

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

不同氧化劑/金屬觸媒提升微波快速再生吸附毒化物活性碳
作用：活性碳結構穩定與脫附液毒性破壞
研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 100-2221-E-040-003-
執行期間：100年08月01日至101年07月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：張時獻

計畫參與人員：大專生-兼任助理人員：陳怡安
大專生-兼任助理人員：陳彥如

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 101 年 10 月 26 日

中文摘要：本研究探討不同氧化劑/金屬觸媒微波快速再生吸附毒化物活性碳作用之作用，吸附條件為 4-CP 100 mg/L，研究指出吸附最佳 pH 值為 5.4-7 之間。吸附去除能力隨 ACF 劑量增加而增加，例如 1g/L ACF 第一次吸附 70%，但當無再生，直接再吸附僅可以去除 30% 4-CP。單獨微波 30 sec 僅可以略為再生 ACF(由 30%提升至 40%)。不同 H₂O₂, MW/H₂O₂, O₃, MW/O₃ 處理對 ACF 再生不明顯。PS alone 在 pH 6 時，ACF 再生效果隨 PS 劑量增加而增加，最佳劑量為 4×10^{-3} M，使用 MW 可以略為提升 PS 對 ACF 再生效果。ACF-鍍銅吸附及再生結果指出，ACF-Cu 最佳吸附 pH 為 5.4 時，當鍍銅時間增加時，ACF-Cu 對 4-CP 吸附能力略為下降。當使用鍍銅 20 sec 之 ACF 時，單獨微波 60 sec 可使 ACF-Cu 有最佳再生效果，幾可達到第一次吸附容量。單獨 PS 在濃度 8×10^{-3} M 亦可有效再生 ACF-Cu。在添加 4×10^{-3} 及 8×10^{-3} M 及 MW 30 sec, MW/PS 可有效再生 ACF-Cu。當以 MW/PS 再生 ACF-Ni, ACF-Fe₀, ACF-Fe²⁺時，其再生效果不佳。脫附液圖譜結果指出但以 MW alone 對 PS 破壞不大(283 nm)，PS alone 則可有效破壞 4-CP。脫附液毒性檢測結果指出 PS alone 及 MW/PS 再生脫附液在以具有高毒性，但以 Na₂S₂O₃ 還原後，毒性明顯下降(<20%)。MW/PS 再生之 ACF-Ni 脫附液不管有無加入 Na₂S₂O₃，其具有較高毒性。因單獨 PS 即可有效再生 ACF，建議未來可就 US/PS, heat/PS 再生 ACF 可行性進行探討。

中文關鍵詞：活性碳布，電鍍，金屬，微波，persulfate，再生，毒性

英文摘要：The study investigates the treatment of 4-chlorophenol (4-CP) wastewater by the combined metal-ACF adsorption and microwave/PS regeneration process. 4-CP of 100 mg/L was used for adsorption experiment. The optimal initial solution pH ranged from 5.4-7. The 4-CP adsorption increased with the ACF dosages. For example, when 1 g/L of ACF was used, about 70% of 4-CP was removed. However, without regeneration, the re-adsorption of ACF decreased to 30%. Microwave alone for 30 sec only slightly regenerated ACF (40% adsorption). H₂O₂, MW/H₂O₂, O₃, MW/O₃ also did not noticeably regenerate ACF. However, when PS alone was used at pH 6, the regeneration of ACF increased with PS doses. The optimal PS dose was 4×10^{-3} M. The application of MW only slightly enhanced the

regeneration of ACF by PS alone treatment. The best pH for adsorption of 4-CP by ACF-Cu was pH 5.4. When the electrolytic times for preparation ACF-Cu increased, the adsorption ability of ACF-Cu decreased. When the ACF-Cu which was prepared by electrolysis for 20 sec, microwave alone effectively regenerated the ACF-Cu after 60 sec of irradiation. When PS of $8 \times 10^{-3} \text{M}$ was used, PS alone and MW/PS also effectively regenerated the ACF-Cu. However, the MW/PS did not well regenerate the 4-CP adsorbed ACF-Ni, ACF-Fe₀, ACF-Fe²⁺. The UV-visible absorption spectra of the desorption solution from regeneration indicate that MW alone did not effectively diminish the characteristic wavelength of 4-CP (λ_{283}). In contrast, PS alone treatment effectively destroyed the 4-CP. The toxicity of the PS alone- and MW/PS-regenerated solution was high. However, after addition of Na₂S₂O₃, the toxicity of the desorption solution was low. The desorption solution from regeneration of MW/Ni with and without Na₂S₂O₃ was high. Because PS alone could effectively regenerate the ACF, further study on regeneration of ACF by US/PS and heat/PS was suggested.

英文關鍵詞： ACF, electrolysis, metal, microwave, persulfate, regeneration, toxicity.

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果
報告

不同氧化劑/金屬觸媒提升微波快速再生吸附毒化物
活性碳作用：活性碳結構穩定與脫附液毒性破壞

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 100-2221-E-040-003

執行期間：2011 年 08 月 01 日至 2012 年 07 月 31 日

執行機構及系所：中山醫學大學

計畫主持人：張時獻

共同主持人：

計畫參與人員：陳怡安，陳彥如

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整
報告

中 華 民 國 101 年 10 月 25 日

不同氧化劑/金屬觸媒提升微波快速再生吸附毒化物活性碳作用：活性碳結構穩定與脫附液毒性破壞

摘要

本研究探討不同氧化劑/金屬觸媒微波快速再生吸附毒化物活性碳作用之作用，吸附條件為 4-CP 100 mg/L, 研究指出吸附最佳 pH 值為 5.4-7 之間。吸附去除能力隨 ACF 劑量增加而增加，例如 1g/L ACF 第一次吸附 70%，但當無再生，直接再吸附僅可以去除 30% 4-CP。單獨微波 30 sec 僅可以略為再生 ACF(由 30% 提升至 40%)。不同 H₂O₂, MW/H₂O₂, O₃, MW/O₃ 處理對 ACF 再生不明顯。PS alone 在 pH₀ 6 時, ACF 再生效果隨 PS 劑量增加而增加，最佳劑量為 4×10^{-3} M, 使用 MW 可以略為提升 PS 對 ACF 再生效果。

ACF-鍍銅吸附及再生結果指出，ACF-Cu 最佳吸附 pH₀ 為 5.4 時，當鍍銅時間增加時，ACF-Cu 對 4-CP 吸附能力略為下降。當使用鍍銅 20 sec 之 ACF 時，單獨微波 60 sec 可使 ACF-Cu 有最佳再生效果，幾可達到第一次吸附容量。單獨 PS 在濃度 8×10^{-3} M 亦可有效再 ACF-Cu。在添加 4×10^{-3} 及 8×10^{-3} M 及 MW 30 sec, MW/PS 可有效再生 ACF-Cu。當以 MW/PS 再生 ACF-Ni, ACF-Fe⁰, ACF-Fe²⁺ 時，其再生效果不佳。脫附液圖譜結果指出但以 MW alone 對 PS 破壞不大(283 nm), PS alone 則可有效破壞 4-CP。脫附液毒性檢測結果指出 PS alone 及 MW/PS 再生脫附液在以具有高毒性，但以 Na₂S₂O₃ 還原後, 毒性明顯下降(<20%)。MW/PS 再生之 ACF-Ni 脫附液不管有無加入 Na₂S₂O₃, 其具有較高毒性。因單獨 PS 即可有效再生 ACF，建議未來可就 US/PS, heat/PS 再生 ACF 可行性進行探討

關鍵字: 活性碳布, 電鍍, 金屬, 微波, persulfate, 再生,, 毒性

英文摘要

The study investigates the treatment of 4-chlorophenol (4-CP) wastewater by the combined metal-ACF adsorption and microwave/PS regeneration process. 4-CP of 100 mg/L was used for adsorption experiment. The optimal initial solution pH ranged from 5.4-7. The 4-CP adsorption increased with the ACF dosages. For example, when 1 g/L of ACF was used, about 70% of 4-CP was removed. However, without regeneration, the re-adsorption of ACF decreased to 30%. Microwave alone for 30 sec only slightly regenerated ACF (40% adsorption). H₂O₂, MW/H₂O₂, O₃, MW/O₃ also did not noticeably regenerate ACF. However, when PS alone was used at pH₀ 6, the regeneration of ACF increased with PS doses. The optimal PS dose was 4×10^{-3} M. The application of MW only slightly enhanced the regeneration of ACF by PS alone treatment.

The best pH₀ for adsorption of 4-CP by ACF-Cu was pH₀ 5.4. When the electrolytic times for preparation ACF-Cu increased, the adsorption ability of ACF-Cu decreased. When the ACF-Cu which was prepared by electrolysis for 20 sec, microwave alone effectively regenerated the ACF-Cu after 60 sec of irradiation. When PS of 8×10^{-3} M was used, PS alone and MW/PS also effectively regenerated the ACF-Cu. However, the MW/PS did not well regenerate the 4-CP adsorbed ACF-Ni, ACF-Fe⁰, ACF-Fe²⁺. The UV-visible absorption spectra of the desorption solution from regeneration indicate that MW alone did not effectively diminish the characteristics wavelength of 4-CP (A₂₈₃). In contrast, PS alone treatment effectively destroy the 4-CP. The toxicity of the PS alone- and MW/PS-regenerated solution was high. However, after addition of Na₂S₂O₃, the toxicity of the desorption solution was low. The desorption solution from regeneration of MW/Ni with and without Na₂S₂O₃ was high. Because PS alone could effectively regenerate the ACF, further study on regeneration of ACF by US/PS and heat/PS was suggested.

Keywords: ACF, electrolysis, metal, microwave, persulfate, regeneration, toxicity.

1. 前言

許多毒性工業廢水含氯酚污染物包括氯酚主要來源包括石化、農藥、紙漿造紙、合成染料、醫藥業廢水。氯酚不僅具毒性且難生物分解，不僅傳統廢水處理廠無法去除(Chakinala et al., 2008; Goel et al., 2010)，流入水域經生物濃縮會進入食物鏈，危害人體健康，氯酚會破壞人體消化、呼吸、神經及生殖系統，嚴重者會導致死亡，氯酚也具致癌性(Sahoo et al., 2010)，所以氯酚廢水處理為環境重要議題。

目前氯酚廢水處理技術包括活性碳吸附法(Tseng et al., 2010; Hamdaoui and Naffrechoux, 2009)、Fenton 及 photo-Fenton 高級氧化法(Goel et al., 2010; Gomez et al., 2010)或共代謝生物處理(Carucci et al., 2009; Gomez et al., 2009)，但各處理技術因去除率不高、處理時間過長或成本高等問題，往往限制其應用，故亟需發展有效的氯酚處理技術。

活性碳具多微孔隙及高吸附面積(500-1500 m²/g)，依孔隙大小可分為微孔隙(micropore, < 20 Å)、中孔隙(mesopore, 20 至 200 Å)及巨孔隙(macropore, > 200 Å)等三種。活性碳對有機物吸附主要為物理性凡得瓦力(倫敦擴散力及靜電吸力)及化學共價鍵作用。活性碳適用 pH 十分廣且吸附許多難分解有機物如 benzene、phenol、P4-CP 及 PCB 等(Yuen and Hameed, 2009)。惟因活性碳成本高，需要再生以提升其應用經濟可行性。傳統熱再生為最再生活性碳技術，主要在高溫(800 °C)情況下，以水蒸氣或 CO₂ 以對流傳導間接加熱以脫附有機物，傳統熱再生會有耗能、時間長、ACF 吸附能力嚴重破壞(up to 50%)及脫附液需後續處理等缺點(Cherbański and E. Molga, 2009; Yuen and Hameed, 2009)。

微波再生活性碳屬分子等級直接加熱(molecular level heating)，高強度微波週期振幅經有機分子永久偶極子旋轉(permanent dipole rotation)和離子傳導損耗(ionic conduction loss)機制直接加熱於活性碳孔隙內部，同時形成許多高溫度熱點(hotspots)或電漿弧(plasma arc)。微波再生比傳統加熱具有省能、時間短、再生效果高、較少破壞活性碳吸附容量等優點。在氧化環境情況下(oxidizing atmosphere)，微波更可破壞有機污染物。因微波具有有效再生活性碳優點，活性碳吸附技術再度被重視(Cherbański and Molga, 2009; Yuen and Hameed, 2009)。

雖然微波已被證實可快速破壞分子結構較為簡單有機物以達再生活性碳效果(Chang et al., 2010)。但微波再生活性碳時，對於分子結構較穩定有機物如氯酚、硝基酚、vinyl acetate 及 Congo red 等則需要較長微波再生時間(Yuen and Hameed, 2009; Zhang et al., 2009)。但微波時間加長會增加活性碳孔隙之破壞。所以如何提升微波再生氧化能力，以縮短再生時間，並提升活性碳可再生利用次數

為微波再生活性碳技術可行性關鍵所在。

H_2O_2 及 O_3 為強氧化劑，常用於破壞有機物，添加金屬離子觸媒及能量如熱、超音波、紫外光，可促進 H_2O_2 及 O_3 產生高氧化能力之氫氧自由基，破壞有機污染物。近年來在現地氧化法(ISCO)除使用 H_2O_2 與 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 產生 Fenton 及 Fenton-like 反應外，強氧化劑過硫酸鹽 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^0 = 2.01 \text{ V}$) 亦常被用於氧化土壤及地下水污染物， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 更可經由熱、金屬離子及微波催化產生更高氧化能力之硫酸根(SO_4)自由基($E^0 = 2.4 \text{ V}$)氧化有機污染物(Liang et al., 2010)。但目前針對添加氧化劑及觸媒促進微波再生活性碳相關研究及機制研究較缺乏，亟需加以探討。

研究目的

微波照射活性碳會產生許多熱點及電漿弧，有利於催化氧化劑如 H_2O_2 、 O_3 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 產生氫氧自由基及硫酸根自由基(Serpone et al., 2011; Menéndez et al., 2011)。基於此，本研究於微波再生活性碳時添加氧化劑(H_2O_2 、 O_3 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)及觸媒(Fe^0 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+})，以探討是否可以提升微波再生氧化能力，縮短再生時間，減少活性碳孔隙破壞，及破壞再生液有機物之可行性。

2.0 材料與方法

2.1 ACF, Cu/ACF 鍍銅時間及等溫吸附試驗

探討不同電析條件對銅結合於 ACF 情形，製備不同電析製備時間 ACF-Cu。探討 ACF 及 ACF-Cu 吸附實驗，變數包括溶液起始 pH 值、活性碳布劑量、ACF/Cu 再吸附能力等。

2.2 微波再生實驗

微波再生試驗為吸附 4-4-CP 之 ACF 及 ACF-Cu，以微波反應器進行再生作用，並以再生 ACF 再吸附 4-4-CP 溶液，以評估微波再生效果。實驗操作條件及參數包括微波再生時溶液之起始 pH 值，微波強度，微波時間等。

2.3. 氧化劑對 ACF 再生能力響

探討氧化劑對微波再生活性碳影響，操作變數包括(1)氧化劑種類及劑量：

H₂O₂, O₃ 及 S₂O₈²⁻, (2)起始溶液 pH 值。O₃ 由臭氧產生器產生，使用稀 H₂SO₄ 或 NaOH 調整溶液 pH 值。

2.4 添加氧化劑及觸媒對微波再生活性碳影響

主要探討觸媒添加對促進 MW/ACF/oxidant 再生 ACF 效果，擬添加觸媒為 Fe⁰, Fe²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺。觸媒於微波前與氧化劑同時加入，並立刻進行微波再生。O₃ 由臭氧產生器產生，於微波時直接導入再生溶液。H₂O₂ 及 S₂O₈²⁻則於微波前加入，再開始微波。微波再生 ACF 效果評估為經微波活性碳再重新吸附 4-4-CP 溶液，比較微波再生前後活性碳對 4-4-CP 吸附容量。探討最佳溶液起始 pH 對其影響。

2.5 微波再生脫附液特性分析

分析項目包括:4-氯酚濃度、中間產物圖譜、有機物濃度及生物毒性。生物毒性偵測如下海洋發光菌 *V. fischeri* 抑光試驗，主要利用細胞在有氧環境下，細胞呼吸時會生發光酵素，催化 FMNH₂ 及由脂肪酸還原產生長鏈醛類(RCHO)氧化反應;發出藍綠色螢光(波長在 465 nm),發光反應與細菌體內有氧呼吸關係密切，發光強度可以反應菌體受毒性抑制情況。本計畫所使用測定生物毒性儀器為 Mirotax analyzer model 500。為準確判定發光菌對有毒物質敏感強度，對於急毒性污染物，其 5 分鐘接觸時間下進行評估，並以 EC₅₀ 表示毒性污染物(原污染物及中間產物)海洋發光菌毒性，本生物毒性培養及偵測主要依 ISO 11348-1「Water quality-determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test)」(ISO, 1988)程序進行。

3.0 結果與討論

3.1 ACF 對氯酚之吸附

本研究探討 ACF 對四氯酚(4-chlorophenol, 4-CP)吸附情形，在此所用氯酚濃度為 100 /L。首先探討溶液 pH₀ 對 ACF 吸附 4-CP 影響，圖 2a 指出 ACF 吸附 4-CP 最佳 pH₀ 在 5.4-7.0 間最佳，但 pH₀ 10 時，ACF 對 4-CP 其吸附能力有下降情形。圖 2b 為不同 ACF 劑量對 4-CP 吸附影響，可以看出隨 ACF 劑量增加而

4-CP 吸附能力增加，此吸附過程呈現二段吸附特性(快吸附及慢吸附)，當 ACF 劑量為 1 及 2 g/L 時，吸附 120 min 可分別去除 75% 及 94% 4-CP。無經再生第二次吸附時，ACF 對 4-CP 吸附能力明顯下降，例如 1 g/L ACF 對 4-CP 吸附量由第一次 75% 下降至再吸附 58 % (圖 2b)。

實驗結果中發現 ACF 對於 4-CP 吸附最佳 pH 在 5.4-7.0 間，但在 pH₀ 時 ACF 對 4-CP 下降。其可能原因為在鹼性條件，ACF 在表面吸附較多為 OH⁻，較不易吸附表面帶負電之 4-CP。另一可能原因為 4-CP 之 pKa 為 8.81，在鹼性條件下有較多 4-CP 由離子轉為分子，不利於吸附(Gupta and Suhas, 2009)。當 ACF 無經再生，直接再吸附 4-CP 時，ACF 再吸附量下降，其主要原因為 ACF 表面部分吸附位置已被佔據，所以 ACF 吸附能力下降。本研究後續以不同方法再生 ACF。4-CP-sorbed ACF 準備所使用條件為 1 g/L ACF、pH₀ 5.4 及 120 min，並比較有無再生對 ACF 吸附 4-CP 能力做為再生效果指標。

3.2 單獨微波對 ACF 再生效果

本研究探討單獨微波對 4-CP-adsorbed PAC 再生效果。再生時所用在此所用 ACF 為 0.1 g, 再生溶液體積為 25 mL, pH₀ 7, 微波功率為 800 watt。圖 4 a 指出當微波 30 sec 時，可以部分再生 ACF，例如無微波再生之 ACF，再吸附量為 38%，但微波 30 sec 可將再生 ACF 吸除量提升為 50%。但微波時間加長至 60 sec，ACF 再吸附量僅再提升至 53%。由本研究結果指出 MW alone 處理時間在 0-60sec，僅能部分再生 ACF。

本研究發現微波可以部分再生 ACF，主要原因應為高強度微波情況下，微波會導致活性碳分子永久偶極子旋轉(permanent dipole rotation)和離子傳導損耗(ionic conduction loss)作用，於活性碳內部形成許多熱點(hotspots)進行熱脫附或破壞作用以再生 ACF(Ania et al., 2007; Cherbański and Molga, 2009; Yuen et al., 2009; Zhang et al., 2009)。本研究亦指出微波時間由 30sec 提升至 60sec，無法明顯再提升對 ACF 再生效果，推測為再生過程中，4-CP 中間產物累積在 ACF 上佔據 ACF 吸附位置所致(Remya and Lin, 2011)。因 MW alone 無法進一步再生 ACF，本研究探討強氧化劑加入對於再生之效果。

3.3 MW/oxidants (ozone, H₂O₂)對 ACF 再生作用

本研究同時探討氧化劑 H₂O₂ 在有無 MW 情況下對於 ACF 再生能力。在此

所 ACF 為 0.1 g，再生液體積為 25 mL，其固液比 1 g/ 250 ml。首先 H₂O₂ 添加效果被探討，圖 5a 指出當 1.6×10⁻² M H₂O₂ 被添加時，再生吸附能力僅由控制組(無再生)38%增至 47%。MW 對促進 H₂O₂ 再生 ACF 效果被探討，圖 5b 指出即使微波 60 sec，仍無法有效提升 H₂O₂ 對於 ACF 再生效果。

Ozone 在有無 MW 情況下對於 ACF 再生能力同時被評估，在此所用 ozone 流量及劑量分別為 3 L/min 及 21 mg/L。Ozone 對於 ACF 再生能力被探討，圖 5c 指出單獨使用 ozone 對再生 ACF 效果輕微。圖 5d 為 MW/ozone 對於 ACF 再生效果被評估。研究指出使用 MW/ozone 對於 ACF 再生有些微作用 (47%)。

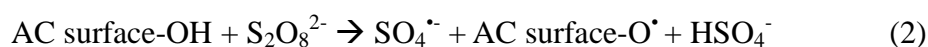
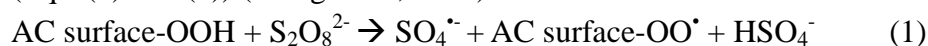
雖然已有研究指出活性碳表面可以催化 H₂O₂，例如 Gomes et al.(2010)使用 H₂SO₄ 改質活性碳表面酸特性，發現經改質後活性碳，可以提升對 H₂O₂ 催化效果，同時產生更多氫氧自由基(OH[·])，以降解酸性染料 Chromotrope 2R。Dhaouadi and Adhoum (2010) 以鐵離子及酸氧化改質 ACF 表面功能基，發現此一改質活性碳可以催化 H₂O₂，加強對 Paraquat 降解能力。但本研究發現 H₂O₂ 對再生 ACF 無明顯作用，可能原因應與污染物 4-CP 特性有關。另本研究中所使用 MW/ozone 僅對 ACF 再生有些微作用，主要應與 MW 作用有關(圖 3)。

3.4 MW/PS 對於 ACF 再生效果

本研究探討 PS 在有無 MW 情況下對 4-CP-sorbed ACF 再生效果，在此再生所用 ACF 為 0.1 g 及再生液體積為 25 mL。首先單獨 PS 對 ACF 再生效果被探討，再生時間為 30 min，由 Fig. 4a 指出隨 PS 添加劑量增加 ACF 再生效率增加，最佳為 4 × 10⁻³ M PS，ACF 再生效果可由無添加組 38%上升至 59%，但著再提升 PS 濃度至 8 × 10⁻³ M 時，再生 ACF 吸附能力僅略為提升至 62%。

MW 對 PS 再生 ACF 效果被探討，所使用微波時間為 30 sec，研究結果指在微波 30 sec 即有效再生 ACF(圖 4b)。本研究探討微波時間對於 MW/PS 對 ACF 再生效果，圖 4c 指出在 PS 8×10⁻³M 時，微波時間由 30sec 增加至 60 sec，可以增加 ACF 再生效果。

本研究發現僅單純添加 PS 即可再生 ACF，主要機制應為 ACF 可以活化 PS (Eqs. (1) and (2)) (Liang et al., 2009)



Yang et al., (2007) 指出經由 GAC-PS 系統產生之自由基可以直接攻擊吸附在 GAC 表面的 Acid Orange 7。當 PS 濃度 4×10⁻³ M 提高至 8 × 10⁻³ M 時，其

ACF 再生效果卻無明顯提升，原因可能為 PS-ACF 系統若 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 產生過多時，可能經由其 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 PS 掃除反應(scavenge reaction)而去除，其反應如 Eqs. (3) and (4). 除此之外， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 會與 OH^{\cdot} 產生以下反應(Eq. (11)) [Liang et al., 2007; Criquet and Leitner, 2009; Das, 2001]:



本研究發現使用 MW 可以加速 PS 對 ACF 再生效果，可能原因為熱可以促進 PS 活化作用，S 陰離子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $E^0 = 2.01 \text{ V}$)可經由熱活化產生硫酸根自由基 1 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.40 \text{ V}$) (Eq. (5)) (House , 1962; Liang et al., 2007).



本研究發現 MW 雖可促進 PS 對 ACF 再生作用，但二者並無加乘作用(MW alone + PS alone)，主要原因可能 ACF 已扮演觸媒催化 PS，微波僅提供熱加速 PS 反應，所以 MW/PS 無加乘作用(synergistic effect)。

3.5 ACF-Cu 對於 H acid 吸附效果

本研究探討 ACF-Cu 吸附及 MW 再生處理 4-CP 效果。ACF-Cu 以電鍍製備，電鍍條件為 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 mg/L，電流密度 138 A/m^2 ， pH_0 4。研究指出隨鍍銅時間越長，ACF-Cu 吸附 4-CP 能力有些微下降。例如鍍銅時間為 5 及 20 sec 時，ACF-Cu 吸附能力分別為 69% 及 65%。不同 pH_0 對 ACF-Cu 吸附 4-CP 能力被探討。圖 6d 指出 ACF-Cu 對 4-CP 吸附以 pH_0 5.4-7 優於在 pH_0 10。

圖 6 指出 ACF-Cu 吸附能力較 ACF 低，主要原因可能為 ACF 鍍銅，其會佔據 ACF 表面吸附位置，減少 ACF 吸附能力。另 ACF-Cu 對 4-CP 吸附以 pH_0 5.4-7y 高於 pH_0 10，此一趨勢 ACF 吸附 4-CP 亦有發現(圖 2a)。可能原因為鹼性溶液 ACF 在表面吸附較多為 OH^- ，較不易吸附帶負電 4-CP，另一為 4-CP 之 pKa 為 8.81，4-CP 鹼性溶液時有較由離子轉為分子，不利於 ACF-Cu 對 4-CP 吸附(Gupta and Suhas, 2009)。

3.6 MW/PS 對 ACF-Cu 再生影響

本研究探討 MW alone 對再生 ACF-Cu 之效果，ACF-Cu 備製時間分別為 5, 10, 20 sec。圖 7a-7c 指出當 ACF-Cu 備製電鍍時間越長，微波對 ACF-Cu 再生效果越好，例如電鍍 20 sec 所製備之 ACF-Cu 被使用時，MW 再生 0 及 60 sec 可有效

再生 ACF-Cu 吸附量分別為 41% 及 60%。所以電鍍 20 sec 所製備之 ACF-Cu 被使用於後續研究。另圖 7d 指出 PS alone 對 ACF-Cu 之再生效果隨 PS 劑量增加而增加。例如當 PS 濃度由 0 M 增加至 8×10^{-3} M 時，再生 ACF-Cu 之 4-CP 吸附量由 41% 增加至 61%。

ACF 鍍銅及延長 MW 時間皆可有效再生 ACF，主要原因可能為 MW 可以提高 ACF 溫度。另在 ACF 上 Cu 亦可能吸收 MW，提升對於 4-CP 破壞作用，所以可以有效再生(Ania et al., 2007; Cherbański and Molga, 2009; Yuen et al., 2009; Zhang et al., 2009)。單獨 PS 處理亦可有效再生 ACF，除 PS 可能與 ACF 產生自由基外(Liang et al., 2007; Criquet and Leitner, 2009; Das, 2001),在 ACF 上面銅亦可能與 PS 反應產生自由基，促進 ACF 再生作用。另 MW/PS 亦可有效再生 ACF，例如當 PS 為 4×10^{-3} M 及微波時間為 30 sec 時，MW/PS 再生 ACF 在初期吸附能力有明顯提升效果，在吸附 60 分鐘即 62% 去除率。

3.7 以 ACF-metal (Fe^{2+} , Ni^{2+}) 吸附及 MW/PS 再生效果

本研究製備 Fe^0 -, Fe^{2+} - 及 Ni^{2+} -ACF，並探討 MW/PS 再生效果。圖 8 指出雖然使用 MW/PS 再生 metal-ACF 效果比 MW alone 及 PS alone 效果好，但 MW/PS 亦僅能部分再生 metal-ACF，例如當 PS 為 4×10^{-3} M 及 MW 時間為 30 sec，MW/PS 再生 Fe^0 -, Fe^{2+} - 及 Ni^{2+} -ACF 吸附率僅為 52%, 57%, 及 49%。

3.8 再生脫附液特性分析

再生所產生脫附液特性(圖譜及毒性)被探討。在此微波再生所用 ACF 為 0.1 g、再生液為 25 mL 及、氧化劑量為 4×10^{-3} M、微波使用時間為 30 sec, PS alone 再生時間為 30 min。圖 9a 指出 4-CP 最大吸光波長為 283 nm，當以 MW alone、PS alone 及 MW/PS 再生時，其脫附液在 A283 分別有 0.42、0.048 及 0.184。可以看出使用 MW 再生對 4-CP 破壞最強，雖然 MW/PS 可以產生較多自由基，但是反而其脫附液在 A283 有較高之吸收值，且在 A243 有吸光值 1.196，其可能因為使用微波時，高溫會加速 4-CP 脫附，所以在脫附液有較多 4-CP。本研究同時探討 MW/PS 對 ACF 再生液之吸光圖譜，圖 9b 指出 MW/PS 再生 Cu-ACF 脫附液之吸光圖譜與再生 ACF 相似，在 A283 及 A243 分別有 0.159 及 1.461 值存在。同樣的情況亦可在 MW/PS 再生 Ni- ACF 脫附液圖譜(圖 9C)。

脫附液毒性同時被檢測，圖 9d 指出 PS alone 及 MW alone 再生 ACF 脫附液在以具有高毒性(97%, 99%)，但添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 還原後，毒性明顯下降(27% 及 <1%)，可見 PS alone

及脫附液毒性主要來源應為殘餘之 PS，另 MW/PS 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 還原亦有較高生物毒性其可能為以 MW/PS 再生時，有較多 4-CP 存在於脫附液中(圖 9b)。另以 MW/PS 再生 Cu-ACF 及 Ni-ACF，其脫附液在添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 後雖然毒性有下降，但仍具有毒性，推測除 4-CP 外，可能有金屬滲出造成毒性。由再生效果、脫附液吸收圖譜及毒性結果顯示以 ACF 吸附及 PS alone 再生應為處理 4-CP 最佳處理方法。

4.0 結論

研究指出吸附最佳 pH 值為 5.4-7 之間。吸附去除能力隨 ACF 劑量增加而增加，例如 1g/L ACF 第一次吸附 70%，但當無再生，直接再吸附僅可以去除 30% 4-CP。單獨微波 30 sec 僅可以略為再生 ACF(由 30%提升至 40%)。不同 H_2O_2 ，MW/ H_2O_2 ， O_3 ，MW/ O_3 處理對 ACF 再生不明顯。PS alone 在 pH₀ 6 時，ACF 再生效果隨 PS 劑量增加而增加，最佳劑量為 4×10^{-3} M，使用 MW 可以略為提升 PS 對 ACF 再生效果。

ACF-鍍銅吸附及再生結果指出，ACF-Cu 最佳吸附 pH₀ 為 5.4 時，當鍍銅時間增加時，ACF-Cu 對 4-CP 吸附能力略為下降。當使用鍍銅 20 sec 之 ACF 時，單獨微波 60 sec 可使 ACF-Cu 有最佳再生效果，幾可達到第一次吸附容量。單獨 PS 在濃度 8×10^{-3} M 亦可有效再 ACF-Cu。在添加 4×10^{-3} 及 8×10^{-3} M 及 MW 30 sec，MW/PS 可有效再生 ACF-Cu。當以 MW/PS 再生 ACF-Ni，ACF- Fe^0 ，ACF- Fe^{2+} 時，其再生效果不佳。脫附液圖譜結果指出但以 MW alone 對 PS 破壞不大(283 nm)，PS alone 則可有效破壞 4-CP。脫附液毒性檢測結果指出 PS alone 及 MW/PS 再生脫附液在以具有高毒性，但以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 還原後，毒性明顯下降(<20%)。MW/PS 再生之 ACF-Ni 脫附液不管有無加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，其具有較高毒性。因單獨 PS 即可有效再生 ACF，建議未來可就 US/PS，heat/PS 再生 ACF 可行性進行探討。

參考文獻

- A. Carucci, S. Milia, G.D. Gioannis, M. Piredda, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 483-490
- A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Burgess, D.H. Bremner, 2008, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 49-54
- V.K. Gupta, I.A. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
- C. Liang, Z.S. Wang, C. J. Bruell, 2007, *Chemosphere*, 66, 106–113
- C. Liang, Y.J. Chen, 2010, *Journal of Hazardous Materials* 182, 544–551
- F.K. Yuen, B.H. Hameed, 2009, *Advances in Colloid and Interface Science* 149, 19–27
- H.C. Wang, H.S. Liang, M.B. Chang, 2010, *Journal of Hazardous Materials*
- J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, 2010, *Fuel Processing Technology* 91, 1–8
- J.A. Menéndez, E.J. Juárez-Pérez, E. Ruisánchez, J.M. Bermúdez, A. Arenillas, 2011, *Carbon*, 49, 346-349
- J.M. Li, X.G. Meng, C.W. Hu, J. Du, X.C. Zeng, 2009, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 299, 102–107
- J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, 2010, *Journal of Hazardous Materials* 174, 880–886
- M. Goel, J.M. Chovelon, C. Ferronato, R. Bayard, T.R. Sreekrishnan, 2010, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 98, 1-6
- M. Gomez, M.D. Murcia, N. Christofi, E. Gomez, J.L. Gomez, 2010, *Chemical Engineering Journal*, 158, 120-128
- M. Gomez, G. Matafonova, J.L. Gomez, V. Batoev, N. Christofi, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 46-51
- N.K. Sahoo, K. Pakshirajan, P.K. Ghosh, 2010, *International Biodeterioration & Biodegradation* 64, 474-480
- N. Serpone, S. Horikoshi, A.V. Emeline, 2010, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11, 114–131
- O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, 2009, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 15-22
- P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, F.J. Masa, J.P. Pocostales, 2009, *Applied Catalysis B: Environmental* 92, 393–400
- R. Cherbański, E. Molga, 2009 *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, 48-58
- R.L. Tseng, K.T. Wu, F.C. Wu, R.S. Juang, 2010, *Journal of Environmental Management*, 91, 2208-2214
- S.H. Chang, K.S. Wang, H.H. Liang, H.Y. Chen, H.C. Li, T.H. Peng, Y.C. Su, C.Y.

- Chang, 2010, *Journal of Hazardous Materials*, 175,850–857
- S.H. Chang, K.S. Wang, H.C. Li, M.Y. Wey, J.D. Chou, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, 172,1131–1136
- S.H. Chang, S.H. Chuang, H.C. Li, H.H. Liang, L.C. Huang, 2009, *Journal of Hazardous Materials* 166,1279–1288
- S.H. Liang, C.M. Kao, Y.C. Kuo, K.F. Chen, 2010, *Journal of Hazardous Materials* 185, 1162-1168
- S.K. Ling, S. Wang, Y. Peng, 2010, *Journal of Hazardous Materials* 178,385–389
- S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu, 2010, *Journal of Hazardous Materials* 179,552–558
- S.Y. Oh, H.W. Kim, J. M. Park, H.S. Park, C. Yoon, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, 168 ,346-351
- S.Y. Oh, S.G. Kang, P. C. Chiu, 2010, *Science of the Total Environment* 408,3464–3468
- N. Remya, J.G. Lin, Current status of microwave application in wastewater treatment—a review, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 797–813.
- T.T. Tsai, C.M. Kao, A. Hong, S.H. Liang, H.Y. Chien, 2008, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322,130-137
- U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Z. Zainal, M. Z. Hussein, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, 168,57-63
- W.S. Kuo, L.N. Wu, 2010, *Solar Energy*, 84,59-65
- X.R. Xu, X.Z.Li, 2010, *Separation and Purification Technology* 72,105–111
- Y. Yang, P. Wang, S. Shi, Y. Liu, 2009, *Journal of Hazardous Materials* 168,238–245
- Y. Zhang, X. Quan, S. Chen, Y. Zhao, F. Yang, 2006, *Journal of Hazardous Materials*, 137 ,534–540
- Z. Zhang, W. Qu, J. Peng, L. Zhang, X. Ma, Z. Zhang, W. Li, 2009, *Desalination*, 249, 247–252
- Z. Zhang, Y. Shan, J. Wang, H. Ling, S. Zang, W. Gao, Z. Zhao, H. Zhang, 2007, *Journal of Hazardous Materials*, 147,325–333

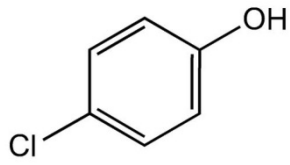


Fig. 1. 4-氯酚 (4-chlorophenol)結構， C_6H_5ClO ，
分子量：128.56 g/mole

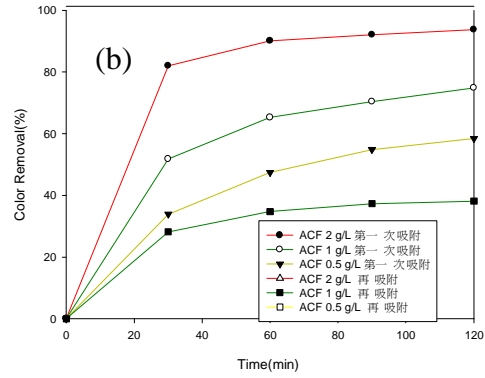
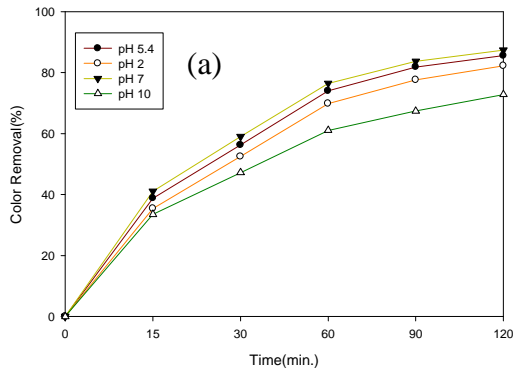


Fig. 2 pH₀ 及 ACF 劑量對 4-CP 吸附影響
(a) pH₀ 影響, ACF : 1g/L, 4-CP: 100 mg/L,
(b)ACF 劑量。

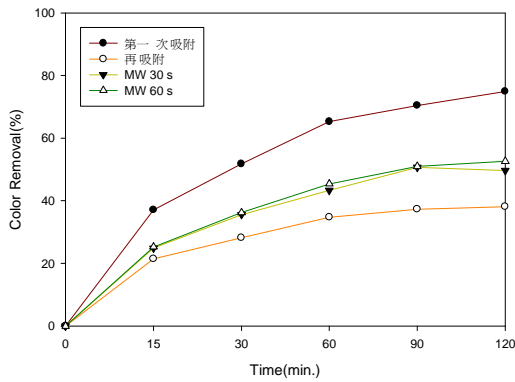


Fig. 3. 微波時間對再生 4-CP 效果，再生
條件: pH₀ 7, ACF 0.1 g, solution: 25 mL,
MW: 800 W.

(a)

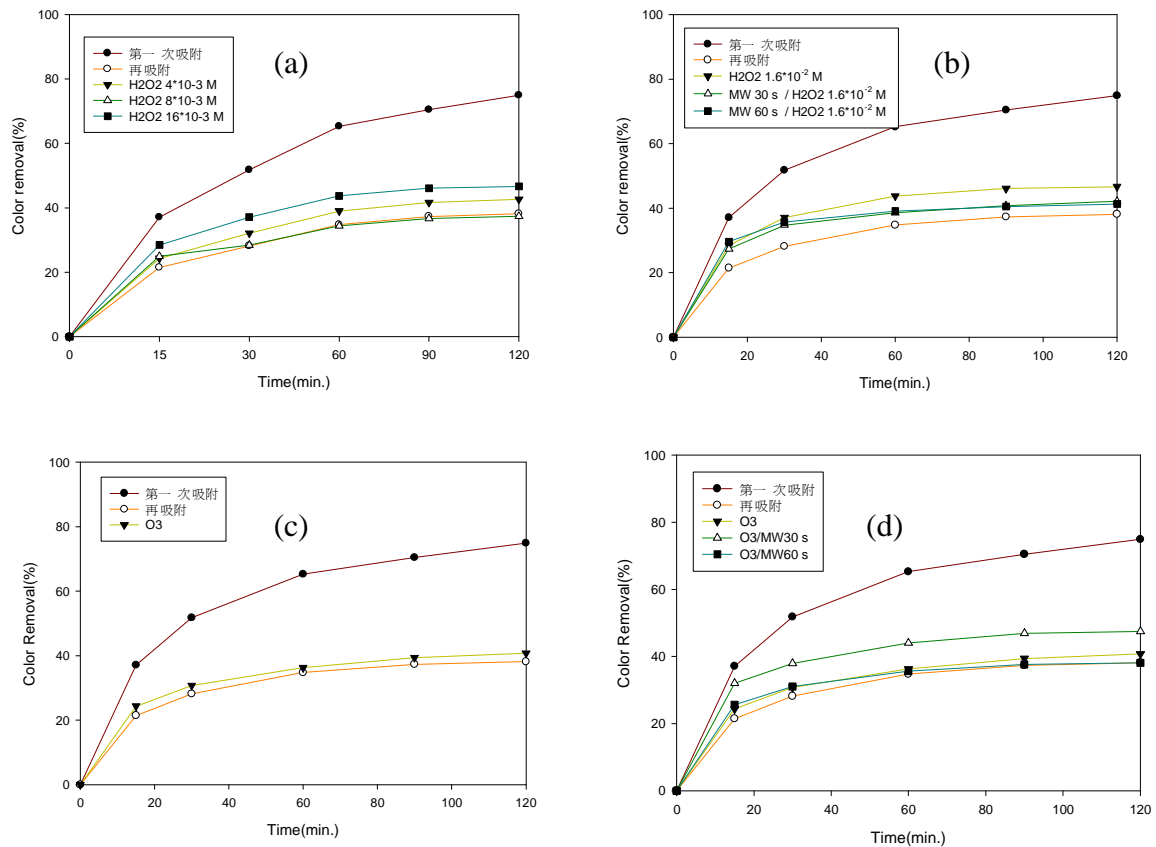
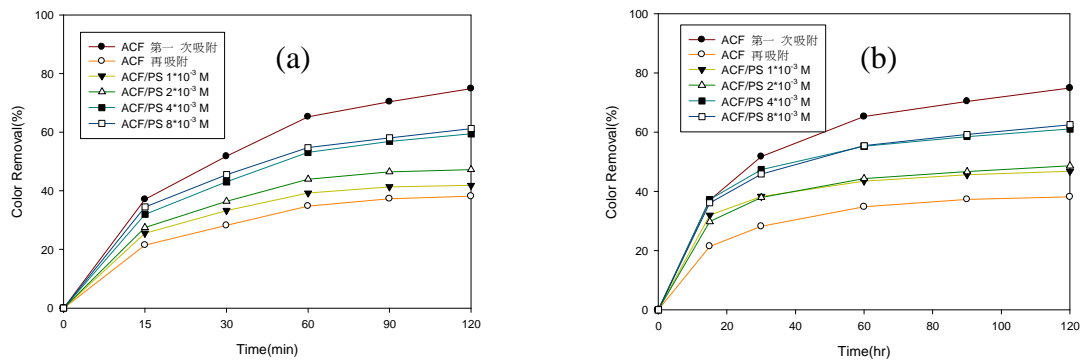


Fig. 4 氧化劑 H₂O₂ 及 O₃ 在有無微波條件對 ACF 再生影響，(a) H₂O₂ alone, (b)MW 時間對 MW/H₂O₂ 再生影響,(c)Ozone alone, (d) MW 時間對 MW/ozone 再生影響。再生條件: ACF 0.1 g, solution: 25 mL, MW: 800 W.



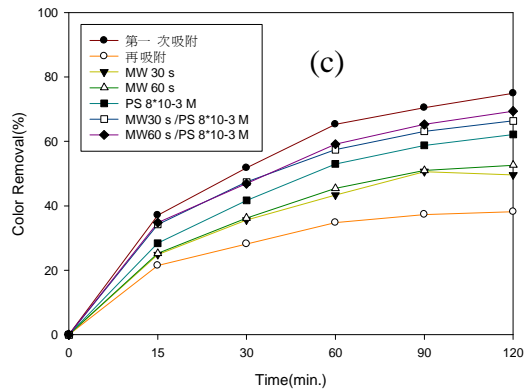


Fig. 5 PS alone 及 MS/PS 再生 ACF, (a) PS alone, pH₀ 6, 再生時間 30 min, (b) MW/PS treatment, 不同 MW 時間. (c) 比較 PS alone 及 MW/PS 再生效果。再生條件: ACF 0.1 g, solution: 25 mL, MW: 800 W, 30 sec.

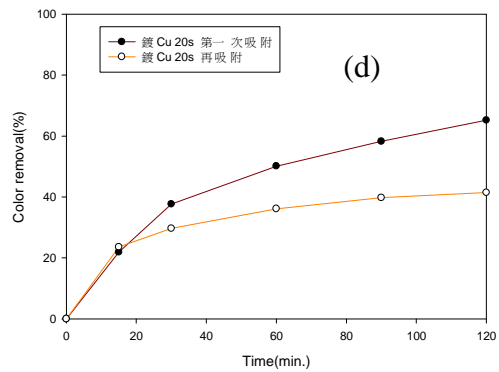
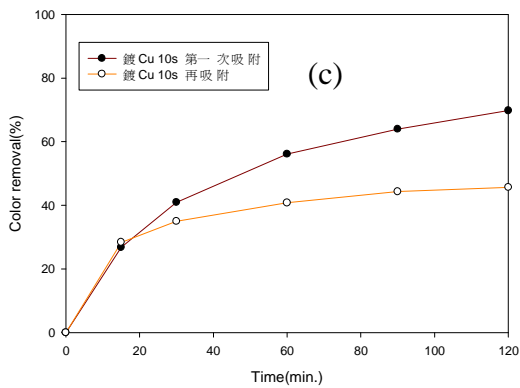
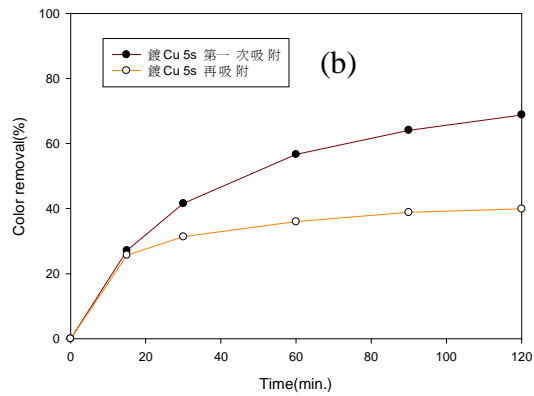
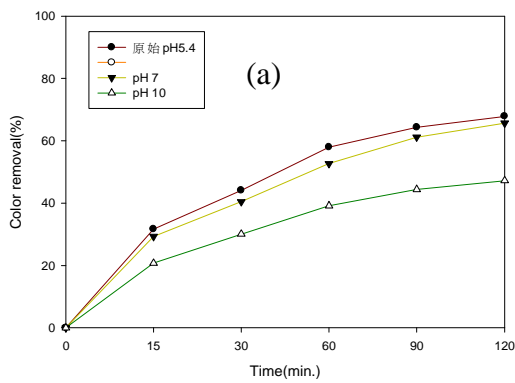


Fig. 6. ACF-Cu 對 4-CP 吸附能力 (a) pH₀ 影響, 鍍銅 20sec. 不同鍍銅時間對 ACF-Cu 吸附 4-CP 影響 (b) 5 sec, (c) 10 sec, (d) 20 sec. ACF-Cu 製備條件: Cu(NO₃)₂: 50 mg/L, 電流密度 138 A/m², pH₀ 4.9

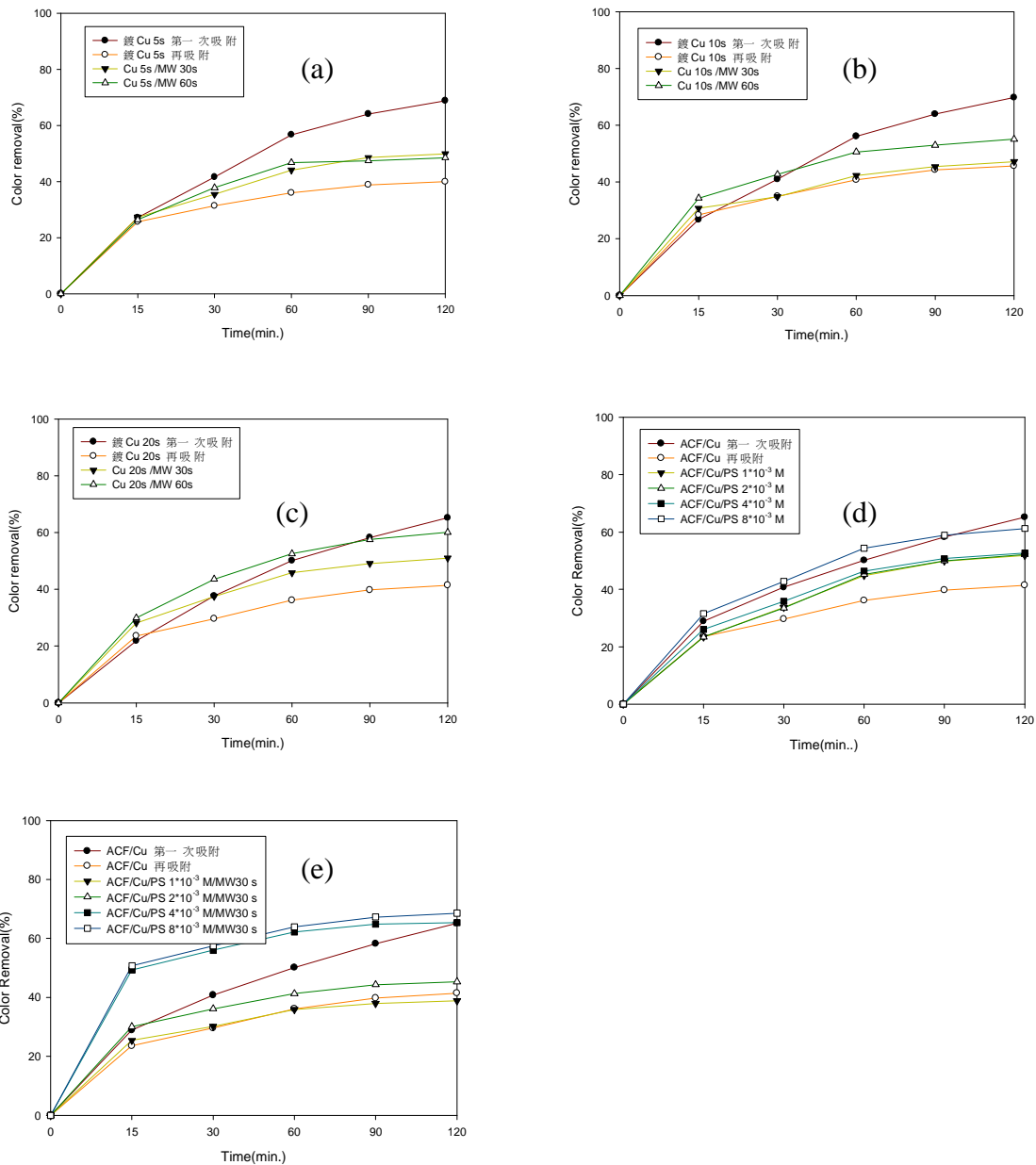


Fig. 7 MW 及 MW/PS 再生 ACF-Cu. I.MW alone:不同鍍銅秒數 ACF-Cu (a)鍍銅 5 sec, (b)10 sec, (c)20 sec; II. PS alone:PS 劑量(d). III. MW/PS,不同 PS 劑量(e).再生條件: ACF 0.1 g, solution: 25 mL, MW: 800 W, 30 sec; 電鍍條件: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:50mg/L, CD: 138 A/m^2 , pH_0 4.9

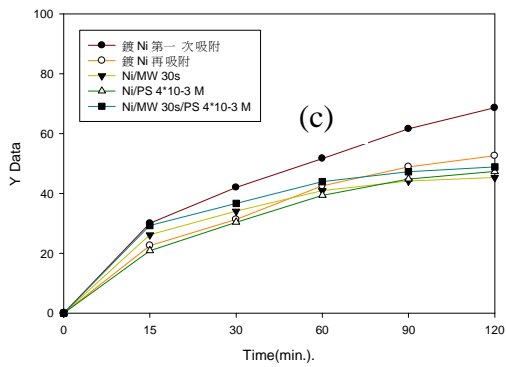
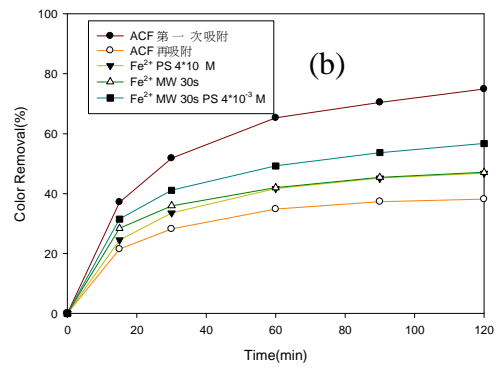
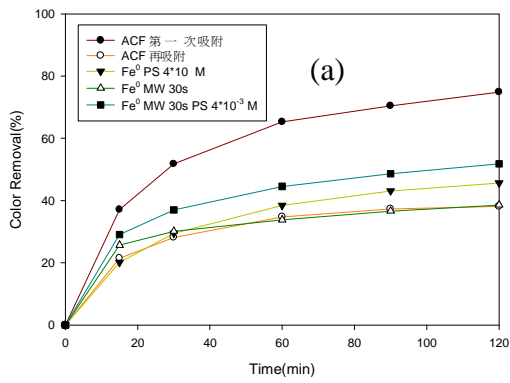
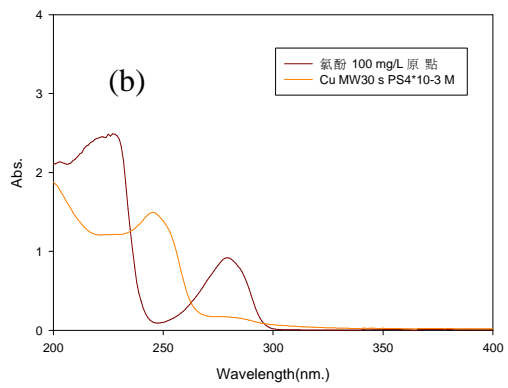
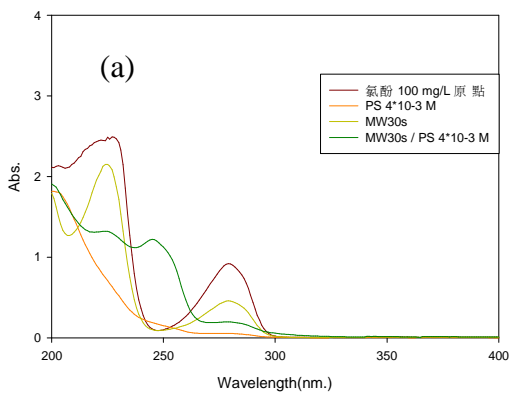
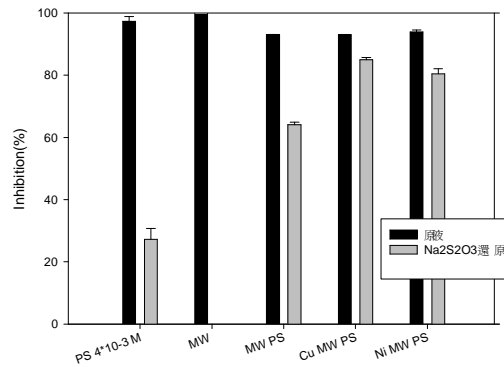
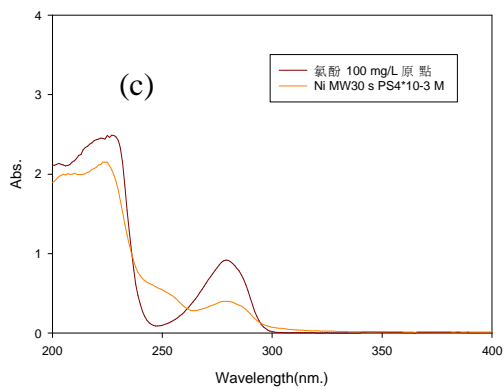


Fig . 8. MW alone, PS alone, 及 MS/PS 再生 ACF-metal, (a) ACF-Fe₀, (b) ACF-Fe₂₊, (c) ACF-Ni. 再生條件: ACF 0.1 g, solution: 25 mL, MW: 800 W, 30 sec.





毒性

Fig.9 再生液圖譜及毒性變化。再生液圖譜:(a)ACF, (b)ACF-Cu, (c)ACF-Ni;毒性變化(d)。再生條件: ACF 0.1 g, solution: 25 mL, MW: 800 W, 30 sec.

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/10/25

國科會補助計畫	計畫名稱: 不同氧化劑/金屬觸媒提升微波快速再生吸附毒化物活性碳作用: 活性碳結構穩定與脫附液毒性破壞
	計畫主持人: 張時獻
	計畫編號: 100-2221-E-040-003- 學門領域: 環境工程
無研發成果推廣資料	

100 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：張時獻		計畫編號：100-2221-E-040-003-				計畫名稱：不同氧化劑/金屬觸媒提升微波快速再生吸附毒化物活性碳作用：活性碳結構穩定與脫附液毒性破壞	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	1	1	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			
國外	論文著作	期刊論文	1	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			

<p style="text-align: center;">其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p style="text-align: center;">無</p>
---	--------------------------------------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計畫之執行預計發表 SCI 期刊論文一篇，目前正撰寫中，另技術方面已發展 MW/AC/oxidant/catalyst，其可對有效破壞氯酚，並探討微波再生作用機制及分析微波再生脫附液特性。本研究所得成果可提供實廠廢水處理作為重要參考資料。已訓練相關參與人員訓練相關收集文獻及相關資料查詢能力。操作技術。分析技術之學習及應用。實驗設計、數據分析與可行性評估能力的養成。報告撰寫能力的培養。