

九十三年度農委會農糧署科技計畫期末全文報告

農場廢棄物資源化研究一

農業廢棄物製成氧化活性碳觸媒應用於農藥污染處理之研究

93 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資源管理系

中 華 民 國 九 十 三 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：932631

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資源管理系
計畫名稱 農業廢棄物製成氧化活性碳觸媒應用於農藥污染處理之研究

國科會
審議編號

9321011000080201Z145000

農委會
計畫編號

93 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

九十三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－

農業廢棄物製成氧化活性碳觸媒應用於農藥污染處理之研究

審議編號：9321011000080201Z145000

農委會計畫編號：93 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：06-2660606

期程：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

經費：全程 仟元 93 年度 314 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	314	314	100
全程			

三、主要執行成果：

本年度研究進行不同農業廢棄物的活化條件測試，預期可尋求良好的觸媒活性碳製備條件。另一方面，進行碳化後質材之物理與化學性質測定，可瞭解不同熱裂解條件下的觸媒活性碳品質。將品質較佳的觸媒活性碳實際應用農藥吸附與氧化作用上，通入含不同種類農藥(包括：有機氮及雜環化合物(巴拉刈)、有機磷系(巴拉松)、氯醯氨系(丁基拉草)等)，以批次方式進行氧化反應之測試，測定農藥之殘留量，以實際瞭解試驗中製成的觸媒活性碳對農藥之吸附與氧化處理效率。以活性碳觸媒氧化處理甲基巴拉松、巴拉刈、丁基拉草等農藥，研究結果顯示以溫度 80℃，過氧化氫 0.1M 及 1g 活性碳觸媒氧化處理甲基巴拉松與丁基拉草可獲 95% 以上之去除率，且總有機碳(TOC)之去除率亦達 80% 以上，並於上述農藥之氧化試驗中得知反應溫度與溶液之 pH 值皆對反應速率有重要之影響，經氧化處理後之溶液生物餘毒性均大幅下降，就目前本研究氧化處理之結果得知以活性碳觸媒/雙氧水系統將農藥水溶液進行氧化處理能快速且有效之降解且其效能明顯優於文獻所得之結果。

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)：

九十三年度農委會暨所屬機關科技計畫期末報告書

農業廢棄物製成氧化活性碳觸媒應用於農藥污染處理之研究

審議編號	9321011000080201Z145000	計畫編號	93 農科-8.2.1-糧-Z1(2)
------	-------------------------	------	---------------------

重要成果及效益：

1. 以椰殼為原料，以高溫濕含浸法製備觸媒活性碳，在高含浸濃度狀態下對中孔隙的形成有利，低含浸濃度則有利於微孔隙的形成。
2. Boehm 酸鹼滴定與 FTIR 光譜分析結果得知，當活性碳觸媒中鐵含量增加時，可能會增加活性碳觸媒表面酸性官能基分佈比例。
3. 應用觸媒活性碳處理農藥(包括：甲基巴拉松、巴拉刈、丁基拉草與納乃得)，結果顯示於反應溫度 80℃ 下，對農藥之去除率可達 80-98% 以上、總有機碳去除效能約為 60-95%。
4. 以 Ki 值比較各農藥之處理效率：Methomyl > Parathion-methyl > Paraquat > Butachlor
5. 反應系統之溫度對處理效率有極大之影響。
6. 本研究氧化處理之結果得知以農業廢棄物製成之活性碳觸媒應用於農藥之氧化處理系統中能快速且有效之降解且其效能明顯優於文獻所得之結果。

行政院九十三年度科技計畫期末報告書

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資源管理系

計畫名稱 農業廢棄物製成氧化活性碳觸媒應用於農藥污染處理之研究

國科會
審議編號 9321011000080201Z145000

農委會
計畫編號

93 農科-8.2.1-糧-Z1(2)

九十三年度農委會農糧署科技計畫研究報告書

計畫名稱：農業廢棄物製成氧化活性碳觸媒應用於農藥污染處理之研究

計畫編號：93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資源管理系

摘 要

本年度研究進行不同農業廢棄物的活化條件測試，預期可尋求良好的觸媒活性碳製備條件。另一方面，進行碳化後質材之物理與化學性質測定，可瞭解不同熱裂解條件下的觸媒活性碳品質。將品質較佳的觸媒活性碳實際應用農藥吸附與氧化作用上，通入含不同種類農藥(包括：有機氮及雜環化合物(巴拉刈)、有機磷系(巴拉松)、氣醃氮系(丁基拉草)等)，以批次方式進行氧化反應之測試，測定農藥之殘留量，以實際瞭解試驗中製成的觸媒活性碳對農藥之吸附與氧化處理效率。以活性碳觸媒氧化處理甲基巴拉松、巴拉刈、丁基拉草等農藥，研究結果顯示以溫度 80 °C，過氧化氫 0.1M 及 1g 活性碳觸媒氧化處理甲基巴拉松與丁基拉草可獲 95% 以上之去除率，且總有機碳(TOC)之去除率亦達 80% 以上，並於上述農藥之氧化試驗中得知反應溫度與溶液之 pH 值皆對反應速率有重要之影響，經氧化處理後之溶液生物餘毒性均大幅下降，就目前本研究氧化處理之結果得知以活性碳觸媒/雙氧水系統將農藥水溶液進行氧化處理能快速且有效之降解且其效能明顯優於文獻所得之結果。

關鍵詞：椰殼、活性碳、觸媒、表面積、酚、等溫吸附、氧化

Abstract

The objective of this study was to prepare the catalytic activated carbons and was employed for pesticides treatment. The adsorptive and oxidative capacities of catalytic activated carbons for pesticide treatment will be discussed. The effects of various preparing conditions on physical properties, chemical properties, morphology, adsorption properties and oxidation properties of catalytic activated carbons will be measured by means of the methods reported in the literatures. The best preparing conditions will be determined by the high TOC

removal efficiency of pesticides. Moreover, the results will provide another treatment of large supply of agricultural waste. The agricultural wastes will be high microporous structure, high surface area, and high oxidative efficiency for organic pollutants by the treatment of pyrolysis. The catalytic activated carbon that is a stable, versatile adsorbent and effective oxidative catalyst due to its good adsorption and oxidation properties. The results showed that the oxidation of pesticides in aqueous solution depends on the dose of H₂O₂ and the temperature. Essentially complete oxidation of pesticides (parathion-methyl, butachlor, methomyl and paraquat) were obtained with 0.2% activated carbon catalyst, 0.1 M H₂O₂ and at a reaction temperature of 80 °C. The results of Microtox assay indicated that pesticides were toxic. However, when it was oxidized by Fe³⁺-catalyst/H₂O₂ after 2 hours, their 5 min- and 15 min-EC₅₀ values were greater than 100%, indicating that the intermediates produced from this oxidation system were not toxic. It can be seen that true biodegradability is attained when the pesticides are oxidized by this oxidation system. The treatment eliminates the toxic substances and increases the biodegradability of the treated pesticides aqueous solution.

一、前 言

高毒性農藥一般而言為高毒性難分解之有機化合物，且對環境具有嚴重之危害。所以尋求一種高效率、易操作又經濟可行之農藥廢水處理程序來解決含農藥化合物廢水為近年來國內外研究者共同努力的方向。毒性有機農藥一般可行之處理方法包括生物處理程序 (Biological treatment process) 及高級氧化程序 (Advanced Oxidation Processes AOPs)... 等。

生物處理程序 (Biological treatment process) 早期有機廢水的整治處理上是最普遍使用的一種，由於此方法較簡單且具經濟性。生物處理法包括有活性污泥法 (Activated Sludge Process, A.S.P)、滴濾池處理法 (Trickling Filter Process, T.F.P)、旋轉生物圓盤法 (Rotating Biological Contactor Process, R.B.C)、上流式厭氧污泥處理法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB)、厭氧濾床 (Anaerobic Filter, AF) 生物膜處理等⁽¹⁾。一般生物處理法包括好氧性分解 (Aerobic decomposition)、厭氧性分解 (Anaerobic decomposition) 及兼氣性分

解(Facultative decomposition)。農藥廢水中在高濃度狀態下生物毒性高，如未有適當的控制程序可能無法到達欲處理效果⁽¹⁾。所以生物處理法並不是一有效農藥廢水處理成程序，觸媒氧化法為處理濃度較高的含毒性廢水的一種方法，在文獻中指出在濕式氧化法會有一些缺點，以濕式氧化法能有效的分解廢水中的毒性物質，但是在反應過程中所形成已開環的小分子有機化合物，並不能輕易的降解完成，因此也就是在處理完後廢水中仍有較高濃度的 COD 值，而且濕式氧化法在操作過程中需處於高壓的環境，因此需有較高的操作費用⁽²⁾，一般而言觸媒氧化之效率決定於氧化條件與觸媒特性，因此應用一較高吸附與催化能力之觸媒進行農藥廢水氧化降解與毒性去除是一值得努力之方向。

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⁽³⁻⁵⁾，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⁽⁷⁻⁹⁾，通常活性碳的比表面積可達 500-1500 m²/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⁽¹⁰⁾。活性碳的製作分成兩個過程⁽¹¹⁾，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。一些經裂解後的碳氫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^(11, 12)，而物理活化或化學活化程序可將活性碳吸附有效提升。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，界定孔徑⁽¹³⁾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.⁽¹⁴⁾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 CO₂ 氣體，可使活性碳中的鐵形成含有中孔的機制。

本研究 89、90、91、92 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，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 %；並且於 91、92 年度計畫執行成果中發現以鐵載入之活性碳俱備有良好之氧化催化效果，結果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，但考量其氧化特性時其氧化催化效果與鐵含量成正比之情形。

為擴大活性碳觸媒之應用範疇並有效提昇對氧化法對農藥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，本研究擬以不同鐵載量與活化程序處理高碳質之農業廢棄物(椰殼)製成農藥氧化處理的觸媒擔體，應用於氧化處理單元，然炭化後之活性碳載體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有效觸媒氧化反應，本研究擬以鐵型觸媒活性碳處理含甲基巴拉松,巴拉刈,丁基拉草與納乃得等不同特性之農藥，藉由觸媒活性碳之表面官能基分析、孔隙特性探討與農藥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。並藉由氧化反應產物分析，探討其對農藥污染物之氧化效率，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。

二、材料與方法

1. 活性碳觸媒之製備

選取高含碳量的農業廢棄物，如：椰殼等，經過破碎、篩選、水洗、乾燥等處理以除去原料中之雜質後備用，以環境相容性良好之鐵化合物進行化學活化方式製備活性碳，利用硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 作為活化劑，並採取高溫震盪加熱的濕含浸方式讓硫酸亞鐵能快速且均勻的分布於椰殼纖維素結構，以得到最高含浸量之原料，將此原料以碳化程序

進行熱裂解(pyrolysis)，以去除非碳物質，使之成為具有固定性與基礎性之多孔性結構與自由裂隙的碳質體，並進一步以固定速率升溫，升溫到達所需之活化溫度，恆溫停留60分鐘以上以達活性碳所需之孔隙活化效果，待降至室溫後取出，即可得到活性碳觸媒成品。

2. 活性碳觸媒之表面物理特性

活性碳觸媒之孔隙特性對農藥之吸脫附特性有顯著之影響，物理性質分析項目，包括：以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察表面形態、以微孔隙分析儀測定BET比表面積，孔隙分布與孔徑大小等。

3. 活性碳觸媒之表面化學性質

活性碳觸媒之表面化學性質對氧化反應性與吸附特性有顯著影響，活性碳觸媒之化學性質分析項目，包括：表面pH值、表面Fe含量、表面化學官能基之種類與含量等，以了解觸媒活性碳之氧化能力受基材之孔隙特性與表面化學性質之影響程度。

3.1. 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。

3.2. 活性碳之表面特性分析

以掃描式電子顯微鏡(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。

4. 觸媒活性碳之氧化效率探討

以本研究室所製備之活性碳觸媒應用於含有機氮及雜環化合物(巴拉刈)、有機磷系(巴拉松)、氯鹼氮系(丁基拉草)農藥之污水氧化處理，以批次方式將各測試農藥置於反應瓶內，於特定反應條件下進行氧化反應，並以不加碳質體做為對照組，探討活性碳觸媒對各種農藥之反應效率與其影響因子。

對於甲基巴拉松分析以TOC-5000A儀器，及高效液相層析法(HPLC)分析，HPLC偵測器為UV/VIS、流動相為氬甲烷：甲醇：去離子水(3：3：4，V/V/V)混合、分析管柱為逆

相層析管柱 3.2 mm × 250 mm (ID× L) , Inertsil 5 μ m ODS-2、分析波長：272 nm、流速：0.5 mL/min。

對於丁基拉草分析以TOC-5000A儀器，另外以UV-1201分光光度計分析，吸收波長為202 nm。

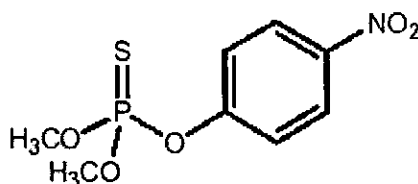
5. 氧化產物毒性分析

本研究將以生物毒性分析儀分析氧化產物之殘留毒性與其毒性降解情形，並分析其處理後溶液之殘毒性以作為放流水排放之基準。

四、結果與討論

1. 甲基巴拉松之觸媒氧化降解

甲基巴拉松(*O,O*-Dimethyl *O*-4-nitrophenyl phosphorothioate (IUPAC). *O,O*-Dimethyl *O*-(4-nitrophenyl) phosphorothioate (CA: 298-00-0), 分子式: $C_8H_{10}NO_5PS$, 分子量: 263.2, 外觀: 無色無嗅結晶體, 熔點: $35-36^{\circ}C$, 沸點: $154^{\circ}C$ (136 Pa), 蒸氣壓: 0.2 mPa ($20^{\circ}C$), 0.41 mPa ($25^{\circ}C$)。其分子結構如下:



1.1 觸媒活性碳劑量對氧化活性之影響

將本研究所製成之觸媒活性碳應用於 50 mgL^{-1} 甲基巴拉松溶液進行氧化作用, 於溫度 $80^{\circ}C$ 、各種劑量觸媒活性碳、 $0.1\text{ M H}_2\text{O}_2$ 之反應條件下, 進行氧化降解反應與總有機碳移除效率評估。圖 1a,b 分別為氧化反應中活性碳觸媒劑量對甲基巴拉松溶液的氧化降解作用與總有機碳移除效率圖, 氧化反應時間為 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, 甲基巴拉松於溶液中之濃度隨觸媒活性碳之劑量增加而甲基巴拉松降解率亦隨之增快, 而總有機碳移除率則隨觸媒活性碳之劑量增加而增加, 由於活性碳觸媒氧化反應類似於自由基反應之機制, 自由基之產生量與觸媒量及氧化劑息息相關, 當氧化劑濃度增加則觸媒氧化反應生成之自由基亦隨之增加, 當氧化劑濃度一定時, 氧化反應中觸媒量增加則自由基之產生量亦會隨之增加, 且氧化劑亦會提早被消耗完畢, 由於觸媒量對自由基之反應特性, 所以本實驗之過氧化氫所產生之自由基隨觸媒量增加而增加, 所以甲基巴拉松之降解速率正比於觸媒量, 低觸媒量時, 總有機碳移除效率效果較差, 因自由基對被氧化物之降解與自由基對自由基之終結反應是處於競爭狀態, 因為低甲基巴拉松濃度之溶液中, 自由基對被氧化物之降解速率較慢, 因此低劑量觸媒所產生之自由基無法完全將有機物降解。

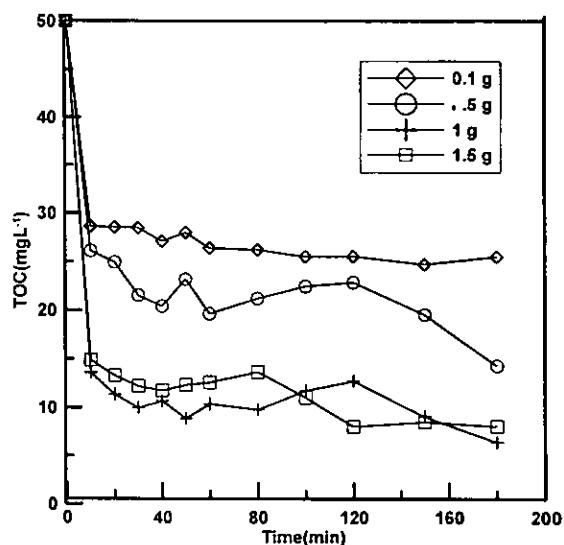
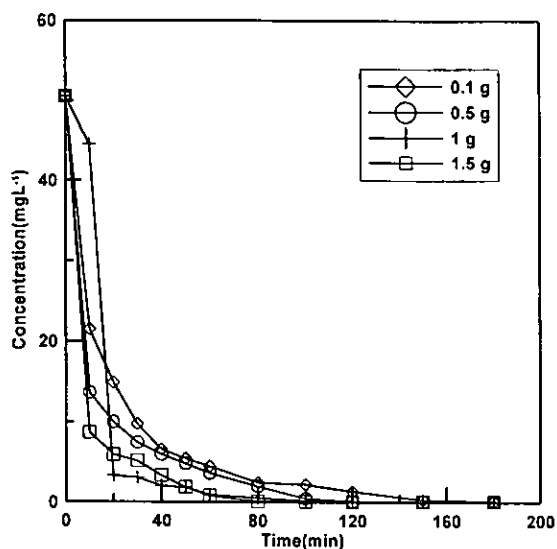


圖 1-1a 觸媒活性碳劑量對甲基巴拉松氧化 圖 1-1b 觸媒活性碳劑量對甲基巴拉松總有機碳移除效率之影響

1.2 過氧化氫濃度對氧化活性之影響

由於觸媒氧化過氧化氫在系統中添加量多寡可直接影響系統中氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生量與溶液中氧化劑之殘存量，使系統對污染物氧化能力也隨之受到改變。以不同過氧化氫濃度進行氧化反應， 50 mgL^{-1} 的 甲基巴拉松 500 mL的污染物分別添加 3% (w/v)樹脂觸媒含浸濃度 0.5M、反應溫度維持 80°C ，氧化時間 120min、攪拌速率 250rpm、氧化劑添加上過氧化氫(H_2O_2)濃度分別為 0.01M、0.05M、0.1M、0.2M範圍的操作條件下進行氧化反應試驗。由圖 1-2 a,b 為不同過氧化氫添加的條件下甲基巴拉松的降解圖，結果顯示出最終反應時間甲基巴拉松之去除率 80%~99%以上，反應時間在20min時，濃度0.2M的過氧化氫的甲基巴拉松去除率就已經高達 82%以上，而其他低劑量的甲基巴拉松去除率分別為 20min時 0.1M、0.05M、0.01M 的 H_2O_2 去除率為 76%、69%、42%，其中又以0.01M的差距最大，然而在反應時間 50 min之後添加濃度在 0.05M以上的 H_2O_2 去除率都達 99%以上，但在 0.01M這個階段才達到 77%左右。結果顯示 H_2O_2 在劑量上對於反應中甲基巴拉松的去除速率的影響。理論上將反應系統中加入不同 H_2O_2 劑量也會得到不同甲基巴拉松去除效果。本系統為類Fenton系統主要以氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)為起始之氧化反應，自

由基產生量之多寡也決定反應速率，通常反應進行解離並形成氫氧自由基，當反應系統中 H_2O_2 濃度增加則會相同地增加溶液中自由基之數目。由此可知對於甲基巴拉松的完全降解可使用過氧化氫濃度範圍為 0.05M~0.2M。

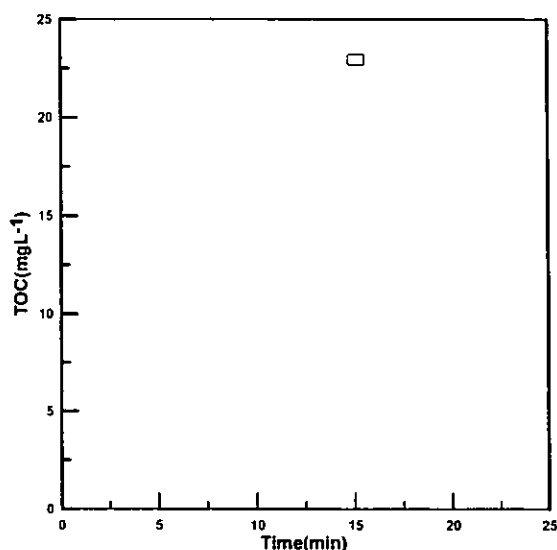
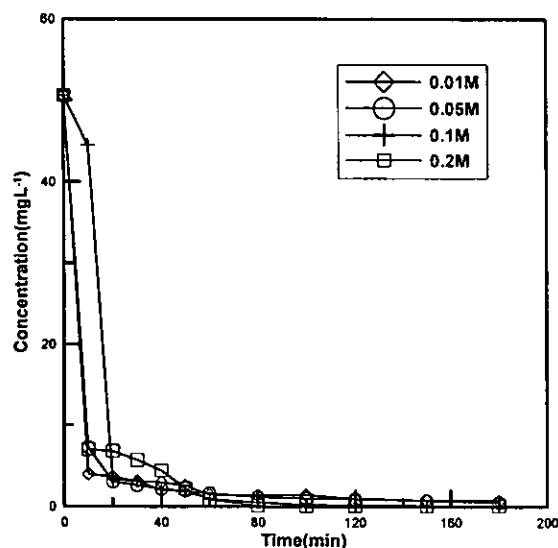


圖 1-2a 過氧化氫濃度對甲基巴拉松氧化降解活性之影響 圖 1-2b 過氧化氫濃度對甲基巴拉松總有機碳移除效之影響

1.3 甲基巴拉松濃度對氧化活性之影響

高濃度之甲基巴拉松污染物易於氧化反應過程中形成不具活性之物質覆蓋觸媒，進而導致觸媒失去活性，此影響為觸媒活性碳應用於觸媒反應之重要參考指標，本實驗所採用的甲基巴拉松濃度為 50、25、10 mgL^{-1} 等不同濃度，藉由濃度之差異來探討，活性碳觸媒之氧化效能。圖 1-3a 為觸媒活性碳對不同濃度甲基巴拉松之降解關係圖，由本實驗結果可以看出，所有不同起始濃度之甲基巴拉松溶液在 30 分鐘內即能氧化降解完成，隨反應濃度之高低其反應完全之時間亦隨之增加，最終幾乎 99% 完全反應，因此可看出對於甲基巴拉松反應降解速率非常迅速，且於反應過程中，反應之轉化率絲毫不受農藥濃度之影響。為進一步瞭解甲基巴拉松完全氧化程度，反應溶液之 TOC 轉化率與進料濃度之關係可瞭解氧化程度，圖 1-3b 為不同起始甲基巴拉松濃度對 TOC 降解程度之影響。在圖 1-3b 可以得知，高濃度甲基巴拉松的降解於 20 分鐘即快速降解，幾乎所有甲基巴拉松濃度的反應狀態下，在 40 分鐘內下降到平衡之濃度，其中甲基巴拉松之濃度越高則其 TOC 轉化

率似乎越佳，其原因由於反應溶液中在反應初期即因過氧化氫高濃度之下迅速產生大量進而耗盡過氧化氫，因而在 40 分鐘內未反應之污染物即無法完全降解，由文獻之研究成果亦顯示，於 80°C 下觸媒過氧化氫系統中經觸媒存在條件下 40 分鐘後及幾乎完全分解完畢，所以反應溶解過程一定時間以後 COD 降解程度變得非常有限乃肇因於過氧化氫殘存量太少。

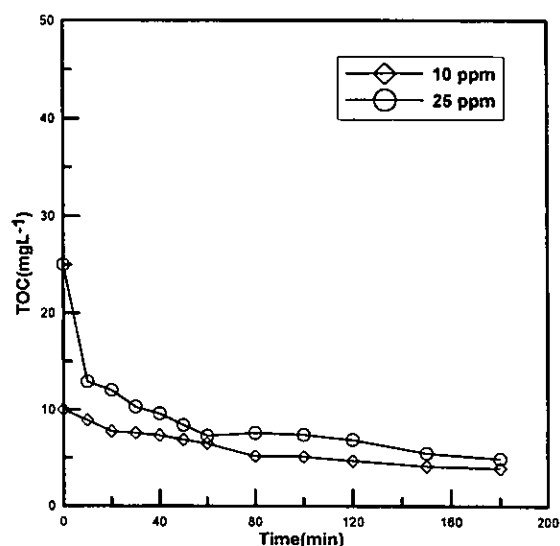
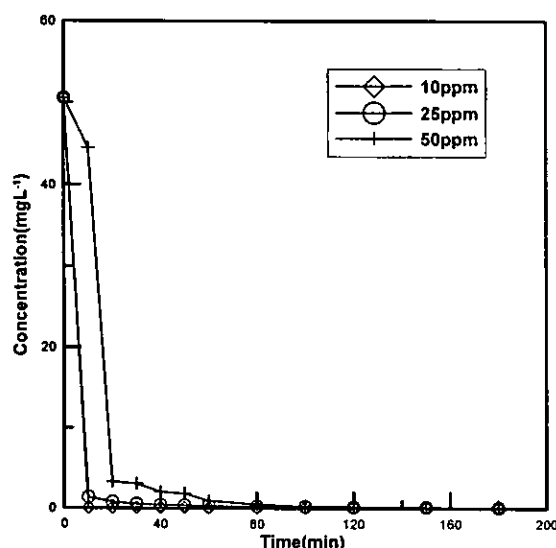


圖 1-3a 甲基巴拉松濃度對甲基巴拉松氧化 圖 1-3b 甲基巴拉松濃度對甲基巴拉松總有機碳移除效之影響
降解活性之影響

1.4 溶液 pH 對氧化活性之影響

圖 1-4a 與 1-4b 為 pH 值變化對甲基巴拉松溶液觸媒氧化降解關係，pH 值 9 和 7 時，甲基巴拉松降解程度小於 pH 值 5 和 3，由圖 4a 可知 pH 值降低至 5 以下時降解速率則有明顯加快之現象，且反應 120 min 後所有 pH 值條件下甲基巴拉松皆可完全被降解，此一起始 pH 值對反應起始速率之影響甚鉅，乃因類 Fenton 反應之起始自由基須於低 pH 值環境方能被有效作用，而 pH 9 之水溶液其起初因 H_2O_2 分解生成 OH 自由基數量太少而導致甲基巴拉無明顯之降解，根據參考文獻⁽¹⁵⁾當中提出的觸媒氧化途徑中推估氧化反應，其反應過程的最終中間產物的生成，所以當反應進行一段時間時因中間產物所生成之有機酸生成，有機酸生成降低溶液 pH 值之，因此自由基之生成產生加速現象，此一結果生成更多有機酸及更低之 pH 值環境，因此更有利於有機物降解反應，因此於低 pH 環境

初始條件時，自由基生成有利於快速產生自由基以進行甲基巴拉松降解反應，而高 pH 環境初始條件時，則因自由基生成較慢，須待中間產物生成以形成低 pH 環境而加速自由基之產生，最終仍能完全將甲基巴拉松降解。

圖 1-4b 為不同起始 pH 值下對 TOC 降解之變化圖，由圖可知，起始 pH 值變化對總 TOC 降解之情形影響不大，但 pH 3 其總 TOC 降解率則接近於 95%以上，於 pH 5-9 時，氧化降解初期反應之 TOC 降解情況相似，由於過氧化氫觸媒氧化系統中 pH 值之降低有利於氫氧自由基之生成，因此可見 pH 3 時，大量之自由基生成有利於 TOC 降解。說明反應中低 pH 值有利於氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生使得過氧化氫迅速減少，也因為偏酸溶液中高量氫氧自由基與有機物反應 TOC 值去除率隨即提高。反之，高 pH 值環境不利於對系統中氫氧自由基產生，對於 TOC 去除率也無較不明顯。這結果更與文獻⁽¹⁶⁾中所提 Fenton 與類 Fenton 反應在偏酸性環境下有利於氫氧自由基形成而發揮系統最佳氧化能力相符。

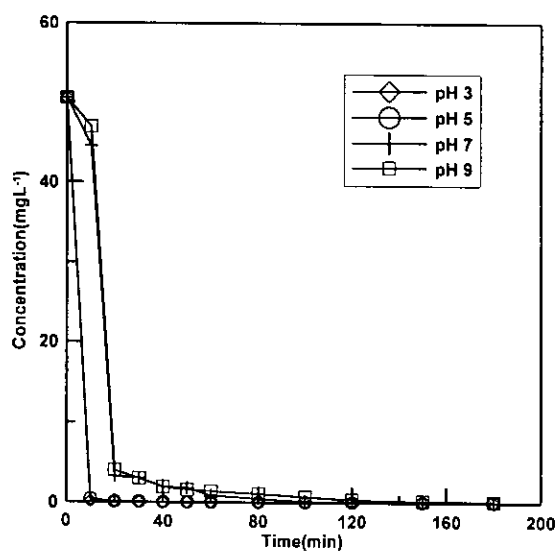


圖 1-4a 溶液 pH 對甲基巴拉松氧化降解活性之影響

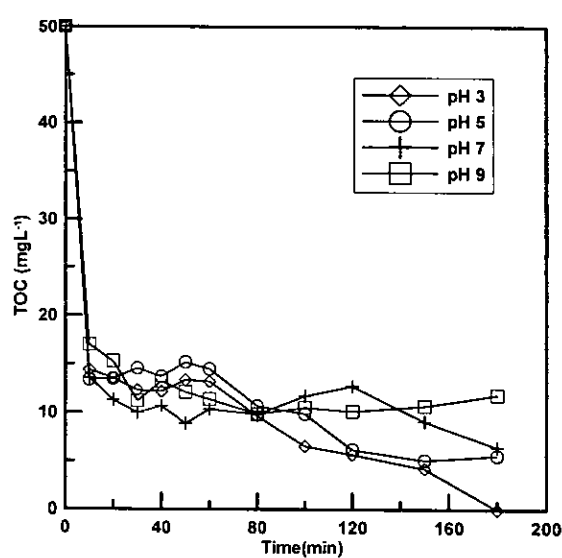


圖 1-4b 溶液 pH 對甲基巴拉松總有機碳移除效之影響

1.5 反應溫度對氧化活性之影響

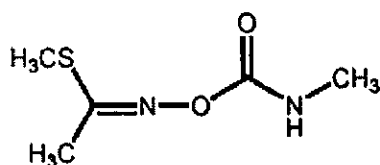
芬頓反應 (Fenton reaction) 可於室溫即可有效進行反應⁽¹⁷⁾，而本研究所製備出含鐵活性碳觸媒其表面鐵為三氧化二鐵之型態，因此本實驗以三種溫度進行氧化反應測試，來探討反應溫度對反應起始及整體氧化效能的影響。

圖 1-5a 為活性碳觸媒對甲基巴拉松在不同反應溫度之氧化降解之關係，圖中的活性碳觸媒氧化甲基拉松的結果顯示，反應溫度對於氧化效率影響差異甚大，反應溫度於 80°C 時，對於甲基巴拉松的降解在 10 分鐘內幾乎 100% 的轉換，而在 40°C 及 60°C 的反應溫度狀態下，要在反應時間 180 分鐘後才氧化降解完成，由此可知，低溫狀態下甲基拉松溶液的降解在反應速率較為緩慢。其可能之原因為活性碳觸媒為一非均相觸媒，其起始反應較如芬頓反應 (Fenton reaction) 系列之均相觸媒有較少之碰撞機會，所以其反應活化能可能相對較高，由圖 1-5a 與 1-5b 亦可觀察得知溫度之升高有利於反應速率之增加。

為進一步瞭解活性碳觸媒對於氧化效率之影響，本研究以 TOC 為指標討論溫度變化下對有機物完全降解速率之影響，圖 1-5b 為活性碳觸媒對甲基拉松在不同反應溫度下對 TOC 降解之關係圖，由圖中可以觀察到隨反應溫度的增加對於中間產物的降解效果也隨之提升，低溫度的 40°C 反應起始時間需到達 50 分鐘，且當反應時間到達 180 分鐘時僅有 20% 的 TOC 轉換率，反應狀態 60°C 時，雖與 40°C 僅差 20°C，但反應於 10 分鐘即起始，當到達 180 分鐘時有接近 100% 之 TOC 轉化率，而在 80°C 高溫反應狀態下，反應在 10 分鐘即有 50% 以上之轉化率，且在反應最終 180 分鐘則幾乎有 100% 轉化率的效果。由以上實驗結果證實，在 40°C 的反應溫度無法有效降解甲基巴拉松及中間產物，唯反應溫度高於 60°C 後才會隨反應溫度的提升而有較佳的降解效率，其可能之原因可能是出於過氧化氫起始反應與反應溫度存在很大依賴性，當溫度低於起始之氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 所需之活化能，其產生數目很少因此氧化反應進行之受限於氧化自由基之關係，因無 COD 值於 180 分之氧化時間內仍然無法有效降解污染物，當溫度升高時，因活性之緣故，產生較大量之 $\cdot\text{OH}$ ，因此無論是甲基巴拉松降解率或是 TOC 降解率皆能快速完成，因此反應溫度對於氧化效果之增進是顯著的，此一論點亦可由文獻中異相觸媒氧化系統得出相似之結果，且由反應之 E_a (活化能) 與文獻中比較得知，本系統之氧化效率較一般異相氧化系統為佳。

2. 納乃得之觸媒氧化降解:

納乃得 (CIPAC No. 264) *S*-methyl *N*-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate (IUPAC). methyl-*N*-[[[(methylamino) carbonyl] oxy] ethanimidothioate (CA; 16752-77-5) $C_5H_{10}N_2O_2S$, 分子量: 162.21, 外觀: 無色結晶固體, 有硫磺臭味, 熔點: 78-79 °C, 蒸氣壓: 在 25 °C 下 65Pa, 溶解度: 25 °C 下在水中之溶解度為 57.9 g/L, 可溶於碳氫化合物中, 極易溶於極性有機溶劑中, 溶解度為: 甲醇 100、丙酮 73、乙醇 42、異丙醇 22、甲苯 (單位皆為 g/L)。其分子結構如下:



2.1 觸媒活性碳劑量對氧化活性之影響

將本研究所製成之觸媒活性碳應用於 50 mgL^{-1} 納乃得溶液進行氧化作用, 於溫度 80 °C、各種劑量觸媒活性碳、0.1 M H_2O_2 之反應條件下, 進行氧化降解反應與總有機碳移除效率評估。圖 2-1a,b 分別為氧化反應中活性碳觸媒劑量對納乃得溶液的氧化降解作用與總有機碳移除效率圖, 氧化反應時間為 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, 納乃得於溶液中之濃度隨觸媒活性碳之劑量增加而甲基巴拉松降解率亦隨之增快, 而總有機碳移除率則隨觸媒活性碳之劑量增加而增加, 但於低劑量之活性碳觸媒下氧化反應效率不佳, 由於本觸媒氧化反應類似於自由基反應之機制, 而自由基反應於苯環開環反應與直鏈分子反應相比明顯具優勢, 因此以相同量之氧化劑所產生之自由基利用率納乃得因分子鏈線性因此之效率遠較含環狀基之甲基巴拉松為低, 但若與超過反應劑量多倍之氧化劑反應, 雖自由基利用率處於低效率之下仍能將污染物降解完全, 其所產生之結果可圖 2-1b 總有機碳之降解情況得到印證。由於自由基反應速率正比於溶液中自由基產生量, 所以納乃得之降解速率正比於觸媒量, 相對於圖 2-1-b

總有機碳移除效率於低觸媒量時，總有機碳移除效率效果較差，因自由基對被氧化物之降解與自由基對自由基之終結反應是處於競爭狀態，因為低觸媒量之溶液中，自由基對被氧化物之降解速率較慢，因此低劑量觸媒所產生之自由基無法完全將有機物降解。

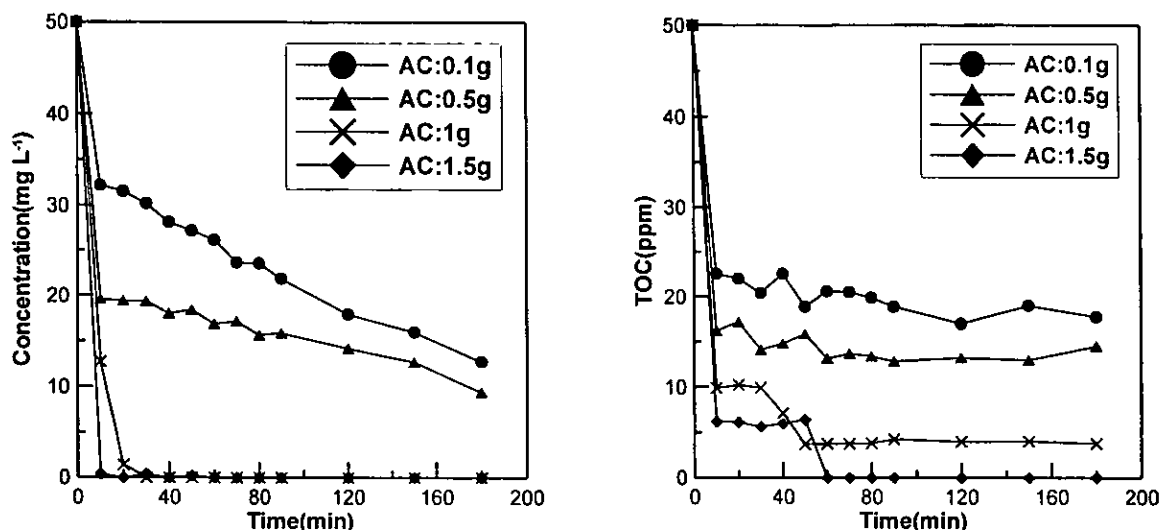


圖 2-1a 觸媒活性碳劑量對納乃得氧化降解 圖 2-1b 觸媒活性碳劑量對納乃得總有機碳
活性之影響 移除效之影響

2.2 過氧化氫濃度對氧化活性之影響

由於觸媒氧化過氧化氫在系統中添加量多寡可直接影響系統中氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生量與溶液中氧化劑之殘存量，使系統對污染物氧化能力也隨之受到改變。以不同過氧化氫濃度進行氧化反應，50 mgL⁻¹ 的納乃得 500mL 的污染物分別添加 3% (w/v) 樹脂觸媒含浸濃度 0.5M、反應溫度維持 80℃，氧化時間 120min、攪拌速率 250rpm、氧化劑添加上過氧化氫(H_2O_2)濃度分別為 0.01M- 0.1M 範圍的操作條件下進行氧化反應試驗。由圖 2-2 a,b 為不同過氧化氫添加的條件下納乃得的降解圖，結果顯示出最終反應時間納乃得之去除率 99%以上，反應時間在 20min 時，0.1M 的過氧化氫對納乃得的去除率就已經高達 95%以上，而其他低劑量(0.1M、0.07M、0.01M)的納乃得去除率分別為 84%、83%、78%，然而在反應時間 80 min 之後，添加濃度在 0.05M 以上的 H_2O_2 去除率都達 99%以上，但在 0.01M 這個階段達到 77%左右。圖 2-2-b 總有機碳移除效率於低過氧化氫劑量時，總有機碳移除效率效果較差，其原因為低濃度過氧化氫自由基產生量相對低於 0.5 M

以上高濃度過氧化氫之產生量，因此與反應降解時，氧化物之降解與自由基對自由基之反應是處於弱勢，因為低過氧化氫之溶液中，自由基產生量較低，故使被氧化物之降解速率較慢，且總有機碳移除效率效果亦較差。

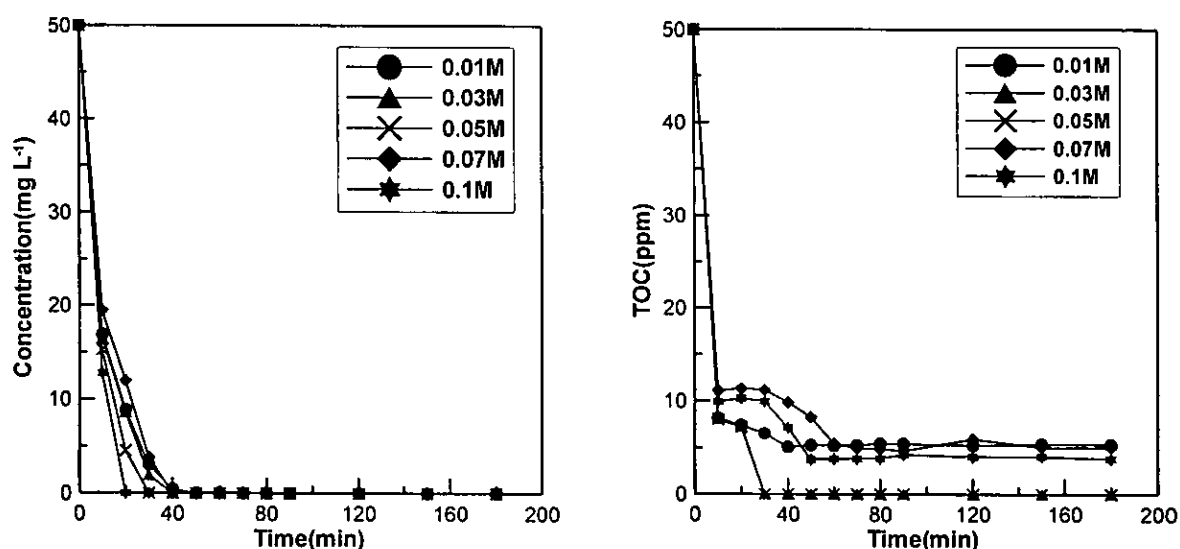


圖 2-2a 觸媒活性碳劑量對納乃得氧化降解 圖 2-2b 觸媒活性碳劑量對納乃得總有機碳
活性之影響 移除效之影響

2.3 納乃得濃度對氧化活性之影響

高濃度之納乃得於氧化反應過程常須考率形成不具活性之物質覆蓋觸媒影響其活性之因素，此影響為觸媒活性碳應用於觸媒反應之重要參考指標，因此要討論的是納乃得溶液濃度對氧化效率之影響，本實驗所採用的納乃得濃度為 100、50、30、10mgL⁻¹ 等不同濃度，藉由高濃度之差異來探討，活性碳觸媒之氧化效能。圖 2-3a 為觸媒活性碳對不同濃度納乃得之降解關係圖，由本實驗結果可以看出，除了 100 mgL⁻¹ 濃度之外，所有不同起始濃度之納乃得溶液在 30 分鐘內即能氧化降解完成，隨反應濃度之高低其反應完全之時間亦隨之增加，最終幾乎 99% 完全反應，因此可看出對於納乃得反應降解速率非常迅速，且於反應過程中，反應之轉化率絲毫不受進料有機物濃度之影響。為進一步瞭解納乃得完全氧化程度，反應溶液之 TOC 轉化率與進料濃度之關係可瞭解氧化程度，圖 1-3b 為不同起始納乃得濃度對 TOC 降解程度之影響。在圖 2-3b 可以得知對於高濃度納乃得的

降解於 20 分鐘即快速之降解效果，由圖 2-3b 對不同濃度納乃得之 TOC 氧化圖，圖中的氧化降解趨勢非常迅速，幾乎所有納乃得濃度的反應狀態下，在 40 分鐘內下降到平衡之濃度，其中納乃得之濃度越高則其 TOC 轉化率似乎越差之現象，其原因由於反應溶液中在反應初期即因過氧化氫高濃度之下迅速產生大量而耗盡過氧化氫，因而在 40 分鐘內下未反應之污染物即無法完全降解，由文獻之研究成果亦顯示，於 80°C 下觸媒過氧化氫系統中經觸媒存在條件下 40 分鐘後及幾乎完全分解完畢，所以反應溶解過程一定時間以後 COD 降解程度變得非常有限乃肇因於過氧化氫殘存量太少。

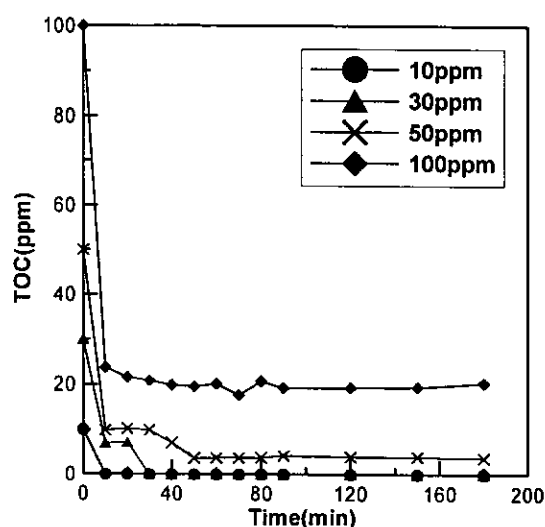
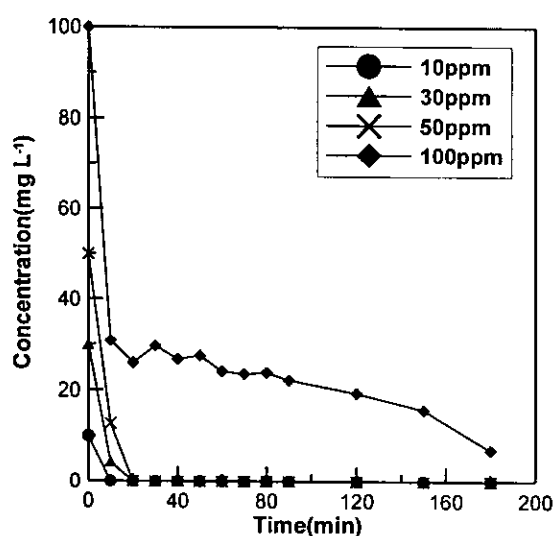


圖 2-3a 納乃得濃度對納乃得氧化降解活性 圖 2-3b 納乃得濃度對納乃得總有機碳移除之影響 效之影響

2.4 溶液 pH 對氧化活性之影響

圖 2-4a 與 2-4b 為 pH 值變化對納乃得溶液觸媒氧化降解關係，pH 值 9 和 7 時，納乃得降解程度小於 pH 值 5 和 3，由圖 2-4a 可知 pH 值降低至 5 以下時降解速率則有明顯加快之現象，且反應 120min 後所有 pH 值條件下納乃得皆可完全被降解，原因為當觸媒氧化反應進行時，其反應過程的有酸性中間產物的生成，所以當反應進行一段時間時因中間產物所生成之有機酸生成，有機酸生成有利於溶液 pH 值之降低，因此自由基生成於是產生加速現象，此一結果生成更多有機酸及更低之 pH 值環境，因此更有利於有機物降解反應，因此即使是高 pH 環境下只要溶液 pH 值降低則會加速自由基之產生最終仍完成

將納乃得降解。

圖 2-4b 為不同起始 pH 值下對 TOC 降解之變化圖，由圖知 起始 pH 值變化對總 TOC 降解之情形影響不大，但 pH 3 其總 TOC 降解率則接近於 95%以上，當 於 pH 7-9 時 TOC 反應於氧化降解初期反應對於 TOC 降解情況相似，由於過氧化氫觸媒氧化系統中 pH 值之降低有利於使氫氧自由基生成量變多，因此可見 pH 3-5 時，大量之自由基生成有利於 TOC 降解。確實說明反應中低 pH 值有利於氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生使得過氧化氫迅速減少，也因為偏酸溶液中高量氫氧自由基與有機物反應 TOC 值去除率隨即提高。反之高 pH 值環境不利於對系統中氫氧自由基產生，對於 TOC 去除率也無較不明顯。

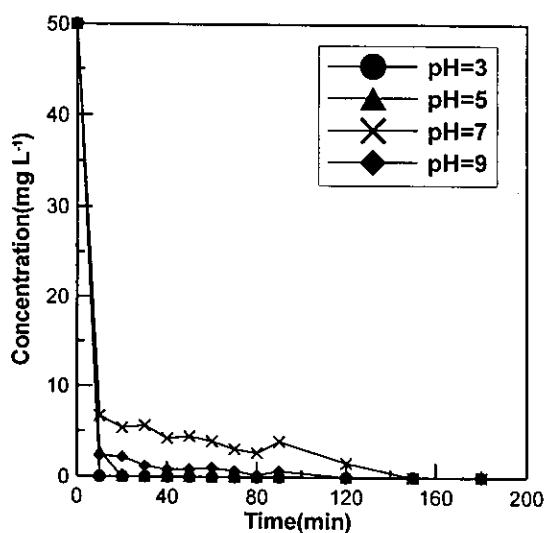


圖 2-4a 溶液 pH 對納乃得氧化降解活性之

影響

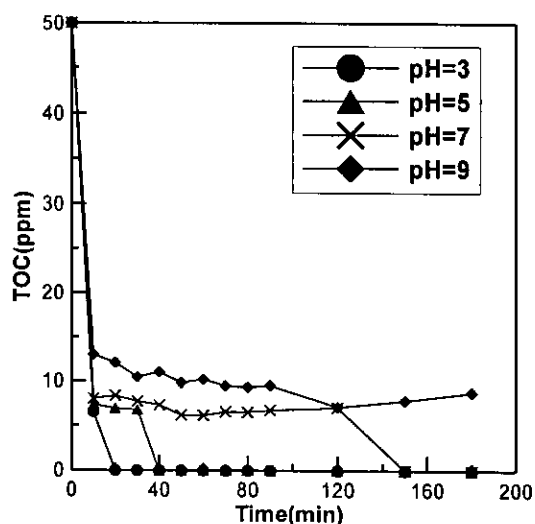


圖 2-4b 溶液 pH 對納乃得總有機碳移除效

之影響

2.5 反應溫度對氧化活性之影響

本實驗以三種溫度進行氧化反應測試，來探討反應溫度對反應起始及整體氧化效能的影響，圖 2-5a 為活性碳觸媒對納乃得在不同反應溫度之氧化降解之關係，圖中的活性碳觸媒氧化納乃得的結果顯示，反應溫度的對於氧化效率影響差異甚大，反應溫度於 80 °C 時，對於納乃得的降解在 10 分鐘內即幾乎 100% 的轉換率，而在 40 °C 及 60 °C 的反應溫度狀態下，要在反應時間 180 分鐘後才氧化降解完成，由此可知在對於納乃得溶液的降解在低溫狀態下反應速率較為緩慢。其可能之原因為活性碳觸媒為一非均相觸媒，其起始反

應較如芬頓反應 (Fenton reaction) 系列之均相觸媒有較少之碰撞機會，所以其反應活化能可能相對較高，由圖 5a 與 5b 亦可觀察得知溫度之升高有利於反應速率之增加。

為進一步瞭解活性碳觸媒對於氧化效率之影響，本研究以 TOC 為指標討論溫度變化下對有機物完全降解速率之影響，圖 2-5b 為活性碳觸媒對納乃得在不同反應溫度下對 TOC 降解之關係圖，由圖中可以觀察到隨反應溫度的增加對於中間產物的降解效果也隨之提升，所有反應溫度反應在 180 分鐘皆有 80% 之轉化率。由以上實驗結果可證實在 40 °C 的反應溫度可有效降解納乃得及中間產物，唯反應溫度高於 60 °C 後才會隨反應溫度的提升而有較佳的降解效率，其可能之原因可能是出於過氧化氫起始反應與反應溫度存在很大依賴性，當溫度低於起始之氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 所需之活化能，因此可知本系統之氧化反可於低下進行其所需完全轉化之時間亦較久。

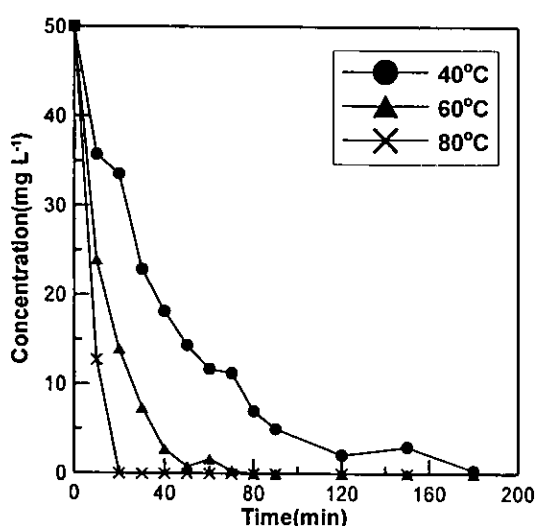


圖 2-5a 反應溫度對納乃得氧化降解活性之影響

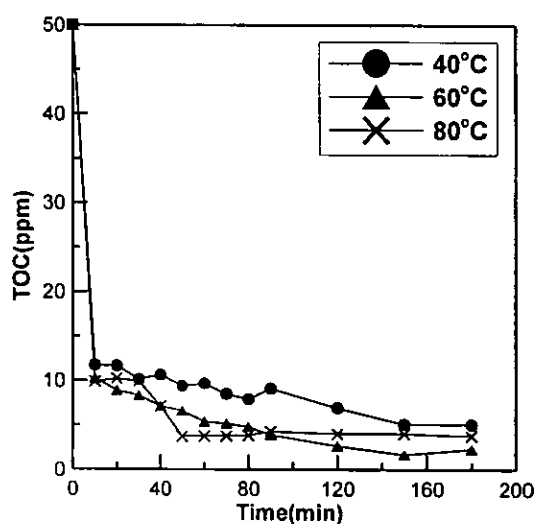
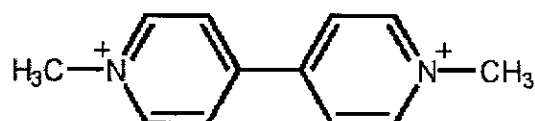


圖 2-5b 反應溫度對納乃得總有機碳移除效之影響

3. 巴拉刈之觸媒氧化降解:

巴拉刈(CIPAC No. 56) 化學名稱: 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium (IUPAC, CA; 4685-14-7) 分子式: $C_{12}H_{14}N_2$ (paraquat dichloride: $C_{12}H_{14}Cl_2 N_2$) 分子量: 186.3 (paraquat dichloride: 257.2) 外觀: 無色結晶 熔點: 大約在300 °C 分解(paraquat dichloride) 蒸氣壓: 在室溫下可忽略(paraquat dichloride) 密度: 在20 °C 下為1.24-1.26 (paraquat dichloride) 溶解度: Paraquat dichloride: 在20 °C 水中溶解度大約為700 g/L, 不易溶於大多數有機溶劑。其分子結構如下:



3.1 觸媒活性碳劑量對氧化活性之影響

將本研究所製成之觸媒活性碳應用於 50ppm 巴拉刈溶液進行氧化作用, 於溫度 80 °C、各種劑量觸媒活性碳、0.1 M H_2O_2 之反應條件下, 進行氧化降解反應與總有機碳移除效率評估。圖 3-1a,b 分別為氧化反應中活性碳觸媒劑量對巴拉刈溶液的氧化降解作用與總有機碳移除效率圖, 氧化反應時間為 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, 巴拉刈於溶液中之濃度隨觸媒活性碳之劑量增加而甲基巴拉松降解率亦隨之增快, 而總有機碳移除率於 20 分鐘內隨觸媒活性碳之劑量增加而迅速降低至穩定值, 而低劑量之活性碳觸媒下氧化反應效率不佳且其總有機碳移除率亦不佳, 由於本觸媒氧化反應類似於自由基反應之機制且有利於苯環開環反應, 因此以相同量之氧化劑所產生之自由基利用率巴拉刈分子之效率遠較含環狀基之甲基巴拉松為低, 由此結果可知, 雙比啉類之芳香環與苯環反應之難度有所差異, 雖雙比啉類之芳香環自由基利用率處於低效率之下仍能將污染物降解完全, 其所產生之結果可圖 2-1b 總有機碳之降解情況得到印證。由於自由基反應速率正比於溶液中自由基產生量, 所以巴拉刈之降解速率正比於觸媒量, 相對於圖 2-1-b 總有機碳移除效率於低觸媒量時, 總有機碳移除效率效果

較差，因自由基對被氧化物之降解與自由基對自由基之終結反應是處於競爭狀態，因為低觸媒量之溶液中，自由基對被氧化物之降解速率較慢，因此低劑量觸媒所產生之自由基無法完全將有機物降解。

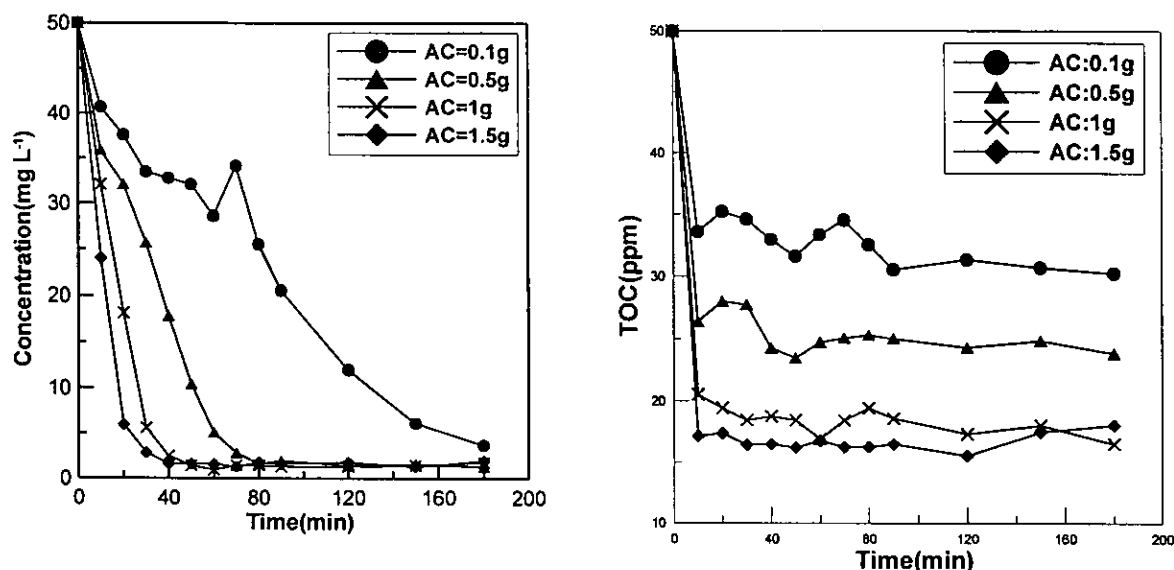


圖 3-1a 反應溫度對巴拉刈氧化降解活性之影響 圖 3-1b 反應溫度對巴拉刈總有機碳移除效率之影響

3.2 過氧化氫濃度對氧化活性之影響

由於觸媒氧化過氧化氫在系統中添加量多寡可直接影響系統中氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生量與溶液中氧化劑之殘存量，使系統對污染物氧化能力也隨之受到改變。以不同過氧化氫濃度進行氧化反應，50 mgL⁻¹ 的巴拉刈 500mL 的污染物分別添加 3% (w/v)樹脂觸媒含浸濃度 0.5M、反應溫度維持 80 °C，氧化時間 120min、攪拌速率 250rpm、氧化劑添加上過氧化氫(H_2O_2)濃度分別為 0.01M-0.2M 範圍的操作條件下進行氧化反應試驗。由圖 3-2 a,b 為不同過氧化氫添加的條件下巴拉刈的降解圖，結果顯示出最終反應時間巴拉刈之去除率 99%以上，反應時間在 20min 時，濃度 0.1M 的過氧化氫 巴拉刈的去除率就已經高達 90%以上，而其他低劑量的 巴拉刈去除率分別為 20min 時 0.1M、0.05M、0.01M 的 H_2O_2 去除率為 90%、55%、50%，然而在反應時間 80 min 之後添加濃度在 0.1M 以上的 H_2O_2 去除率都達 90%以上。圖 3-2-b 總有機碳移除效率於低過氧化氫劑量時，總有

機碳移除效率效果較差(約 60%)，其原因為低濃度過氧化氫自由基產生量相對低於高濃度過氧化氫之產生量，因此與反應降解時，氧化物之降解與自由基對自由基之反應是處於弱勢，因為低過氧化氫之溶液中，自由基對被氧化物之降解速率較慢，且總有機碳移除效率效果亦較差。

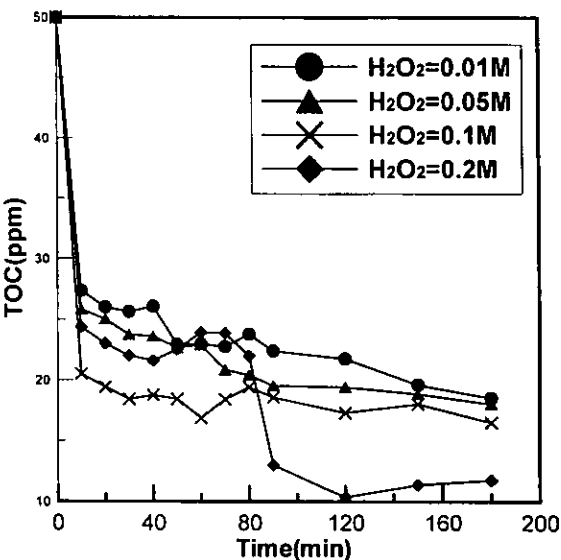
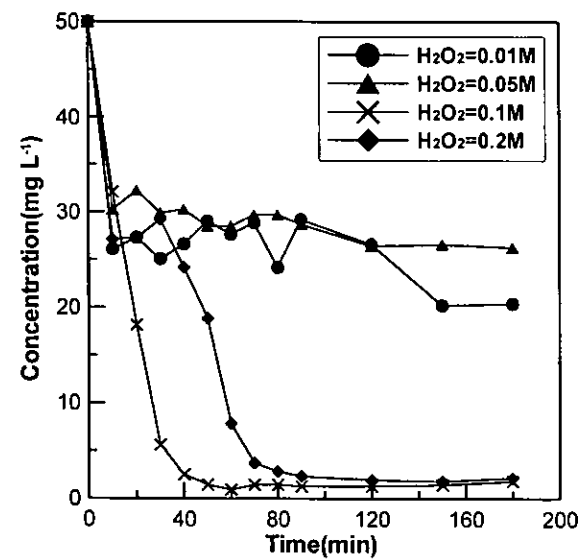


圖 3-2a 過氧化氫濃度對巴拉刈氧化降解活性之影響 圖 3-2b 過氧化氫濃度對巴拉刈總有機碳移除效之影響

3.3 濃度對氧化活性之影響

高濃度之巴拉刈於氧化反應過程常須考慮形成不具活性之物質覆蓋觸媒影響其活性之因素，此影響為觸媒活性碳應用於觸媒反應之重要參考指標，因此要討論的是巴拉刈溶液濃度對氧化效率之影響，本實驗所採用的巴拉刈濃度為 100、50、10、1 mgL⁻¹ 等不同濃度，藉由高濃度之差異來探討，活性碳觸媒之氧化效能。圖 3-3a 為觸媒活性碳對不同濃度巴拉刈之降解關係圖，由本實驗結果可以看出，所有不同起使濃度之巴拉刈溶液在 30 分鐘內即能氧化降解完成，隨反應濃度之高低其反應完全之時間亦隨之增加，最終幾乎 95% 完全反應，因此可看出對於巴拉刈反應降解速率非常迅速，且於反應過程中，反應之轉化率絲毫不受進料有機物濃度之影響。為進一步瞭解巴拉刈完全氧化程度，反應溶液之 TOC 轉化率與進料濃度之關係可瞭解氧化程度，圖 3-3b 為不同起始巴拉刈濃度對 TOC

降解程度之影響。在圖 3-3b 可以得知對於高濃度巴拉刈的降解於 20 分鐘即快速之降解效果，由圖 3-3b 對不同濃度巴拉刈之 TOC 氧化圖可得知，圖中的氧化降解趨勢非常迅速，幾乎所有巴拉刈濃度的反應狀態下，在 40 分鐘內下降到平衡之濃度，其中巴拉刈之濃度越高則其 TOC 轉化率降低，其總體有機碳降解率為 60%左右，原因由於反應溶液中在反應初期即因過氧化氫高濃度之下迅速產生大量而耗盡過氧化氫，因而在 40 分鐘內未反應之污染物即無法完全降解，由文獻之研究成果亦顯示，於 80°C 下觸媒過氧化氫系統中經觸媒存在條件下 40 分鐘後及幾乎完全分解完畢，所以反應溶解過程一定時間以後 COD 降解程度變得非常有限乃肇因於過氧化氫殘存量太少。

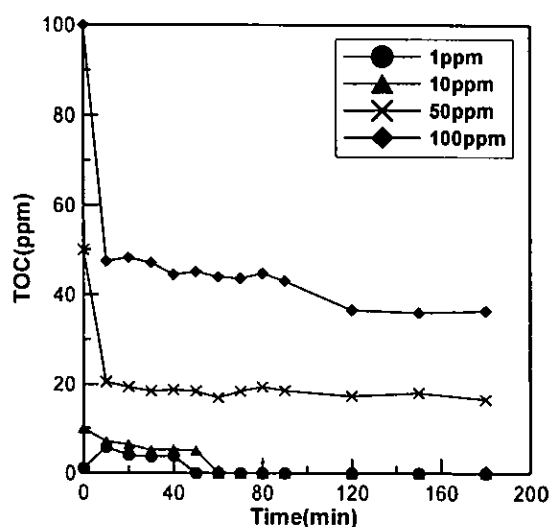
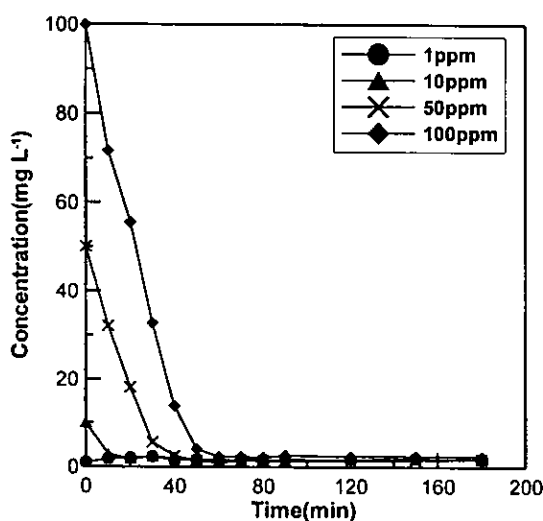


圖 3-3a 過氧化氫濃度對巴拉刈氧化降解活性之影響 圖 3-3b 過氧化氫濃度對巴拉刈總有機碳移除效率之影響

3.4 溶液 pH 對氧化活性之影響

圖 3-4a 與 3-4b 為 pH 值變化對巴拉刈溶液觸媒氧化降解關係，pH 值 9 和 7 時，巴拉刈降解程度小於 pH 值 5 和 3，由圖 3-4a 可知 pH 值降低至 5 以下時降解速率則有明顯加快之現象，其原因為當觸媒氧化反應進行時，其反應過程的有酸性中間產物的生成且降低溶液 pH，所以當反應進行一段時間時因中間產物所生成之有機酸生成，有機酸生成有利於溶液 pH 值之降低，因此自由基生成於是產生反應加速現象。

圖 3-4b 為不同起始 pH 值下對 TOC 降解之變化圖，由圖知 起始 pH 值變化對總 TOC

降解之情形影響不大，但 pH 3 其總 TOC 降解率則接近於 90%以上，當 於 pH 7-9 時 TOC 反應於氧化降解初期反應對於 TOC 降解情況相似，由於過氧化氫觸媒氧化系統中 pH 值之降低有利於使氫氧自由基生成量變多，因此可見 pH 3-5 時，大量之自由基生成有利於 TOC 降解。

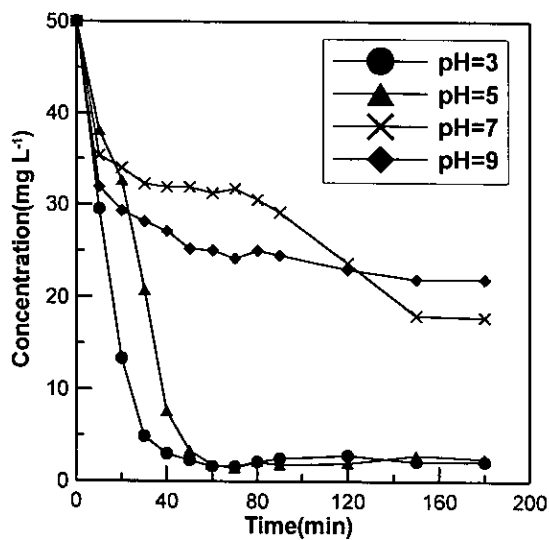


圖 3-4a 溶液 pH 對巴拉刈氧化降解活性之影響

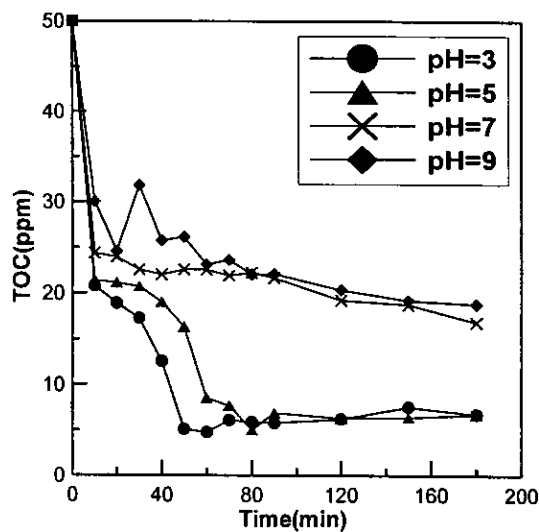


圖 3-4b 溶液 pH 對巴拉刈總有機碳移除效之影響

3.5 反應溫度對氧化活性之影響

本實驗以三種溫度進行氧化反應測試，來探討反應溫度對反應起始及整體氧化效能的影響，圖 3-5a 為活性碳觸媒對巴拉刈在不同反應溫度之氧化降解之關係，結果顯示反應溫度對於氧化效率影響甚大，反應溫度於 80°C 時，對於巴拉刈的降解在 40 分鐘內即幾乎 90% 的轉換率，而在 60°C 的反應溫度狀態下，要在反應時間 180 分鐘後才氧化降解完成 80%，由此可知在對於巴拉刈溶液的降解在低溫狀態下反應速率較為緩慢。其可能之原因為活性碳觸媒為一非均相觸媒，所以其反應活化能可能相對較高，由圖 3-5a 與 3-5b 亦可觀察得知溫度之升高有利於反應速率之增加。

本研究以 TOC 為指標討論溫度變化下對有機物完全降解速率之影響，圖 3-5b 為活性碳觸媒對甲基拉松在不同反應溫度下對 TOC 降解之關係圖，由圖中可以觀察到隨反應溫度的增加對於中間產物的降解效果也隨之提升，所有反應溫度反應在 180 分鐘皆有 80

%之轉化率。由以上實驗結果可證實在 40°C 的反應溫度可有效降解巴拉刈及中間產物，唯反應溫度高於 60°C 後才會隨反應溫度的提升而有較佳的降解效率，其可能之原因可能是出於過氧化氫起始反應與反應溫度存在很大依賴性，當溫度低於起始之氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 所需之活化能，因此可知本系統之氧化反可於低下進行其所需完全轉化之時間亦較久。

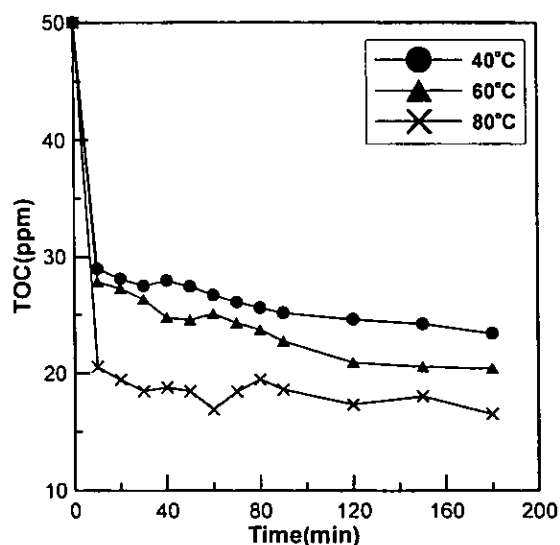
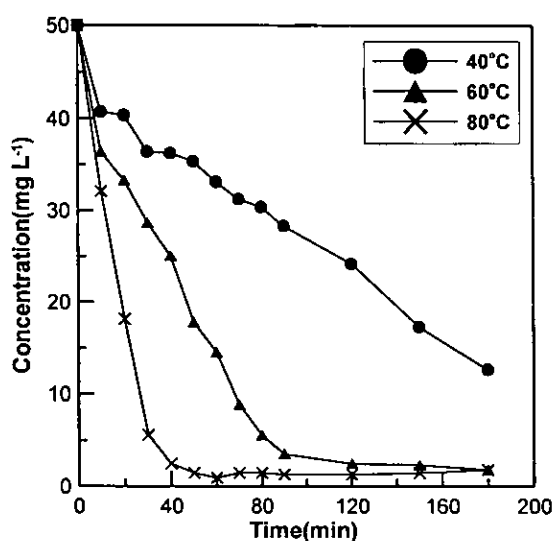
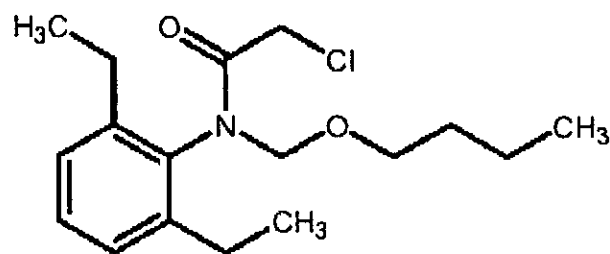


圖 3-5a 反應溫度對巴拉刈氧化降解活性之影響 圖 3-5b 反應溫度對巴拉刈總有機碳移除效之影響

4. 丁基拉草之觸媒氧化降解:

丁基拉草(CIPAC No. 354) 化學名稱：*N*-Butoxymethyl-2-chloro-2', 6'-diethylacetanilide (IUPAC). *N* -(Butoxymethyl)-2-chloro-*N* -(2,6-diethylphenyl) acetamide (CA : 23184-66-9) , 分子式： $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2$, 外觀：琥珀色液體。熔點： $< -5^\circ\text{C}$, 沸點： 156°C (0.5 mmHg) , 蒸氣壓： 0.6 mPa (25°C) , 溶解度：在 20°C 水中溶解度為 20 mg/L , 易溶於有機溶劑，例如：乙醚、丙酮、苯、乙醇、乙酸乙酯、己烷。其分子結構如下：



4.1 觸媒活性碳劑量對氧化活性之影響

將本研究所製成之觸媒活性碳應用於 50 ppm 丁基拉草溶液進行氧化作用，於溫度 80 °C、各種劑量觸媒活性碳、不同 H_2O_2 之反應條件下，進行氧化降解反應與總有機碳移除效率評估。圖 4-1 a,b 分別為氧化反應中活性碳觸媒劑量對丁基拉草溶液的氧化降解作用與總有機碳移除效率圖，氧化反應時間為 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，溶液中之丁基拉草濃度隨觸媒活性碳之劑量增加而丁基拉草降解率亦隨之增快，而總有機碳移除率則隨觸媒活性碳之劑量增加而增加，但於低劑量之活性碳觸媒下氧化反應效率不佳，由於本觸媒氧化反應類似於自由基反應之機制，而自由基反應於苯環開環反應與直鏈分子反應相比明顯具優勢，由以上之分子結構可知，丁基拉草分子中直鏈部分佔整體分子之比例不低，因此以本型觸媒進行氧化反應則存在環狀與直鏈部份互相競爭之現象，因此於不同劑量之觸媒量下，以相同量之氧化劑所產生之自由基利用於丁基拉草因分子之分解其效率較線性因此之效率遠較含環狀基之甲基巴拉松為低，雖自由基利用率處於低效率之下降解污染物仍有正比之關係，對於分子總體氧化之結果如圖 4-1b 總有機碳之降解情況得到印證。由於自由基反應速率正比於溶液中觸媒所產生之自由基產生量，所以丁基拉草分子中之降解速率正比於觸媒量，相對於圖 4-1-b 總有機碳移除效率於低觸媒量時，總有機碳移除效率效果較差，因自由基對被氧化物之降解與自由基對自由基之終結反應是處於競爭狀態，因為低觸媒量之溶液中，自由基對被氧化物之降解速率較慢，因此低劑量觸媒所產生之自由基無法完全將有機物降解。

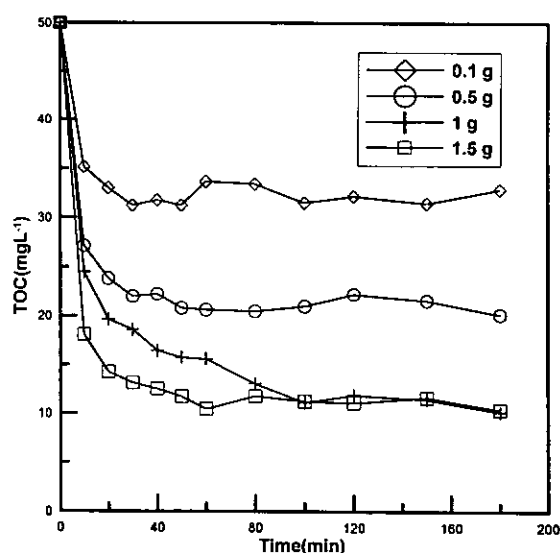
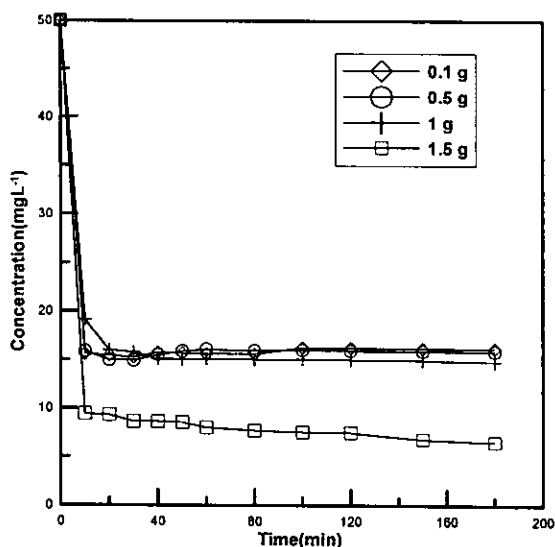


圖 4-1a 反應溫度對丁基拉草氧化降解活性 圖 4-1b 反應溫度對丁基拉草總有機碳移除之影響

4.2 過氧化氫濃度對氧化活性之影響

為證明並驗證因自由基對被氧化物之降解與自由基對自由基之終結反應競爭狀態，於是將觸媒氧化反應中變化過氧化氫在系統中添加量多寡可直接影響系統中氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生量與溶液中氧化劑之殘存量，使系統對污染物氧化能力也隨之受到改變。以不同過氧化氫濃度進行氧化反應， 50 mgL^{-1} 的 丁基拉草 500mL 的污染物分別添加 3% (w/v) 樹脂觸媒含浸濃度 0.5M 、反應溫度維持 80°C ，氧化時間 120min 、攪拌速率 250rpm 、氧化劑添加上過氧化氫(H_2O_2)濃度分別為 0.001M - 0.2M 範圍的操作條件下進行氧化反應試驗。由圖 4-2 a,b 為不同過氧化氫添加的條件下丁基拉草的降解圖，結果顯示出最終反應時間丁基拉草之去除率 99% 以上，反應時間在 20min 時，濃度 0.2M 的過氧化氫時丁基拉草的去除率只達 60%，而其他低劑量時的丁基拉草去除率分別為 0.1M 、 0.05M 、 0.01M 的去除率為 70%、72%、80%，然而在反應時間 80 min 之後添加濃度在 0.05M 以上的 H_2O_2 去除率都達 99% 以上，但在 0.001M 這個階段達到 92% 左右。由以上結果可知當存在過氧化氫濃度太高時丁基拉草的降解並未正比於過氧化氫濃度，反而當圖 4-2-b 總有機碳移除效率於低過氧化氫劑量時，總有機碳移除效率效果較差，其原因為

低濃度過氧化氫自由基利用於有機物降解效率遠高於高濃度過氧化氫，因此與反應降解時，氧化物之降解與自由基對自由基之反應是處於弱勢，因為低過氧化氫之溶液中，自由基對被氧化物之降解佔優勢，且總有機碳移除效率效果亦較差。

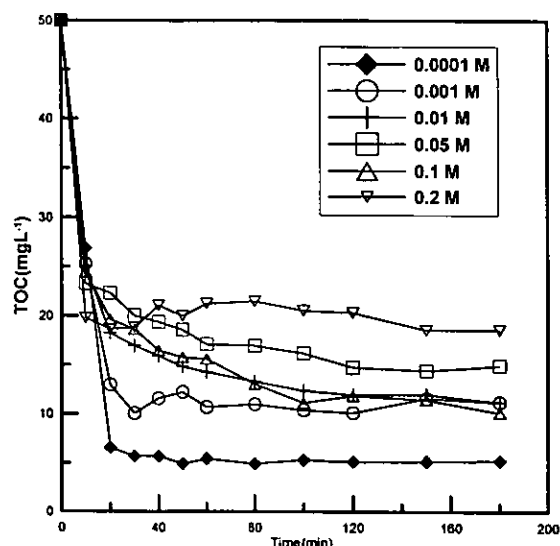
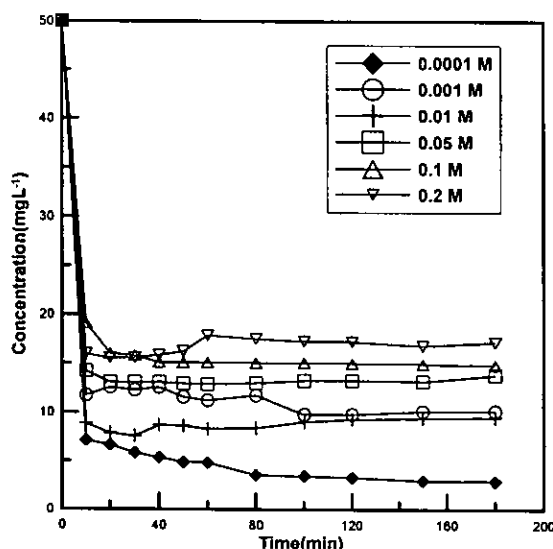


圖 4-2a 過氧化氫濃度對丁基拉草氧化降解 圖 4-2b 過氧化氫濃度對丁基拉草總有機碳
活性之影響 移除效之影響

4.3 丁基拉草濃度對氧化活性之影響

高濃度之丁基拉草於氧化反應過程常須考率形成不具活性之物質覆蓋觸媒影響其活性之因素，此影響為觸媒活性碳應用於觸媒反應之重要參考指標，因此要討論的是丁基拉草溶液濃度對氧化效率之影響，本實驗所採用的丁基拉草濃度為 50、25、10 mgL^{-1} 等不同濃度，藉由污染物濃度之差異來探討活性碳觸媒之氧化效能。圖 4-3a 為觸媒活性碳對不同濃度丁基拉草之降解關係圖，由本實驗結果可以看出，隨反應濃度之變高其反應完全之時間亦隨之增加，且反應最終轉化率介於 60-85%，且於反應過程中，反應之轉化率反比於進料有機物濃度。為進一步瞭解丁基拉草完全氧化程度，反應溶液之 TOC 轉化率與進料濃度之關係可瞭解氧化程度，圖 4-3b 為不同起始丁基拉草濃度對 TOC 降解程度之影響。在圖 4-3b 可以得知對於高濃度丁基拉草的降解於 20 分鐘即快速之降解效果，由圖 2-3b 對不同濃度丁基拉草之 TOC 氧化圖，圖中的氧化降解趨勢非常迅速，幾乎所有丁基拉草

濃度的反應狀態下，在 40 分鐘內下降到平衡之濃度，其中丁基拉草之濃度越高則其 TOC 轉化率似乎越高之現象。

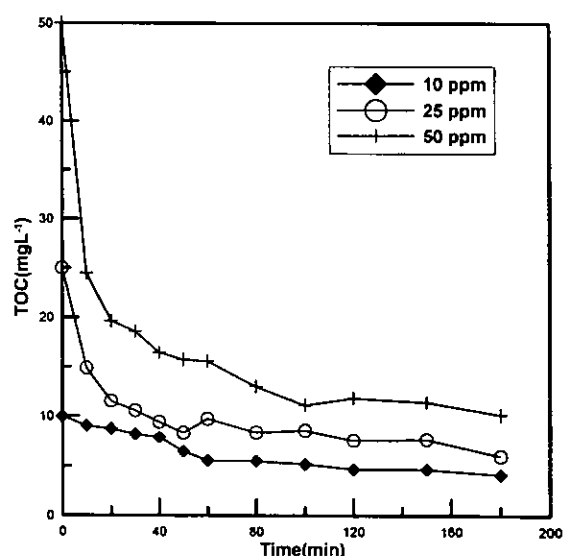
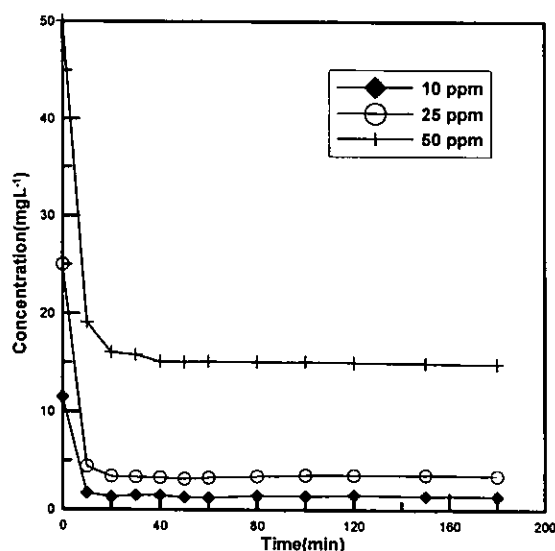


圖 4-3a 丁基拉草濃度對丁基拉草氧化降解 圖 4-3b 丁基拉草濃度對丁基拉草總有機碳
活性之影響 移除效之影響

4.4 溶液 pH 對氧化活性之影響

圖 4-4a 與 4-4b 為 pH 值變化對丁基拉草溶液觸媒氧化降解關係，pH 值 9 和 7 時，丁基拉草降解程度小於 pH 值 5 和 3，由圖 4-4a 可知 pH 值降低至 5 以下時降解速率則有明顯加快之現象，且反應 120min 後所有 pH 值條件下丁基拉草皆可完全被降解，原因為當觸媒氧化反應進行時，其反應過程的有酸性中間產物的生成，所以當反應進行一段時間時因中間產物所生成之有機酸生成，有機酸生成有利於溶液 pH 值之降低，因此自由基生成於是產生加速現象，此一結果生成更多有機酸及更低之 pH 值環境，因此更有利於有機物降解反應，因此即使是高 pH 環境下只要溶液 pH 值降低則會加速自由基之產生最終仍完成將丁基拉草降解 60-80%。

圖 4-4b 為不同起始 pH 值下對 TOC 降解之變化圖，由圖知 起始 pH 值變化對總 TOC 降解之情形影響不大，但 pH 3 其總 TOC 降解率則接近於 80%以上，當 於 pH 7-9 時 TOC 反應於氧化降解初期反應對於 TOC 降解情況相似，由於過氧化氫觸媒氧化系統中 pH 值

之降低有利於使氫氧自由基生成量變多，因此可見 pH 3-5 時，大量之自由基生成有利於 TOC 降解。確實說明反應中低 pH 值有利於氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生使得過氧化氫迅速減少，也因為偏酸溶液中高量氫氧自由基與有機物反應 TOC 值去除率隨即提高。

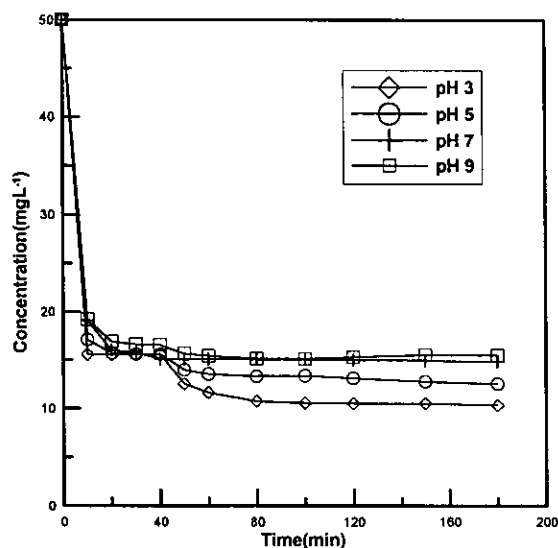


圖 4-4a 溶液 pH 對丁基拉草氧化降解活性之影響

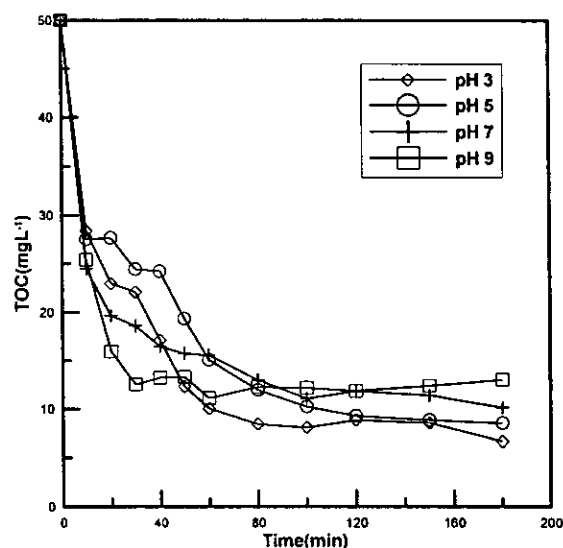


圖 4-4b 溶液 pH 對丁基拉草總有機碳移除效之影響

4.5 反應溫度對氧化活性之影響

本實驗以三種溫度進行氧化反應測試，來探討反應溫度對反應起始及整體氧化效能的影響，圖 4-5a 為活性碳觸媒對丁基拉草在不同反應溫度之氧化降解之關係，圖中的活性碳觸媒氧化甲基拉松的結果顯示，反應溫度的對於氧化效率影響差異甚大，反應溫度於 80°C 時，對於酚的降解在 10 分鐘內即幾乎 75 的轉換率，而在 40°C 及 60°C 的反應溫度狀態下，要在反應時間 180 分鐘後才氧化降解完成 60%，由此可知在對於丁基拉草溶液的降解在低溫狀態下反應速率較為緩慢。其可能之原因為活性碳觸媒為一非均相觸媒，其起始反應較如芬頓反應 (Fenton reaction) 系列之均相觸媒有較少之碰撞機會，所以其反應活化能可能相對較高，由圖 4-5a 與 4-5b 亦可觀察得知溫度之升高有利於反應速率之增加。

為進一步瞭解活性碳觸媒對於氧化效率之影響，本研究以 TOC 為指標討論溫度變化下對有機物完全降解速率之影響，圖 4-5b 為活性碳觸媒對甲基拉松在不同反應溫度下

對 TOC 降解之關係圖，由圖中可以觀察到隨反應溫度的增加對於中間產物的降解效果也隨之提升，所有反應溫度反應在 180 分鐘皆有 80% 之轉化率。由以上實驗結果可證實在 40°C 的反應溫度可有效降解丁基拉草及中間產物，唯反應溫度高於 60°C 後才會隨反應溫度的提升而有較佳的降解效率，其可能之原因可能是出於過氧化氫起始反應與反應溫度存在很大依賴性，當溫度低於起始之氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 所需之活化能，因此可知本系統之氧化反可於低下進行其所需完全轉化之時間亦較久。

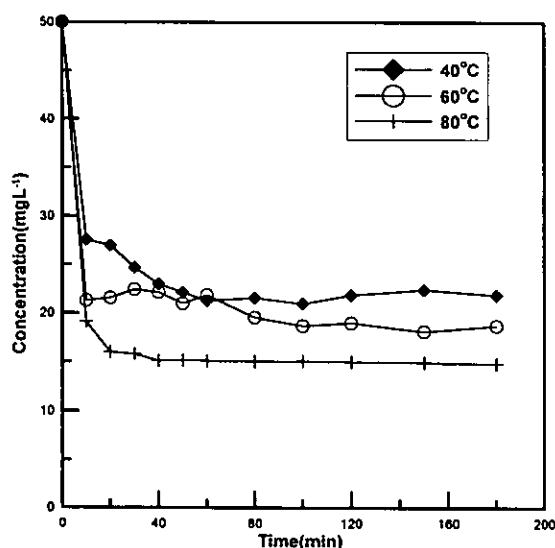


圖 4-5a 反應溫度對丁基拉草氧化降解活性之影響

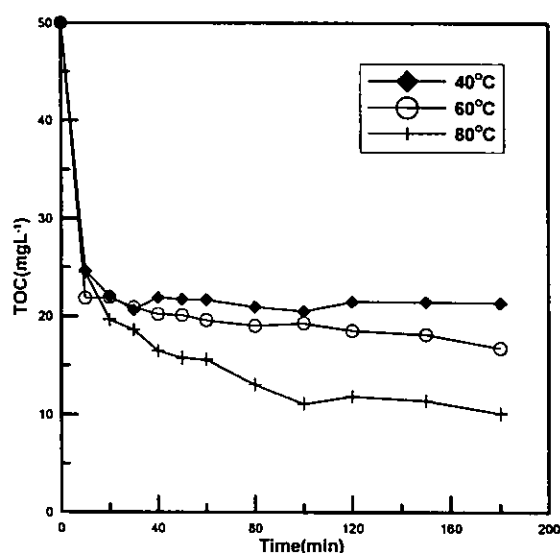


圖 4-5b 反應溫度對丁基拉草總有機碳移除效之影響

5. 代謝物之 Microtox 毒性分析

關於毒性測試的方法相當多，Juvonen 等人就曾以 13 種測試方式來評估油品廢棄物於堆肥化過程中的毒性變化情形，方法分為五類：包括：細胞體外試驗、微生物測試、植物生長測試、土壤動物存活率及其呼吸作用測試、遺傳毒性(致突變性)測試。其中微生物測試方法具有方便、快速、靈敏度高等特性，因此最常被使用。而本研究選用 Microtox 分析來進行各農藥降解中間產物之毒性分析。由 EC_{50} 得知 50 mgL^{-1} 的農藥具有相當強之急毒性，氧化 120 分鐘後，反應溶液對測試菌種並未產生任何抑制現象，因此判定為沒有毒

性。

參考文獻

1. M. Hamdi, Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewaters review, *Process Biochemistry*, 31(2), 105-110,1996.
2. A. Eftaxias, J. Fonta, A. Fortuny, J. Giralt, A. Fabregat, F. Stüber “Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing” *Applied Catalysis B: Environmental* 33 175–190 2001
3. Sanada, Y., M. Suzuki and K. Fujimoto, “Activated Carbon: Fundamentals and Applications” Koh Dan Sha, Tokoyo, Japan. 1992.
4. Parmele, C. S., W. L. Oconnell and H. S. Basdekis, “Vapor-phase adsorption cuts pollution, recovers solvents”, *Chem. Eng.*, Dec,58, 1979..
5. Spivey, J. J., “Recovery of volatile organics from small industrial sources”, *Environ. Pro.* 7:31, 1988.
6. Graham, J. R. and M. Ramartnam, “Recovery VOCs using activated carbon”, *Chem. Eng.* , Feb, 6:12, 1993.
7. 劉瑞美、陳世雄、許菁珊、洪睦雅、曾柏銘、李翌璋、李砥中。2002b。椰殼活性碳表面特性及其對酚去除能力之影響。嘉南學報。28:124-132。
8. 劉瑞美、陳世雄、許菁珊、洪睦雅、黃傳安、程士豪、李砥中。2001。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。27:98-108。
9. 許菁珊、劉瑞美、洪睦雅、程士豪、黃傳安、李砥中、陳世雄。2001。化學活化程序對製備蔗渣活性碳特性之影響。嘉南學報。27:145-155。
10. Suzuki, M. 1990. *Adsorption Engineering*, Elsevier, New York, U.S.A.
11. Boehm, H.P. 1966. Chemical identification of surface groups, *Advances in Catalysis*. 16:179-224.
12. Boehm, H.P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbon,

Carbon. 32:759-769.

13. 劉曾旭，”活性碳製造技術及應用”，產業調查與技術，127: 84-97，1998。
14. Rodriguez-Reinoso, F., the role of carbon material in heterogeneous catalysis, Carbon, 36, 159-175,1998.
15. Eftaxias, A.; Fonta, A. ;Fortuby, J. ;Giralt, a.; Stuber, Kinetic modeling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing, Applied Catalysis B: Environmental, 33, 175-190, 2001.
16. Guo, J.;Al-Dahhan, M., Catalyst Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over Pillared Clay catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 2450-2460, 2003.
17. Kang, N. , Lee, D. S. , and Yoon J. 2002. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. Chemosphere 47:915-924.