



九十四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

農業廢棄物製成活性碳觸媒處理受酚污染之土壤

94 農科-8.1.2-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

中華民國九十四年十二月三十一日

行政院九十四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

私立嘉南藥理科技大學環境資源管理系

計畫名稱

農業廢棄物製成活性碳觸媒處理受酚污染之土壤

國科會
審議編號

9421011000080102Z145

農委會
計畫編號

94 農科-8.1.2-糧-Z1(2)

九十四年度農委會農糧署科技計畫研究報告

計畫名稱：農業廢棄物製成活性碳觸媒處理受酚污染之土壤

Preparation of catalytic activated carbons from agricultural wastes
and applications of phenol contaminated soils

計畫編號：94農科-8.1.2-糧-Z1(2)

全程計畫期間：93年1月1日至95年12月31日

本年計畫期間：94年1月1日至94年12月31日

計畫主持人：劉瑞美

執行機關：私立嘉南藥理科技大學

合作機關：行政院農業委員會台南區農業改良場

一、中文摘要

本計畫利用含浸硫酸亞鐵所製備之活性碳觸媒經由二氧化碳活化後，以低含浸濃度(0.1M)所製備之活性碳具有較高的比表面積與微孔體積比率。利用活性碳觸媒氧化法處理三種模擬酚污染土壤，進行等溫吸附。結果得知紅壤、粘板岩與砂頁岩沖積土在250 mg/L酚溶液中之吸附量分別為0.173、0.158、0.143 mg/g，另根據Freundlich 式求得n值，可得知土壤對酚之間的吸附強度，紅壤些微高於粘板岩與砂頁岩沖積土。於批次反應中應用活性碳觸媒處理受酚污染之三種代表性土類土壤(砂頁岩沖積土、粘板岩沖積土、紅壤)，於適當反應條件下反應30分鐘，其酚的降解去除率能達80%，而反應180分鐘後，酚去除率亦能達到100%，本研究所探討之反應參數，包括：反應溫度、氧化劑量與活性碳觸媒量等，結果顯示，溫度、氧化劑量與活性碳觸媒量顯著影響受酚污染土壤中酚的降解率，其酚降解效率依序為紅壤>粘板岩沖積土>砂頁岩沖積土。

二、英文摘要

The objective of this study was to prepare the catalytic activated carbons from agricultural wastes immersed with 0.1M FeSO₄ solution and was employed for catalytic oxidation of phenol-polluted soils. Activated carbons with high porosity and surface area were by the low concentration salt immersion method. The model pollutant soils were oxidized with activated carbon and the isotherm behavior were also investigated. It was found that the phenol adsorption capacity of modeling soils, red soil, slate alluvial soil and sandy alluvial soil, were 0.173, 0.158 and 0.143 mg/g, respectively. Base on the fitting results of Freundlich equation, The pollutant solubility of modeling soils were following as: red soil>slate alluvial soil and sandy alluvial soil. It was found that high decomposition efficiency for organic pollutant oxidation in this system when the pollutant concentration was lower than 250 mg/mL. Over 90% removal efficiency can be obtained in this oxidation system. The factors in the oxidation efficiency were investigated by considering the oxidation efficiency. An 80% removal can be achieved in 30 minutes and almost completely decomposition of organic pollutant was found in 180minutes in this batch catalytic oxidation reactor. The parameters were considered such as: dosage of catalyst, concentration of oxidant, reaction temperature and reaction time in this oxidation system. The significant enhancements on oxidation rate were found by changing the reaction temperature, dosage of oxidant, and dosage of catalyst. The properties of soil influence the oxidation rate of organic pollutant in this system.

三、計畫目的

研究欲利用濕含浸化學活化法將椰殼絲含浸於鐵鹽溶液中，利用高溫炭化將鐵鹽燒結於活性碳表面形成活化位置，所開發之含Fe活性碳觸媒配合雙氧水氧化來處理模擬受酚污染之土壤，藉以探討此型活性碳觸媒於氧化處理過程中對污染土壤中酚之降解能力，並以各種氧化反應變數之探討期望能快速完全將酚降解，於批次實驗中變化多項實驗條件(如：有無添加氧化劑、觸媒劑量、反應溫度、過氧化氫濃度等)，探討影響氧化反應系統之變數，藉以驗證活性碳觸媒氧化程序之可行性並尋求最佳之反應條件。

四、結果與討論

1. 測試土壤特性

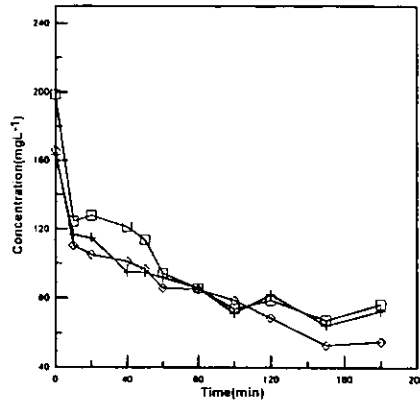
表一為土壤之物理化學特性，三種土壤之砂粒含量差異不大，而粘粒含量差異顯著，其中以砂頁岩沖積土含量最低，而在土壤酸鹼值，紅壤與粘板岩沖積土為酸性土壤，砂頁岩沖積土則為中性土壤。土壤有機質與鐵離子含量，紅壤之含量明顯較另二種土壤低，與砂頁岩沖積土與粘板岩沖積土之鐵離子含量達400~500mg kg⁻¹。

Table 1. Physical and chemical properties of the tested soils

	Soil type		
	Red soil	Sandy alluvial soil	Slate alluvial soil
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
Fe (mg kg ⁻¹)	41 ± 2.2	423 ± 6.6	540 ± 16.1

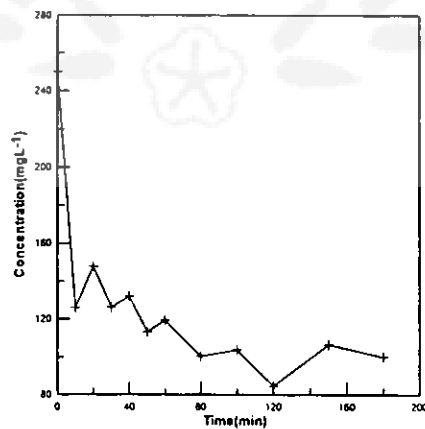
2. 觸媒活性碳與土壤之吸附測試

氧化系統中土壤與觸媒活性碳對於酚吸附與氧化存在競爭分配關係，本研究於不加氧化劑條件下將活性碳與含酚污染之土壤進行吸附試驗。如圖一所示，其他反應條件：溫度 80°C、時間 180 分鐘，pH 值不控制，比較不同土壤與添加之觸媒活性碳對酚的吸附率。由圖一顯示，將觸媒活性碳加入含 250 mg/L 酚之土壤懸浮液時，只有 50% 左右的最終吸附去除率，粘板岩土壤懸浮液的吸附量高於其他二種土壤。結果顯示只添加觸媒活性碳時，最終去除率不理想且所需之平衡吸附時間亦需 120 分鐘，因此利用觸媒活性碳與土壤之吸附作用無法將酚污染物完全移除，如欲完全降解土壤中之酚污染物，除利用吸附作用以外，需應用更有效率之處理措施。



圖一、土壤對酚之吸附試驗(1.5g 活性碳/500ml 土壤懸浮液，80°C，時間 180 分，pH 不控制) †：砂頁岩沖積土，◇：粘板岩沖積土，□：紅壤

由圖一所示，活性碳與土壤對酚之吸附去除率約 60%，因此單純只就活性碳吸附或土壤吸附皆無法將氧化系統中之酚完去除，圖二為觸媒活性碳對酚溶液之吸附反應關係圖，由分析結果得知，單純由活性碳觸媒進行吸附溶液中之酚，去除率約略相似於土壤活性碳與活性碳之吸附去除率，因此可以推論土壤之吸附效果非常有限，由以上之結果得知，氧化系統中之酚吸附大部分皆由活性碳觸媒所造成，其吸附平衡時間至少需 120min 以上，因此由吸附之結果得知吸附之去除率約 50~60%，如欲完全將污染物去除，由活性碳觸媒吸附無法完成。

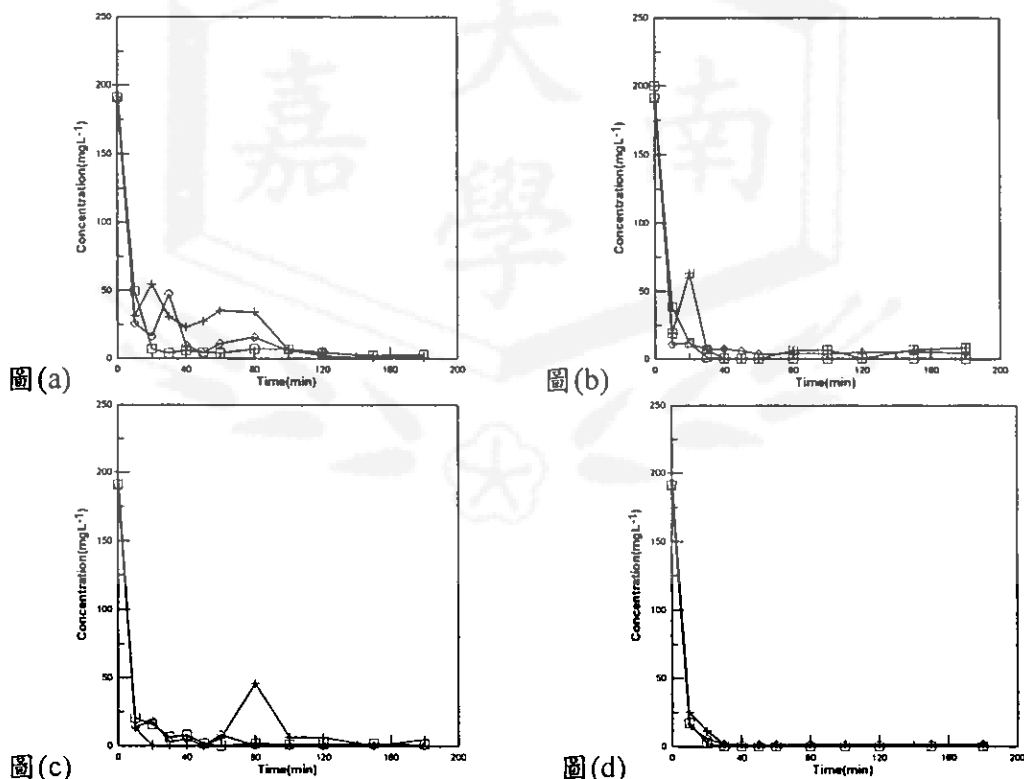


圖二、活性碳觸媒對含酚之溶液之吸附試驗(1.5g 活性碳/500ml 250ppm 酚，80°C)

3. 過氧化氫濃度變化

利用活性碳觸媒氧化法對酚的降解過程中，過氧化氫扮演著重要的角色。因此本研究分別以 0.01M、0.05M、0.1M、0.2M 之 H_2O_2 、1.5g 的活性碳，反應時間為

180 分鐘，溫度控制在 80°C，pH 值不調整的條件下進行氧化反應。探討此系統之氧化效率，結果發現反應過程中過氧化氫量高於 0.05 M 以上即有良好之降解能力，低劑量 (0.01M) 過氧化氫雖降解速率較慢，但最終降解去除率仍可達到 70 %，而高劑量 (0.2M) 的降解去除率在反應 40 分鐘就可達到 95% 以上，反應時間的延長對酚的降解去除率沒有影響。活性碳觸媒之氧化反應可能類似於 Fenton 系統^[8]，主要是利用氫氧自由基來起始氧化反應，而過氧化氫劑量可決定自由基數量，自由基數量之多寡也決定反應速率，通常過氧化氫經氧化反應解離並形成氫氧自由基，而本研究利用過氧化氫進行類 Fenton 反應生成自由基，當反應系統中 H₂O₂ 濃度增加則會相同地增加溶液中自由基之數目，進而提高土壤懸浮液中酚的降解速率。

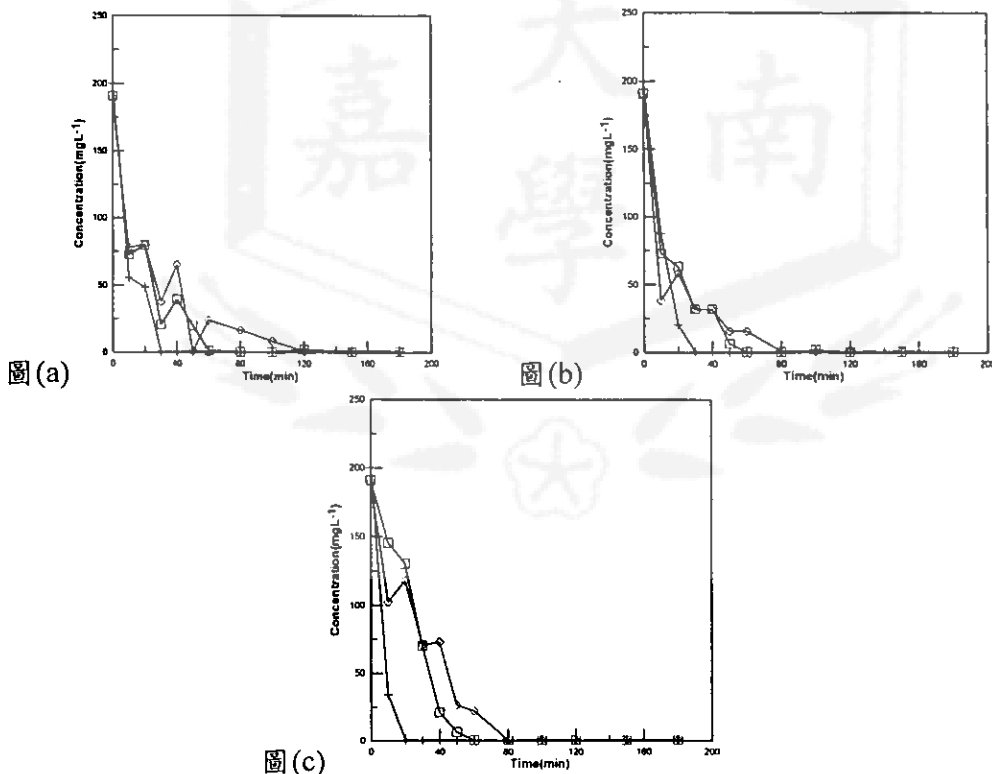


圖三、過氧化氫濃度對含酚土壤懸浮液之氧化降解的影響(1.5g 活性碳，反應時間為 180 分鐘，溫度 80°C) 卞：砂頁岩沖積土，◇：粘板岩沖積土，□：紅壤
(a)H₂O₂0.01M (b)H₂O₂0.05M (c)H₂O₂0.1M (d)H₂O₂0.2M

4. 觸媒活性碳劑量變化

以不同活性碳添加量對土壤懸浮液中酚污染物水溶液進行氧化作用的反應影響，本研究分別以 0.5、1 及 1.5 g 的活性碳觸媒 (0.5 M 硫酸亞鐵溶液)、0.1 M 過

氧化氫、反應時間為 180 分鐘及溫度 80°C 等操作條件下，結果顯示活性碳添加量對土壤懸浮液之最終酚降解率影響不大，僅對反應速率快慢有影響，以添加量最少的 0.5 g 而言，最快反應完成的沖積土要 30 分鐘，而最慢的紅壤反應時間也要有 120 分鐘，但在活性碳添加量為 1.0 克以上時，砂頁岩沖積土最快反應完成所需時間雖然還是為 30 分鐘，而紅壤則縮為 80 分鐘，1.5 克時除了砂頁岩沖積土縮為 20 分鐘以外，其他土壤的反應完成時間並沒有太大變化。所以這結果告訴我們由於水樣中的酚早被固定量的活性碳的劑量給降解完了，但是對於系統而言並沒有發揮更好的作用，所以就算加入更多活性碳的劑量也只是加速反應的進行但在於處理效果上是浪費掉了。

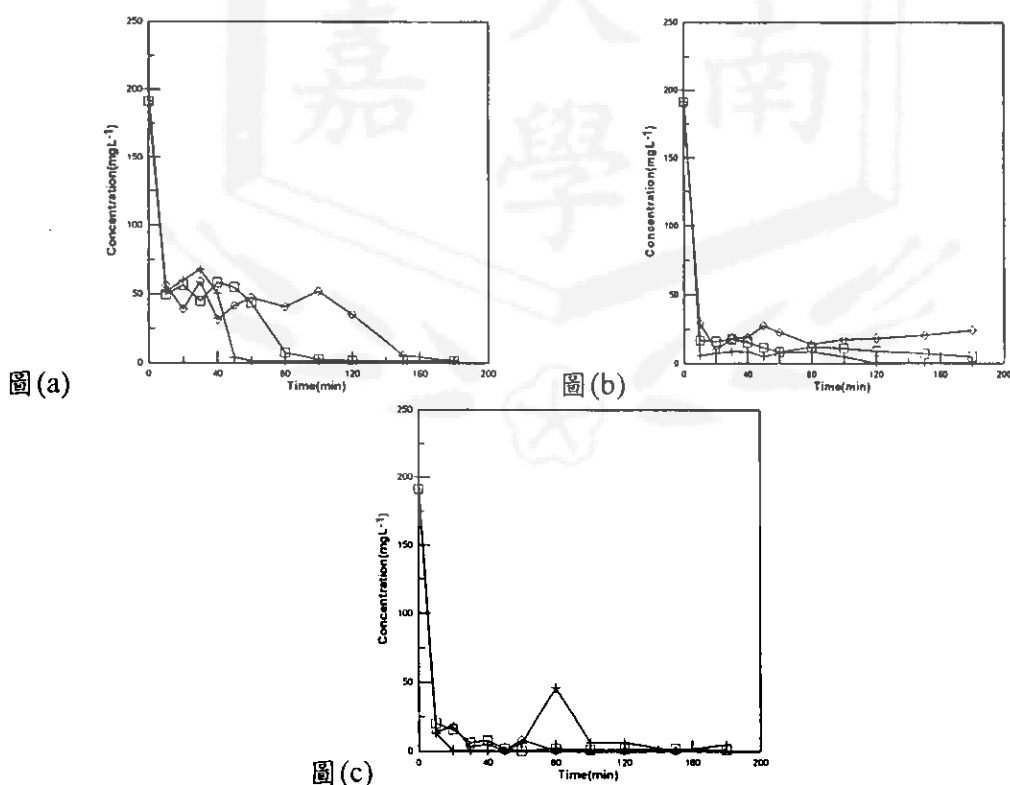


圖四、觸媒活性碳劑量變化對於含酚土壤之氧化降解試驗(0.1M 過氧化氫、反應時間為 180 分鐘及溫度 80°C) ■：砂頁岩沖積土，◇：粘板岩沖積土，○：紅壤
(a)活性碳 0.5g(b)活性碳 1.0g(c)活性碳 1.5g

5. 溫度變化

為進一步瞭解活性碳觸媒對於不同反應溫度下對氧化效率之影響以溫度分別以 40°C、60°C、81°C 等操作條件下進行反應，其他條件不變(1.5g 的活性碳、0.1M

過氧化氫、反應時間為 180 分鐘)，由實驗結果得知，最終的降解去除率和反應時間隨反應溫度的上升而提升，比較值得注意的是砂頁岩沖積土，不管溫度為多少，最終的降解去除率都有 90%以上，其他兩種土壤最終的降解去除率都隨反應溫度的上升而提升，在溫度 60°C 時，三種土壤就都有 90%以上，然反應完成時間較長，例如：粘板岩沖積土必須要經過 150 分鐘才有 90%以上的降解去除率，溫度 80°C 時，除了最終的降解去除率都有 90%以上，反應完成的時間也大大地縮短，一般都在反應一小時後就有 90%以上的去除率，由本研究結果得知，溫度在反應過程中扮演著極為重要的角色視為反應速率之影響因子，當溫度低於 40°C 時此階段反應速率較為緩慢，但提高反應溫度反應速率明顯加快，去除效率也倍增，一般而言以溫度在 80°C 時的反應是最為理想的。



圖五、溫度變化對於含酚土壤之氧化降解試驗(0.1M 過氧化氫、反應時間為 180 分鐘與 1.5g 的活性碳) 卄：砂頁岩沖積土，◇：粘板岩沖積土，□：紅壤
(a)溫度 40°C (b)溫度 60°C (c)溫度 80°C

五、結論

經由本研究大致上可以獲得以下幾個論點：

- 一. 不論是單一觸媒活性碳與土壤之吸附是無法將酚污染物完全移除,欲降解酚污染之土壤性質影響吸附性質不大。
- 二. 氧化反應過程提升過氧化氫的濃度,也直接提昇降解去除率,因過氧化氫增加了自由基的數量,自由基數量的多寡促進決定反應速率,但過量之過氧化氫加到一定程度時,降解去除率也不會再提升。
- 三. 活性碳觸媒量增加可有效提升酚的最終的降解去除率,於適宜觸媒含量之範圍下,污染物被氧化降解速率正比於觸媒量增加。
- 四. 提高反應溫度可明顯加快反應速率,酚去除效率也倍增,鐵活性碳觸媒/ H_2O_2 的系統因 Fe^{+3} 觸媒反應會受到不同溫度條件影響,需藉由高溫提升觸媒催化能力,且無法像Fenton法於常溫下進行酚去除效試驗。

六、參考文獻

1. A. Fortuny, J. Fontb, A. Fabregat, "Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 19: 165-173, 1998.
2. B. Tryba, A. W. Morawski, M. Inagaki, "Application of TiO_2 -mounted activated carbon to the removal of phenol from water", *Applied Catalysis B: Environmental*, 41: 427-433, 2003.
3. M. S. Han, B. G. Lee, B. S. Ahn, D. J. Moon, S. I. Hong, "Surface properties of $CuCl_2/AC$ catalysts with various Cu contents: XRD, SEM, TG/DSC and CO-TPD analyses", *Applied Surface Science*, 211: 76-81, 2003.
4. 王冠蓉、陳世雄、劉瑞美、許菁珊、洪睦雅、施琦玉、洪英欽、許人偉, "以活性碳觸媒氧化法處理水溶液中氫醌之反應條件探討"。嘉南學報, 30, pp.121-130, 2004。
5. I. P. Chen, S. S. Lin, C. H. Wang, L. Chang, J. S. Chang, "Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol", *Applied Catalysis B: Environmental*, 50: 49-58, 2004.

6. L. C.A. Oliveira, C. N. Silva, M. I. Yoshida, R. M. Lago, "The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition", *Carbon* 42: 2279–2284, 2004.
7. S.F. Kang, C.H. Liao, M.C. Chen, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere* 46:923-928, 2002.
8. M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research* 36: 2703-2710, 2002.
9. V. Kavitha, K. Palanivelu, Destruction of cresols by Fenton oxidation process, *Water Research* 39:3062-3072, 2005.
10. S.Y. Oh, P. C. Chiu, B. J.Kim, D. K.Cha., Enhancing Fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron, *Water Research* 37: 4275-4283, 2003.
11. A. Bozzi, T. Yuranova, P.Lais, J. Kiwi,,Degradation of industrial waste waters on Fe/C-fabrics. Optimization of the solution parameters during reactor operation,*Water Research* 39:1441-1450, 2005.