

以鐵氧化物催化過氧化氫分解有機污染物(3/3)

計畫編號：NSC 90-2211-E-041-014

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

主持人：盧明俊 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系教授

一、中文摘要

本研究乃利用不同的表面處理程序及不同的氧化鐵覆膜方式製造新式觸媒，以了解這些方式製成的觸媒，催化過氧化氫分解氯酚類化合物之影響效能。從實驗結果中顯示，用過氧化氫此種強氧化劑清洗 GAC 對其表面物性不會造成影響，但以硝酸清洗，則會造成 BET 比表面積急減，平均孔徑增加、微孔隙體積減少。雖然硝酸洗過之活性碳其比表面積下降，吸附有機物的能力降低。但是卻會提升了此觸媒在異相催化中有效去除、有效降解有機物的比例。石英砂覆膜了氧化鐵後，其催化過氧化氫之反應速率明顯提升，且其反應類似氧化鐵。但石英砂僅為一良好的覆膜擔體，對反應速率的增進無任何幫助。而活性碳覆膜了氧化鐵後，反應的性質已不同於一般氧化鐵，其反應速率明顯大於一般氧化鐵，且覆膜後之催化分解過氧化氫及去除有機物、和脫氯作用的反應速率均較未覆膜的活性碳來的高，而三種不同覆膜方式所製成的觸媒，尤其以階段式加藥含浸的覆膜方式的觸媒最佳，其在氧化分解 4-氯酚的效果最好，此外三種觸媒的效果皆在低 pH 值之去除效果較佳。另外發現覆膜型觸媒效果的好壞與表面所覆膜上去的含鐵量無絕對的關係。

關鍵詞：粒狀活性碳、過氧化氫、異相催化法、覆膜、氧化鐵

英文摘要

GAC, a good adsorption, is often used of disposing polluted materials, or used of acting as the catalyst of heterogeneous reaction, owing to its enormous surface area, porous structure and characteristic flexibility. Recently, some researches put iron oxides or granular size solid catalysts (for example, graphite and activated carbon) to use in oxidation process, and they even consider to put this way practically using in the process of environmental disposal. This research is order to understand the influence of the surface treatment processes on the catalytic activity of supported iron oxide.

From the experiment of the disposal process, it shows that it doesn't cause any effects on its surface by using H_2O_2 to wash GAC, but it does by using nitric acid; this may sharply

reduce its specific surface area, make the average pore size increase, and the micropore volume decrease. Although GAC is washed by nitric acid which decreases the capability of absorbing organics, it highly increases the percentage of the rate of E_R and E_D in heterogeneous reaction. The stoichiometric efficiency, E_R and E_D , is defined individually as the ratio of the reduction and degradation amount of 4-CP to the decomposition amount of H_2O_2 .

From the outcome of different iron oxide coated ways, it shows that the raising reactive rate of catalyzing H_2O_2 decomposition after silica sand is coated by iron oxide, and the reactive is similar to iron oxide, implying the role of the silica sand is only as a support. So silica sand is a good carrier for coated, but it is helpless to affect on the decomposition rate of H_2O_2 .

However, after GAC is coated by iron oxide, the reaction is different from normal iron oxide; the rate of catalyst on certain modified base is faster than normal iron oxide apparently. Unlike the silica sand, GAC is not merely a carrier, and it does contribute to the catalytic activity on H_2O_2 decomposition. C-GAC has a better effect on decomposing H_2O_2 , reducing and dechloring organics than uncoated GAC. The best coated way of GAC is to add drugs gradually and dip it in on multiple impregnation method. C-GAC gets its best removing effect at low pH condition; moreover, it doesn't have any absolute relation between the iron quantity contained and the effects.

Key Word : GAC, hydrogen peroxide, heterogeneous reaction, coating, iron oxide

二、計畫緣由與目的

因為傳統的 Fenton 及 Fenton-like 氧化程序，此種反應的同相催化劑 Fenton 試劑無法被保留於反應系統中，所以必須額外添加亞鐵離子。因此近來的研究，逐漸將焦點集中在污染物質的異相催化反應效率，此種反應具有無須額外添加亞鐵離子，無鐵離子溶出於排放水體的問題。其次污泥產生量減少，藥劑及污泥後續處理成本的大幅度降低等優勢。

粒狀活性碳 (GAC) 因為具有相當大的比表面積、多孔結構和多樣的表面物性及化性，

所以為一種常被使用於處理污染物質的良好吸附劑，或被應用於充當異相催化反應的催化劑。最近的一些研究亦指出 GAC 與強氧化劑的表面催化反應可導致廢水系統中的污染物質減少，進而達到去除效果。雖然 GAC 的吸附作用對有機化合物的去除是非常有效的，但是 GAC 容易在吸附過程中達到飽和，這時就必需要進行再生程序或完全替換一批新的 GAC 才可繼續其去除作用。因此若能將 GAC 的吸附作用及異相催化作用結合成一個單一程序於廢水系統中，讓此程序同時擁有了兩種處理效果，此提供了一個值得探討的處理方式。另外若將已廣泛運用於受重金屬、有機物污染水之處理的鐵氧化物以 GAC 為擔體覆膜於其上，其不僅解決了應用上因粒徑甚小而有固液分離及透水性不佳的困擾，亦可能增加其異相催化的能力，及延長 GAC 的使用壽命。而擔任複合角色的活性碳，可同時將過氧化氫及污染物降解去除，亦或許是一個值得探討研究的催化物質。故本研究乃利用不同的表面處理程序及不同的氧化鐵覆膜方式製造新式觸媒，以了解這些方式，對於觸媒催化效能之影響，並探討其日後實用的可行性。

三、結果與討論

1. 無有機污染物存在下之異相催化實驗

在有無覆膜影響實驗中，石英砂覆膜氧化鐵後催化過氧化氫速度明顯增加將近 10 倍，其如圖 2.所示。而活性碳經三種不同前處理：水洗 (GAC1)、過氧化氫洗 (GAC2) 及硝酸洗 (GAC3)，實驗中發現，如表 1.及表 2.硝酸前處理的活性碳在 BET 比表面積會較前兩者減少一半、且其催化過氧化氫的速度亦是最慢的。三者催化速率快慢分別是 GAC1 > GAC2 > GAC3。於覆膜方式差異比較實驗中，分別使用低、高濃度的氧化鐵膠羽沈澱燒結法 (C.GAC-A、C.GAC-B) 及含浸氧化鐵溶液階段加藥法 (C.GAC-B) 的新式觸媒實驗，實驗結果顯示，如表 3.，催化過氧化氫快慢的順序是 C.GAC-C > C.GAC-B > C.GAC-A，但在此所偵測到的表面覆膜鐵量乃是 C.GAC-B 為最低，在此顯示出催化速率與表面含鐵量無絕對關係，而與覆膜方式較有相關性。最後綜合比較各式觸媒的結果如表 4.，從中發現活性碳觸媒經覆膜後，催化過氧化氫的速率會增加。此外 C.GAC-B 異相催化的速率相較於傳統顆粒型氧化鐵來的快速，此說明了，活性碳擔體它不僅僅是作為負載擔體的角色，其依然可以提供強大的過氧化氫催化分解的特性。

2. 有機污染物存在下之異相催化實驗

在不同觸媒對污染物吸附能力差異的實驗中了解如圖 3.，三種不同前處理的觸媒，

GAC3 的吸附能力明顯變差，而三種覆膜方式的觸媒則吸附能力均差不多。其次亦了解，在低 pH 值環境下的吸附效果較佳。在不同前處理觸媒催化分解有機物的效果來看，如圖 4.，GAC3 觸媒的有機物總去除量、脫氯量、DOC 減少量這三種去除量均是三種觸媒中最好的，其次是水洗的 GAC1，最差的是過氧化氫洗過的 GAC2。其次如果從有效降解 E_D 及有效去除 E_R 此種實用性的指標中來看 (如表 5.)，GAC3 的有效降解及有效去除效果均是三種觸媒中最佳的，顯示此種觸媒是三者中實用效果最佳的。其中 E_R 和 E_D 定義如式(1)。

$$E_R = \frac{\Delta[MCP]_R}{\Delta[H_2O_2]} \quad \text{and} \quad E_D = \frac{\Delta[MCP]_D}{\Delta[H_2O_2]} \quad (1)$$

最後在不同覆膜型觸媒催化分解有機物的效果實驗來看 (如圖 4.)，pH=5 時 4-氯酚的殘餘濃度較低，亦即說明了在 pH=5 時其有較佳之有機污染物去除效果。其次亦發現 C.GAC-A 與 C.GAC-C 的去除效果類似，而 C.GAC-B 此種階段加藥含浸的方式所合成的觸媒，無論在 pH=5 或是 pH=7 的環境下，皆擁有較佳的有機污染物去除效果。在氯離子產生濃度方面，此亦即是有效將 4-氯酚脫氯出來的效果，發現氯離子濃度較沒有一規則性的趨勢可尋，但大致可以發現 C.GAC-C 觸媒擁有較佳的脫氯效果。

四、計畫結果自評

本研究針對了三種不同前處理方式及三種不同覆膜方式來製造新式觸媒，發現硝酸洗過的活性碳型觸媒，雖然吸附有機物的能力降低了，但後續持續進行異相催化去除的能力反而增加，而活性碳觸媒在覆膜後可增加其催化能力，且其中以含浸氧化鐵溶液的階段式加藥方式所製成的觸媒來的最佳。

最後本研就研發出的新式覆膜氧化鐵活性碳觸媒，不僅擁有良好的吸附有機污染物的效果，在加入過氧化氫後更包含了有氧化聚合吸附、活性碳表面的異相催化、覆膜氧化鐵的異相催化等複和反應，如在更低 pH 值的環境下更包含了同相的 Fenton 及 Fenton-like 反應，此種觸媒已經不只是將有機污染物從液相轉換成固相污染物的去除方式，而是可以完整達到有機污染物礦化去除的效果，且本實驗所使用的觸媒劑量僅為少量的狀態下已有此效果，如未來可以進行大量的活性碳型觸媒固定床式實驗，相信對日後實際應用的可行性將大有可為。

五、參考文獻

1. Lu M.C., Chen J.N., and Huang H.H. (2002) Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere* **46**,131-136.
2. Huang H.H., Lu M.C., and Chen J.N. (2001) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research* **35**, 2291-2299
3. Lucking F., Koser H., Jank M., and Ritter A. (1998) Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research* **32**, 2607-2614.
4. Lois J.U., Charles H.T., and Radisav D.V. "The effect of surface metal oxides on activated carbon adsorption of phenolics," *Water Research* **32**, 1841-1851,1998.
5. 賴進興、駱尚廉、“覆膜濾料研發與應用”，第二十六屆廢水處理技術研討會論文集，2001。

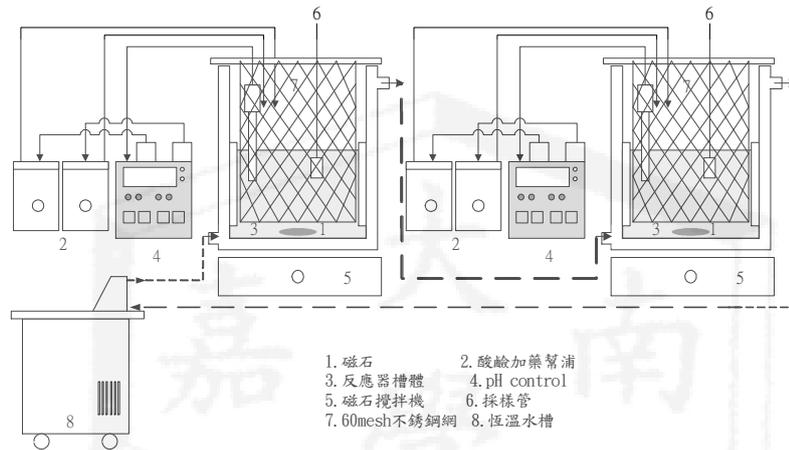


圖 1. 異相催化反應系統

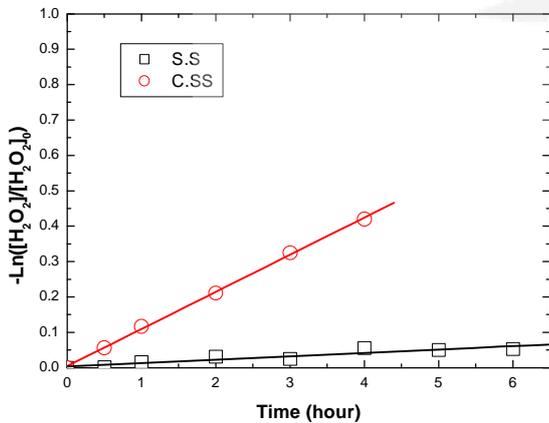


圖 2.S.S 及 C.SS 觸媒之過氧化氫殘餘率與時間之一階反應回歸圖。操作條件： $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=4 \text{ mM}$ ， $[\text{Catalyst}]=12 \text{ g/L}$ ， $[\text{NaClO}_4]=0.05 \text{ M}$ ， 200 rpm ， $\text{Temp} = 30^\circ\text{C}$

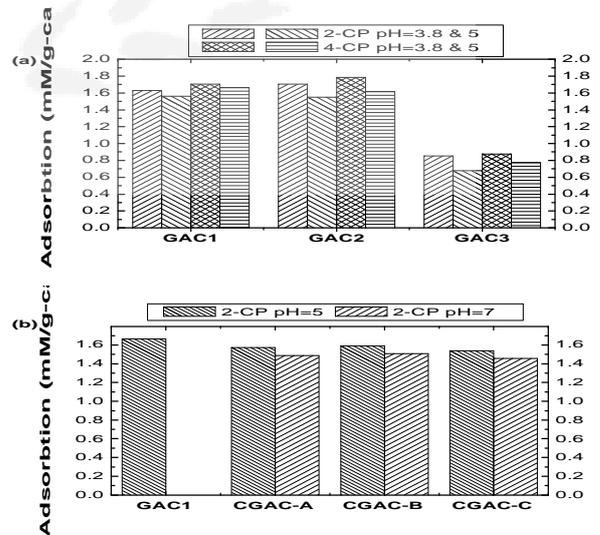


圖 3. (a) 不同前處理及 (b) 不同覆膜方式的活性碳觸媒吸附有機污染物之量。操作條件： $[\text{M-CP}]_0=1.13 \text{ mM}$ ， 200 rpm ， $\text{Temp} = 30^\circ\text{C}$ ， $[\text{Catalyst}]=0.5 \text{ g/L}$ ， $[\text{NaClO}_4]=0.05 \text{ M}$ 的情況

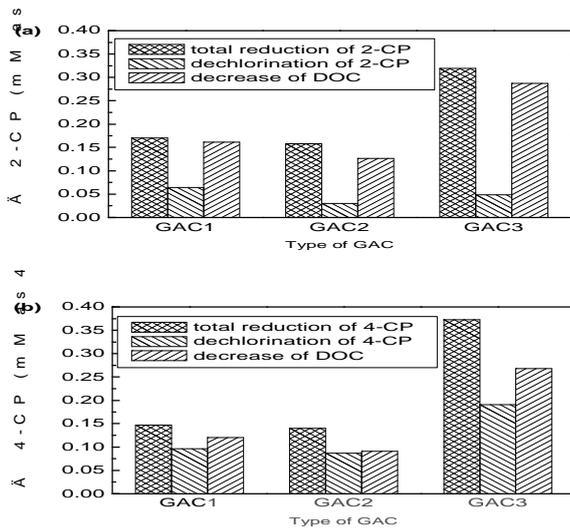


圖 4.不同前處理觸媒，在(a)2-氯酚(b)4-氯酚下之有機物總去除量、脫氯量、DOC 減少量三者之關係圖。操作條件： $[M-CP]_0=1.13 \text{ mM}$ ； $[H_2O_2]_0=20 \text{ mM}$ ， $[Catalyst]=0.5 \text{ g/L}$ ， $[NaClO_4]=0.05 \text{ M}$ ， 200 rpm ， $Temp=30^\circ\text{C}$ 的情況下， $pH=3.8$

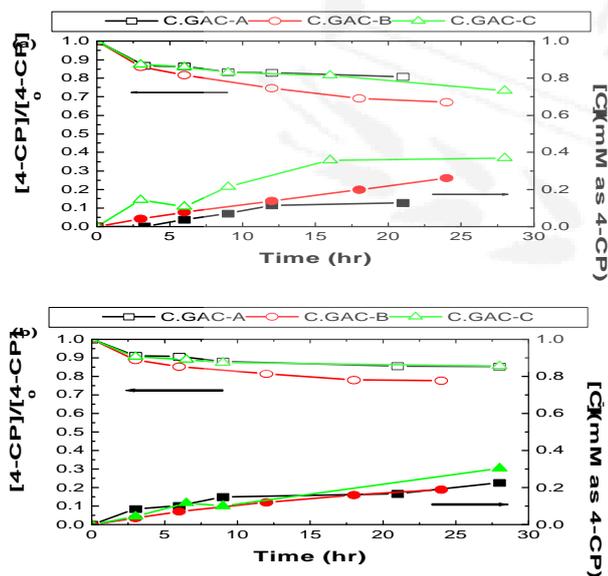


圖 5.不同覆膜方式的活性碳觸媒，在 4-氯酚存在狀態下之 4-氯酚殘留率與氯離子產生量對時間之關係圖 (a) $pH=5$ (b) $pH=7$ 。操作條件： $[4-CP]_0=1.13 \text{ mM}$ ； $[H_2O_2]_0=20 \text{ mM}$ ， $[Catalyst]=0.5 \text{ g/L}$ ， $[NaClO_4]=0.05 \text{ M}$ ， 200 rpm ， $Temp=30^\circ\text{C}$ 的情況下

表 1.活性碳觸媒之基本性質

Parameters	GAC1	GAC2	GAC3
BET 比表面積 (m^2/g)	983	1023	555.7
平均孔徑 (\AA)	17.05	17.01	18.12
微孔隙體積 (cm^3/g)	0.284	0.256	0.111
含鐵量 (mg/g)	0.33	0.31	NA ^(a)
平均粒徑 (cm)	0.064	0.064	0.064
等電點 pH_{pzc}	8.03	7.67	3.16

*：經稀釋鹽酸清洗過；a：經強硝酸洗過已將鐵溶出

表 2.不同前處理方式的活性碳觸媒，過氧化氫的一階反

	GAC1 ^{*(a)}	GAC2 ^{*(a)}	GAC3 [*]
$k_{obs} (\text{min}^{-1})$	6.719×10^{-3}	4.72×10^{-3}	1.173×10^{-3}
k_{suf}	6.835×10^{-6}	4.62×10^{-6}	2.111×10^{-6}
$k_{mass} (\text{min}^{-1}(\text{g/L})^{-1})$	6.719×10^{-3}	4.72×10^{-3}	1.173×10^{-3}
pH_{eq}	7	7	3.9

*： $[H_2O_2]=4 \text{ mM}$ ； $[Catalyst]=1 \text{ g/L}$ ； $[NaClO_4]=0.05 \text{ M}$ ； 200 rpm ； $Temp=30^\circ\text{C}$ ；a:with pH control at $pH=7$

表 3.不同覆膜方式的觸媒，過氧化氫的一階反應速率常

	C.GAC-A [*]	C.GAC-B [*]	C.GAC-C [*]
$k_{obs} (\text{min}^{-1})$	2.729×10^{-3}	5.75×10^{-3}	5.81×10^{-3}
k_{suf}	3.012×10^{-6}	6.21×10^{-6}	6.558×10^{-6}
$k_{mass} (\text{min}^{-1}(\text{g/L})^{-1})$	2.729×10^{-3}	5.75×10^{-3}	5.81×10^{-3}
$k_{Fe} (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$	0.222	0.982	0.285
pH_{eq}	7.0	5.5	7.0

*： $[H_2O_2]=15 \text{ mM}$ ； $[Catalyst]=1 \text{ g/L}$ ； $[NaClO_4]=0.05 \text{ M}$ ； 200 rpm ； $Temp=30^\circ\text{C}$

表 4.不同的觸媒，過氧化氫的一階反應速率常數

Catalyst type	$k_{mass} (\text{min}^{-1}(\text{g/L})^{-1})$	$k_{Fe} (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$	pH_{eq}
GAC2 ^a	4.72×10^{-3}	-	7
C.GAC-B ^a	5.75×10^{-3}	0.982 [*]	5.5
C-SS ^a	1.99×10^{-4}	0.052 [*]	6

a: $[H_2O_2]_0=4 \text{ mM}$ ； $[catalyst]=1.0 \text{ g/L}$ ； $Temp=30^\circ\text{C}$

表 5.不同前處理觸媒，有效去除、有效降解效率

	$E_D^{(a)}$	$E_R^{(a)}$	$E_D^{(b)}$	$E_R^{(b)}$
GAC1 [*]	2.4×10^{-3}	5.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}
GAC2 [*]	1.2×10^{-3}	4.9×10^{-3}	1.9×10^{-3}	3.1×10^{-3}
GAC3 [*]	5.1×10^{-3}	3.01×10^{-2}	1.36×10^{-2}	3.26×10^{-2}

(a)：2-CP (b)：4-CP 存在情況 $[H_2O_2]=20 \text{ mM}$ ； $[Catalyst]=0.5 \text{ g/L}$ ，*；with pH control at $pH=3.8$