



公開
密件、不公開

執行機關(計畫)識別碼 : 070201Z102

行政院農業委員會農糧署100年度科技計畫研究報告

計畫名稱 : 開發活性碳光觸媒技術以降低多環芳香族碳氫化合物污染對植物之影響 (第3年/全程4年)
(英文名稱) Development of activated carbon photocatalyst for reducing the effects of PAHs pollution on plants

計畫編號 : 100農科-7.2.1-糧-Z1(2)

全程計畫期間 : 自 98年1月1日至 101年12月31日
本年計畫期間 : 自 100年1月1日至 100年12月31日

計畫主持人 : 劉瑞美
研究人員 : 陳世雄、洪睦雅、黃政賢
執行機關 : 嘉南藥理科技大學



1002809



一、執行成果中文摘要：

本年度擬研製具光催化特性之鈦型活性碳觸媒，用以提升光觸媒氧化系統對土壤中多環芳香烴化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons，簡稱PAHs)之氧化效率，鈦型活性碳觸媒以溶膠-凝膠法及後活化法進行製備，研究中發現不同含鈦量之碳觸媒活性與製備方式有關，以「後活化法」製成之光觸媒具高度光化學活性，鈦觸媒於UV (250- 320 nm)條件下，進行對土壤中PAHs—芘之氧化反應，比較不同鈦含量之碳觸媒製備及其表面積與孔隙特性分析、利用螢光分析技術基鑑定各型態觸媒光氧化自由基、並已建立土壤中芘萃取法，用以進行芘之定性定量分析。結果顯示，鈦型活性碳觸媒之表面積大小與含浸鈦金屬劑量大小與組成比例呈正相關，且確能氧化降解土壤中的芘，處理系統中之土壤含水率顯著影響污染物之降解效率，以1:100之觸媒土壤比例，於表土濕潤下，土壤中250 mg/kg的芘可在120分鐘內去除75%以上。鈦型活性碳觸媒之光反應性與光照強度成正比，且表面之金屬多以TiO₂的型態存在，可有效進行光氧化降解。本研究結果顯示含浸程序、控制觸媒量、土壤水份含量、氧化反應促進劑可提昇活性碳光觸媒系統之處理效能，此外由於光穿透特性進行污染土壤降解觸媒活化位置光照射度影響模擬污染土壤中芘的之降解。





二、執行成果英文摘要：

The purpose of this study is to prepare a TiO₂/AC catalyst for photo decomposition PAHs in pollution soil. The photo-oxidation activity can be enhanced by increasing the titanium content in TiO₂/AC catalyst. The TiO₂/AC catalysts are prepared by sol-gel method and post activated method. Those TiO₂/AC catalysts were used for photo degradation of PAHs in soil. It was found that the activity of photo oxidation is strongly depending on the preparing processes of TiO₂/AC catalyst. A high photo oxidation activity catalyst can be found by using posted activation process. The surface characteristics, pore properties, free radicals determination, PAHs extraction method, and PAHs quantity method were investigated in this study. It was found that the titanium content and pore properties of catalysts showed a significant effect on the activity of photo oxidation in PAH decomposition under a ratio of catalyst /pollution soil is equal 1/100; the surface of soil is wetted and content 250 mg/kg pyrene. The pyrene conversion is over 80% under a suitable photo oxidation condition with TiO₂/AC catalysts. The PAH conversion in photo oxidation is proportional to the dosage of light source. Based on the results of this investigation, it was found that the crystal form of Titanium oxides demonstrated the activity of photo oxidation in soil. It was concluded that immersing procedure, the dosage of catalyst, water content, and additive of oxidant in photo oxidation determined the efficiency of pyrene decomposition. It is worth to noted that the light transition and light dosage are important factor to determine the final pyrene conversion in oxidation.





三、計畫目的：

- (一) 本省的農業廢棄物數量龐大，基於資源再生及生態保護的觀念，將高碳質之農業廢棄物製成活性碳光觸媒，應用於有機污染物吸附與光觸媒催化處理技術。
- (二) 本研究擬以熱裂解的方式將化學含浸後之農業廢棄物炭化，炭化後的質材再予以活化成吸附與光催化能力俱強的活性碳光觸媒，分析製備後的活性碳光觸媒之物化特性與光催化活性，將可選取較佳的光觸媒做為碳氫化合物之吸附材或經適當光照進行對碳氫化合物進行污染處理。
- (三) 本年度預定測試之污染物為碳氫化合物，利用較佳光催化與物化特性之活性碳光觸媒應用於石化廠附近之受污染土壤復育，利用操作參數之變化，期能將土壤中的污染物降解並作為未來應用於土壤復育與農作物污染防治的參考。





四、重要工作項目及實施方法：

重要工作項目及實施方法

1.活性碳原料之選擇

選用高含碳量及低無機物質之農業廢棄物(如：椰殼、蔗渣等)作為活性碳原料。

2.活性碳原料之前處理

前處理可除去原料中之雜質，可分為破碎、篩選、水洗、乾燥四個步驟。

3.活性碳光觸媒之金屬活化物含浸

AC-TiO₂ 本計畫活性碳觸媒之製備與特性分析架構氏如圖2。採用化學活化的方式製備活性碳，以金屬鹽作為活化劑，並採取高溫震盪的濕含浸方式使金屬活化物能快速且均勻的分佈於植物纖維結構，並以溶膠-凝膠法將活性金屬生成於纖維結構中，活性碳光觸媒之製備與特性分析架構示於圖2。

本研究將以TiO₂等為光觸媒活性金屬，使用溶膠-凝膠法與後活化法將上述活性金屬氧化物製備成活性碳光觸媒，其製備程序示如圖3和4。

4.活性碳光觸媒熱裂解程序

將含浸後的植物纖維，置於固定式熱裂解反應器中，由室溫下，升溫速率為10°C/min，並通入高純度的氮氣，至400°C後30分鐘，改通入二氧化碳，升溫速率降為5°C/min，升溫至所需之熱裂解溫度，停留60分鐘，待降至室溫後取出，即可得到活性碳觸媒成品。

5.活性碳光觸媒特性分析

(1).比表面積分析儀(Micromeritics ASAP 2010)

以比表面積分析儀測定等溫平衡吸、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。

(2).掃描式電子顯微鏡/X射線能量分散分析儀(SEM/EDS)

以掃描式電子顯微鏡分析本研究樣品，由電子顯微鏡觀察活性碳表面形狀及EDS測定表面碳、銅、鈦、鋅、錳、氧、氫元素含量。

(3).X射線繞射儀(X-ray Diffraction)

以X射線繞射儀對活性碳表面晶體繞射，以鑑定其所含氧化物之晶型，以利活化步驟之改進與探討鐵氧化物對活化能力之影響。

(5).活性碳吸附實驗

測試活性碳對PAHs之吸附能力，並可由此得知吸附平衡所需之時間及吸附動力模式之推算。

6. 污染土壤之採樣與收集

以索氏萃取法(NIEA M165.00C)對模擬受高環數芳香族碳氫化合物-芘污染的土壤進行萃取，並探討土壤中芘之萃取方法及其萃取效率與其萃取操作之影響。依據環保署公告之NIEA S102.61B方法進行土壤採樣與保存。計畫中將比較施用活性碳光觸媒對於PAHs之光催化轉化之能力，並探討光觸媒在有無光催化情況下、不同種類與劑量光觸媒存在下之污染物降解情況。





7. 活性碳光觸媒對碳氫化合物污染土壤之氧化降解

本研究選用以椰殼所製成之光觸媒，以自然光或紫外光進行光解反應降解土壤中。並於污染土壤之光催化降解中，種植植物(預定種植小白菜或萵苣)，將一定量之活性碳光觸媒與污染土壤混合，反應過程加入少量去離子水，於380nm之UV光或可見光下反應，光催化降解反應將針對污染土壤種類、活性碳光觸媒活性金屬含量、光照劑量、污染物濃度及含水率等因素，探討光解過程對於污染物分解效率之影響，並於研究中探討其反應動力學，比較對於上述參數影響下土壤污染物光催化降解之反應動力學，另一方面，亦監測復育過程中污染物的濃度變化，期望有助於發展出現地土壤污染之復育整治技術。

(1). 土壤PAHs碳氫化合物萃取與分析

於模擬復育反應後定期取土壤以索氏萃取法(NIEA M165.00C)對模擬受PAHs污染的土壤進行萃取，並探討活性碳觸媒光解反應對PAHs之降解效能。

(2). 污染物分析

本研究使用儀器為HPLC分析活性碳光觸媒氧化過程中土壤中PAHs之殘餘濃度，以瞭解光觸媒處理系統之氧化效率。





五、結果與討論：

1. 目標污染物之介紹

多環芳香族碳氫化物 (PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 指含兩個以上之苯環或雜環融合結構之化合物，其組成若均由苯環所構成，稱之為多環芳香烴化合物，與一般化學物之蒸氣壓相比較，在室溫下屬於半揮發性有機化合物(SVOCs, semivolatile organic compounds)和非揮發性有機物(NOCs; nonvolatile organic compounds)。具致癌性的PAHs至少有30種以上，美國環保署將其中之16種PAHs列為優先管制毒物(White and Claxton, 2004; Wilcke. 2000)。

PAHs之分子結構非常對稱，偶極距很小且具非極性，於水中溶解度低，脂溶性高，本研究中所使用之代表污染物—芘(pyrene)的蒸氣壓為 4.50×10^{-6} mmHg，在室溫下為半揮發性有機化合物，可以氣、固相共存於環境中(Taylor and Jones, 2001; Xu et al., 2005)。PAHs經由不同途徑污染水、空氣、土壤與植物等，且因其在環境中存在時間長，具累積性，可能因被植物體吸收後再經由食物鏈而毒害人體，故引起相關單位的重視。典型的土壤復育方法不易處理土壤中的PAHs，例如：土壤通氣(Soil venting)、土壤淋洗(Soil flushing)與生物復育等(Cornelissen et al., 1998)。欲成功應用在現址處理上，該技術經常需要許多條件配合；例如：選擇強而有效的化學反應劑，以及該反應劑必須可以有效的穿透欲處理區域(Rivas et al., 2009)。本研究所開發出的活性碳觸媒/過氧化氫處理技術能有效處理土壤中酚、苯類等有機污染物，應用該氧化系統應為適當的土壤中PAHs復育方法之一(Liou et al., 2010)。

2. 製備程序對於TiO₂/AC活性碳光觸媒結構特性之影響

光觸媒是利用光能轉換成為化學反應所需的能量，來產生催化作用，一般常見的光觸媒材料有TiO₂、ZnO、SnO₂、ZrO₂、CdS、ZnS等。其中二氧化鈦(TiO₂)在這類材料上最具效能(Fujishima et al., 2000)，其可在380nm的光源照射下，光激發產生電子電洞對，電子由共價帶被激發躍遷到導帶而電洞留在共價帶。產生電子電洞後，與水及氧分子反應產生極具氧化力的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)與過氧化自由基($\cdot\text{O}_2$)，進而氧化污染物而達到去除污染物之功能(Bard, 1979; Heller, 1981)。二氧化鈦因具有優良的光觸媒活性，穩定的物化性質、高親水性、耐酸鹼、價格便宜、容易製備、無毒等優點，所以成為最具發展潛力的光觸媒材料。二氧化鈦之礦物型態中，以金紅石相(Rutile)和銳鈦礦相(Anatase)較常用於光催化反應，其中銳鈦礦相的二氧化鈦具有較優良的光觸媒活性。

粉體二氧化鈦在環境中的應用時，容易產生凝聚(coagulation)現象，降低光觸媒與光源、空氣、水接觸之面積，而使得光觸媒對污染物的催化效率降低(Gianluca et al., 2008)，許多研究會將光觸媒搭在載體(support)上，選用的載體材料則包括：玻璃纖維(Matthews, 1998)、玻璃珠(Bideau et al., 1995)、微孔纖維膜(Anderson et al., 1988)、黏土礦物(Kato, 1993; Xu and Langford, 1995)、不鏽鋼(Gao et al., 1992)等。載體的選擇對光觸媒活性的影響極大，因載體上的TiO₂需與污染物接觸，接觸面積與時間越高對污染物之降解效果越佳，且能與空氣或水做循環處理才可以有效分解污染物，故選擇具有高透光性、通透性與立體性的光觸媒載體將是重要關鍵(Gianluca et al., 2008)。藉由載體可將觸媒穩定且均勻的分布於載體表面，並能提升觸媒之有效面積、增加觸媒之穩定性與使用壽命，且





若載體本身對污染物有良好的吸附力，則更能提高載體上觸媒周圍之反應濃度，進而提升催化反應速率，基於上述，活性碳是一極佳的載體材料。

不同農業廢棄物(如椰殼、蔗渣、稻殼)和製備條件下(如活化劑濃度、活化溫度、升溫速率等)可製出其不同孔徑分布與孔隙體積構造的活性碳(劉等人, 2001a與b, 2002；劉等人, 2001)，通常活性碳的比表面積可達 $500\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$ ，故適用於吸附有機污染物。台灣地處亞熱帶，全年陽光充足，故碳氫污染物污染土壤之復育適合推展光觸媒處理，近年亦有部份研究將光觸媒技術應用於受碳氫化合物污染土壤，然多以粉狀 TiO_2/UV 的應用為主(Rababah and Matsuzawa, 2002; Zhang et al., 2008)，故發展異相光觸媒催化系統進行土壤污染復育有其必要性。

本研究利用過去多年燒結觸媒活性碳之經驗，製備 TiO_2/AC 活性碳光觸媒，活性碳光觸媒反應機制示如圖1，將製成之活性碳光觸媒應用於受碳氫化合物污染土壤復育處理。選用椰殼做為製備觸媒原料，運用溶膠凝膠法與後活化法將活性金屬(TiO_2)燒結於椰殼結構中，製成 TiO_2/AC 活性碳觸媒，並進行表面物化特性、表面金屬氧化物之晶形與結構、表面活性金屬分佈之分析(述如圖2)，應用活性碳光觸媒催化系統進行不同模擬受pyrene污染之土壤復育，評估 TiO_2/AC 活性碳光觸媒處理技術對土壤中芘之移除率，以作為未來實場污染處理單元之設計參考，此外，廢棄物亦能進行安定化、資源化及減量化。

2.1. 溶膠凝膠法製備觸媒之光氧化活性鑑定

利用溶膠凝膠法(氯化鈦與氨水)，製備二氧化鈦溶膠，並將活性碳及二氧化鈦溶膠均勻混合，作為製備觸媒活性碳之含浸金屬鹽，運用溶膠凝膠法製備 TiO_2/AC 活性碳觸媒，其製備程序示如圖3。經兩階段熱處理方式生成粉末，使二氧化鈦成功地披覆於活性碳上，且達到烷氧化物中之有機部份的去除，最後於不同的銳鈦礦相(anatase)之結晶溫度，形成內部具穩定之結構且外部具高活性之 $\text{TiO}_2\text{-AC}$ (TAC)之粉末，再經儀器檢測其物化性質。

在顯微結構觀察方面，得知原始活性碳(未含浸僅以二氣化碳氣體活化，觀察碳觸媒表面並無金屬鹽分佈，以溶膠凝膠法製備之 TiO_2/AC 活性碳光觸媒發現二氧化鈦團聚現象，隨氨水濃度升高，活性碳表面之團聚現象更為明顯(圖5-7)，由SEM觀察中，較低氨水濃度時(圖5)有些霧狀薄膜狀物質出現，推測可能為非晶質二氧化鈦，而到了高氨水濃度(圖7)時，可清楚看到晶粒大幅成長且薄膜物質減少，然而粒子仍團聚嚴重。由突起之元素分析(EDS)得知其氧化鈦含量比例甚高(表1)，由SEM圖可以清楚看見白色二氧化鈦披覆於黑色活性碳上，然而低氨水濃度時，可觀察到薄膜狀物質，顯示仍存在許多非晶質二氧化鈦。活性碳表面長出許多二氧化鈦顆粒之外，但卻無法避免二氧化鈦自我團聚成核之行為。

不同氨水/氯化鈦之含浸濃度下所製備出光觸媒活性碳之氮氣吸脫附與孔洞體積分布比例示如圖 8與表2，顯示不同含浸濃度對孔隙性質之影響關係顯著，圖8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種吸附曲線屬於中孔隙的物質單層吸附的形式，具備單層吸附的形式的物質即代表此為中孔隙的物質，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，遲滯環的可觀察出含活性碳裂縫



中孔形成增加之情況。由圖可知，不同氨水濃度(0.5~3M)所製備出活性碳的孔洞大小分佈圖(BJH method, Barrett & Joiner and Halenda method)，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10.15 Å，且佔有0.3 cm³/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0.0007cm³/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 ~ 500Å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；而經過含浸氯化鈦含浸濃度所製備出活性碳，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，活性碳微孔結構會隨浸氨水濃度增加而有些微增加，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氯化鈦時活性碳於成形過程中有助於中孔隙的形成。由前述所得之結果可發現含氯化鈦量逐漸減少觸媒表面之比表面積增加，此現象為低濃度氯化鈦金屬鹽在含浸過程中不易形成膠羽，易於含浸過程進入碳結構進而增加催化汽化現象，由於鈦量高時汽化現象會變快，微孔快速降低，隨之微孔合併形成中孔、巨孔增多，因而造成比表面積之減少。

將溶膠凝膠法製成之TiO₂ /AC活性碳觸媒應用於酚之光降解作用，探討各製備條件之TiO₂ /AC活性碳觸媒之光催化活性(圖9)與酚之轉化率(圖10)，由結果可知，活性碳光觸媒表面之TiO₂被紫外光激發後，可產生低強度的自由基，利用TiO₂/AC觸媒進行光催化反應處理 200 mgL⁻¹酚溶液約有36%降解率，與過去所研發之觸媒相較，以溶膠凝膠含浸所製成之活性碳光觸媒之光催化活性不盡理想，對酚的轉化率也極為有限，故研究後期，進行其他製備程序之改良嘗試提升TiO₂ /AC活性碳觸媒之光催化活性與污染物處理效能。

2.2. 後活化法溶膠凝膠法製備觸媒之光氧化活性鑑定

利用二氣化碳氣體活化法預先製備高比表面積之活性碳，再以「後活化法(TiO₂與ethanol)」與煅燒程序製備TiO₂ /AC活性碳觸媒，其製備程序示如圖11。經兩階段熱處理方式，使二氧化鈦成功地披覆於活性碳上，且達到烷氧化物中之有機部份的去除，最後於不同之結晶煅燒溫度，形成內部具穩定之結構且外部具高活性之TiO₂ /AC活性碳觸媒，再檢測其物化性質。對後活化TiO₂ /AC活性碳觸媒及純TiO₂粉末進行結晶相鑑定及晶徑分析，由SEM與EDS圖中，活性碳表面可觀察到二氧化鈦結晶(圖12-14)，但是許多強度較弱之特徵峰並未與背景值區分出來，推測由於活性碳影響以及有相當數目之非晶質二氧化鈦存在。將後活化TiO₂ /AC活性碳觸媒及純TiO₂兩系列比較EDS圖，可發現製備過程中，TiO₂ /AC之比例提高，將有助於將非晶質二氧化鈦前趨物在活性碳表面均勻分佈，經由煅燒長出TiO₂結晶，且此系列之TiO₂ /AC活性碳觸媒之比表面積與孔隙特性都較Sol-gel法所製備出之觸媒佳(表3與圖15)，顯示含浸方式、燒結方式對高比表面積及孔隙特性形成有顯著關係。

測定後活化法製成之TiO₂ /AC活性碳觸媒之光催化活性與應用於酚之光降解作用，探討各製備條件之TiO₂ /AC活性碳觸媒之光催化活性(圖16)與酚之轉化率(圖17)，由結果可知，TiO₂ /AC之比例提高，將有助提升活性碳表面之TiO₂結晶分布，活性碳光觸媒表面之TiO₂被紫外光激發後，可產生高強度的自由基，且光催化性與TiO₂ /AC含浸比例有極大相關，高TiO₂ /AC含浸比例所製成之觸媒，於水溶液中極有極大之光催化活性並產生高強度之自由基，顯示此型TiO₂ /AC活性碳觸媒因具有較高之比表面積，故能提升觸媒周圍污染物的濃度，可提升光氧化速率。被吸附的





污染物在光觸媒表面氧化，所產生的中間產物亦被活性碳吸附而進一步氧化，對生物具毒性的中間產物一旦形成則被吸附而不會釋放至空氣中或水溶液中，因此避免中間產物對環境上之二次污染。研究結果顯示以「後活化法」所製備之活性碳鈦觸媒可達最佳光化學活性狀態。

3. 後活化法 TiO_2 /AC活性碳觸媒應用於模擬芘污染土壤之光氧化降解

為了解 TiO_2 /AC活性碳觸媒應用於芘污染土壤進行光氧化降解之可行性，以外加芘製試驗土壤中模擬污染。試驗土壤分別收集自嘉義義竹之砂頁岩沖積土(Cf，將軍系)、嘉義民雄之紅壤(Cc，陳厝寮系)與雲林刺桐之石灰性粘板岩沖積土(Si，秀水系)作為本研究之受測土壤，表4 為受測土壤之物理化學特性，三種土壤之砂粒含量差異不大，而粘粒含量差異顯著，其中以將軍系土壤之粘粒含量最低，而在土壤酸鹼值，陳厝寮系土壤與秀水系土壤為酸性土壤，將軍系土壤則為中性土壤。土壤有機質與鐵離子含量，陳厝寮系土壤之含量明顯較另二種土壤低，將軍系土壤與秀水系土壤之鐵離子含量較高，達423~540 mg kg⁻¹，各土壤之EC值介於0.89~2.18 mS/cm之間。利用研究中所製備 TiO_2 /AC活性碳光觸媒/處理外加芘至不同土壤之模擬受PAHs污染土壤之光氧化試驗，以下分別就不同反應參數分別進行討論：

(1). 土壤含水狀態對芘氧化降解效率之影響

圖18為含芘(250 mg/kg土壤)之將軍系土壤(砂頁岩沖積土)進行 TiO_2 /AC活性碳觸媒進行光氧化降解過程中，每隔15分鐘噴水與無噴水之情況下芘之移除率變化，結果顯示光氧化降解過程中，定期保持土壤之濕潤有助於污染物降解， TiO_2 是已知很好的一個光觸媒，在中性溶液中吸收光線(380nm, 3.2ev)所產生之電洞，其氧化電位相對於標準氫電極 (SHE) 為+2.53V，如果說該電洞與水起反應，可產生氫氧根自由基(·OH)，電洞所餘之氧化還原電位則僅略小於+2.53V，此時之電洞與氫氧根自由基之氧化能力均強於臭氧(+2.07)。

二氧化鈦光觸媒具有相當特殊的超親水性質，二氧化鈦光觸媒表面與水滴的接觸角幾乎是零度的緣故，所以水分很容易附著在二氧化鈦表面上，利用此特性，二氧化鈦經光激化後，可對觸媒周遭的污染物質顯現更強的氧化能力，更易進行分解。

(2) 光照距離

為瞭解 TiO_2 /AC活性碳光觸媒在受芘污染土壤之環境潛在用途，使用 TiO_2 /AC活性碳光觸媒並以紫外光照射模擬受芘污染土壤，活性碳表面之 TiO_2 經光照後($\lambda < 384\text{ nm}$)產生電子與電洞，其中電洞於顆粒表面與水分子作用產生的OH 基，是促進氧化反應的主要物種。研究結果發現光照距離為15 cm ($> 24\text{ mv/cm}^2$)時，照射50分鐘時，污染物即有80%之降解率，光照距離為30 cm (11 mv/cm^2)時，照射50分鐘時，污染物僅有52%之降解率，顯示光照強度對 TiO_2 /AC活性碳光觸媒之光催化活性有極大之影響。近年的研究更指出電子與氧結合後之後續反應所產生的過氧化氫亦為一重要物種，然而，在多數有機物光分解效率的研究中，通常只以單一物種的分析結果表現催化效率的高低，鮮少針對此現象進行深入的反應機制探討，亦無法解釋系統參數，例如光強度、pH 值、含氧濃度及基質物種等對實驗結果的影響。

(3) H_2O_2 添加

添加0.005-0.02 M H_2O_2 於 TiO_2 /AC活性碳光觸媒反應系統中，結果如圖20所示，過氧化氫添加劑量愈高對於污染物之光氧化降解效率有不良影響，污染物之降解率皆低於70%，推測光催化系統中添加 H_2O_2 ，將使系統有過量的氧分子存在，對光催





化效率有不良影響。因二氧化鈦於酸性條件下會支持電子間的吸引力而增加吸收反應，然而本研究所使用之土壤pH值為7.1，反應系統中當應用高劑量之過氧化氫時，容易引發自由基之競爭效應，對提升光催化反應效率不利。

(4) TiO_2 /AC活性碳光觸媒

為了解 TiO_2 /AC活性碳光觸媒氧化系統之最佳反應條件，進一步比較不同活性碳光觸媒劑量對芘之氧化降解效率，其結果示如圖21。分別添加0.025-0.2 g TiO_2 /AC活性碳光觸媒製10g模擬受芘污染之將軍系土壤中，結果顯示添加較多的 TiO_2 /AC活性碳光觸媒對反應系統中對污染土壤芘之光氧化效率有提升之效果，在紫外光下照光50分鐘，添加0.2 g TiO_2 /AC活性碳光觸媒可將芘去除達82%，然而僅添加0.025 g的 TiO_2 /AC活性碳光觸媒時，芘之轉化率低於40%，顯示在此光催化系統中， TiO_2 /AC活性碳光觸媒劑量變化對污染物降解率有極大之影響。

(5) 芘濃度與土壤種類

為了解 TiO_2 /AC活性碳光觸媒光催化系統應用於實際受污染土壤復育應用之可行性，比較此光催化系統於不同種類土壤中之催化效能。結果如圖22所示，由研究結果顯示，不同土壤種類有不同之污染物去除效率，其中秀水系(粘板岩沖積土)土壤之芘降解的速率較慢，而將軍系與陳厝寮系土壤芘降解的速率較佳。土壤對於芘之氧化降解程度可能肇因於土壤對於污染物之吸附能力差異所造成，推測可能與土壤表面吸附污染物能力多寡有關，秀水系與陳厝寮系土壤因具有較高之粘粒與有機質含量，因此污染物即有可能因被吸附，而使污染物與光觸媒接觸之頻率下降，進而使 TiO_2 /AC活性碳光觸媒對污染物之光催化活性降低，但整體而言，有機質與粘粒的吸附效應於氧化反應中並不顯著，此三種土壤試驗條件對芘之去除效果均有良好之移除率。然而在低 TiO_2 /AC活性碳光觸媒劑量與低光照強度下，土壤間之氧化處理效率則有較明顯的差異。

為提升 TiO_2 /AC活性碳光觸媒催化系統之實用性，本研究亦將此催化系統應用於可見光下，評估污染物降解作用。研究結果如圖23所示，顯示於可見光下，本研究所開發之 TiO_2 /AC活性碳仍有70%之污染物降解率，未來將製成之活性碳光觸媒應用於受PAHs污染土壤復育處理之可行性極高，對於降低作物吸收污染物所引起的毒害並避免因食物鏈的傳輸而影響人類健康的風險應能有所貢獻。





六、結論：

經由本研究之試驗結果可以獲得以下幾個結論：

1. 活性金屬含浸方法及燒結方式對高比表面積及孔隙特性形成有顯著關係，且有較顯著之自由基產生量，研究結果顯示利用預先製備高比表面積活性碳再進行「後活性」所製成之 TiO_2 /AC活性碳觸媒有最佳之物化特性、孔隙特性與光化學活性。
2. 碳觸媒之光反應性與光照強度成正比，且表面之金屬多以 TiO_2 的型態存在，可有效進行光氧化降解。
3. 研究結果顯示，控制觸媒量、土壤水份含量、氧化反應促進劑可提昇活性碳光觸媒系統之處理效能，此外由於光穿透特性進行污染土壤降解觸媒活化位置光照照度影響其污染物之降解。鈦含浸及燒結方式對活性碳觸媒的影響甚大，如何以適當氧化鈦前驅物進行燒結以獲得高活性之鈦觸媒極為重要。
4. 利用 TiO_2 /AC觸媒進行光催化反應處理 200 mgL^{-1} 酚溶液約有36%降解率，以1:100之 TiO_2 /AC觸媒/土壤比例，於表土濕潤下，土壤中 250 mg/kg 的芘可在120分鐘內去除75%以上。處理系統中之土壤含水率顯著影響污染物之降解效率。適當保持土壤之濕潤與翻土可能進一步促進Pyrene 污染土壤降解率。





七、參考文獻：

1. 劉瑞美、許菁珊、洪睦雅、李砥中、黃山內、謝元德、陳世雄。2002a。物理性活化程序對稻殼製備活性碳物化特性之影響。土壤與環境。5:65-72。
2. 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。
3. 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。
4. Alderman, N.S., N' Guessan, A.L., Nyman, M.C. 2007. Effective treatment of PAH contaminated superfund site soil with the peroxy-acid process. J.Hazard. Mater. 146:652 – 660.
5. Anderson, M., Gieselmann, M.J., Xu, Q. 1988. Titania and alumina ceramic membranes. J. Membr. Sci. 39: 243 – 258.
6. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli F. 1988. Activated Carbon. Marcel Dekker, New York, U.S.A.
7. Bard, A.J. 1979. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors. J. Photochem. 10: 59 – 75.
7. Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L., Kazouan, H. 1995. On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters, J. Photochem. Photobiol. A 91:137 – 144.
8. Collins, C., Fryer, M., Gross, A. 2006. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 40, 45 – 52.
9. Cornelissen, C., Rigterink, H., Fernandy, M.M.A., van Noort, P.C.M. 1998. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. Environ. Sci. Technol. 32:966-970.
10. Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A.. 2008. Remediation of PAHs contaminated sediments by chemical oxidation. J. Hazard. Mater. 152:128-139.
11. Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V. 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. Chemosphere 59:1427 – 1437.
12. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. C 1:1 – 21.
13. Gao, Y.M., Shen, H.S., Dwight, K., Wold, A. 1992. Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films. Mater. Res. Bull. 27:1023 – 1030.
14. Gao, Y., Zhu, L. 2004. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. Chemosphere 55:1169-1178.



15. Gianluca L.P., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J. G. 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.* 157:209-219.
16. Harmon, T.C., Burks, G.A., Aycaguer, A.C., Jackson, K. 2001. Thermally enhanced vapor extraction for removing PAHs from lampblack-contaminated soil. *J. Environ. Eng.* 127:986 - 993.
17. Hawthorne, S. B., Grabanski, C. B. 2000. Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behaviour of PAHs in a field treatment plot. *Environ. Sci. Technol.* 34:4103 - 4110.
18. Holoubek, I., Housková, L, Seda, Z. 1988. The fate of selected organic pollutants in the environment. IV. Soil, earthworms and vegetation. *Toxicological and Environmental Chemistry* 29(2):73-83.
19. Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma J. 1991. Activate Carbon. Ellis Horwood, London, England.
20. Kadirvelu, K., Palanival, M., Kalpana, R., Rajeswari, S. 2000. Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater. *Biores. Technol.* 74:263-265.
21. Kato, K. 1993. Photocatalytic property of TiO₂ anchored on porous alumina ceramic support by the alkoxide method, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101:245 - 249.
22. Kubatova, A., Jansen, B., Vaudoisot, J.F., Hawthorne, S.B. 2002. Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO₂. *J. Chromatogr. A* 975:175 - 188.
23. Lee, W. J., Wang, Y. F., Lin, T.C., Chen, Y.Y., Lin, W.C., Ku, C.C., Chen, J. T. 1995. PAH characteristics in the ambient air of trafficsource. *Sci. Total Environ.* 159: 185-200.
24. R.M. Liou, S.H. Chen, C.H. Huang, M.Y. Hung, J.S. Chang, C.L. Lai. 2010. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of phenol with FeAC catalysts. *Water Sci. Technol.* 61(6):1489-1498.
25. Lodovici, M, Akpan, V., Casalini, C., Zappa, C., Dolara, P. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in *Laurus nobilis* leaves as a measure of air pollution in urban and rural sites of Tuscany. *Chemosphere* 36: 1703-1712.
26. Matthews, R. 1998. Response to the comment. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized





- catalyst, J. Phys. Chem. 92 :6853 – 6854.
27. Meagher, R.B. 2000. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. Curr. Opin. Plant Biol. 3:153 – 162.
28. Parmele, C.S., Oconnell, W.L., Basdekis, H.S. 1979. Vaporphase adsorption cuts pollution, recovers solvents. Chem. Eng. 58.
29. Parrish, Z.D., Banks, M.K., Schwab, A.P. 2005. Assessment of contaminant liability during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impacted soil. Environ. Pollut. 137:187 – 197.
30. Philips, C.A., Grgis, B.S. 1996. Adsorption characteristics of microporous carbons from apricot stones activated by phosphoric acid. J. Chem. Biotechnol. 67:248-254.
31. Pilon-Smits, E. 2005. Phytoremediation. Annu. Rev. Plant Biol. 56:15 – 39. Rababah, A., Matsuzawa, S. 2002. Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. II—Recirculating photodegradation technique. Chemosphere 46: 49 – 57.
32. Rezek, J., Wiesche, C., Mackova, M., Zadrazil, F., Macek, T. 2008. The effect of ryegrass (*Lolium perenne*) on decrease of PAH content in long term contaminated soil. Chemosphere 70:1603 – 1608.
33. Rivas, J., Gimeno, O., de la Calle, R.G., Portela, J.R., de la Ossa, E.M. 2009. Remediation of PAHs spiked soils : concentration H₂O₂ treatment/continuous hot water extraction-oxidation. J. Hazard. Mater. 168:1359-1365.
34. Sanada, Y., Suzuki, M., Fujimoto, K. 1992. Activated Carbon:Fundamentals and Applications. Koh Dan Sha, Tokoyo, Japan. Spivey, J.J. 1988. Recovery of volatile organics from small industrial sources. Environ. Pro. 7:31.
35. Taylor, L.T., Jones. D.M. 2001. Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel. Chemosphere 44:1131-1136.
36. Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D., Jones, K.C. 1996. Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. Environ. Sci. Technol. 30:3570-3577.
37. Wagrowski, D. M., Hites, R.A. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, suburban, and rural vegetation. Environ. Sci. Technol. 31:279-282.
38. Wang, X., Yu, X., Bartha, R. 1990. Effect of bioremediation on polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil. Environ. Sci. Technol. 24:1086 – 1089.
39. Wigmans, T. 1989. Industrial aspects of production and use of





- activated carbons. Carbon. 27:13-22.
40. W. Wilcke. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils-a review. J. Plant Nutri. Soil Sci. 163:229-248.
41. Wild, S.R., Jones, K.C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. Environ. Pollut. 88:91-108.
42. White, P.A., Claxton, L.D. 2004. Mutagens in contaminated soil : a review. Mutat. Res. Rev. Mutat. 567:227-345.
43. Xu, Y., Langford, H. 1995. Enhanced photoactivity of a titanium (iv) oxide supported on zsm5 and zeolite a at low coverage. J. Phys. Chem. 99:11501 - 11507.
44. Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., Gu, J.D. 2005. Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. Chemosphere 59:893-898.
45. Graham, J.R., Ramarntnam M. 1993. Recovery VOCs using activated Yang, S.Y.N., Connell, D.W., Hawker D.W., Kayal, S. I. 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. Sci. Total Environ. 102: 229-240.
46. Zhang, L., Li, P., Gong, Z., Li, X. 2008. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light, J. Hazard. Mater. 158:478 - 484.



Table 1. EDS analysis of TiO₂/AC catalyst

	NH ₄ OH			
	Blank	0.1M	1M	3M
C (%)	64.43	28.76	21.51	27.88
N (%)	17.37	09.39	11.04	08.92
O (%)	18.20	36.49	33.91	37.17
Ti (%)	-	25.36	33.54	26.02

Table 2. Structural parameters calculated from sorption of nitrogen and SEM-EDS analysis

Sol-gel catalyst	SBET(m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D(Å)
Blank	1022	0.56	0.30	10.15
0.5 MNH ₄ OH-TiO ₂	501	0.40	0.16	10.24
1.0 MNH ₄ OH-TiO ₂	425	0.20	0.14	10.15
1.5 MNH ₄ OH-TiO ₂	432	0.21	0.14	10.27
2.0 MNH ₄ OH-TiO ₂	481	0.22	0.16	10.20
3.0 MNH ₄ OH-TiO ₂	484	0.23	0.16	10.26



Table 3. Structural parameters of post-activation photo-catalyst calculated from sorption of nitrogen and SEM-EDS analysis

Post-activation catalyst	BET(m^2/g)	$V_f(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{micro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	D(Å)	Ti(%)
Blank	773	0.38	0.23	10.21	--
TiO ₂ / AC 1.3	632	0.36	0.18	10.22	40
TiO ₂ / AC 3.7	715	0.38	0.21	10.15	24
TiO ₂ / AC 1:19	829	0.43	0.24	10.17	19

Table 4. Physical and chemical properties of tested soils

	Soil type		
Location	1203016mE 234553mN	1201519mE 232126mN	1202721mE 233306mN
Soil series	Cce(陳厝寮系)	Cf(將軍系)	Si(秀水系)
Texture	Clayey loam	Silty loam	Clayey loam
Sand (%)	26.2	24.8	28.2
Silt (%)	41.5	64.2	41.0
Clay (%)	32.3	11.0	30.8
pH	4.36	7.10	5.86
O.M. (%)	1.76	1.42	3.13
EC(mS/cm)	2.18	0.89	1.18
Fe (mg kg ⁻¹)	41 ± 2.2	423 ± 6.6	540 ± 16.1



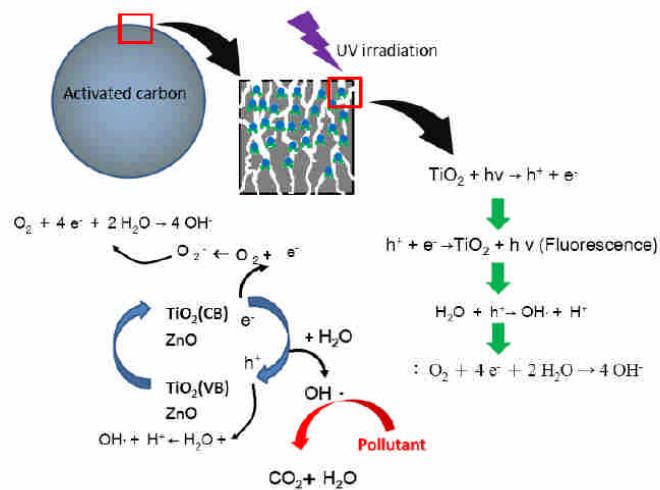


圖 1. 活性碳光觸媒反應機制示意圖



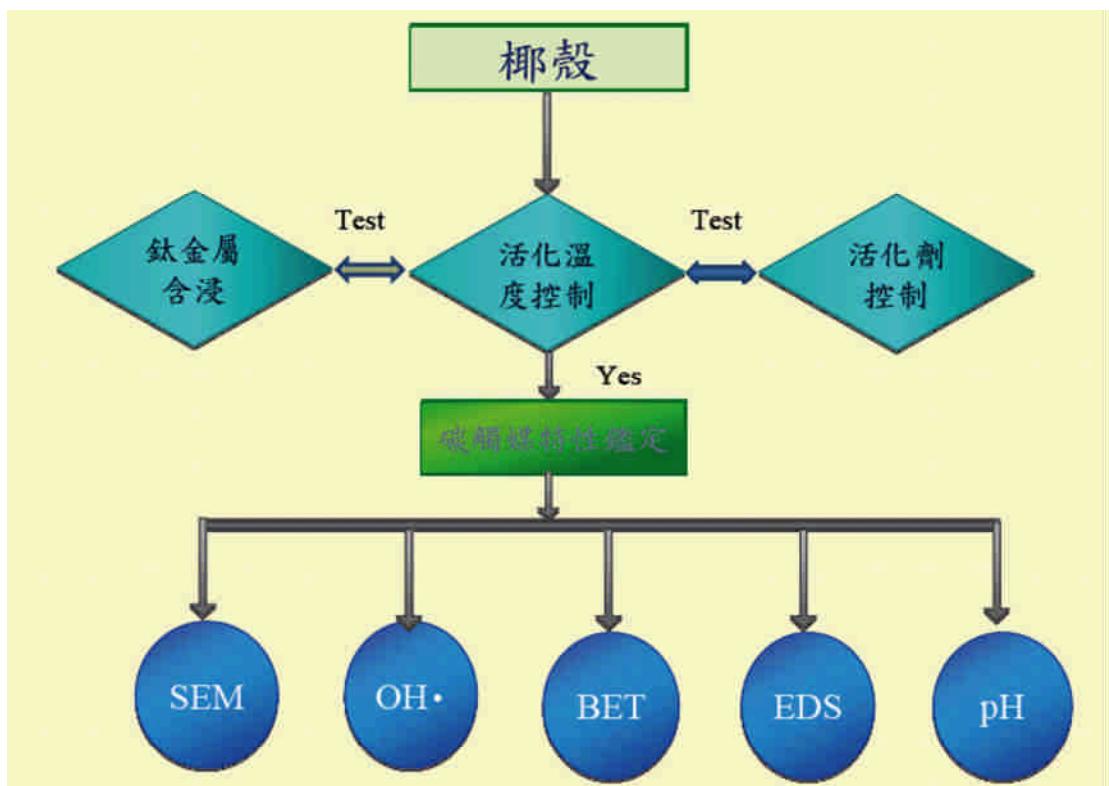


圖 2. TiO_2/AC 活性碳光觸媒之製備與特性分析



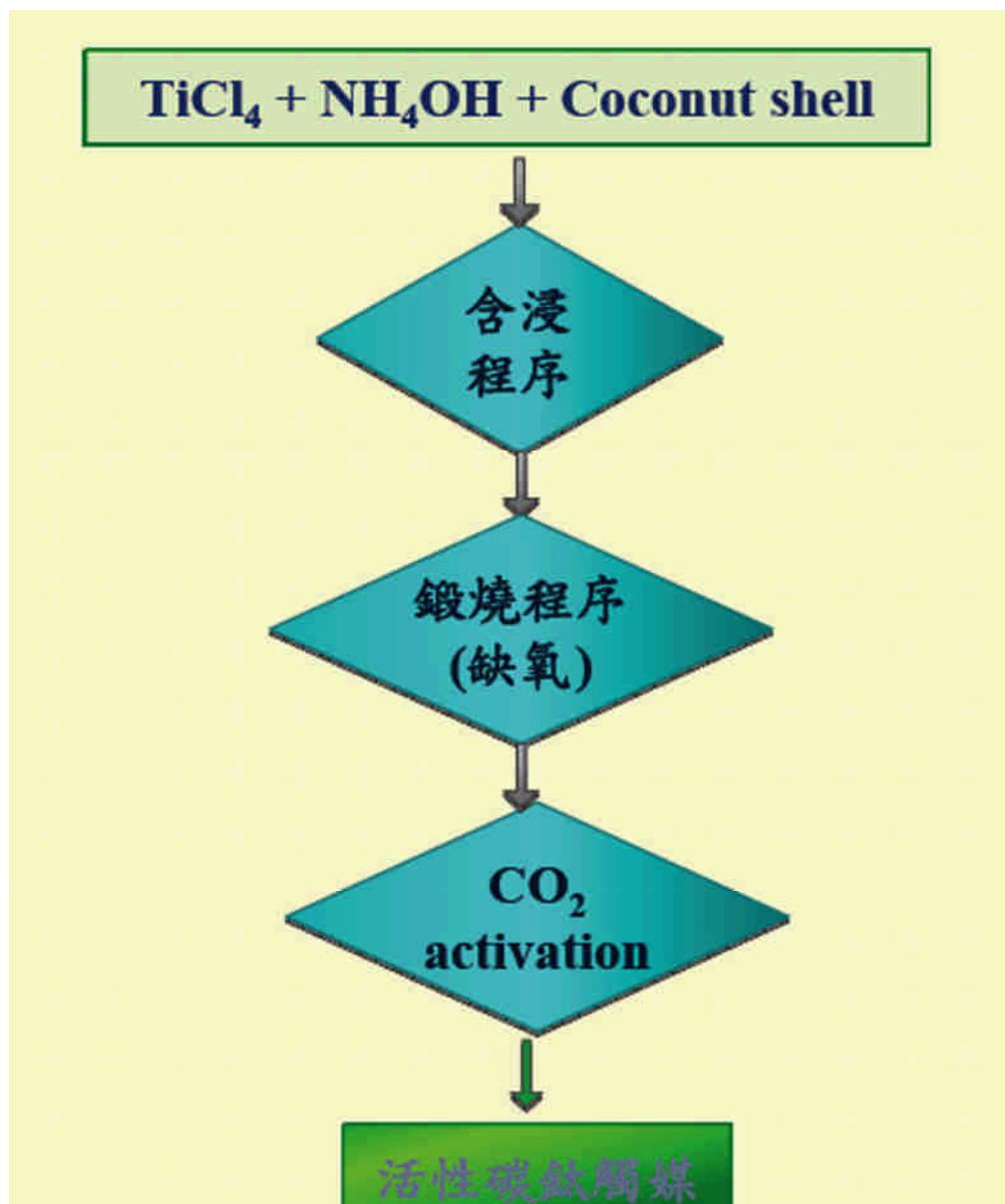


圖 3. 氨水含浸法法製備活性碳鈦觸媒



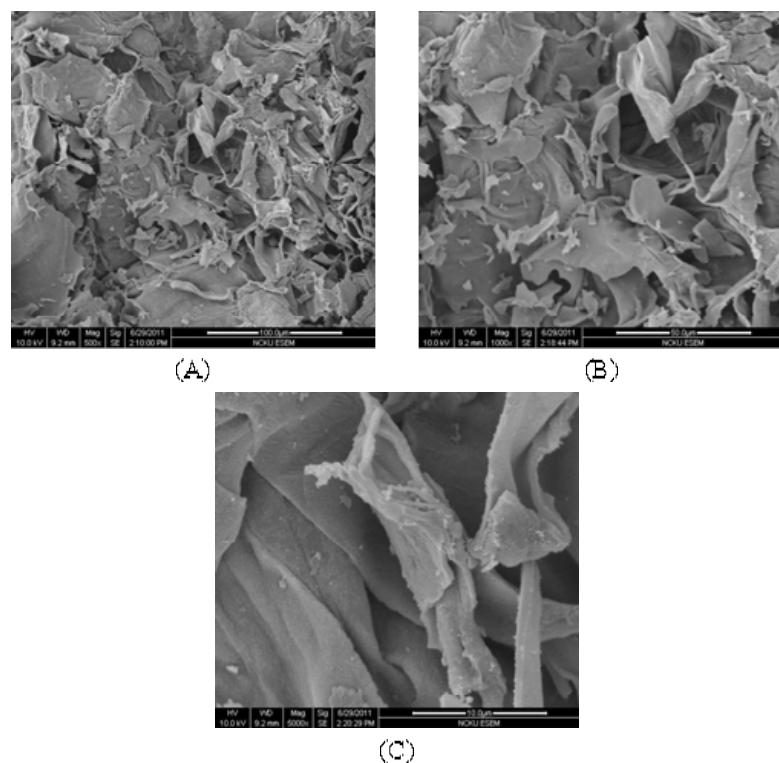


Fig 4. SEM images of activated carbon (CO₂ activation)

(A)500x (B)1000x (C)5000x

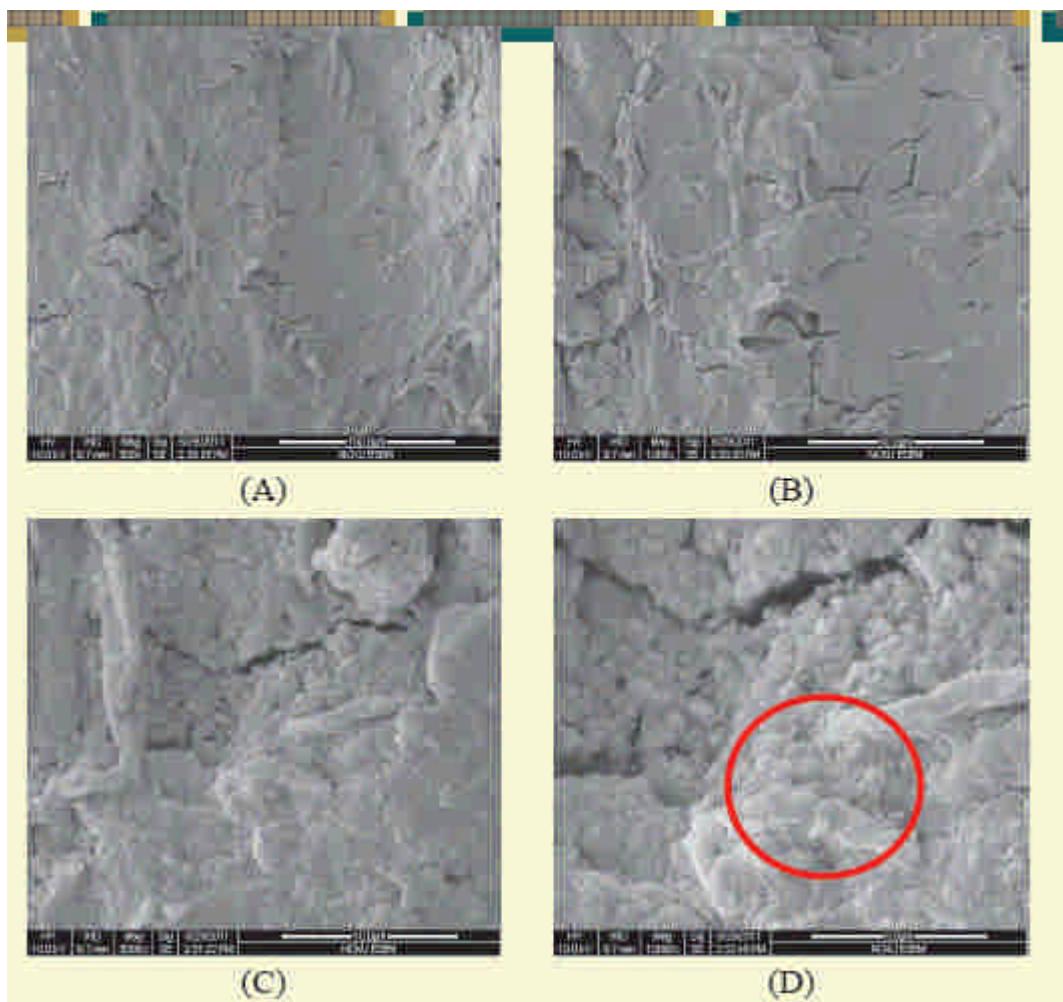


Fig 5. SEM images of 0.5M NH₄OH-TiO₂/AC catalyst

(A)500x (B)1000x (C)5000x (D)10000x



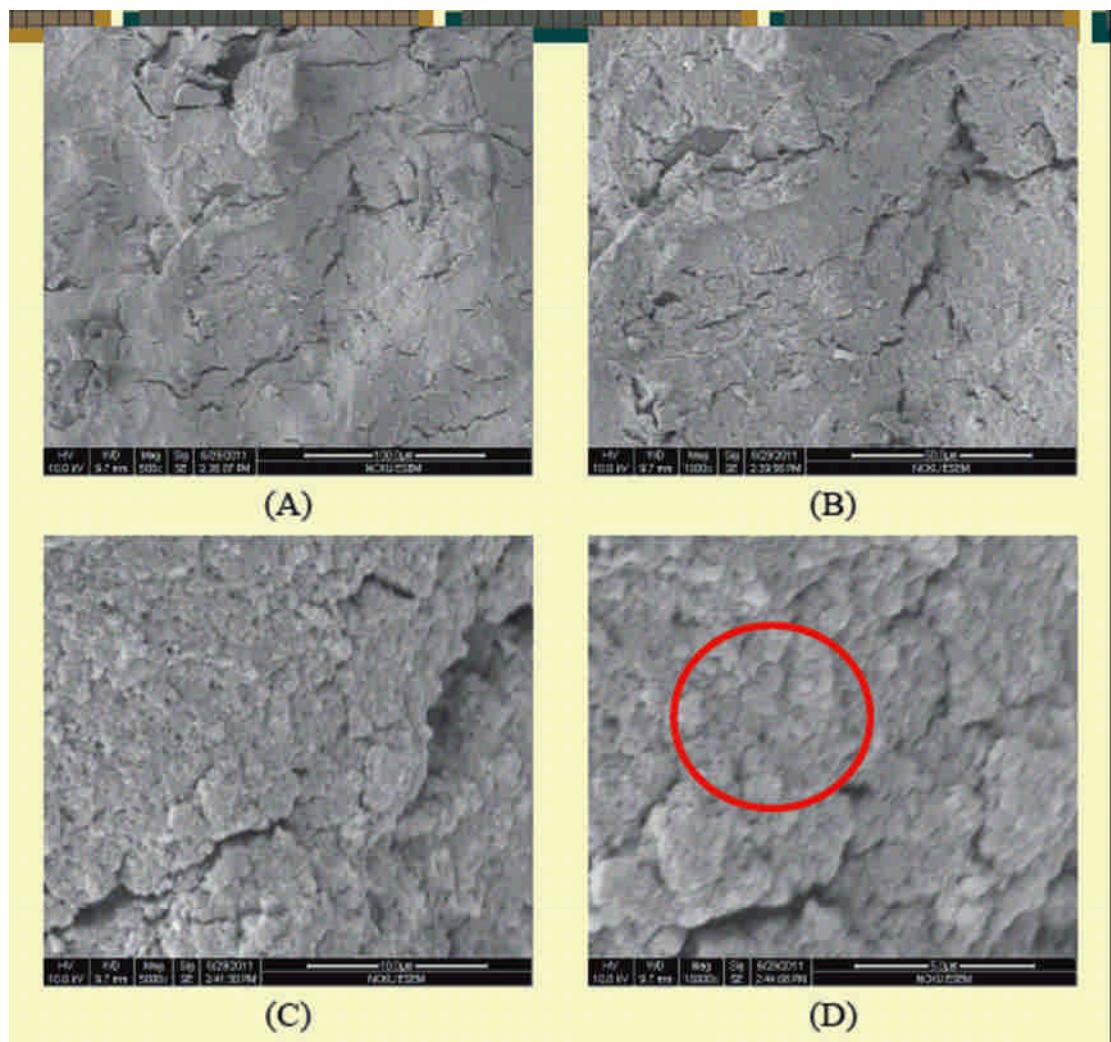


Fig 6. SEM images of 1 M NH₄OH-TiO₂/AC catalyst

(A)500x (B)1000x (C)5000x (D)10000x



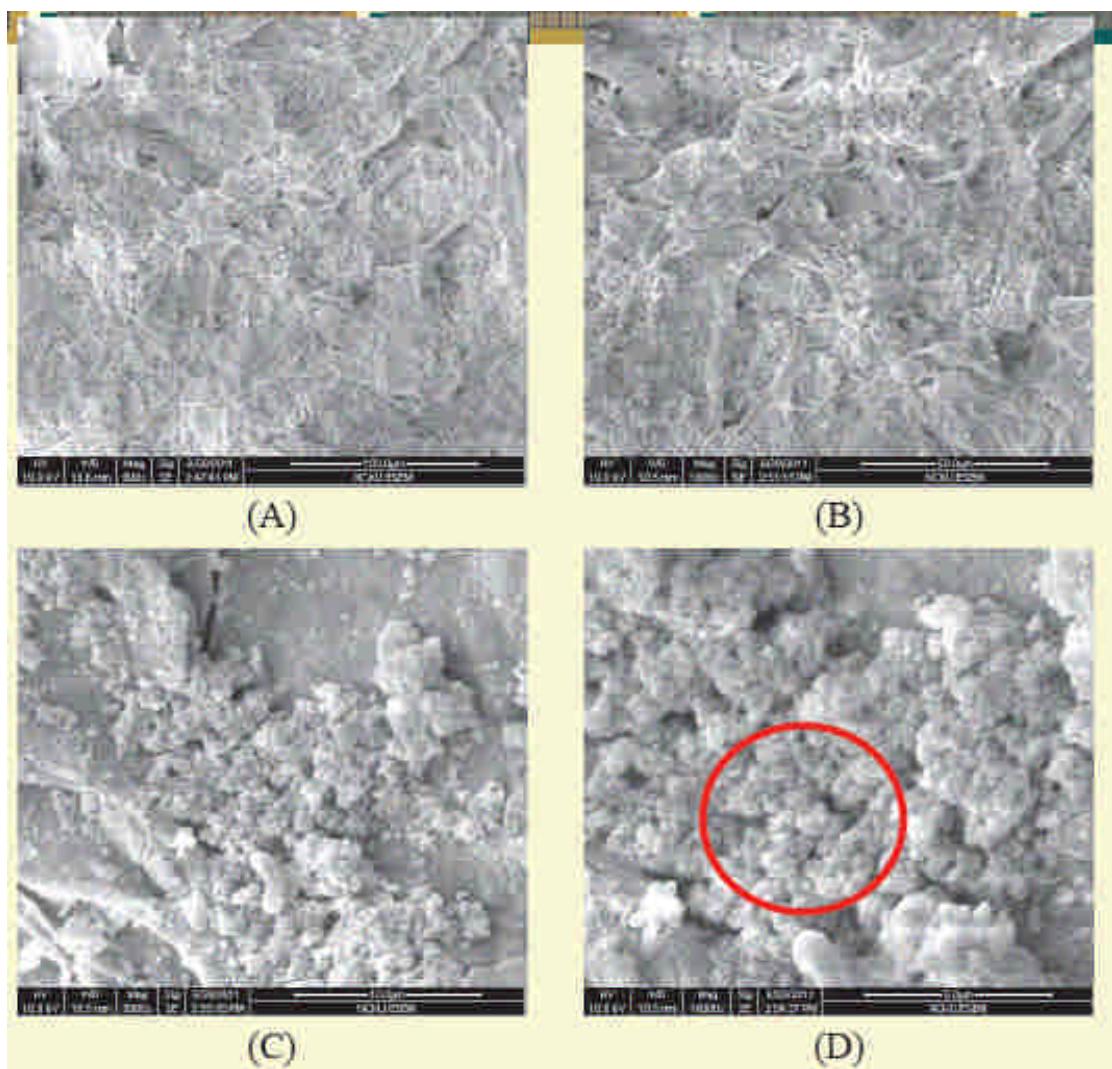


Fig 7. SEM images of 3M NH₄OH-TiO₂/AC catalyst

(A)500x (B)1000x (C)5000x (D)10000x



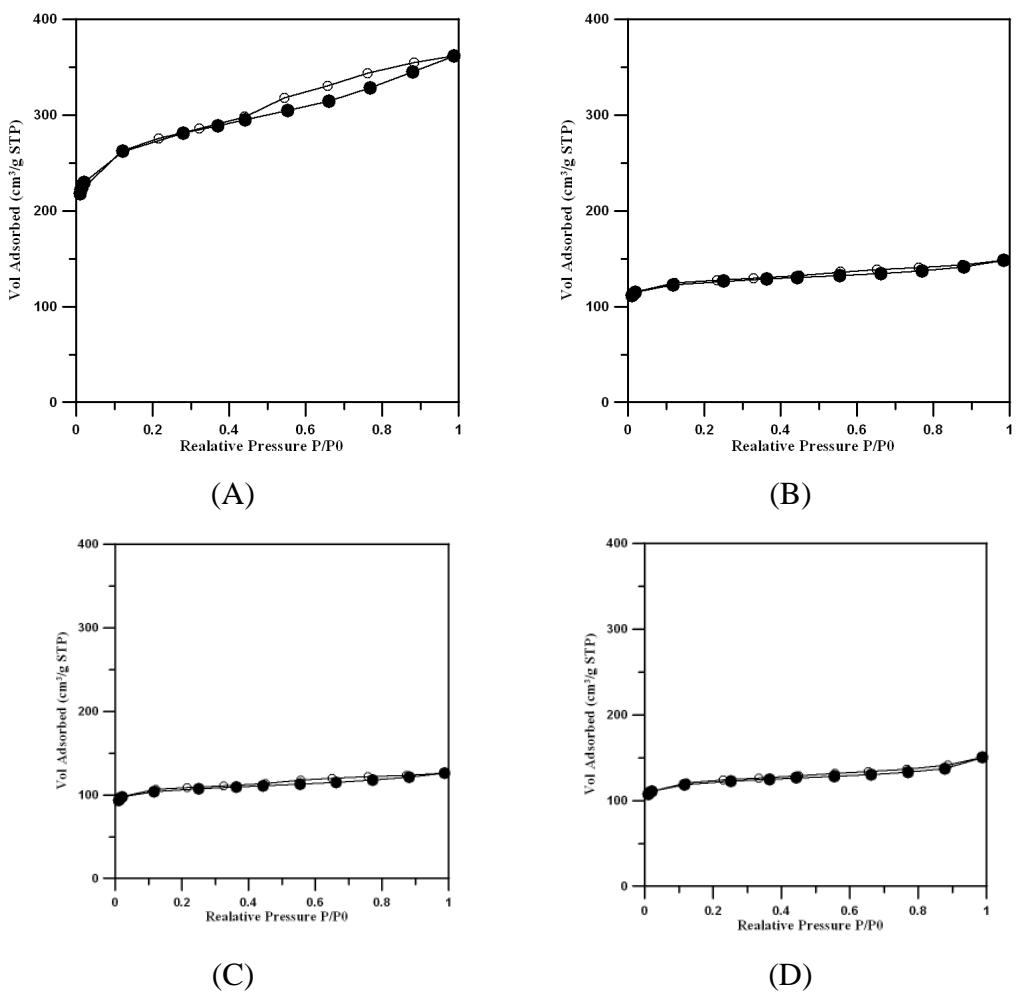


Fig 8. N_2 adsorption/desorption isotherms of $\text{TiO}_2\text{-AC}$ photo-catalyst

(A)Blank (B)0.05 M (C)0.1M (D)0.3 M

close symbols: adsorption; open symbols: desorption

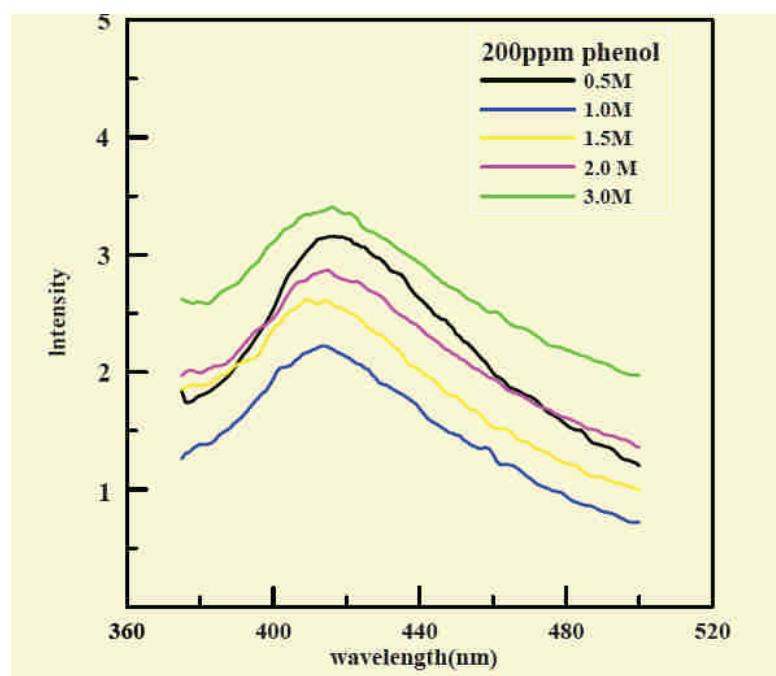


Fig 9. Hydroxyl radical formation in phenol solution by TiO₂/AC catalyst

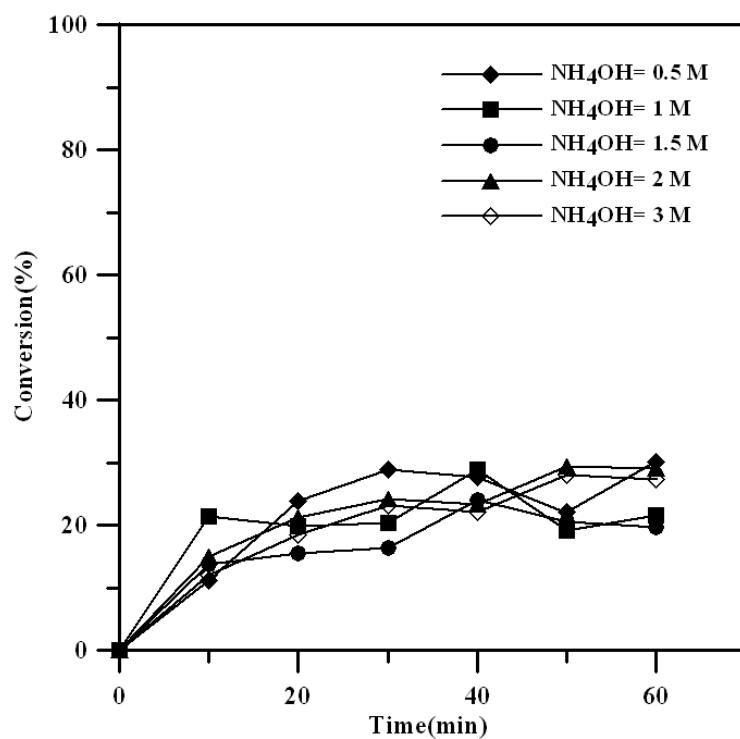


Fig. 10 Effect of various NH_4OH concentration of $\text{TiO}_2\text{-AC}$ catalysts on phenol conversion in photo-catalytic oxidation with 1 g TiO_2/AC catalyst, 200 mg L^{-1} phenol, UV.



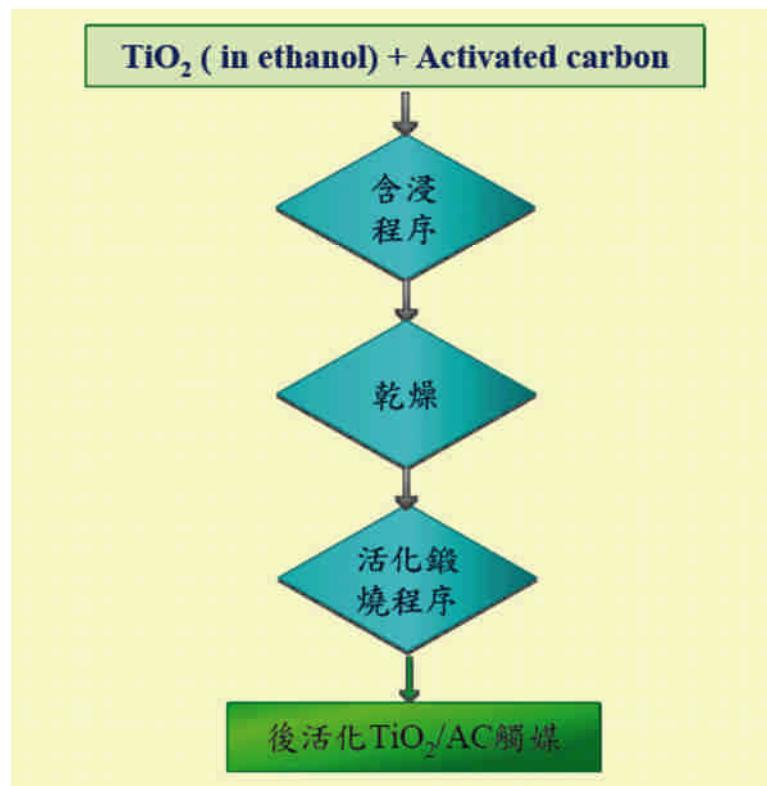


圖 11. 後活化法製備 TiO_2 -AC 觸媒

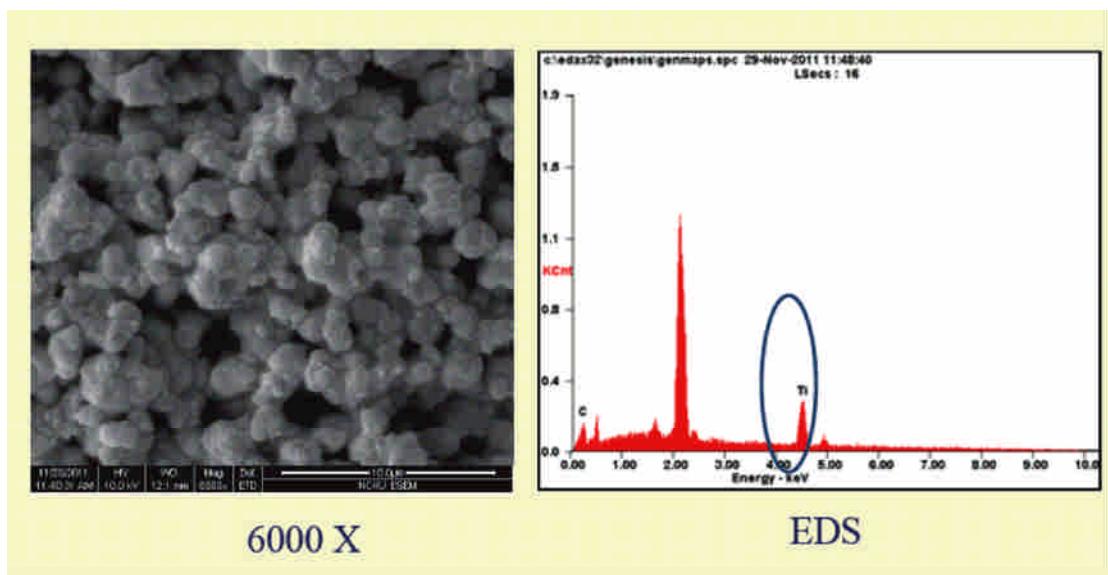


Fig 12. SEM and EDS images of pure TiO_2 powder



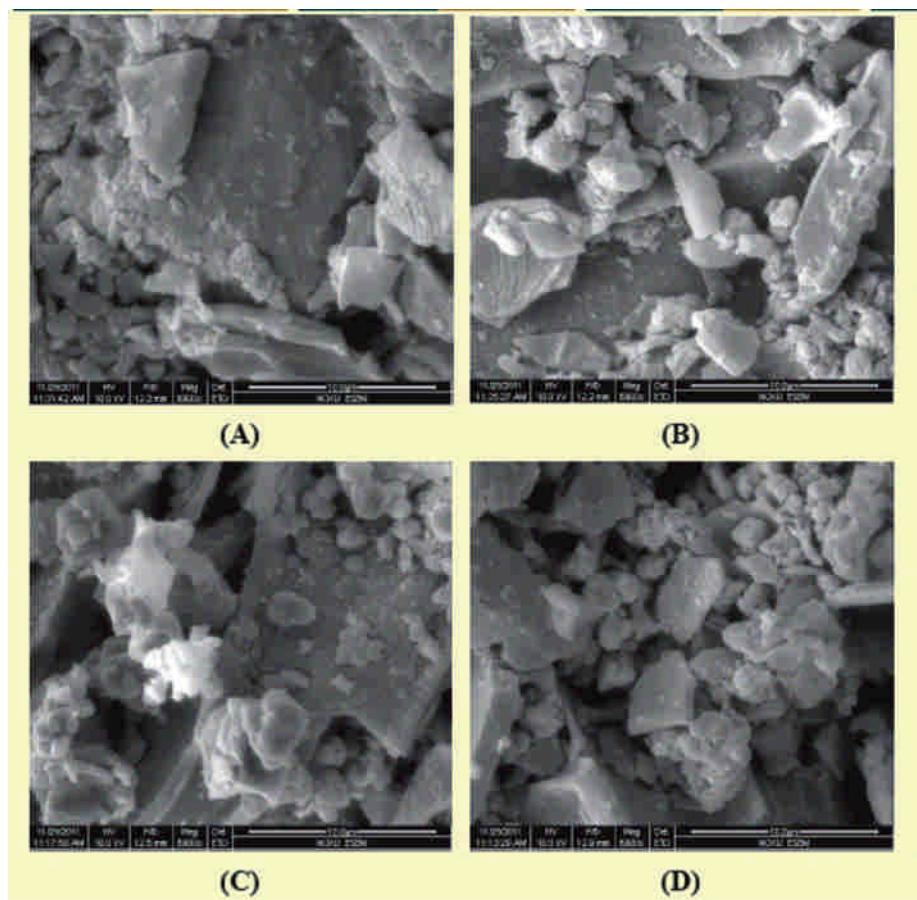


Fig 13. SEM images of post-activation TiO_2/AC catalysts (6000x)
(A)1:19 (B)2:18 (C)1:4 (D)1:3

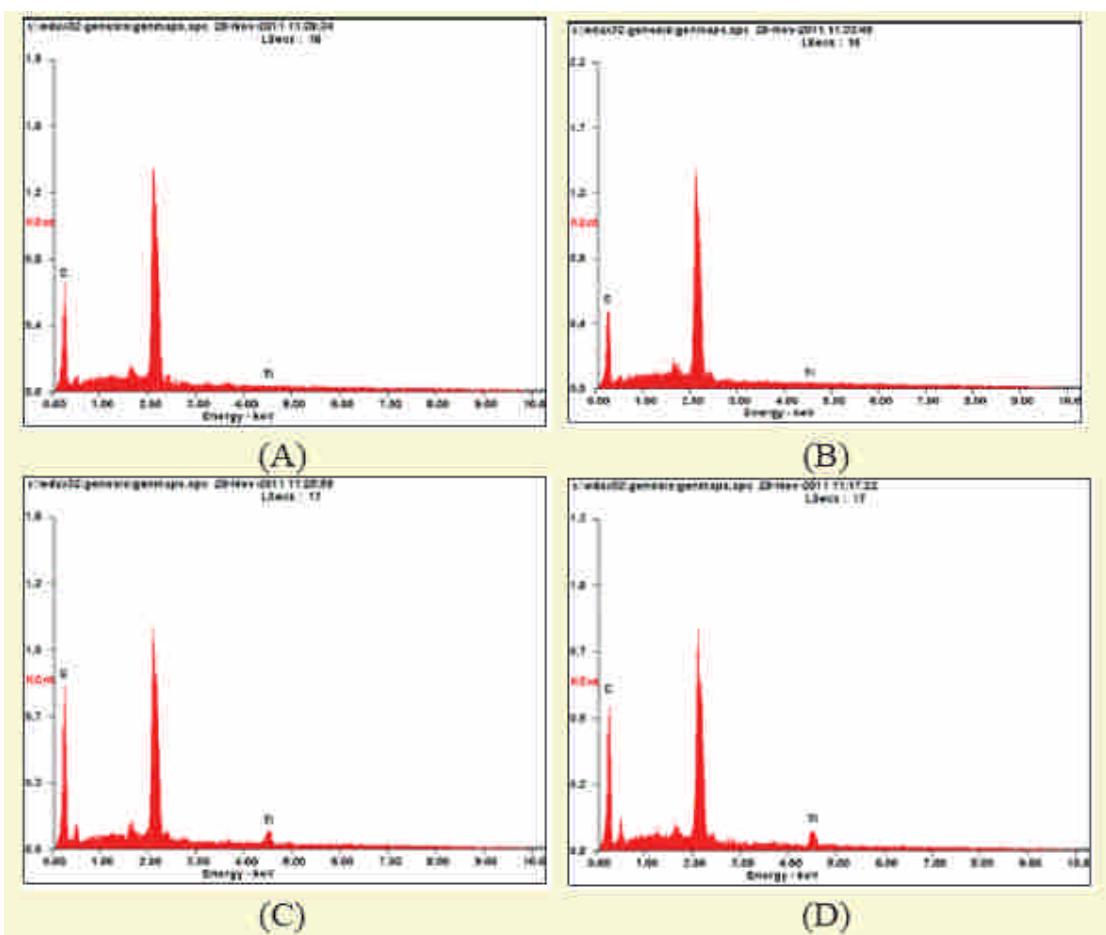


Fig 14. EDS images of post-activation TiO_2 /AC catalysts

(A)1:19 (B)2:18 (C)1:4 (D)1:3



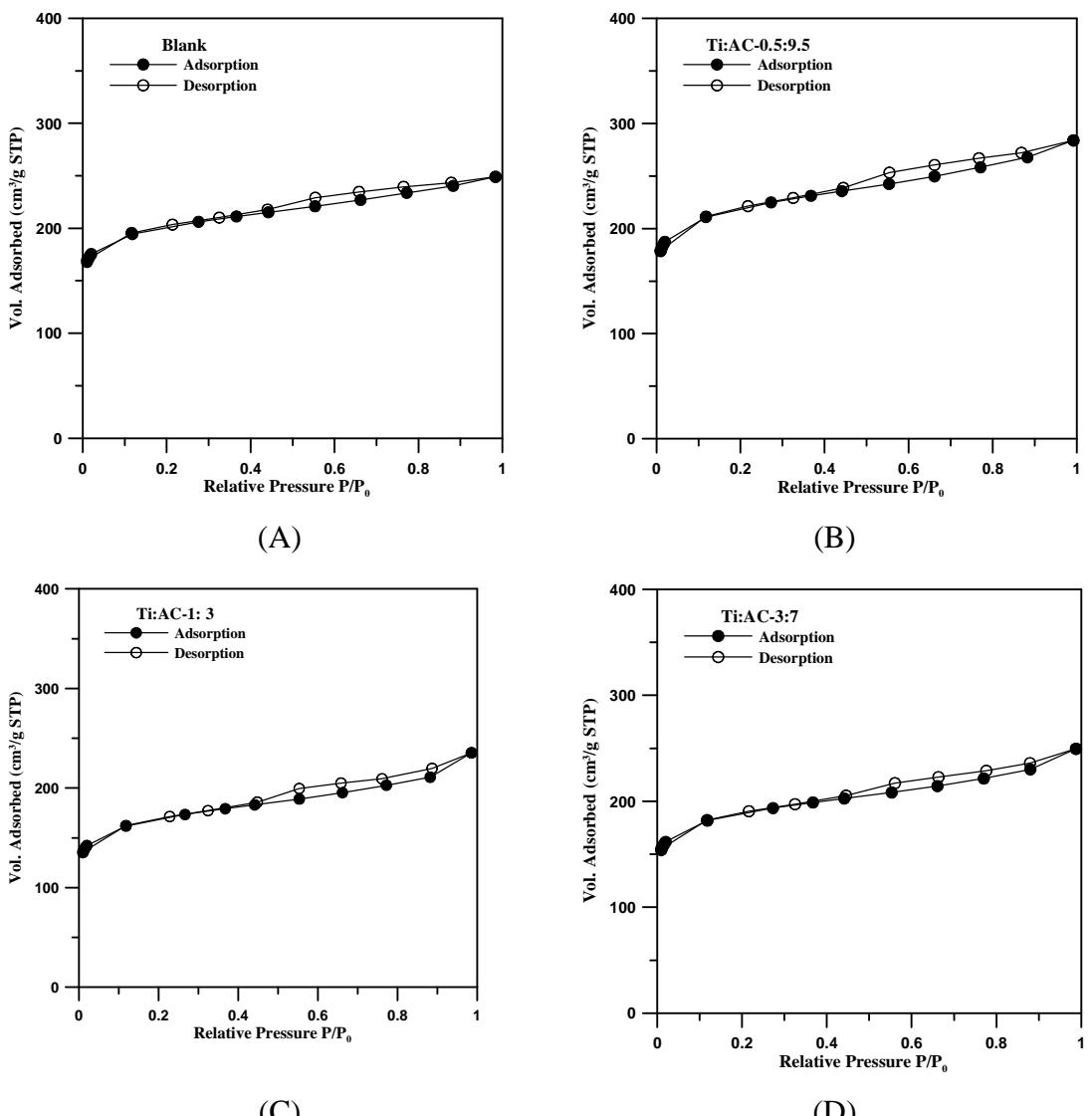


Fig15. N₂ adsorption/desorption isotherms post-activation TiO₂-AC photo-catalyst
 (A)Blank (B)TiO₂:AC=0.5:9.5 (C) TiO₂:AC=1:3 (D) TiO₂:AC=3:7
 close symbols: adsorption; open symbols: desorption

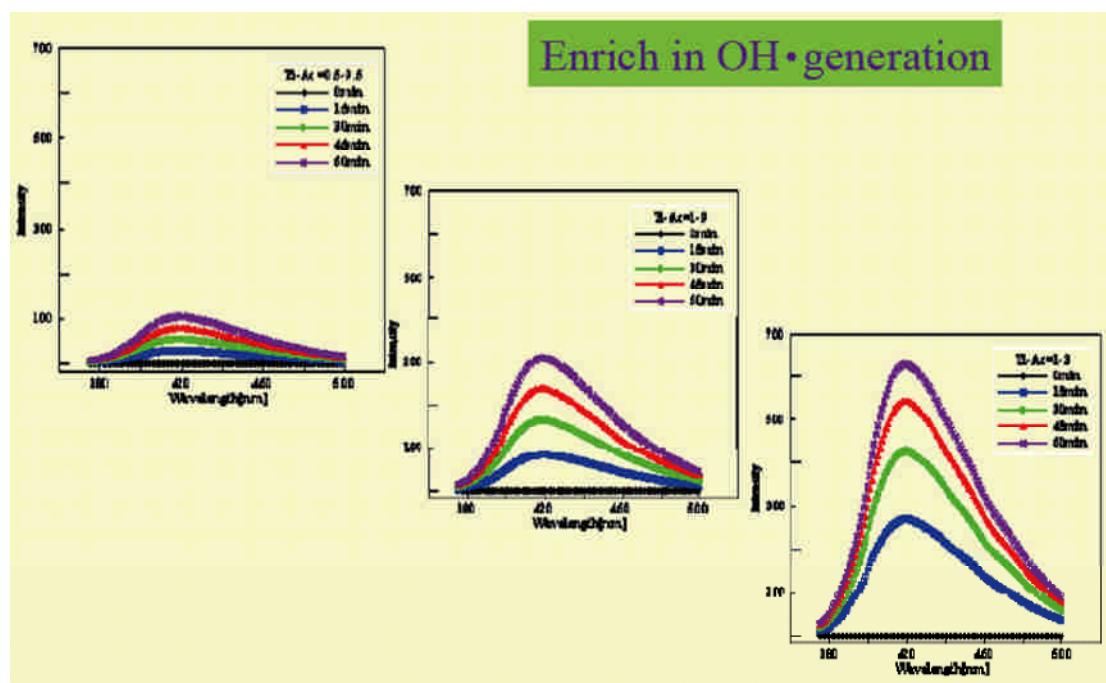


Fig 16. Determination of hydroxyl radical formation in aqueous solution by post-activation TiO_2/AC catalyst



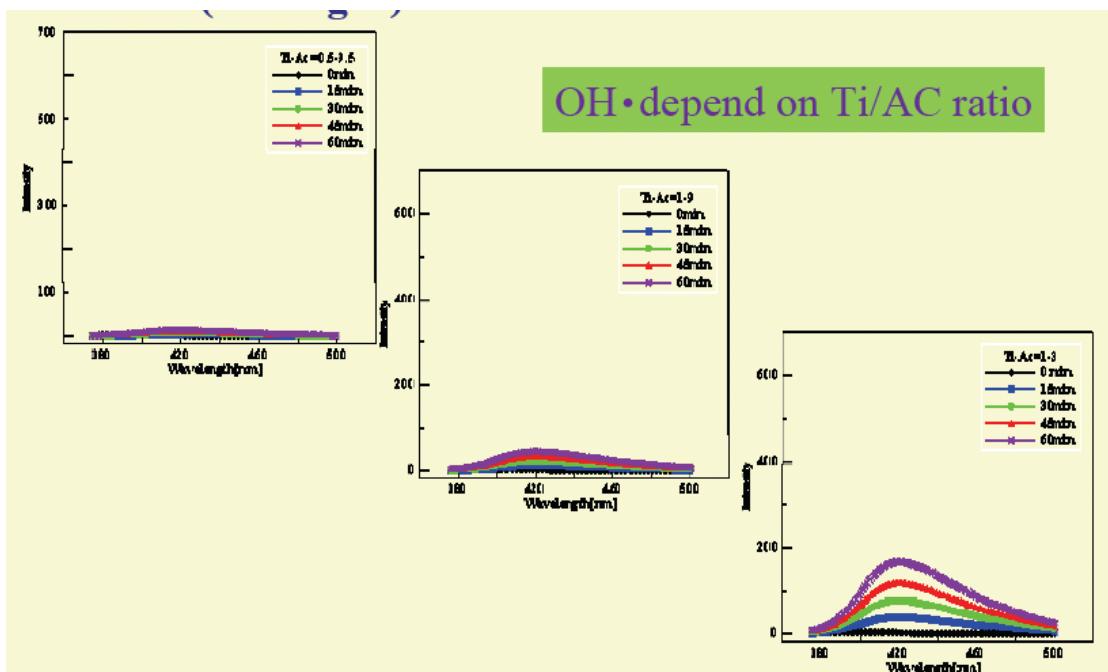


Fig 17 Determination of hydroxyl radical formation in phenol solution by post-activation TiO_2/AC catalyst



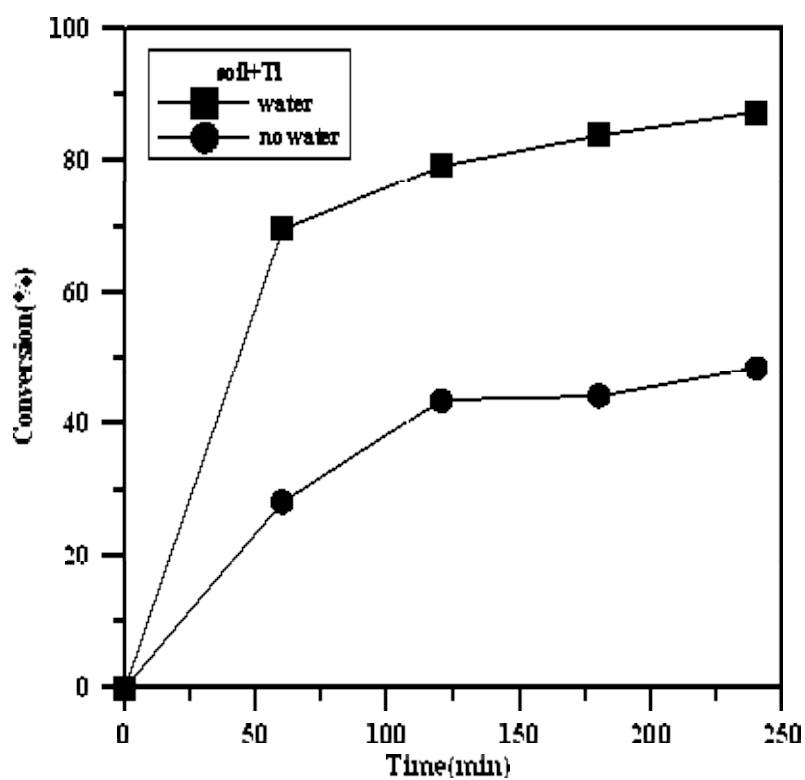


Fig 18. Effect of water content of soil on pyrene conversion in sandy alluvial soil
(post-activation $\text{TiO}_2/\text{AC}(1:3)$ catalyst, catalyst /soil 1:100, UV)

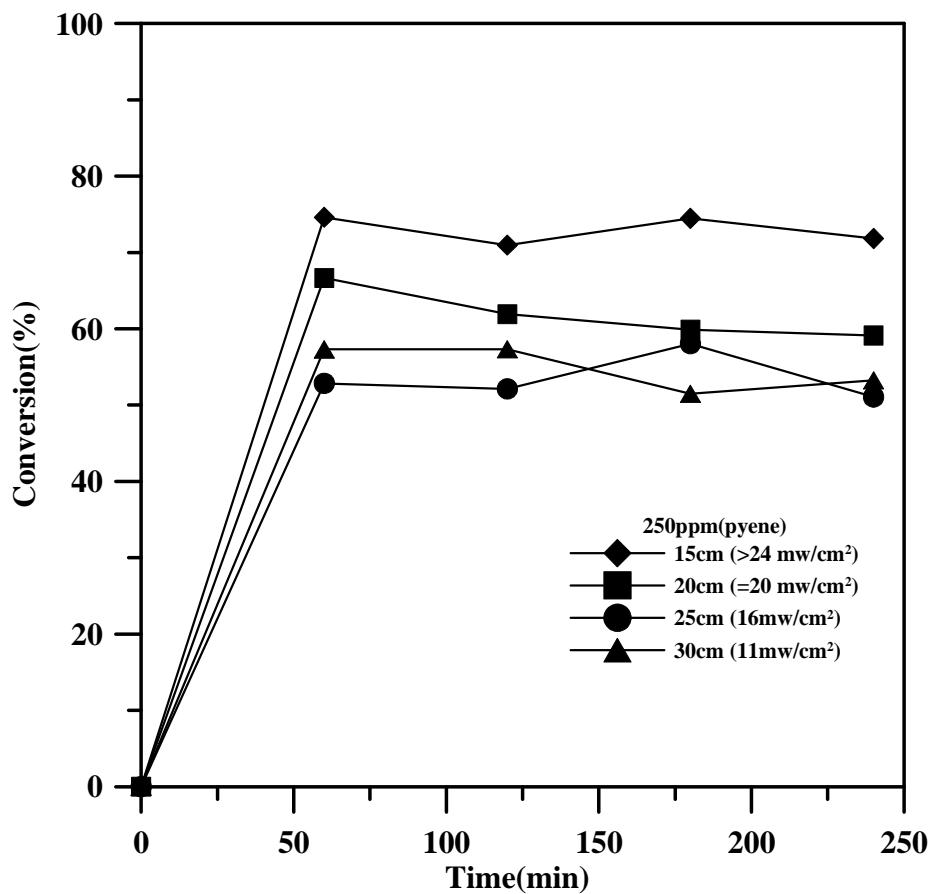


Fig 19. Effect of light diatance on pyrene conversion in sandy alluvial soil
(post-activation TiO₂/AC(1:3) catalyst, catalyst /soil 1:100, UV)

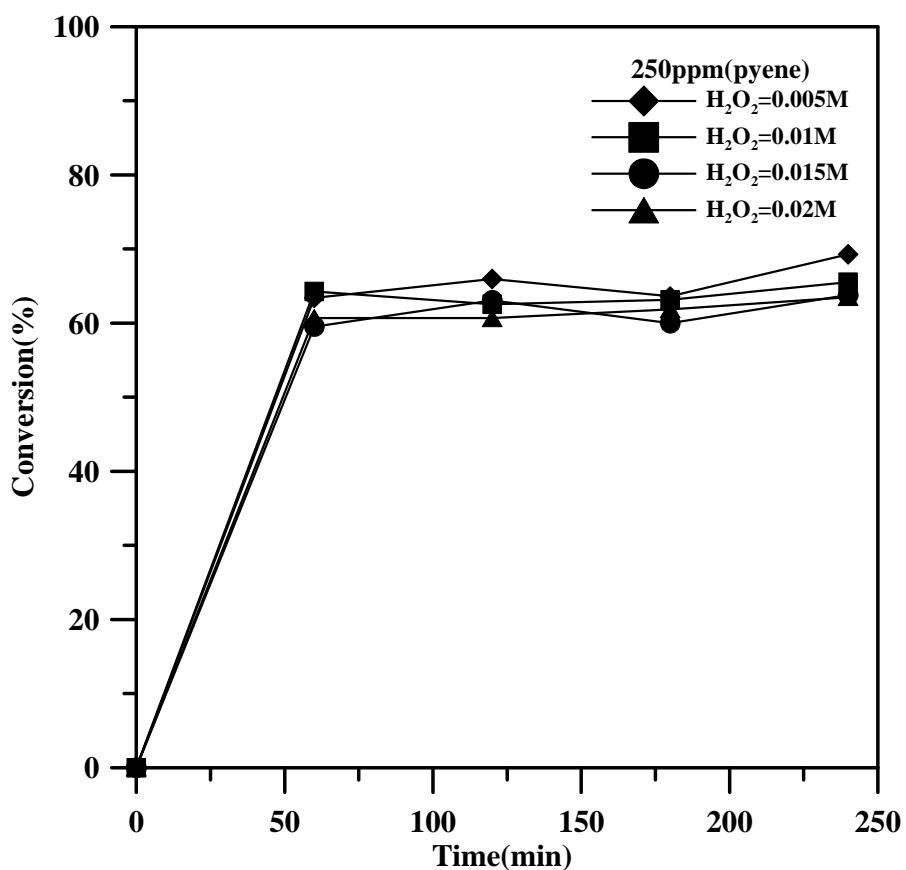


Fig 20. Effect of H_2O_2 addition on pyrene conversion in sandy alluvial soil
(post-activation $\text{TiO}_2/\text{AC}(1:3)$ catalyst, catalyst /soil 1:100, UV)

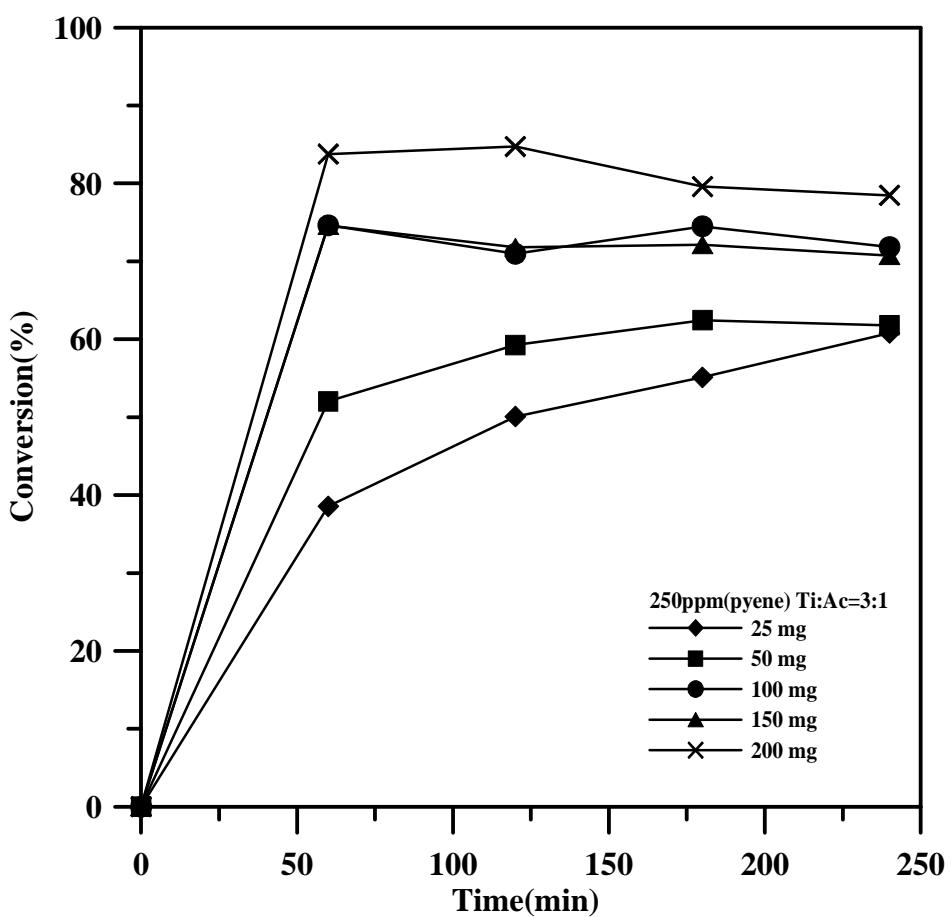


Fig 21. Effect of TiO_2/AC catalyst dosage on pyrene conversion in sandy alluvial soil
(post-activation $\text{TiO}_2/\text{AC}(1:3)$ catalyst, UV)

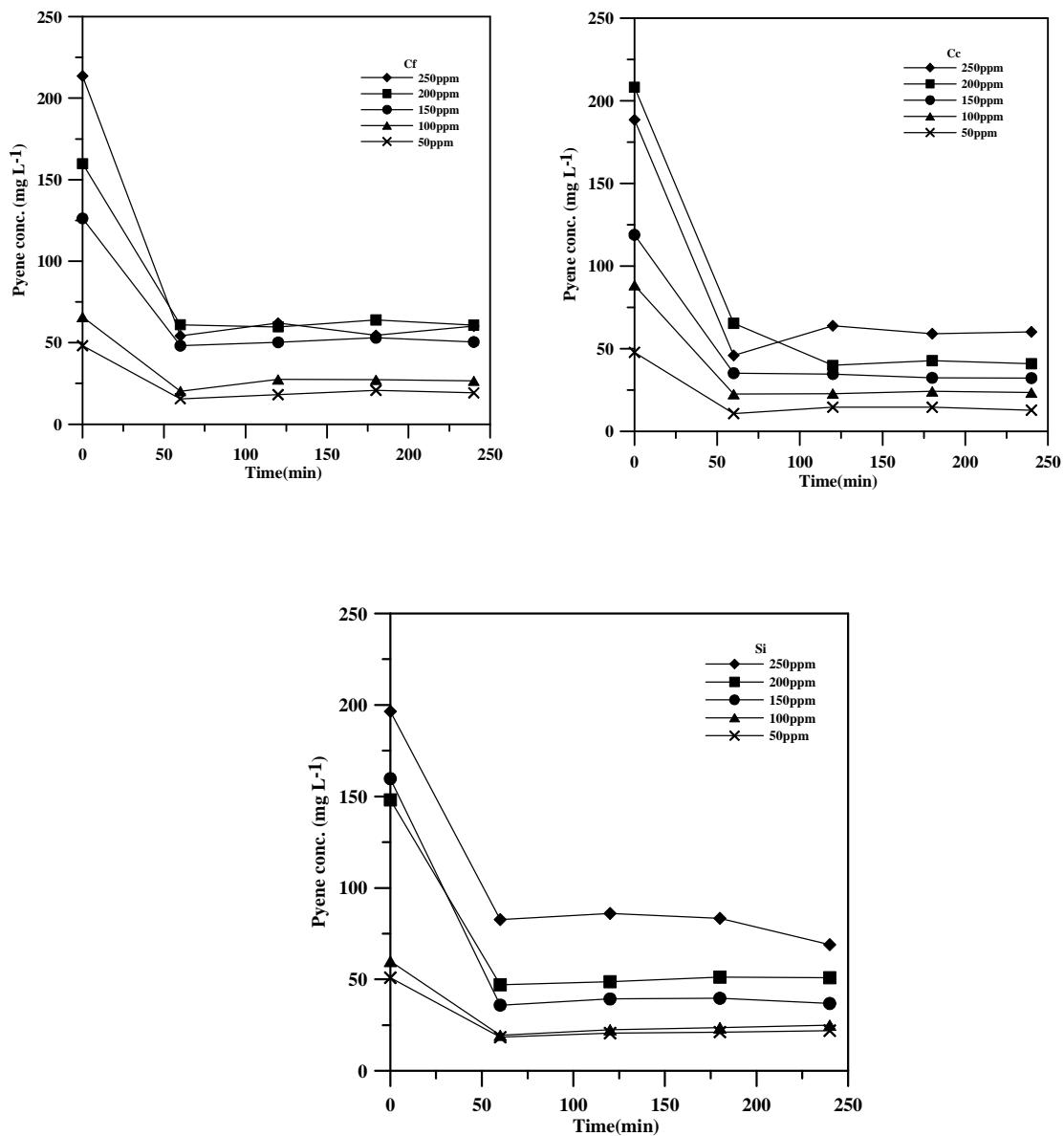


Fig 22. Effect of soil types on pyrene conversion
(post-activation TiO₂/AC(1:3) catalyst, catalyst /soil 1:100, UV)



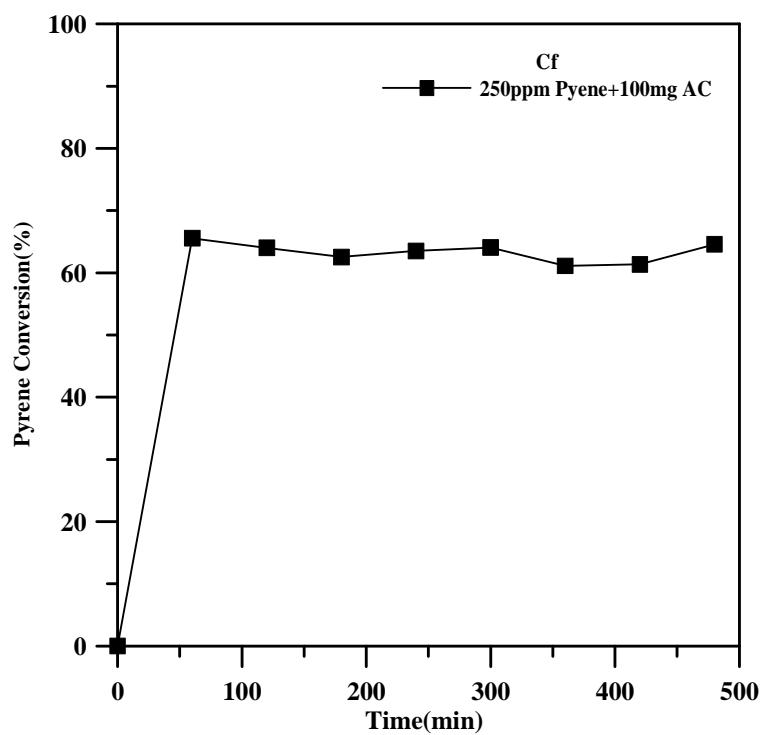


Fig 23. Pyrene conversion of Cf soil by TiO_2 -AC photo-catalyst under visible light