基之速率，因而本研究於氧化反應過程中測量氧化系統pH值之變化，圖五為氧化系統中不同起始pH值對氧化降解過程中COD變化之情形，由圖5可知，不論起始溶液之pH值為何，一旦氧化反應進行時其系統pH值皆呈下降之趨勢，系統中氫離子的產生率與起始pH值有關，因此由本實驗可得知圖五中pH=9時，水溶液起初因不易分解過氧化氫來生成氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)因而導致染料無法明顯降解，因此無法生成有機酸或無機酸來降低系統中pH值，一旦氧化反應進行時，其系統pH值緩慢下降且COD降解亦持續進行，與Koch et al.⁽³⁰⁾所提之氧化系統有類似現象，當反應進行一段時間之後因中間產物有機酸或無機酸的生成，利於pH值的降低也使得酸性染料存在於較易去除的環境下。

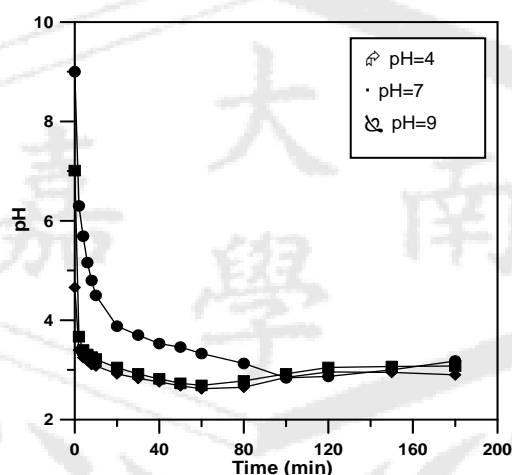


圖5 系統pH值變化對氧化系統pH值之關係

結 論

1. 增加銅金屬會影響孔洞結構、孔洞分佈狀態和比表面積大小，以利於氧化效率。
2. 過氧化氫的持久性為主要有效提升氧化效率非常重要的步驟。
3. pH值高低會影響染料降解效率，但隨時間拉長中間產物有機酸的生成，整體去除率隨之提高。

參考文獻

1. Lin, Sheng H. Kiang, Chang D. Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant *Journal of Hazardous Materials* 97: 159-171, 2003.
2. Pala, Ay&sz.Trkhk;egül Tokat, Enis Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Research* 36: 2920-2925, 2002.
3. Sonune, Amit Ghate, Rupali Developments in wastewater treatment methods, *Desalination* 167: 55-63,

- 2004.
4. Sponza, Delia Teresa Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54: 74-86, 2003.
 5. Hernando, M.D. Fernández-Alba, A.R. Tauler, R. Barceló, D Toxicity assays applied to wastewater treatment *Talanta* 65: 358-366, 2005.
 6. Tam, N.F.Y. Effects of wastewater discharge on microbial populations and enzyme activities in mangrove soils *Environmental Pollution* 102: 233-242, 1998.
 7. Moubarrad, Fatima-Zahra Lamghari Assobhei, Omar Health risks of raw sewage with particular reference to *Ascaris* in the discharge zone of El Jadida (Morocco) *Desalination* 215: 120-126, 2007.
 8. Zhou, H.Y.; Cheung, R.Y.H.; Wong, M.H. Bioaccumulation of organochlorines in freshwater fish with different feeding modes cultured in treated wastewater *Water Research* 33: 2747-2756, 1999.
 9. Selcuk, Huseyin Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes *Dyes and Pigments* 64: 217-222, 2005.
 10. Arslan, I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation *Journal of Hazardous Materials* 85: 229-241, 2001.
 11. Purkait, M.K. Banerjee, S. Mewara, S. DasGupta, S.; De, S. Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant *Water Research* 39: 3885-3890, 2005.
 12. Purkait, M.K. Vijay, S.S. DasGupta, S. De, S. Separation of congo red by surfactant mediated cloud point extraction *Dyes and Pigments* 63: 151-159, 2004.
 13. Selcuk, Huseyin Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes *Dyes and Pigments* 64: 217-222, 2005.
 14. D.H. Ahn, W.S. Chang, T.I. Yoon, Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochem.* 34: 429-439, 1999.
 15. Y.W. Kang, K.Y. Hwang, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Res.* 34: 2786-2790, 1999.
 16. A.D. Dhale, V.V. Mahajani, Studies in treatment of disperse dye waste membrane-wet oxidation process, *Waste Manage.* 85-92, 2000.
 17. W. Chu, C.W. Ma, Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Res.* 34: 3153, 2000.
 18. Y. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen, M. N. Ahmad, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Res.* 34: 927-935, 2000.
 19. 陳世雄、劉瑞美、丁名鋒、徐銘擇、洪睦雅、施琦玉、“鐵型活性炭觸媒氧化反應中過氧化氫對含苯胺廢水降解效能之影響”，*嘉南學報*，32: 13-23，2006。
 20. 環保署標準法，NIEA W517.50B。
 21. Shu HY, Huang CR, Chang MC. Decolourisation of mono-azo dyes in wastewater by advanced

- oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23. *Chemosphere* 29: 597-607, 1994.
22. Galindo C, Kalt A. UV/H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. *Dyes and Pigments* 40: 27-35, 1998.
23. 陳世雄、劉瑞美、洪睦雅、莫致豪，「鐵樹脂觸媒之特性及對水溶液中硝基酚氧化活性之探討」。
24. S. G. Schrank, J. N. R. Santos, D. S. Souza, Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂-UV process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 186: 125-129, 2007.
25. C. Walling, *Acc. Chem. Res.* 8: 125, 1975.
26. Neamtu, M., Zaharia, C. Catrinescu, C. Yediler, A. Macoveanu, M. Kettrup, A., 2004. Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Appl. Catal. B-Environ.* 48, 287-294.
27. Chou, S. H., Huang, C. P., Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 38: 2719-2731, 1999.
28. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Env. Sci. Tech.*, 26: 994-951, 1992.
29. A. Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74 Dye and *Pigments* 66: 129-134, 2005.
30. M. Koch, A. Yediler, D. Lienert, G. Insel and A. Kettrup Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI) *Chemosphere*, 46: 109-113, 2002.

ABSTRACT

Preparation of Activated Carbon Catalysts Immersed with Copper Chloride/Iron Sulfate and Its Application for Methyl Blue Oxidation

R. M. Liou*, S. H. Chen*, C.Y. Hsu*, C. L. Lai*, M. Y. Hung* and C. Y. Shih**

**Department of Environmental Engineering and Science,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science,
Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.*

***Department of Chemical Engineering,
Chengshiu University,
Kaoshiung, Taiwan 833, R.O.C.*

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to prepare the porous activated carbon catalyst for dye degradation with discarded coconut shells by using the copper chloride and iron sulfate as the chemical activation agent. The influent factors on the COD removal of methyl blue in oxidation were considered by reaction temperature, dosage of catalyst, and pH. The metal ratios of Cu to Fe strongly affect the pore properties and surface area of activated carbon. It also indicated the importance of dye adsorption capacity and activity of oxidation in wastewater treatment. It was found that optimum bimetal ratio dominated the pore volume of activated carbon. On the other hand, the increase in pore size and BET surface area on activated carbon benefited the methyl blue adsorption in carbon matrix and the dye diffusion in the pore structure. The efficiency of oxidation was mainly limited by the dosage of catalyst and the oxidant concentration. Increase of the dosage of catalyst and the oxidant concentration could increase the reaction rate of oxidation. It was concluded that the pore properties of activated carbon significantly affected the adsorption behavior of dye in carbon matrix, and the dosage of catalyst and the oxidant concentration played the important roles to determine the oxidation rate of dye in wastewater.

Key words : Activated carbon, Copper chloride/ iron sulfate, Adsorption, Catalytic oxidation, Methyl blue