

# 九十二年度農委會科技計畫期末全文報告

## 農場廢棄物資源化研究一

農業廢棄物製成氣狀有機污染物洗氣廢水氧化觸媒活性碳之研究

92 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

計畫主持人：劉瑞美

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中華民國九十二年十二月三十一日

# 行政院農業委員會補助研究期末報告書

資訊庫編號：921585

計畫主管機關 行政院農業委員會

計畫執行機關 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫名稱 農業廢棄物製成氣狀有機污染物洗氣廢水氧化觸媒活性  
碳之研究

國科會  
審議編號

9221011000080201Z1

農委會  
計畫編號

92 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

# 九十二年度農委會科技計畫期末摘要報告

## 農場廢棄物資源化研究－

農業廢棄物製成氣狀有機污染物洗氣廢水氧化觸媒活性碳之研究

審議編號：9221011000080201Z1

農委會計畫編號：92 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

主管機關：行政院農業委員會

執行單位：嘉南藥理科技大學

計畫主持人：劉瑞美

聯絡人：劉瑞美

電話號碼：06-2660035

傳真號碼：06-2669090

期程：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

經費： 全程 仟元 92 年度 420 仟元

### 執行情形：

一、執行進度：	預定%	實際%	比較
當年	100	100	
全程			
二、經費支用：	預定(仟元)	實際(仟元)	支用率%
當年	420	372.699	88.73
全程			

### 三、主要執行成果：

- (1)以二氧化碳物理活化稻殼製備活性碳，二氧化碳流量與最終活化溫度是決定活性碳物化性質之關鍵，將其應用於染料廢水去色有良好效果。
- (2)以硫酸亞鐵化學活化蔗渣與椰殼製備活性碳，活化溫度及活化劑濃度對活性碳之特性影響大，應用於染料廢水與酚有良好氧化效果，其氧化效率與表面所帶的羧基含量有關。
- (3)觸媒活性碳處理有機洗氣廢水，對溶劑去除率與總有機碳去除效能分別為50~100%與30~80%。此氧化系統於混合廢水處理仍能維持高氧化效率。

### 四、計畫變更說明：無

### 五、落後原因：無

### 六、主管機關之因應對策(檢討與建議)：

九十二年度農委會暨所屬機關科技計畫期末報告書  
農業廢棄物製成氣狀有機污染物洗氣廢水氧化觸媒活性碳之研究

審議編號	9221011000080201Z1	計畫編號	92 農科-8.2.1-糧-Z1(2)
------	--------------------	------	---------------------

重要成果及效益：

- (1)以二氧化碳物理活化稻殼製備活性碳，二氧化碳流量與最終活化溫度是決定活性碳物化性質之關鍵，將其應用於染料廢水去色有良好效果。
- (2)以硫酸亞鐵化學活化蔗渣與椰殼製備活性碳，活化溫度及活化劑濃度對活性碳之特性影響大，應用於染料廢水與酚有良好氧化效果，其氧化效率與表面所帶的羧基含量有關。
- (3)觸媒活性碳處理有機洗氣廢水，對溶劑去除率與總有機碳去除效能分別為50~100%與30~80%。此氧化系統於混合廢水處理仍能維持高氧化效率。

# 行政院九十二年度科技計畫期末報告書

暫 不 公 開	智 財 權	密 件
------------------	-------------	--------

計畫主管機關

行政院農業委員會

計畫執行機關

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫名稱

農業廢棄物製成氣狀有機污染物洗氣廢水氧化觸媒活性碳之研究

國科會  
審議編號

9221011000080201Z1

農委會  
計畫編號

92 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

# 九十二年度農委會科技計畫 期末報告

計畫名稱：農業廢棄物製成氣狀有機污染物洗氣廢水氧化觸媒活性碳之研究

計畫編號：92 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

研究人員：劉瑞美 陳世雄 許菁珊 洪睦雅

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

## 摘 要

本研究擬開發新型觸媒活性碳處理經洗滌塔單元所淋洗之有機廢氣，模擬之洗氣廢水(包括:含丙醇,丁醇,戊醇, 甲基胺,乙基胺與 N-甲基四吡咯酮等溶劑)，已完成建立洗氣廢水之氧化降解及其檢量線，因實驗中所使用之溶劑沸點分布廣，由反應條件探討發現反應物之濃度、 $H_2O_2$  之濃度、洗氣廢水之組成對觸媒活性碳/氧化系統之反應速率有極大之影響，初步於反應溫度  $80^{\circ}C$  下( $0.4M H_2O_2$  濃度)，對丙醇,丁醇,戊醇, 甲基胺,乙基胺與 N-甲基四吡咯酮等溶劑之洗氣廢水中的溶劑去除率可達 96%以上與總有機碳去除效能約可達 80 %以上。由本年度之執行成果發現反應條件(如:雙氧水添加量,觸媒添加量等參數)之變化對觸媒活性碳氧化處理系統之氧化效率有顯著之影響且以適當之觸媒與氧化劑組成，可以有效降低上述洗氣廢水之濃度與提升有機碳去除率。

關鍵詞：椰殼、活性碳、觸媒、表面積、酚、等溫吸附、氧化

## 前 言

活性碳 (activated carbon) 為一多孔性物質，在環境工程應用中，經常被應用在水與廢水或工業廢氣的有機污染物的去除。在不同的原料(如：椰殼、蔗渣、稻殼)和不同製作條件下(如：活化劑濃度、活化溫度、升溫速率等)可製出其不同直徑之孔洞分布與中孔及微孔構造<sup>(1)</sup>，通常活性碳的比表面積可達  $500-1500 m^2/g$ ，由於活性碳本身擁有高表面積之特性，故適用於吸附有機污染物<sup>(2)</sup>。活性碳之原料選取，可以高碳及低無機物含量的物質作為原料，經適當之製作程序，已研製出各種活性碳<sup>(3,4)</sup>。

國內目前每年約有 30 萬噸的椰殼廢棄物<sup>(5)</sup>，基於廢棄物資源化的原則，所以本

研究則以化學活化方法碳化椰殼，以製出觸媒活性碳，並比較在不同化學含浸濃度下其孔洞的差異，及其對酚吸附能力與氧化能力之比較分析。以利找出良好的活性碳製備程序並得到吸附能力與氧化能力佳的觸媒活性碳。希冀能解決農業廢棄物之處置問題，同時又能達到廢棄物資源化之目的。

活性碳的孔徑十分複雜，孔徑從幾個 nm 的微孔到肉眼可見到的巨孔，分布範圍很廣，據 Dubinin<sup>(6)</sup> 界定孔徑小於 2 nm 稱為微孔(micropores)；孔徑在 2-50 nm 則稱為中孔(mesopores)，超過 50 nm 稱為大孔 (macropores)。而活性碳孔徑的分布是十分重要的，決定於這些不同孔徑的類型則是因為不同活性碳原料。另外根據 Rodriguz-Reinoso et al.<sup>(7)</sup> 指出含有大孔及中孔的產生多是決定於汽化反應，在汽化反應中通入 CO<sub>2</sub> 氣體，可使活性碳中的鐵形成含有中孔的機制。

活性碳的製作分成兩個過程<sup>(8)</sup>，首先是將原料碳化 (carbonication)，將含有高碳比的原料熱解 (pyrolysis)，這步驟的主要目的是將非碳的物質去除，使之成為多孔性結構質體的基礎。在碳化過程的產物之碳原子結合芳香族環，使之產生自由裂隙。一些經裂解後的碳氮化合物或焦油性物質會將這些裂隙阻塞，進而影響到活性碳的吸附能力，因此只經碳化的初成品尚無高比表面積與高微孔結構之特性，故需進一步驟的活化，來獲得更良好的孔洞結構，以增加活性碳吸附能力<sup>(8,9)</sup>。而活化程序可分為物理活化和化學活化方法<sup>(9)</sup>：

- 一、物理活化：通常在此過程中通入水蒸氣或二氧化碳或一起混合使用來進行氧化反應的活化過程。
- 二、化學活化：此步驟是將含浸活化劑的原料進行熱裂解，目前活化劑多用氯化鋅或磷酸。

由於活性碳廣泛利用於水處理工程上，尤其是在給水工程方面利用活性碳吸附之應用非常廣泛<sup>(11,12,13,14)</sup>，90 年度之計畫選用稻殼做為活性碳之製備材料以製出低成本活性碳，以醋酸與磷酸進行化學性活化處理，變化不同之含浸劑濃度(0.3,0.4 及 0.5 M)、最終活化時間(0.5, 1, 2, 3 及 4 小時)與炭化溫度(600, 750, 800, 850 及 950°C)

等條件，探討熱裂解過程對碳化產物化學性質之影響。結果顯示以磷酸進行化學性活化所製備出的活性碳品質較佳，最終活化時間之長短對活性碳成品之表面 pH 值、灰份含量與含水率之變化影響不大，高含浸劑濃度將使活性碳成品之灰分含量及表面親水特性降低，以 0.3 M 磷酸於 800 °C 活化 1 小時所得之活性碳品質最佳，對有機染料之去色效果可達 95.6 %；且其最終活化溫度僅需 750 °C，顯示製備過程中含浸劑濃度與最終活化溫度對活性碳之吸附及表面性質影響甚大，而以醋酸進行化學性活化所製出之活性碳品質較差，與 89 年度物理性活化結果相較，則可發現化學性活化可降低碳化產物之灰份含量，且可提高其表面之親水特性，顯示化學性活化製出之活性碳品質較物理性活化法為佳，但考量其吸附特性及處理效率，吸附性活性碳之製造成本及處理再生費用，均是造成此項技術推廣之瓶頸。

為有效增進活性碳對污染物之去除效率與國內大宗高碳質農業廢棄物之棄置問題，並使農業廢棄物達到最佳的資源化應用，本研究擬以不同炭化與活化程序處理高碳質之農業廢棄物製成有機廢氣氧化處理的觸媒擔體，傳統之無機氧觸媒常以氧化物作為擔體，應用於氧化處理單元常需要高溫高壓之反應條件，然炭化後之農業廢棄物因具有高表面積與化學活性之特點，故可以於常壓低溫條件下進行觸媒氧化反應單元處理，本研究擬開發新型觸媒活性碳處理經洗滌塔單元所淋洗之有機廢氣，藉由觸媒活性碳之表面官能基分析、孔隙特性探討與有機污染物之基質質傳特性等了解，以評估熱解後的農業廢棄物做為觸媒活性碳擔體材料的可行性。並藉初期應用於含有機廢氣之廢水氧化處理程序上，探討其對污染物之氧化效率，以做為未來應用於實場之參考。因應現今環境污染處理上大量使用活性碳與觸媒，此研究將可使農業廢棄物製成具有良好氧化效率的觸媒活性碳，以提高其應用範圍與附加價值。

## 材料與方法

### 一、農業廢棄物之選擇

選取高碳、低無機物含量的物質，經過適當的處理程序可研製成生物濾床之基材，以碳化程序將農業廢棄物進行熱裂解(pyrolysis)，以去除非碳性物質，使之成為



具有固定性與基礎性之多孔性結構的碳質體，碳化產物之碳原子所結合的芳香族環，為不規則片狀結構，故可產生自由裂隙，炭化過程後形成基礎性之不規則片狀結構，具備許多自由裂隙與多孔性結構，可利用此基材做為金屬觸媒之擔體，使觸媒金屬能於高溫燒結時分布於其表面。因此碳化前以活化劑含浸等方法加以表面改質，變化不同之活化程序將可將獲致不同表面特性與孔隙組成之多孔性結構碳質體。

## 二、農業廢棄物之前處理

所使用的椰殼原料先以一般自來水反覆洗淨，再以蒸餾水沖洗後，放入  $103 \pm 2$  °C 烘箱中烘乾至少 24 小時，之後取出乾燥保存備用。

## 三、含浸硫酸亞鐵活化劑

配製 0.1、0.2、0.3、0.4 與 0.5 M 的硫酸亞鐵溶液，並以 1:1 (v/v) 的比例和洗淨並經烘乾後的椰殼混合，在 85 °C 恆溫震盪器中，以 100 rpm 的震盪速度進行含浸，3 小時後取出，並放入  $103 \pm 2$  °C 的烘箱中烘乾，再以純水進行水洗，之後再儲存於乾燥器內，備用。

## 四、觸媒活性碳的製備

分別以不同濃度的硫酸亞鐵活化含浸過的椰殼（一次約取 70 g 左右），後置於固定式裂解反應器中，並以 50 mL/min 的流量通入高純度的氮氣，以 8 °C/min 的速率升溫，到達 400 °C 後停留 30 分鐘，續以相同的升溫速率繼續升溫 850 °C，並改通入 50 mL/min 的二氧化碳，到達 850 °C，之後，再停留 60 分鐘，待降溫後取出，即可得到活性碳成品，秤重後，即可計算活化產率。下述在各濃度活化的活性碳分別以 0.1 M Fe-AC、0.2 M Fe-AC、0.3 M Fe-AC、0.4 M Fe-AC、0.5 M Fe-AC 表示。

## 五、觸媒活性碳物化特性之測定

### 1. 孔隙結構測試

以氮氣吸附方式量測，使用的儀器是以微孔分析儀 (Micromeritics ASAP2010) 利用氮氣，在 -196 °C 下進行等溫吸附，利用吸附數據推算出活性碳的 BET 表面積、微孔體積、中孔體積和平均孔徑，再將活性碳的吸附能力和孔隙結構進行比較。

## 2. 活性碳之表面特性分析

以掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察活性碳之表面形態，以 X 光繞射分析儀(XRD)觀察活性碳表面的鐵之結晶形態，以元素繞射掃描儀(EDS)觀察活性碳之鐵含量。

## 3. 吸附平衡測試

將活性碳成品以 160 mesh 的篩網過篩，分別將取用 0.1 g 的活性碳和 100 mL 的 100 mg/L 酚溶液混合，在 35 °C、150 rpm 的恆溫震盪器中進行試驗間隔 10 分鐘取樣至 90 分鐘後改以 30 分鐘取一次樣，取樣後馬上以 0.45 μm 的濾膜過濾，以避免酚繼續的吸附在活性碳上。

## 4. 等溫吸附測試

分別配製濃度為 10、25、50、75、100、125、150、175、200、250 mg/L 的酚溶液各取 100 mL，分別與過 160 mesh 篩網之活性碳 0.1 g 在 35°C、150 rpm 的恆溫震盪器，混合進行吸附反應 3 小時，在時間終了時，馬上以 0.45 μm 的濾膜過濾出濾液，以避免酚繼續的吸附在活性碳上。

由上述的實驗得到活性碳對各濃度酚的飽和吸附容量( $q_e$ , mg/L)(平衡濃度 ( $C_e$ , mg/L)，另外加上原有的溶液初始濃度 ( $C_0$ , mg/L)、活性碳使用重量 ( $W$ , g ) 與溶液體積 ( $V$ , L)，經質量平衡可得：

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W}$$

## 5. 觸媒活性碳之氧化效率評估

實驗第一年擬以本研究室所製備之活性碳觸媒應用於水溶性較佳之有機氣體(如：乙醇、丙醇、丁醇、二甲基甲醯胺或甲基四吡咯酮等)之洗滌廢水氧化，以批次方式將定量洗滌廢水於三口圓形燒瓶內與於觸媒(1.5 g/500mL)及  $H_2O_2$  (0.1 M)，於溫度 70 °C 之反應條件下進行氧化反應，並以不加碳質體做為對照組，探討反應效率。

## 6. 分析方法

- (1). 污染物之濃度測定：係以氣相層析儀配合火焰離子偵檢器測定之。
- (2). pH 值測定：係以 pH meter(SUNTEXSP-2200)量測反應中之 pH 值變化。

(3).鐵溶出量：係以原子吸收光譜儀測定之。

(4).總有機碳測定：係以總有機碳分析儀測定之。

## 結果與討論

### 1.含浸劑濃度對觸媒活性碳孔隙分布特性之影響

活性碳化學活化程序中，含浸劑之濃度，對所製備出之活性碳結構有顯著影響，文獻中指出活性碳之表面積隨著含浸劑濃度增加而增加。由於活化劑可改變熱裂解的反應過程，具備了去氫且產生較少的碳氫化合物或氧化物特性，提生產率、降低孔洞的堵塞，更進一步形成交聯結構(Cross-Links)的微小孔隙的堅硬物質<sup>(40)(41)</sup>，並且Nevin Yalcin<sup>(42)</sup>等學者也證實硫酸亞鐵具備了活化的功能，因此所使用的硫酸亞鐵做為活化劑對於椰殼製備活性碳應會隨濃度而產生對表面積與孔隙特性之影響。

圖1為含浸劑硫酸亞鐵濃度為0.1~0.5 M活性碳(a-e)與未含浸活性碳(f)在不同相對壓力下對氮氣的等溫吸脫附曲線圖，由圖中吸附與脫附曲線可知，經過硫酸亞鐵含浸及未經含浸的活性碳單獨對於氮氣吸附曲線有明顯差異，於低相對壓力範圍( $P/P_0 < 0.2$ )及高相對壓力範圍( $P/P_0 > 0.2$ )中，未經含浸的活性碳的氮氣吸附曲線在低相對壓力範圍內氮氣的吸附量遽增，但在高相對壓力範圍時對於氮氣的吸附體積並未有明顯上揚的趨勢，根據IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)對於吸附曲線分類得知此種特徵屬於TYPE I 的形式<sup>(43)</sup>，據IUPAC分類此型活性碳之吸附特徵為微孔隙物質，因此可推論未經含浸製備活性碳孔洞結構存在了較多的微孔隙(micro-pore)。

圖1的吸附作用可分為三段重要的吸附特性範圍，第一段範圍為( $P/P_0 < 0.2$ )時，氮氣的吸附量隨相對壓力的增加而急速遽增，在第二段( $0.2 < P/P_0 < 0.8$ )的範圍內，氮氣吸附量呈現緩慢的增加，當到達第三段( $P/P_0 > 0.8$ )時，氮氣的吸附量會有再上揚的趨勢，且上揚趨勢的斜率隨著含浸濃度的提升的增加，此類型之吸附曲線代表該活性碳為多具中孔隙的物質，再結合氮氣的脫附曲線所產生的遲滯環(Hysteresis loop)也隨著含浸濃度增加，間隙也隨之增加，在過去研究中遲滯環間隙越大表示中孔隙越多，且為類似平板狀顆粒組成含裂縫狀。

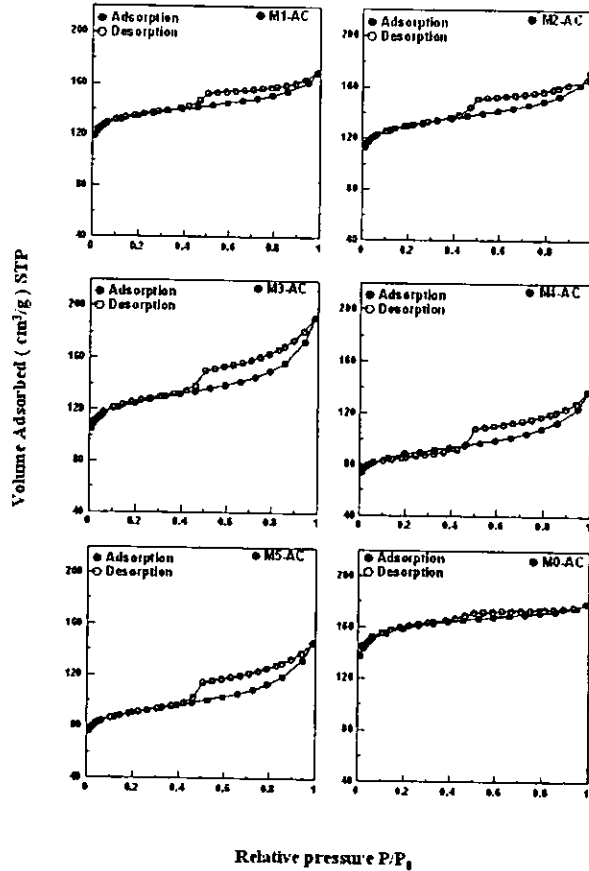


圖1. 不同含浸濃度製備之活性碳 (a-e) 及未含浸活性碳 (f) 於不同相對壓力下對氮氣之等溫吸脫附曲線圖

圖2為0.1~0.5M不同硫酸亞鐵含浸濃度所製備出活性碳的孔洞大小分佈圖(BJH method, Barrett Joiner and Halenda mothod)<sup>(46)</sup>, 圖中發現未含浸所製備出活性碳在孔洞直徑分佈最大部份分佈於11.5 Å, 且佔有0.01 cm<sup>3</sup>/g的孔洞體積, 另一部分孔洞直徑分佈則是在約32.4 Å有一波峰所佔體積有0.0007cm<sup>3</sup>/g, 根據IUPAC對於孔洞大小的分佈, 小於20 Å為微孔隙的範圍, 介於20 Å和500 Å大小的代表為中孔範圍而大於500 Å的孔洞直徑屬巨孔範圍, 很明顯的未經過含浸所製備出的活性碳其孔洞特性為具備大量的微孔以及少量的中孔; 而經過含浸硫酸亞鐵含浸濃度所製備出活性碳 (圖2 a-e), 其孔洞直徑的分佈狀態與未含浸所製備出活性碳相似, 其範圍介於10~12 Å及30~40 Å之間, 由圖可知活性碳中孔結構會隨浸硫酸亞鐵含浸濃度增加而增加, 而分

佈於微孔隙範圍的波峰會有輕微下降的趨勢，此一現象可推斷當含浸硫酸亞鐵時活性碳於成形過程中有助於中孔隙的形成，Liu, Zhichang等<sup>(47)</sup>指出此作用機制是由於含浸過後的鐵顆粒除了附著原料表面也會進入碳材內部，於製備過程中原料因熱裂解反應會形成微孔隙，此時附著於表面及內部的鐵顆粒會於微孔隙進行催化反應，將微孔隙擴大成中孔或巨孔。

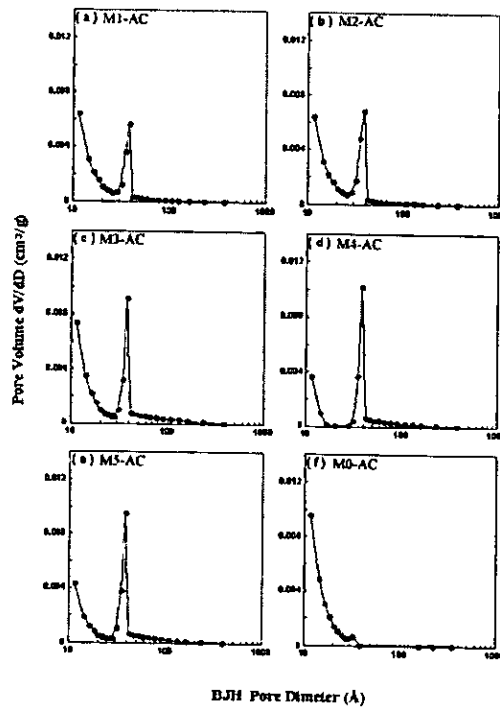


圖2. 不同含浸濃度製備之活性碳 (a-e) 及未含浸活性碳 (f) 之BJH孔洞分佈圖

表 1. 為不同含浸濃度製成之觸媒活性碳的物理特性表，而  $S_{BET}$  表示比表面積值， $V_{total}$  表示總孔體積， $V_{mi}(\%)$  表示微孔體積比， $V_{me}(\%)$  表示中孔體積比， $D_{mean}$  表示平均孔徑；顯示製成之活性碳 BET 表面積在  $340-530 \text{ cm}^2/\text{g}$  左右，隨著含浸劑濃度越高，表面積下降，平均孔徑則有上升的趨勢，但  $0.4 \text{ M Fe-AC}$  和  $0.5 \text{ M Fe-AC}$  的活性碳則相差不多。而隨著表面積的增加，總孔洞的體積也隨著升高，表示活性碳的孔隙分布大致相同。在中孔和微孔的比較上，可發現微孔的比例，隨著活化劑的濃度上

升而下降，反之，中孔的比例則隨之上升，顯示活化劑濃度升高時會產生較多的中孔比例，但因總孔隙降低，故含浸濃度上升時，中孔比例上升，BET 表面積卻隨之下降。而活性碳的孔徑則是隨活化劑濃度升高而增大，因此可說明平均孔徑會隨著中孔比例上升而增加，此種現象可能是因為裂解過程中，鐵顆粒會使原本的微孔形成中孔，因此中孔的比例提高<sup>(19)</sup>。

表 1. 活性碳孔洞結構分析

Sample	$S_{BET}$ (cm <sup>2</sup> /g)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{mi}$ (%)	$V_{mc}$ (%)	$D_{mean}$ (Å)
0.1M Fe-AC	528.75	0.2618	65.13	34.87	19.92
0.2M Fe-AC	505.11	0.2664	59.06	40.94	21.25
0.3M Fe-AC	482.38	0.2958	48.85	51.15	24.80
0.4M Fe-AC	336.95	0.2117	46.53	53.47	25.13
0.5M Fe-AC	348.54	0.2254	45.07	54.93	25.86

## 2. 活性碳表面分析—掃描式電子顯微鏡與 X 射線繞射儀

利用掃描式電子顯微鏡觀察活性碳之表面孔洞，可看出其蜂巢狀孔洞，以 EDS 與 XRD 分析其表面之鐵鹽結晶形態(圖 3 與圖 4)，可知含浸於硫酸亞鐵(Fe<sup>+2</sup>)中的椰殼經活化與碳化程序後，製成之活性碳成品表面之鐵鹽結晶形態較類似於 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>+3</sup>) 的形態，且活化劑含浸濃度之高低與活性碳表面 Fe<sup>+3</sup> 的濃度高度亦有正相關的現象。

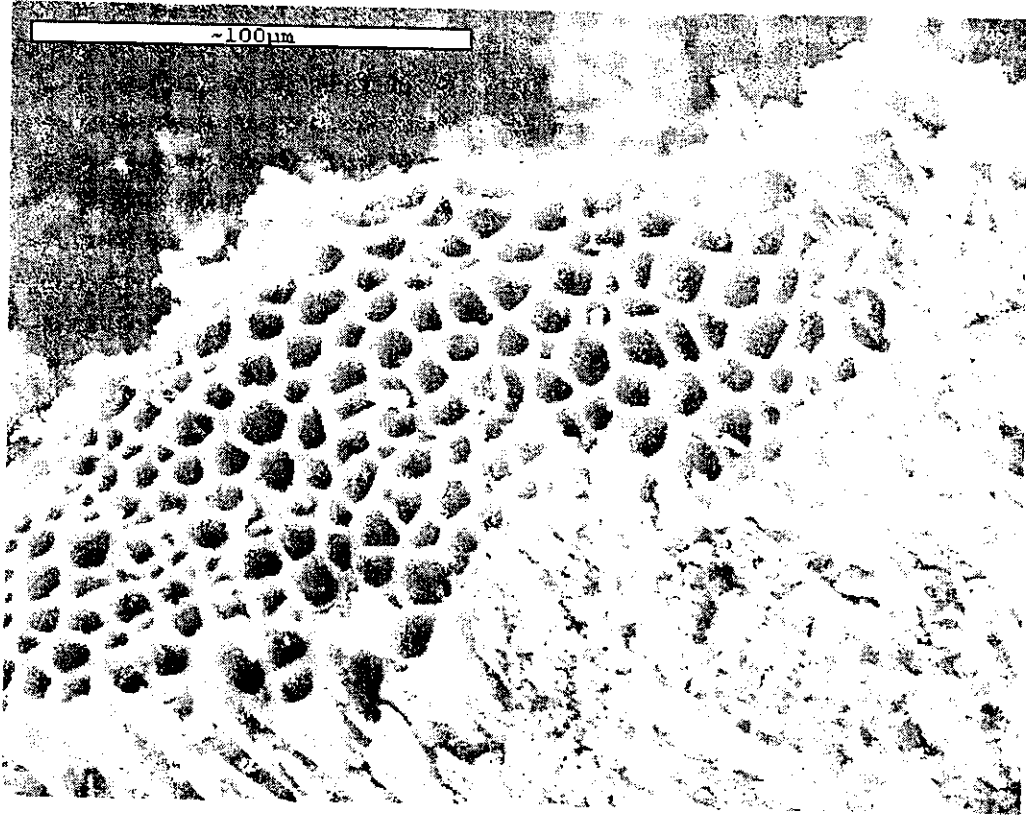


圖 3. 活性碳之掃描式電子顯微鏡照片

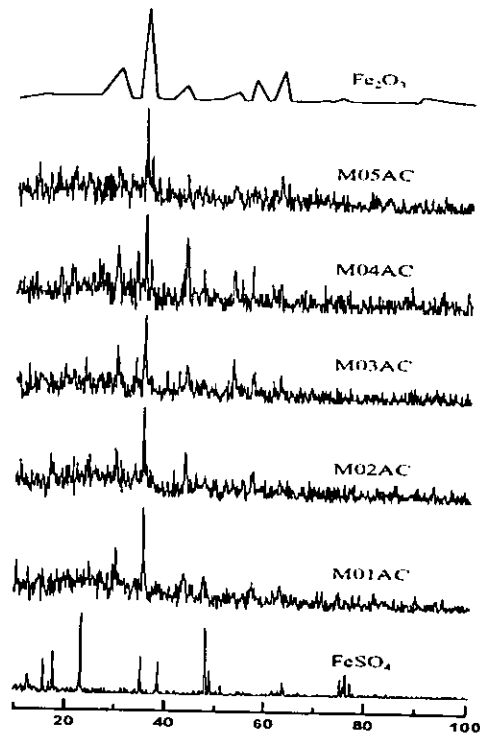


圖 4. 不同形態觸媒活性碳之 XRD 分析圖

### 3. 活性碳表面含氧官能基的定性及定量分析

在過去研究中活性碳之表面官能基的種類與含量對化學吸附作用有極重要之影響，分析本研究中所製備之不同含浸濃度的活性碳其表面官能基之種類及數量，以利探討活性碳之特性與其氧化能力之相關性，分別以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 進行光譜分析與 Boehm 酸鹼滴定法，進行活性碳表面官能基之定性及定量。

圖 5 為不同含浸濃度製備活性碳之傅立葉轉換紅外線光譜，圖中有八個較為明顯的吸收波峰，已詳細歸納並鑑定於表 2 之中，顯示含浸濃度的增加則活性碳之官能基吸收度相對增加，因此可推測在含浸濃度變化可影響活性碳之表面官能基種類與含量。且波數為  $3384\text{cm}^{-1}$  有明顯之 OH 吸附出現，且 OH 官能基之相對強度隨含浸劑增加而增加，另外可於  $1739\text{cm}^{-1}$  發現弱酸之羧基 (C=O) 之吸收，因此可以推測當三氧化二鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 於碳結構含量變多時，於活化階段所生成之羧基數量亦有增加之傾向，另一明顯吸收位置為  $1559\text{cm}^{-1}$ ，此吸收為芳香族 C=C 吸收振動，因此可知，當含浸之鐵濃度增加時則活性碳之芳香環結構亦明顯之增加，此外於  $1091\text{cm}^{-1}$  可發現 C=O 之二級碳之吸收振動現象，且此一吸收推測為醌 (quinones) 之吸收，此一觀點有待進一步以 Boehm 酸鹼滴定法證明之。

表 2. 含浸不同硫酸亞鐵濃度活性碳 FTIR 吸收圖譜

Wave numbers	Assignment
3384	$\nu$ (O-H)
1773 and 1845	$\nu$ (C=O) carboxylic-anhydrides
1739	$\nu$ (C=O) carboxylic-acid
1698	$\nu$ (C=O) lactones and quinones
1559	$\nu$ (C=C) aromatic ring
1091	$\nu$ (C=O) secondary
1018	$\nu$ (C-O) primary
884	$\nu$ (C-H) aromatic ring



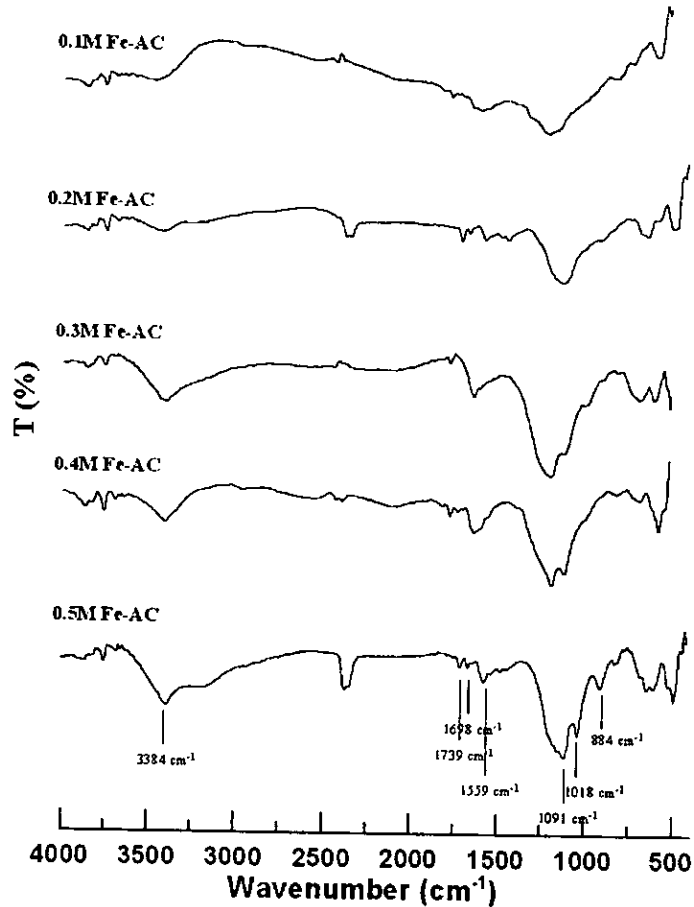


圖 5. 含浸不同硫酸亞鐵濃度活性碳之 FTIR 圖譜

表 3 為以 Boehm 滴定法來表示活性碳表面官能基含量，表中的 Phenolic、Lactonic、Carboxyl 皆為酸性官能基，除 Phenolic 含量隨含浸濃度增加而降低，Lactonic、Carboxyl 皆有增加的趨勢，由滴定結果與 FTIR 之光譜分析得知，當活性碳中鐵含量增加時可能會增加活性碳表面酸性官能基分佈比例，本研究所製備之活性碳表面含有鐵元素，因此在滴定时表面鐵元素會與 NaOH 形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之沈澱物，因而無法準確的定量其含量，但經由實驗結果皆發現鹼性官能基含量非常低。由上述結果得知，本研究所製備活性碳在表面官能基的含量，當提高含浸濃度可增加活性碳酸性官能基含量，但含浸硫酸亞鐵卻對鹼性官能基的生成無太大幫助。

表 3. 不同含浸濃度活性碳表面酸性含氧官能基之含量

Sample No.	Carboxyl (meq/g)	Lactonic (meq/g)	Phenolic (meq/g)	$T_A / S_{BET}$ ( $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ )
M1-AC	0.35	0.25	4.28	9.22
M2-AC	0.35	0.3	4.33	9.86
M3-AC	0.8	0.4	3.78	10.32
M4-AC	0.95	0.55	3.29	14.22
M5-AC	0.7	0.2	3.85	13.63

$T_A / S_{BET}$  : Total acidic group / surface area

#### 4. 等溫液相吸附曲線

圖 6 為不同含浸劑濃度製成之活性碳在 35°C 下對不同濃度酚溶液之平衡等溫吸附曲線，由圖可知各活性碳之飽和吸附容量與其 BET 值有一致關係，其大小順序為：0.1 M Fe-AC > 0.2 M Fe-AC > 0.3 M Fe-AC > 0.4 M Fe-AC > 0.5 M Fe-AC。本研究的活性碳表面積約在 350-530  $\text{cm}^2/\text{g}$ ，然其比表面積值之趨勢則不然，推測除表面積外，另有其他因素會影響活性碳之吸附特性。

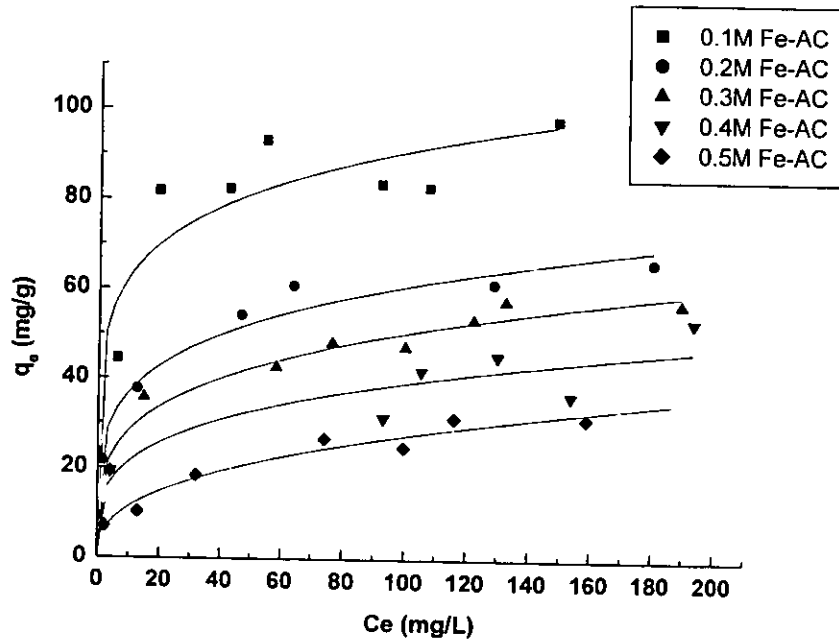


圖 6. 活性碳在 35°C 下對酚的平衡等溫吸附曲線

通常利用活性碳吸附液相有機物時，微孔是最終吸附的位置。而在活性碳的吸附過程中，被吸附之有機分子是經過許多過程的擴散，方能被活性碳吸附住，這些吸附的擴散過程是先經中孔，再被吸附於微孔<sup>(18,19)</sup>。一般的活性碳中孔比例約在 10—20%，本研究中所製備之活性碳的中孔比例較高，在吸附反應時有助於小分子酚(0.62 nm)更容易進入微孔，而達到吸附效果，顯示中孔的吸附能力雖弱，但適量的中孔比例是有助於液相吸附作用<sup>(19)</sup>。本研究所製備的活性碳，隨著中孔的增加，吸附能力下降，這是由於本研究製備的活性碳中孔比例約在 35—55%，雖然中孔的存在可有利於液相的吸附，然當中孔比例太高時，易使活性碳的微孔比例減少，反而降低活性碳之吸附能力，由以上之結果顯示，擁有較高比例微孔、低比例中孔的 0.1 M Fe—AC 有著最佳的吸附能力，相反的，0.5M Fe—AC 因微孔比例低，中孔比例高，所以吸附效果最差，因此判斷酚溶液的最終吸附發生於微孔而非中孔。

#### 5. 活性碳觸媒對洗氣廢水之氧化降解與有機碳移除效率之關係

將製成之觸媒活性碳應用於模擬洗氣廢水之氧化作用中，於溫度 80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳、0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之反應條件下，進行各模擬洗氣廢水之氧化效率評估。圖 7-9 為活性碳觸媒對丙醇(propyl alcohol)、丁醇(butyl alcohol)、戊醇(pentyl alcohol) 洗氣廢水的氧化降解作用與總有機碳移除效率圖，氧化時間 180 分鐘，每隔 10 分鐘採樣分析溶液之污染物去除率、總有機碳殘餘濃度。結果顯示，反應溶液之 pH 值於反應 10 分鐘時即由 4.5 降為 3 左右，隨反應物之種類不同，溶液 pH 值之下降幅度略有不同，根據 Alvarez 等人<sup>(9)</sup>指出水相中之有機污染物在觸媒氧化作用中，中間產物的生成會使反應系統的 pH 值有明顯的下降，本研究之觀察亦發現之降低應是氧化反應中間產物所導致，於本研究中，反應 80 分鐘後，發現有機醇濃度 500mg/l 時，轉化率大小依序為戊醇>丁醇>丙醇，其轉化率由 86% 上升至 96% 左右，由此結果可知當同一劑量之氧化劑與觸媒量下對於有機醇類之氧化作用高碳數之醇有於在碳觸媒氧化系統中佔優勢，另一方面由 TOC 之轉化率關係亦可得知當洗氣廢水中含 500mg/l 有機醇時，其總有機碳之降解率約 50%~60%，其有機碳之降解率與有機醇之降解率有異於

各別污染物之移除轉換率,另由圖中得知當污染物濃度由 500mg/l 上升至 5000mg/l 時,不論洗氣廢水污染物之轉化或是總有機碳移除率皆隨之降低,當濃度高達 5000mg/l 時其轉化率已降至 30~40%且 TOC 之移除率下降至 20%左右,其原因為氧化反應中氧化劑之劑量固定 0.1M 在反應期間已消耗完畢,所以當濃度增加時其轉化率與 TOC 移除率亦隨濃度之增加而降低。

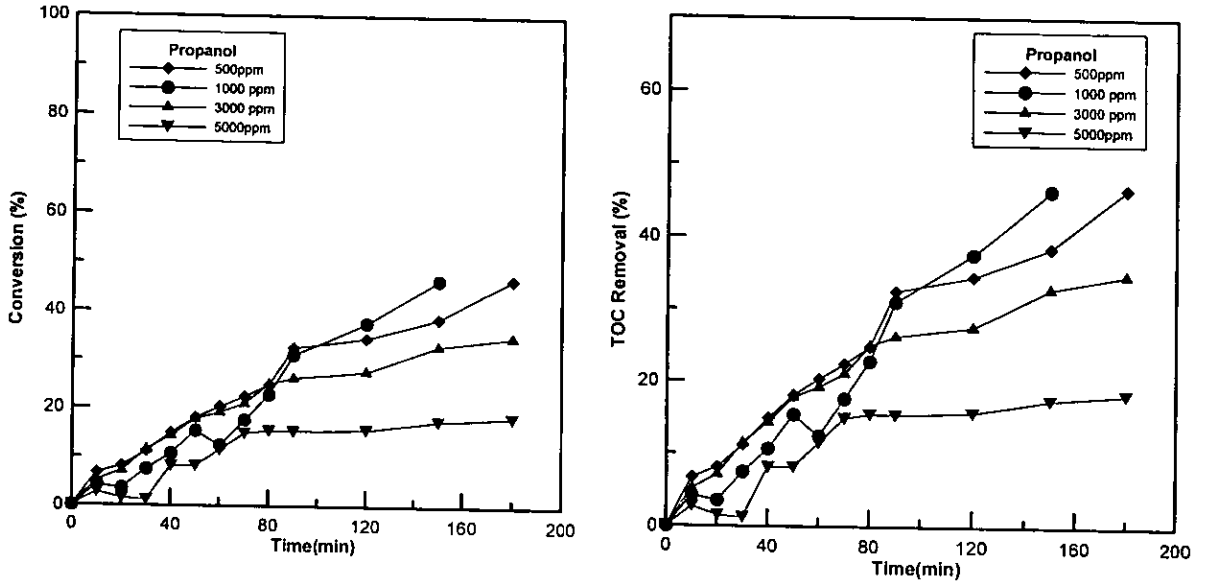


圖 7. 觸媒活性碳對有機醇類洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup>觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

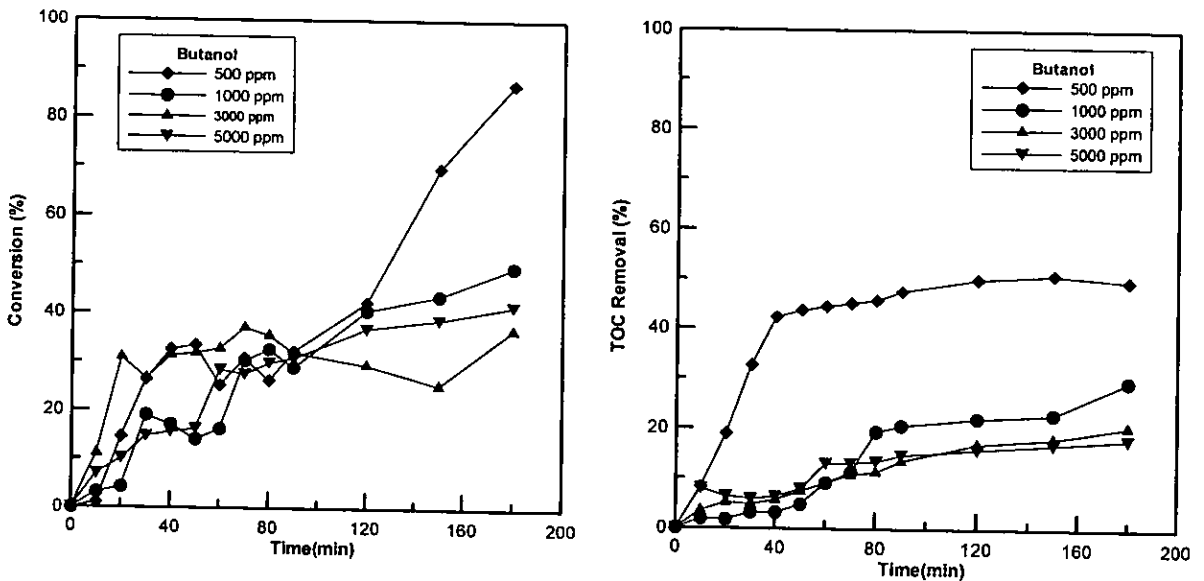


圖 8. 觸媒活性碳對有機醇類洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup>觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

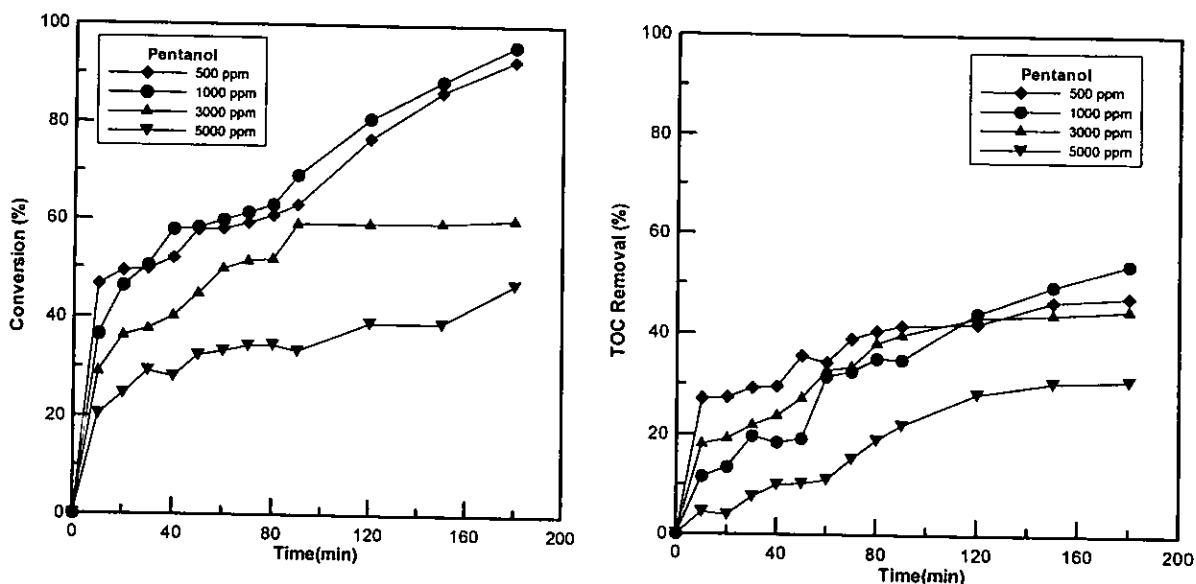


圖 9. 觸媒活性碳對有機醇類洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

## 2. 有機胺類之氧化降解

圖 10-11 為甲基胺與乙基胺之轉化率與有機碳物去除率之關係圖。由圖可知當氧化反應於溫度 80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳、0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之反應條件下，有機胺類之轉化率隨著濃度增加而降低，當反應時間到達 180min 時其轉化率皆可達 80% 左右，其轉化率略低於有機醇類，且由途中可知不同濃度下之轉化率乙基胺皆略高於甲基胺，因此由實驗結果可以判斷當碳數提高時對有機胺類之氧化效率有利，另一方面於總有機碳之降解關係圖中可知，不論甲基胺或是乙基胺其總有機碳移除率皆不理想(低於 20%)，由於 TOC 之移除率代表廢水中有機物被降解之總量，低於 20% 之 TOC 移除率，可知胺類化合物在轉化降解反應中不易被完全轉化成最終產物，大部分之產物皆停留在中間產物階段。

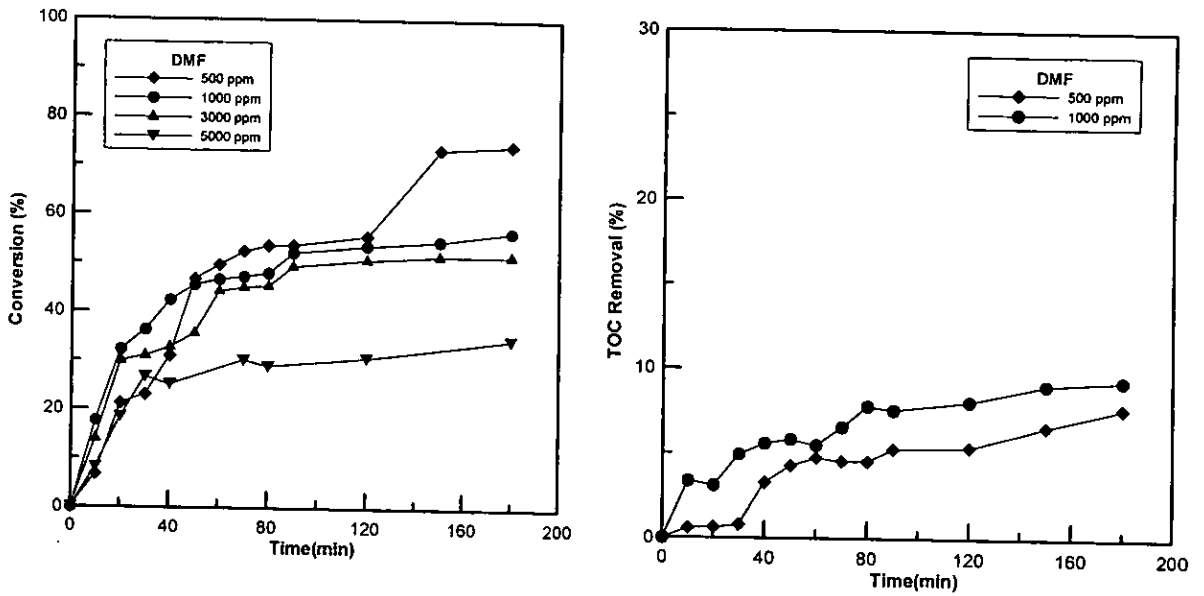


圖 10. 觸媒活性碳對甲基胺類洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

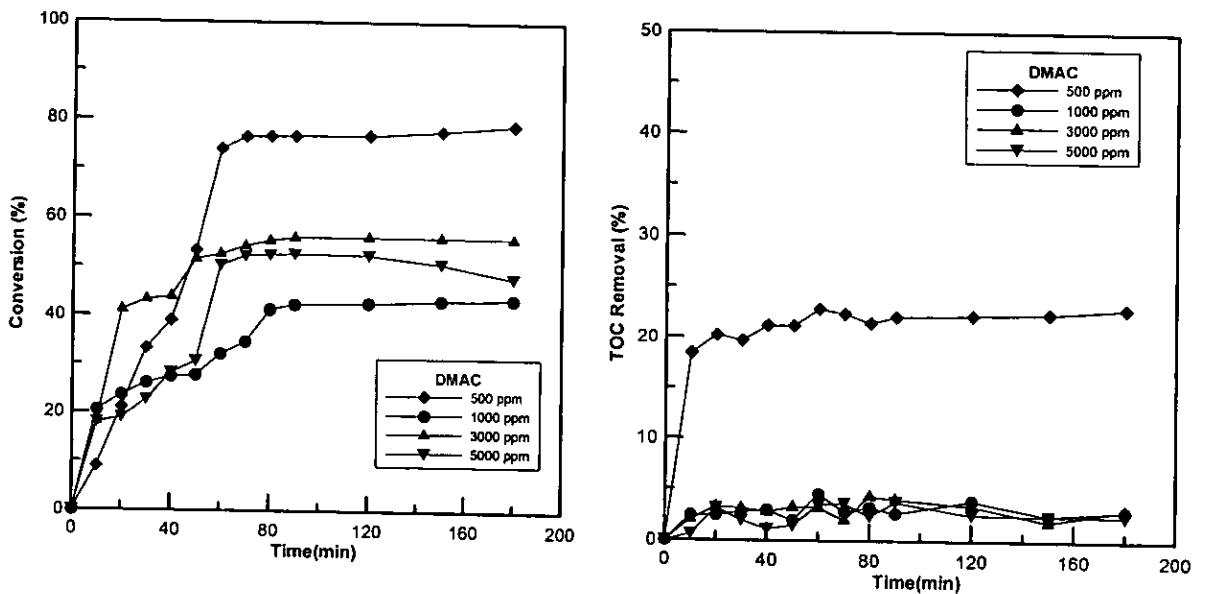


圖 11. 觸媒活性碳對乙基醇類洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### 酮類化合物之氧化降解

圖 12 為 N-甲基四吡咯酮(NMP)模擬洗氣廢水之氧化作用與 TOC 移除率之關係圖,由氧化之降解率可以發現再 500ppm 時吡咯酮之轉化率高達 96%以上,當洗氣廢水

中之有機物濃度升高時其轉化率亦隨之降低,其終止反應之時間較胺類與醇類長,由 NMP 之高氧化轉換率之情況可改推論碳觸媒氧化系統對於環狀有機化合物之初始反應速率遠較有機醇類與有機胺類快,另一方面由 NMP 之 TOC 移除情況得知,其在相似濃度下之 TOC 轉化率亦較有機醇類與有機胺類來得高,在反應條件下,500mg/l NMP 在 180min 反應時已有 70%以上之 TOC 之移除率,此一結果為在同一觸媒與反應氧化劑濃度下速率最佳者。

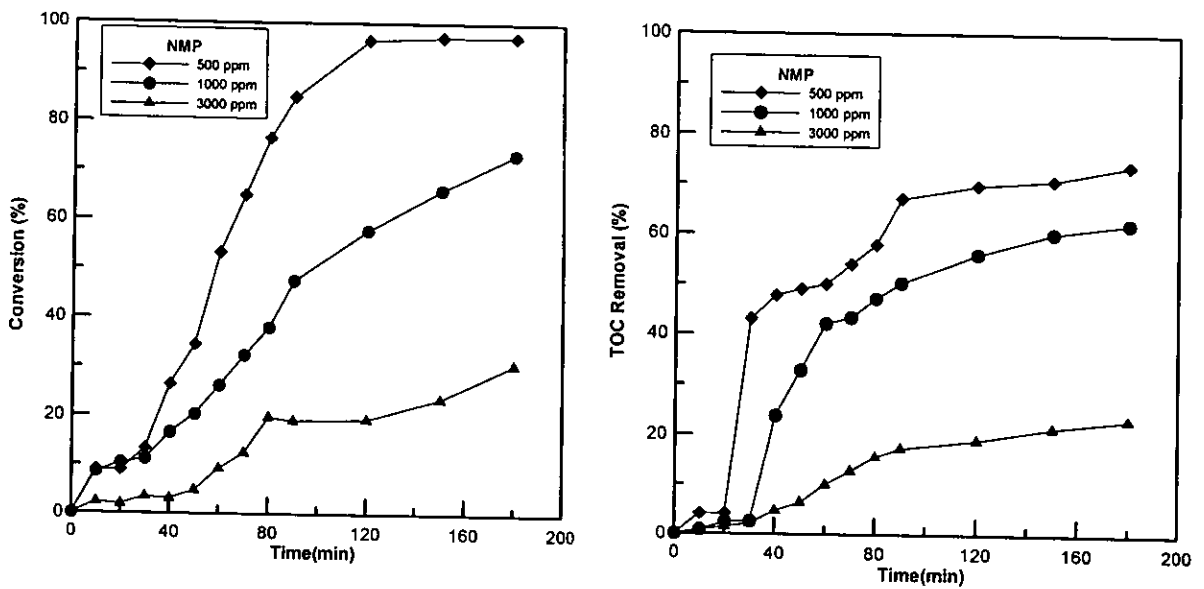






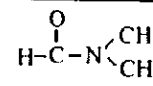
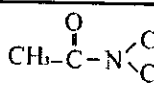
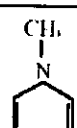
圖 12. 觸媒活性碳對 N-甲基四吡咯酮洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup>觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

#### 6. 洗氣廢水性質與反應過速率之關係

由上述討論得知,當氧化反應條件控制在一定情況下反應之轉化率與 TOC 移除率差異甚大,因此之化合物之分子結構及其沸點列於表 4,應將上述圖中 500mg/l 下之污染物濃度廢水氧化過程以提交一階之方式,利用回歸來得降解速率之方程式,列於表 5,由表中可之各項污染物之一階反應動力是其線性程度,尚且良好,由表中可以得知,有機醇之反應速率常數為戊醇>丁醇>丙醇,此一回歸之結果與圖 7~9 所獲知結論吻合,而且有機胺類之反應速率常數亦為乙基胺>甲基胺,在表 5 中可發現污染物乙基胺與吡

酮之速率常數最大,但胺類化合物之 TOC 轉化率不佳,而酮類而有 70%以上之轉化程度,由此可見在碳觸媒氧化系統中有機物之型態(官能基之種類)亦可能是影響氧化速率重要之因素之一。

洗氣廢水有機物之基本性質

Ethanol	Propanol	Butanol	pentanol	Dimethylformamide (DMF)	Dimethylacetamide (DMAC)	N-methyl pyrrolidone (NMP)
乙醇	丙醇	丁醇	戊醇	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	N-甲基吡
b.p. 78°C	b.p. 97°C	b.p. 117.7 C	b.p. 138 C	b.p. 153°C	b.p. 163 C	b.p. 206°C
M. W. 46.	M. W. 60.	M. W. 74.	M. W. 88	M. W. 73.	M. W. 87.	M. W. 81.
						
溶劑、清洗劑	溶劑、清洗劑	溶劑、清洗劑	溶劑、清洗劑	溶劑、有機合成反應之溶劑	塑膠、樹脂、有機合成反應之溶劑	塑膠、樹脂、有機合

洗氣廢水有機物(500ppm)之反應速率

	Propanol	Butanol	pentanol	Dimethylformamid (DMF)	Dimethylacetamid (DMAC)	N-methyl pyrrolidone (NMP)
	丙醇	丁醇	戊醇	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	N-甲基吡
Rate constant (M <sup>1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.00523	0.00532	0.0152	0.0162	0.047	0.0347
R-squared	0.863	0.59	0.79	0.97	0.87	0.73
Over all conversion (%)	86	87	93	74	83	98

## 7. 觸媒量對氧化效率之關係

改變觸媒量對於氧化反應轉化率之影響,500mg/l NMP 於 80°C 下 0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應下,當反應溶液中之觸媒量降低時,則轉化率亦隨之降低,當反應系統中碳觸媒濃度 3g 時則 NMP 幾乎在 50 分鐘反應時間內完全被轉換,而將觸媒濃度之含量對污染物降解過程扮演著相當重要之角色,一般而言,碳觸媒/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應中其氧化反應主要仍是以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 所分解之自由基作為氧化降解之起始反應因此當反應中起始碳觸媒濃度



不足時則  $H_2O_2$  之自由基產生數量不足因無法有效將污染物降解成氧化產物甚至是氧化最終產物,同時由於碳觸媒無法使  $H_2O_2$  自由基完全產生,所以  $H_2O_2$  亦有可能於氧化反應之過程中因熱分解效應而將氧化劑消耗殆盡,因此有效活性碳觸媒量將是提高氧化效率重要因素。

#### 8. 過氧化氫濃度氧化反應對速率之影響

圖 13 為 5000mg/l NMP (反應條件) 改變過氧化氫濃度對於氧化反應轉化率之影響, 由圖可知, NMP 濃度為 5000mg/l 時以 0.1M  $H_2O_2$  氧化其最高氧化效率 20% 左右, 但當  $H_2O_2$  提高 0.2M 與 0.4M 時其 NMP 之轉化率提升為 50% 及 80% 左右, 由 NMP 轉化率提升之效果得知當氧化劑量增加時有別於氧化物之降解, 另於圖中可以所知 NMP 之氧化降解時間階於 80 分鐘以完成, 因此不論  $H_2O_2$  之劑量提高其在觸媒溶液中殘留自由基之數目亦可能在 80 分鐘以後即降至很低, 所以氧化反應近似於停止, 為驗證上樹脂甲說, 本研究將無污染物觸媒溶液加入不同濃度之  $H_2O_2$  探討過氧化氫在反應系統之分解情況, 由圖 14 可知當 0.1~0.4M  $H_2O_2$  加入反應系統時在 80 分鐘以後幾乎都降解至 10% 以下, 由此可證明氧化反應之進行可能在 80 分鐘以前便可能結束。

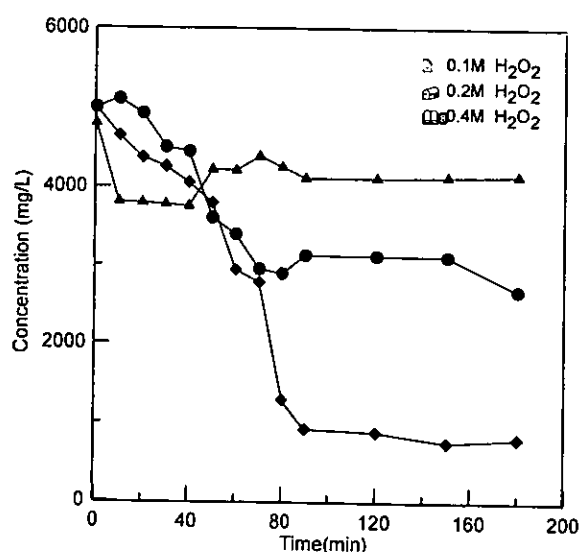


圖 13. 改變過氧化氫濃度對於對 N-甲基四吡咯酮洗氣廢水的氧化作用之影響(80 °C、 $1.5 g L^{-1}$  觸媒活性碳)

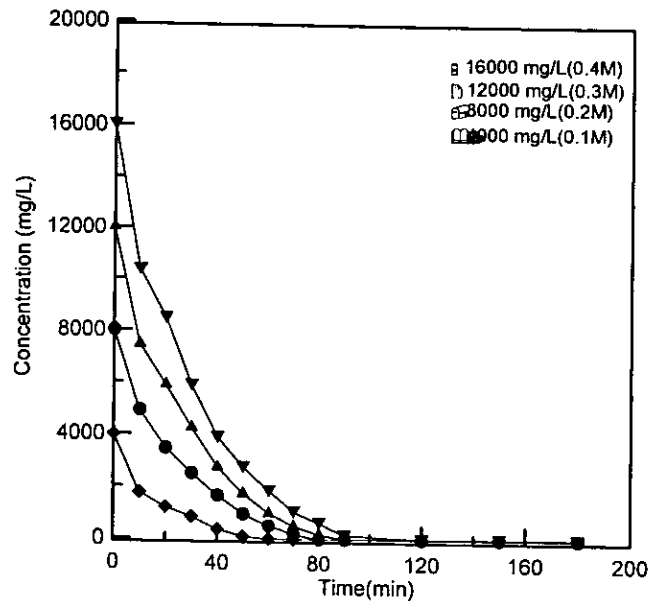


圖 14. 觸媒活性碳對不同濃度之過氧化氫的氧化作用降解關係圖(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳)

#### 混合廢水之氧化降解

圖 15 為 NMP、MAC propanol petanol 各以 500mg/L 所配製之混合模擬廢水以 0.1M H<sub>2</sub>O 及 0.6M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化之轉化率關係圖，由圖可知當氧化劑濃度為 0.1M 時以丁醇之氧化效率最好而後依序為丙醇、NMP、DMAC，丙醇之轉化率高於 NMP，由於先前於圖 7 及圖 11 可知丙醇於 0.1M 下 500mg/L 之轉化率遠低於 NMP 但於混合廢水中卻有較大的氧化降解現象，其可能原因為丙醇因其他混合物於氧化過程中之中間產物有促進起始自由基更利於丙醇氧化之效果，此種促進現象有待下一年度再繼續深入探討，當混合廢水溶液以更高濃度之氧化劑進行氧化反應時，所以有混合之洗氣有機物質於高氧化劑含量時皆有效被降解，其轉化率皆於 90 以上，其中發現 NMP 與丙醇之氧化曲線相異於低濃度氧化劑之狀況，由此結果發現混合化合物之有機物質其降解現象與氧化劑之濃度有關，其中所存在之競爭現象有待於更深入討論。

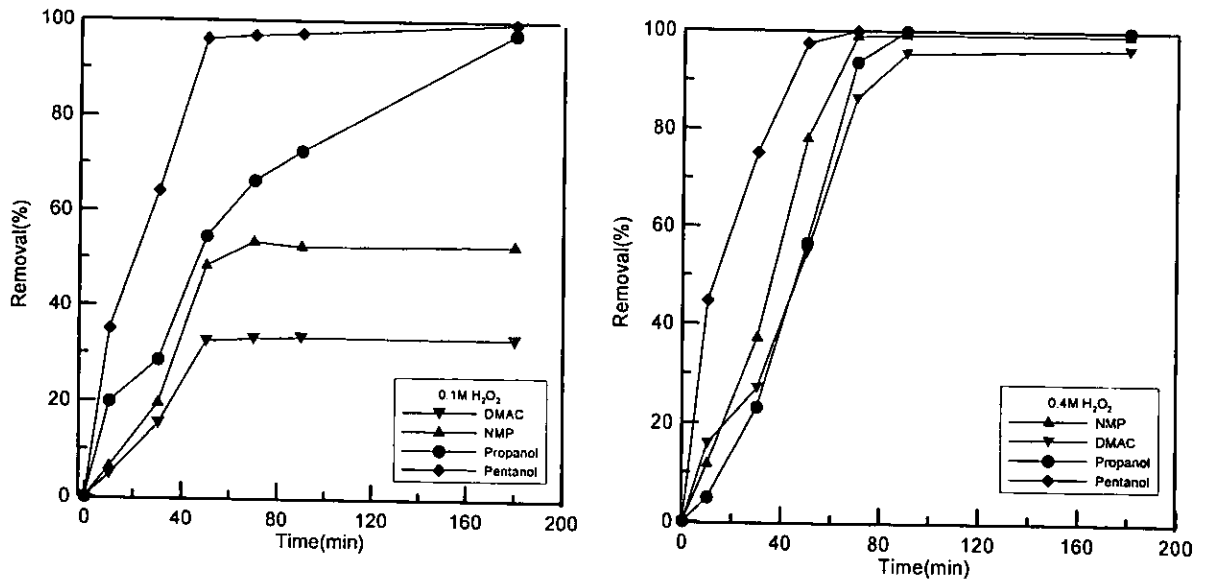


圖 15. 觸媒活性碳對混合有機洗氣廢水的氧化作用(80 °C、1.5 g L<sup>-1</sup> 觸媒活性碳、0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### 參考文獻

1. 劉瑞美、陳世雄、許菁珊、洪睦雅、黃傳安、程士豪、李砥中，“以硫酸亞鐵活化劑製備椰殼活性碳及其對酸性染料之去色”，嘉南學報，27:78-88，2001。
2. M. Suzuki, "Adsorption Engineering" Elsevier, New York, U.S.A., 1990.
3. R.C. Bansal, J.B. Donnet, and F. Stoeckli, "Activated Carbon", Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1988.
4. S. J. T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, and R. Perry, "Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review", Sci. Total Environ.16:31-52, 1992.
5. 台灣農業年報。行政院農業委員會中部辦公室。1990。
6. 黃振家，"揮發性有機廢氣處理技術：活性碳吸附"，化工，44 (3)，49-59，1997。
7. Z. Liu, L. Ling, W. Qiao, and L. Liu, "Effect of hydrogen on the mesopore development of pitch-based spherical activated carbon containing iron during activation by steam" Carbon 37:2063-2066, 1999.
8. H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Chona, "Activated Carbon" Ellis Horwood,

- London. 1991.
9. T. Wignans, "Industrial aspects of production and use of activated carbon." *Carbon*, 27:13-22, 1989.
  10. 張珣杰, "活性碳吸附法", 化工技術, 第五卷, 第八期, pp.169-180, 1997
  11. C. S. Parmell, W. L. Oconnell and H. S. Basdekic, "Vapor-phase adsorption cuts pollution recovers solvents", *Chem. Eng. Doc*, 58, 1979.
  12. J. J. Spivey, "Recovery of volatile organics form small industrial sources" *Environ. Pro.*, 7:31. 1988.
  13. J. R. Graham and M. Ramartnam, "Recovery VOC<sub>s</sub> using activated carbon" *Chem. Eng. Fed*, 6:12, 1993.
  14. M. J. Ruhl, "Recover VOCs via adsorption on activated carbon" *Chem. Eng. Pro.* 37-41, 1993.
  15. D.M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption processes" Wiley, New York, pp.55-58, 1984
  16. S. Lowell, Shields, J.E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, New York.
  17. Z. Liu, L. Ling, W. Qiao, L. Liu, Preparation of pitch-based spherical activated carbon with developed mesopore by the aid of ferrocene, *Carbon*, 37:663-667, 1999.
  18. K. Noll, E. Gournaric, V. and W. S. Hou, "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1992.
  19. H. Teng, and C.T. Hsieh, "Influence of surface characteristics on liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coal" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:3618- 3624. 1998.
  20. 陳惠姿、陳郁文, "中孔材料的合成", 觸媒與製程, 8:28-42, 2000.
  21. S. Rengaraj, S.H. Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo, V. Murugesan, "Removal of

phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat ” J. Hazard. Mater. 89:185-196, 2002.