

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以電析法製備銅/活性碳布觸媒及其應用於吸附/微波再生
處理毒性難分解有機廢水:觸媒製備,最佳操作及毒性破壞
研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 100-2622-E-040-001-CC2
執行期間：100年04月01日至101年06月30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：倪婕齡
大專生-兼任助理人員：許瑞強

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，研究成果報告(精簡版)2
年後可公開查詢

中華民國 101 年 09 月 29 日

中文摘要：本研究探討電鍍銅活性碳布(ACF)對難分解有機物 H acid (1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid) 吸附及微波再生效果。所用 ACF 為 3.5 g/L，H acid 濃度為 50 mg/L，鍍銅活性碳布(ACF-Cu)製備條件為 Cu²⁺濃度 10 mg/L、電流密度 277 A/m²、pH 2 及電鍍時間 10 sec。結果指出 ACF 及 ACF-Cu 對 H acid 皆有良好的吸附效果，吸附以溶液 pH 4 最佳。經 1 小時吸附，ACF 及 ACF-Cu 分別吸附 87% 及 90% H acid。

單獨微波(MW) 30 s 無法有效再生吸附 H acid 之 ACF 及 ACF-Cu。添加 2×10^{-3} M PS 可有效促進 ACF(61% 上升至 87%) 及 ACF-Cu (62% 至 74%)，最佳微波時間為 30 s。以 MW/PS 再生時 ACF-Cu 比 ACF 有較高再生次數。MW/PS 再生脫附液特性結果指出，ACF 及 ACF-Cu 再生液含有 73 及 69 mg/L COD。脫附液圖譜發現 H acid 最大吸光波長 358 nm 皆已去除，但在 A220-A250 有吸收光譜存在，MW 或 MW/PS 可有效破壞吸附於 ACF 及 ACF-Cu 上的 H acid。Vibrio fischeri light inhibition test 評估脫附液生物毒性結果指出，在添加 Na₂S₂O₃ 後毒性大部分在 55%-57%，表示脫附液有部分毒性中間產物存在。超音波(US)對添加 PS 及 H₂O₂ 再生 ACF 及 ACF-Cu 被探討。結果指出 US 不能促進 H₂O₂ 對 H acid-adsorbed ACF 再生作用。但 US/PS 以在 30 min 內有效再生 ACF，US/PS 為一潛力技術，可用於再生 H acid 吸附 ACF，建議未來要深入研究。

中文關鍵詞：電析，銅，活性碳布，微波

英文摘要：This study investigated the treatment of recalcitrant organic pollutant, H acid (1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid) by the activated carbon fiber (ACF) adsorption and microwave/oxidant regeneration. The ACF dose of 3.5 g/L and H acid of 50 mg/L were utilized. The ACF-Cu was prepared by the electroplating method. The Cu(NO₃)₂ of 10 mg/L was used as the electroplating solution. The current density was 277 A/m² and the electroplating time was 10 sec. The results indicated that both ACF and ACF-Cu effectively adsorption H acid at pH 4. About 87% and 90% of H acid were removed within 1 h. Microwave alone did not effectively regenerated H acid-adsorbed ACF within 30 s of irradiation time. The addition of 2×10^{-3} M PS effectively regenerated the

ACF (61% up to 87%) and ACF-Cu (62% to 74%) after 30 sec of irradiation. ACF-Cu had higher resistance to destruction of MW/PS than ACF.

The desorption solution of MW/PS regeneration contained 73-69 mg / L of COD. Spectrum of regeneration solution showed that the maximum absorption wavelength of H acid vanished. However, there was absorption at the UV absorption bands of 220-250 nm. The results indicated that MW/PS effectively destroyed the H acid adsorbed on the ACF and ACF-Cu. *Vibrio fischeri* light inhibition test was used to assess the toxicity of desorption solution. After addition of Na₂S₂O₃, there was 55%-57% of light inhibition ratio was present in the desorption solution. Ultrasound/H₂O₂ did not notably regenerated of ACF and ACF-Cu. However, US/PS promote the regeneration of ACF within 30 min. The US / PS is a potential technology which may can be used to regenerate H acid adsorbed ACF. Further study is suggested.

英文關鍵詞： Electrolysis, Copper, Activated carbon cloth, Microwave,

以電析法製備銅/活性碳布觸媒及其應用於吸附/微波再生處理毒性難分解有機廢水:觸媒製備,最佳操作及毒性破壞

摘要

本研究探討電鍍銅活性碳布(ACF)對難分解有機物 H acid (1-amino-8-naphthol-3,6- disulfonic acid)吸附及微波再生效果。所用 ACF 為 3.5 g/L, H acid 濃度為 50 mg/L, 鍍銅活性碳布(ACF-Cu)製備條件為 Cu^{2+} 濃度 10 mg/L、電流密度 277 A/m²、pH₀ 2 及電鍍時間 10 sec。結果指出 ACF 及 ACF-Cu 對 H acid 皆有良好的吸附效果, 吸附以溶液 pH₀ 4 最佳。經 1 小時吸附, ACF 及 ACF-Cu 分別吸附 87% 及 90% H acid。

單獨微波(MW) 30 s 無法有效再生吸附 H acid 之 ACF 及 ACF-Cu。添加 2×10^{-3} M PS 可有效促進 ACF(61% 上升至 87%)及 ACF-Cu (62% 至 74%), 最佳微波時間為 30 s。以 MW/PS 再生時 ACF-Cu 比 ACF 有較高再生次數。MW/PS 再生脫附液特性結果指出, ACF 及 ACF-Cu 再生液含有 73 及 69 mg/L COD。脫附液圖譜發現 H acid 最大吸光波長 358 nm 皆已去除, 但在 A₂₂₀-A₂₅₀ 有吸收光譜存在, MW 或 MW/PS 可有效破壞吸附於 ACF 及 ACF-Cu 上的 H acid。Vibrio fischeri light inhibition test 評估脫附液生物毒性結果指出, 在添加 Na₂S₂O₃ 後毒性大部分在 55%-57%, 表示脫附液有部分毒性中間產物存在。超音波(US)對添加 PS 及 H₂O₂ 再生 ACF 及 ACF-Cu 被探討。結果指出 US 不能促進 H₂O₂ 對 H acid-sorbed ACF 再生作用。但 US/PS 以在 30 min 內有效再生 ACF, US/PS 為一潛力技術, 可用於再生 H acid 吸附 ACF, 建議未來要深入研究。

1. 前言

工業廢水常含各種生物難分解毒性有機物包括 H-acid (1-amino-8-naphthol-3,6- disulfonic acid, Fig. 1), H-acid 屬芳香基磺酸鹽類(aryl sulfonates, R-SO₃H), 其常用於合成直接(direct)、酸(acidic)、反應性(reactive)及偶氮(azo)染料(Li et al., 2007; Zhang et al., 2007; Sun et al., 2008; Arslan-Alaton et al., 2009), 並可做為製藥原料(Arslan-Alaton et al., 2009)。H-acid 具高水溶性、高生物毒性及難生物分解(Sun et al., 2008; Arslan-Alaton et al., 2009), 若未經妥善處理任意排放, 會嚴重危害環境及人體健康(Arslan-Alaton et al., 2009)。不同方法可用於處理 H-acid 廢水, 包括活性碳吸附、化學性臭氧氧化、電化學、高級氧化及溼式氧化法等(Faria et al., 2008; Sun et al., 2008; Socha et al., 2006; Sun et al., 2008; Arslan-Alaton et al., 2009), 但各種處理技術因去除率低或高成本限制其使用。

活性碳具廣大孔隙及吸附面積, 已被廣用於有效吸附各種難分解及毒性有機物(Faria et al., 2008)。影響活性碳吸附能力因子包括污染物特性、溶液 pH、活性碳特性等(Faria et al., 2008)。因活性碳價格高, 需再生處理以提升其應用經濟可行性。目前常用於再生方法為熱處理。熱再生利用高溫環境(800 °C)間接傳導對流方式加熱, 促進活性碳表面所吸附有機物脫附。但熱再生具已下缺點包括高溫耗能、再生時間長、孔隙結構破壞及脫附效果不佳等。

近年來微波再生已受重視, 其屬分子等級加熱(molecular level heating), 在高強度微波情況下, 可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), 直接於活性碳孔隙內部加熱。相較於傳統熱再生, 微波再生具有省能, 速度快, 爐體體積小, 活性碳孔隙破壞較小及在有氧環境(oxidizing atmosphere)

破壞有機物等優點(Ania et al., 2007; Cherbański and Molga, 2009; Yuen et al., 2009; Zhang et al., 2009)。但當微波再生次數增加，微波仍會破壞活性碳孔隙結構，導致再生效果不佳(Ania et al., 2007; Zhang et al., 2007)。所以如何降低微波對活性碳孔隙結構破壞，為微波再生活性碳技術可行性重要關鍵因子。

2. 研究目的

本計畫擬用電析法快速製備銅/活性碳布，用以吸附及並以微波再生吸附 H-acid 之 ACF 及 ACF-Cu 廢水，以期達到破壞有機物、縮短再生時間、穩定活性碳結構、增加再生次數效果。同時探討脫附液有機濃度、生物毒性及銅離子滲出濃度，本研究結果期許能以快速有效方式製備 ACF-Cu，提升其穩定性及氧化能力，以期應用於去除廢水中難分解有機物。

3. 文獻探討

目前觸媒-活性碳應用於微波再生活性碳相關研究極為有限，但在催化溼式氧化法(CWAO)中，金屬觸媒活性碳已用於處理高濃度難分解有機物(Bo et al., 2008; Liou and Chen, 2009; Yamamoto et al., 2009; Dhaouadi and Adhoum, 2010; Lai et al., 2010)。催化溼式氧化法以金屬及活性碳做為觸媒破壞有機物，活性碳同時亦有吸附作用，金屬觸媒添加可明顯降低處理溫度及縮短反應時間(Bo et al., 2008; Britto et al., 2008; Rodríguez et al., 2008; Liou and Chen, 2009; Wu et al., 2009)，Bo et al. (2008)研究指出 Cu-活性碳可提升 CWAO 能力氧化力，減少微波對活性碳微孔隙破壞，所以添加觸媒於活性碳應為一可行方法。

不同方法可用於製作觸媒活性碳包括，其中含浸法(impregnation)為常用方法之一，但其有製備繁複等缺點(Foo et al., 2012)。電析法常用於將金屬鍍於導電體，以形成保護膜及導電作用。惟粒狀活性碳(GAC)因顆粒間接觸不均勻，不易以電析法進行備製金屬觸媒。近年來活性碳纖維布(activated carbon fiber, ACF)已被用於廢水處理。ACF 具均勻導電特性，可用於電析法製備 ACF-Cu。基於此，

4. 研究方法

4.1 觸媒活性碳製備

探討不同電析條件對銅結合於活性碳布之情形，電析製備主要變數為溶液銅離子濃度、施加電流強度及電析時間，其皆會影響銅於活性碳表面及內部之分佈情形、銅/ACF 比值等。

4.2 Cu/ACF 等溫吸附試驗

實驗操作條件及參數決定經由各文獻所匯整出之資料，及針對欲研究及探討主題決定出實驗操作變數及條件，如溶液起始 pH 值及活性碳布劑量。探討等溫吸附能力。

4.3 微波再生

微波再生試驗為吸附 H-acid 之 ACF 及 ACF-Cu，以微波反應器進行再生作用，經微波再生之活性碳再重新吸附 H-acid 溶液，以評估微波再生效果。實驗操作條件及參數決定經由各文獻所匯整出之資料，及針對欲研究及探討主題決定出實驗操作變數及條件，如微波再生時溶液之起始 pH 值，微波強度，微波時間，曝氣情況及再生次數等，同時微波再生脫附液同時進行評估，包括 H-acid 濃度量測，以 COD 量測有機物濃度，以 AA 分析再 ACF 銅離子滲出濃度。

4.4 生物毒性偵測

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。

5. 結果與討論

5.1 ACF 及 ACF-Cu 對 H-acid 之吸附能力

首先探討 ACF 及 ACF-Cu 對於 H acid 吸附效果，本計畫以電鍍法製備 ACF-Cu，電鍍條件為活性碳布 0.35 g，電鍍溶液 0.5 L，電鍍液硫酸銅 10 mg/L，pH₀ 值為 4，電流為 0.6 A，ACF 置於陰極，陽極為 Ti/IrO₂，電鍍時間為 5、10 及 20 sec。圖 2a 及 2b 為 pH₀ 值對 ACF 及 ACF-Cu 吸附 H-acid 影響，實驗條件為 ACF 為 3 g/L，H-acid 濃度為 50 mg/L。圖 2 指出不論 ACF 或 ACF-Cu 對 H-acid 吸附最佳 pH₀ 皆為 4，ACF-Cu 比 ACF 對 H-acid 吸附能力稍微高，在 1 小時內可以去除 84% 及 88% H-acid。

電鍍條件對於 ACF-Cu 吸附 H-acid 能力被探討，圖 3a 指出當使用電鍍液 pH₀ 2，電鍍時間 10 sec 時，以電鍍液 Cu(NO₃)₂ 10 mg/L 製備之 ACF-Cu 比以 Cu(NO₃)₂ 10 mg/L 為佳。圖 3b 顯示以電鍍液溶液 pH₀ 2 所製備 ACF-Cu 對 H acid 吸附能力遠高於 pH₀ 6 及 pH₀ 10，其主要原因為在酸性溶液性況下，銅離子較易以自由基型態存在，所以電鍍效果較佳。圖 3c 為不同電鍍時間(5、10、20 sec)對 ACF-Cu 吸附能力影響，其中以電鍍 10 s 之 ACF 對 H acid 吸附效果，遠佳於電鍍 5 sec 及 20 sec。圖 2a 及圖 2b 同時指出 ACF 及 ACF-Cu 未經再生後，直接進行第二次吸附後，可以發現其吸附容量明顯下降，ACF 及 ACF-Cu 需要進行再生，以提升其再使用可行性。

ACF 在 1 小時即可有效吸附 H-acid (圖 2a)，ACF 主要吸附位置皆在 ACF 表面，所以吸附污染物快。溶液最佳吸附 pH₀ 為 4，主要應為 H acid 溶於水中解離，形成帶負電磺酸根(SO₄²⁻)，ACF 之 pH_{pzc} 約為 3.0，ACF 在酸性條件下(pH₀ 4)時，ACF 表面功能基可能帶有較多氫離子(H⁺)，所以對 H acid 吸附能力較 pH₀ 7 及 pH₀ 10 吸附較多 H acid。

雖然 ACF-Cu 上面鍍有銅，銅可能佔據 ACF 吸附位置進而降低 ACF-Cu 吸附能力。但在此發現 ACF-Cu 比 ACF 吸附 H-acid 能力高(圖 2a 及 2b)，推測主要原因應為 ACF 表面功能基，在電鍍過程進行酸改質(Liang et al., 2009)，所以可增加 ACF-Cu 吸附能力其反應方程式如 Eqs (1)及(2)。



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，以降解酸性染料 Chromotrope 2R。Dhaouadi and Adhoum (2010) 以鐵及酸氧化改質 GAC 表面功能基，發現此一改質活性碳可以催化 H₂O₂，加強對 prarquat 降解能力。

在此，以不同濃度 Cu(NO₃)₂ 電鍍液用於製備 ACF-Cu 時，發現 10 mg/L Cu(NO₃)₂ 較 20 mg/L Cu(NO₃)₂ 所製備出 ACF-Cu 具有較高之 H acid 吸附能力(圖 3a)，主要原因應為當高濃度 20 mg/L Cu(NO₃)₂ 被使用時，Cu 可能佔據 ACF 表面過多吸附位置，所以使得 ACF 吸附量降低。

本研究指出當使用 pH₀ 2 進行鍍銅時(圖 3b)，所得之 ACF-Cu 吸附容量大於以 pH₀ 6 及 pH₀ 10 製備之 ACF-Cu，如上所述，推測其主要原因應為在溶液為酸性時，酸對 ACF 改質效果較佳(Liang et al., 2009)。同樣的，電鍍時間 10 sec 所

製備 ACF-Cu 吸附能力較 5 及 20 sec 為佳，主要原因應為在 5 sec 酸改質效果不佳。電鍍 20 sec 則可能造成過多 Cu 離子佔據 ACF 表面吸附位置。

5.2 PS、MW 及 MW/PS 對 ACF 再生效果

本研究同時評估 PS、MW 及 MW/PS 再生 H-acid sorbed-ACF 效果，所使用再生液之 ACF 置於脫附液 35 mL (S/L 比為 1 g/100 mL)。首先，不同濃度 PS 對 ACF 再生效果被評估，反應 1 小時。圖 4a 指出當單獨添加 PS 時，再生效果隨 PS 劑量增加而增加，當使用 PS 為 4×10^{-3} M 時，有良好的再生效果。單獨微波對 ACF 再生效果被評估。圖 4b 指出單微波 30 sec 對 ACF 再生效果不佳，表示單獨微波 30 sec 無法有效再生 ACF。MW/PS 對再生 ACF 效果被評估，圖 4c 指出當 PS 為 2×10^{-3} M，微波 20 sec，MW/PS 可以有效再生 ACF，例如 MW alone 再生 ACF 吸附 2 小時僅去除 50% H acid 在，但 MW/PS 再生 ACF 可以達 89%。

不同 PS 劑量對於 MW/PS 再生 ACF 效果被評估，圖 4c 指出當 PS 劑量為 1×10^{-3} M，再生 ACF 吸附 H acid 四小時為 40%。當提升 PS 至 2×10^{-3} M 時，MW 再生 ACF 可以提升至 85%。但當劑量再度提升至 4×10^{-3} M 時，再生 ACF 吸附效果反而下降(45%，4h)。微波時間對於 MW/PS 再生 ACF 影響被探討，研究指出最佳 MW 秒數為 30 sec，當微波時間增加至 45 sec，ACF 再生效果明顯下降。

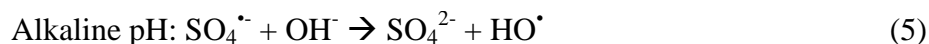
以上結果顯示，使用 MW/PS 可以快速再生吸附 H acid 之 ACF(圖 4)，其再生機制可能有三種：(1)熱脫附，(2)PS 產生強酸釋放吸附 ACF 上 H acid，(3) PS 經由微波產生自由基氧化破壞 H Acid。然而，在本研究中使用不同 PS 濃度其最終 pH 值在 2 左右。但僅有 2×10^{-3} M PS 有良好再生效果，此一結果指出熱脫附及強酸溶出並非 MW/PS 再生 ACF 主要原因。在 MW/PS 系統，PS 會產生強自由基(如硫酸根 SO_4^{2-} 及 OH^\cdot 自由基)，其經由以下化學反應式(Eq. 2)，其可以有效去除有機物[17, 19-21]。首先 PS 陰離子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $E^0 = 2.01$ V)可經由熱活化產生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.40$ V) (Eq. (2)) (House, 1962; Liang et al., 2007)。



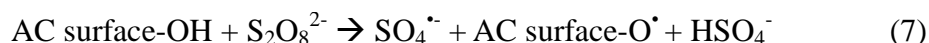
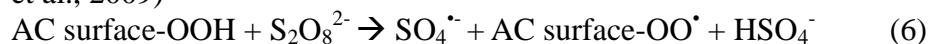
在酸性情況下，PS 同時可以被酸催化，產生硫酸根自由基(Eqs. (2) and (3)) (House, 1962; Liang et al., 2007)，



硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)可以經由以下程序(Eqs. (5) and (6)) (Liang et al., 2007; Pennington and Haim, 1968; Chawla and Fessenden et al., 1975):與 H_2O 產生氫氧自由基(HO^\cdot , $E^0 = 2.7$ V)

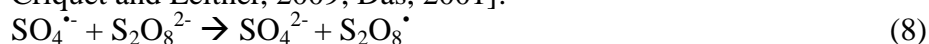


除此之外，在有 ACF 情況下，活性碳亦可以活化 PS (Eqs. (6) and (7)) (Liang et al., 2009)



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。在 MW/PS/ACF 系統中若 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 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. (9) and (10)

[20].除此之外， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 會與 h OH^{\cdot} 產生以下反應(Eq. (11)) [Liang et al., 2007; Criquet and Leitner, 2009; Das, 2001]:



在本研究中 H Acid -ACF 可以經由 MW/PS 反應在短時間 30s 間去除。其主要原因應為 PS 可以在 MW/PS 系統中快速產生自由基。許多反應可能(Eqs.(1)-(9)) 可能會發生在 MW/PS/ACF。當 MW 時間增加至 45 s 時，其 ACF 再生效果反而下降，推測原因可能過長微波時間，反而破壞 ACF 微孔隙結構，造成活性碳布吸附能力明顯下降，所以適當微波再生條件是微波再生 ACF 重要參數。

本研究探討 t-butanol (free radical scavenger)對 MW/PS 再生 ACF 影響，實驗結果指出，當 t-butanol 劑量由 0 增至 1×10^{-2} M 時，經 MW/PS 再生之 PAC 其吸附能力明顯下降，一結果顯示 MW/PS 再生 ACF 主要機制為 MW/PS 產生自由基緣故。另由於 ACF 較易受到 MW/PS 過程破壞，鍍銅亦可能增加對 PS 之催化效果，本研究探討 ACF 鍍銅(ACF-Cu)是否可以減少 MW/PS 對 ACF 破壞。

5.3 MW/PS 對 ACF-Cu 再生效果

本研究同時探討 MW 及 MW/PS 對吸附 ACF-Cu 再生效果。首先，單獨 PS 對 ACF-Cu 再生效果被評估，圖 5a 指出 ACF-Cu 再生效果隨 PS 濃度增加而有增加趨勢。圖 5b 為單獨微波對 ACF-Cu 再生效果，當微波 30 s 時，無法有效再生 ACF-Cu (圖 5b)。MW/PS 對 ACF-Cu 再生效果被探討，圖 5c 指出當 PS 為 2×10^{-3} M，MW/PS 可以有效再生 ACF-Cu，例如以 MW alone 及 MW/PS 再生 ACF-Cu 時，再生活性碳分別可以去除 62% 及 74%。當提升 PS 至 4×10^{-3} M 時，卻發現再生 ACF-Cu 吸附能力有下降情況(58%)。微波時間對於 ACF-Cu 再生效果被探討(圖 5e)。當 MW 時間由 15 sec 上升至 30 sec 時，再生 ACF-Cu 吸附能力可由 60% 上升至 63%，但微波時間再延長至 45 sec 時，發現再生 ACF-Cu 吸附能力有下降現象 (58%)。

由以上研究指出 MW/PS 可以再生 ACF-Cu，其主要原因應如上所述，為 MW 會經活化 PS 產生自由基 (Eqs. 1-9)，其可以破壞及再生吸附於 ACF-Cu 上之 H acid。比較 Figs. 4 及 5 可以發現 MW/PS 對 ACF-Cu 之再生效果明顯低於對 ACF。推測可能 ACF-Cu 之 Cu 以原子型態存在，在 MW/PS 再生過程，所產生自由基除氧化 H acid 外，亦可能會氧化銅原子，所以減少對 ACF-Cu 再生能力。雖然金屬觸媒活性碳已應用在催化溼式空氣氧化法(catalytic wet air oxidation, CWAO)處理高濃度難分解有機物已被探討(Bo et al., 2008; Liou and Chen, 2009; Yamamoto et al., 2009; Dhaouadi and Adhoum, 2010; Lai et al., 2010)。催化溼式空氣氧化法(CWAD)將金屬觸媒添加於活性碳擔體上，金屬及活性碳同時提供觸媒作用，活性碳亦有吸附作用，觸媒之添加可以明顯降低處理溫度及縮短反應時間(Bo et al., 2008; Britto et al., 2008; Rodríguez et al., 2008; Liou and Chen, 2009; Wu et al., 2009)。但本研究中所用之氧化劑為 PS，其在微波催化反應中反應快速產生自由基，雖然其可以破壞 H acid，但其同時可以與 Cu 原子反應，所以以 MW/PS 再生 ACF-Cu 之效果略低於其對於 ACF 再生效果。

5.4 再生次數對 MW/PS 再生 ACF 及 ACF-Cu 影響

本研究探討再生次數對 MW/PS 再生 ACF 及 ACF-Cu 影響(圖 6)。在本研究再生使用實驗條件為 PS 2×10^{-3} M、微波 30 sec。圖 6a 指出當 MW/PS 再生 ACF

時，發現第二次再生，再生 ACF 之吸附能力明顯下降。相對的，當 MW/PS 再生 ACF-Cu 時，再生 ACF-Cu 在數次後仍可保有部分吸附能力(圖 6b)。本研究發現 MW/PS 再生時，ACF 較不易重覆使用再生，主要原因可能為 ACF 為平面結構，微小孔隙分佈較均勻，所以微波時較易被微波所破壞，進而減少吸附能力。ACF-Cu 比 ACF 有更高的再生使用次數，原因可能為當 ACF-Cu，在再生時，部分能量集中在銅原子上，銅亦會減少自由基對 ACF 破壞，所以 ACF-Cu 較易承受微波破壞。

5.5 再生脫附液特性分析

再生所產生脫附液特性(COD、圖譜及毒性)被探討。在此 H acid 吸附使用體積為 100 mL，微波再生液體積 35 mL，微波 30 sec，PS 濃度為 2×10^{-3} M。圖 7a 為不同再生條件下脫附液 COD，可以看出 MW/PS 再生 ACF 或 ACF-Cu 時，其 COD 濃度分別為 73 及 69 mg/L。其可能 MW/PS 會產生自由基，氧化破壞吸附於 ACF 及 ACF-Cu 上 H acid。圖 7b 為再生脫附液之吸光圖譜。首先可以看到 H acid 在 235, 354, 446 nm (Swaminathan et al. 2006)有特徵吸收波長，但在再生脫附液圖譜並無 H acid 特徵吸收波長，脫附液僅在 A_{220} 有小吸光值存在。表示 H acid 及苯環狀中間產物皆可能因為 MW/PS 所產生自由基破壞。但因為脫附液中含有部分 COD (圖 7a)，表示脫附液中有機物應大部分來自非苯環狀中間產物如直鏈碳氫化合物。

再生脫附液之生物毒性同時被探討(圖 7c)，在本研究 MW/PS 再生後 ACF 脫附液，不管有無加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 還原(20 g/L)，其抑光值範圍在 55%-58%間，表示脫附液有部分毒性存在。另在 MW/PS 處理 ACF-Cu 再生液毒性高達 82%，當 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，毒性明顯下降至 58%。本研究發現再生脫附液具有部分毒性，圖 7b 指出吸光圖譜在 A_{220} 有些微吸光值存在，推測脫附液毒性可能為酚類中間產物所致。本研究探討 ACF-Cu 脫附液銅離子存在情形，MW 及 MW/PS 再生 ACF-Cu 脫附液，其銅離子濃度皆小於 1 mg/L，其應該為所使用 PS 濃度不高，且 ACF 可能會吸附銅離子，所以脫附液中銅離子濃度不高。

5.6 US/氧化劑再生 ACF 及 ACF-Cu 效果

以上實驗指出，ACF 結構易為微波高溫破壞。本研究同時探討以 US 活化強氧化劑(H_2O_2 , PS)再生 ACF 及 ACF-Cu 效果(圖 8)。本實驗所使用 US 時間為 15 min。圖 8 指出當使用 H_2O_2 為添加強氧化劑時，US 並無法有效再生吸附 H-acid ACF 及 ACF-Cu。然而，當添加 PS 強氧化劑，US 可以有效再生 ACF 及 ACF-Cu。本研究同時探討再生次數對 US/PS 再生吸附 H acid 之 ACF 影響。圖 9 指出以 US/PS 再生 ACF 第二次，再生 ACF 吸附能力有下降現象。圖 9b 為 US/PS 再生脫附液圖譜，可以看出其 MW/PS 脫附液並無 H acid 特徵吸光值存在。表示 US/PS 可有效產生自由基，有效破壞 H acid 導致 ACF 再生作用。由以上結果顯示 US/PS 為一潛力技術，可用於再生 H acid 吸附 ACF，且較 MW 不會對 ACF 產生結構上破壞，建議未來研究能深入探討。

研究成果自評

計畫成果自評部份：本計畫研究內容與原計畫相符，本研究結果與原計畫相符，已達成預期目標，研究成果具學術及應用價值、適合在學術期刊發表。達成預期成果部分包括電析製備 Cu/ACF 觸媒活性碳、Cu/ACF 吸附 H-acid 成效微波

再生 Cu/ACF 之效果, 脫附液性質及生物毒性評估, 本研究於學術研究預計發表國外 SCI 期刊論文一篇。在應用價值方面, 提供合作廠商電析法製備 Cu/ACF 技術相關學理, 機制及操作參數、提供 Cu/AC 吸附及微波再生法處理工業廢水難分解有機物最適化操作條件。為更進一步提升吸附/再生技術之可行性, 本研究更進一步利用超音波 US/PS 再生活性碳, 以提升本技術應用可行性。本計畫執行同時訓練廠商及學生對廢水問題解決能力, 並提供廢水處理各項相關訓練, 培植合作廠商在廢水處理技術研發潛力及人才。本研究結果與原計畫相符, 已達成預期目標, 研究成果具學術及應用價值、適合在學術期刊發表。

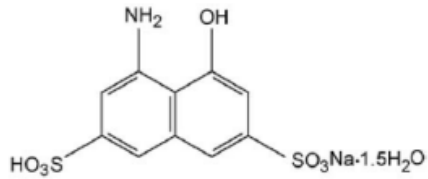


Fig 1. H acid, λ_{\max} 358nm, 純度 85%

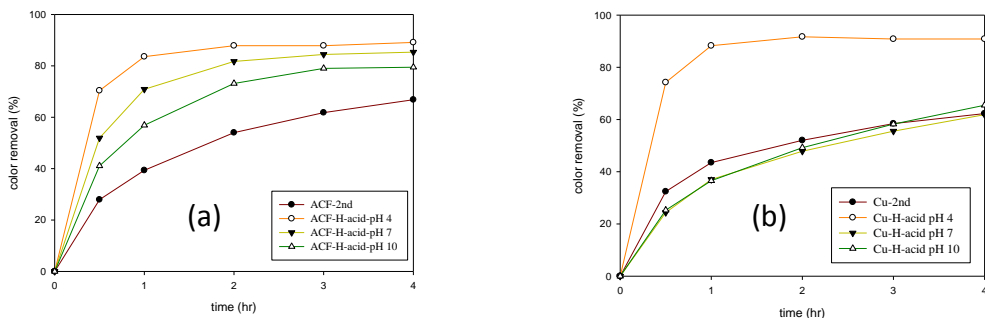


Fig 2. pH₀ 對 ACF 及 ACF-Cu 吸附 H acid 影響。ACF 及 ACF-Cu 劑量 3.5 g/L, H acid 50 mg/L, 溶液體積 100ml。(a)ACF, (b) ACF-Cu

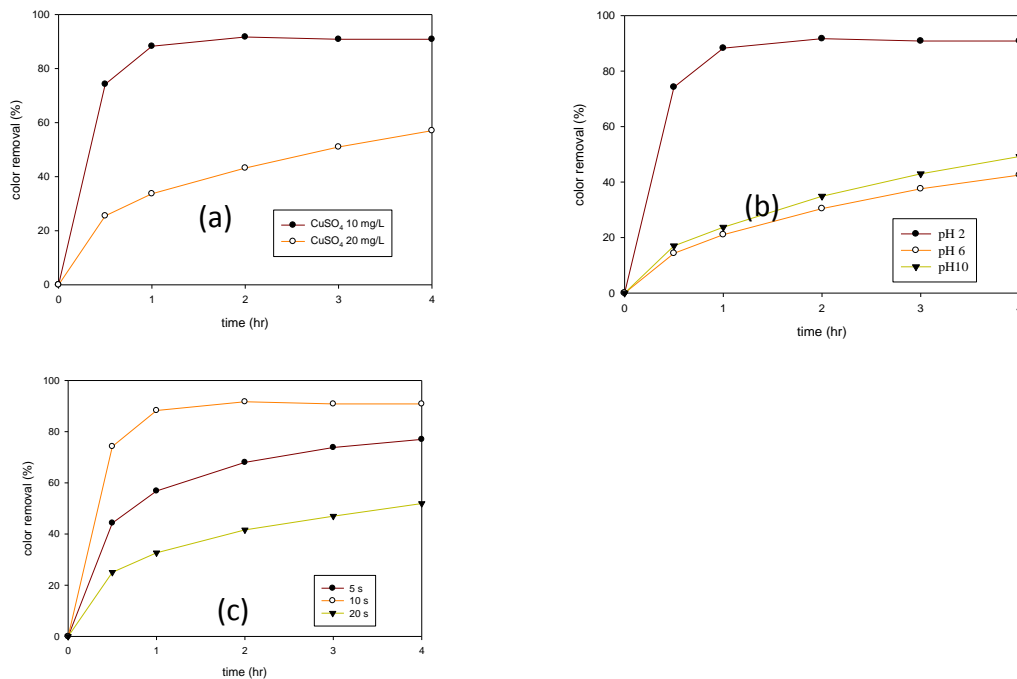


Fig 3. 電鍍條件對 ACF-Cu 吸附 H acid 影響。吸附條件 ACF 3.5 g/L, H acid 50

mg/L。電鍍條件：(a) CuNO₃ 濃度，(b) 溶液 pH₀ 值，(c) 電鍍秒數。

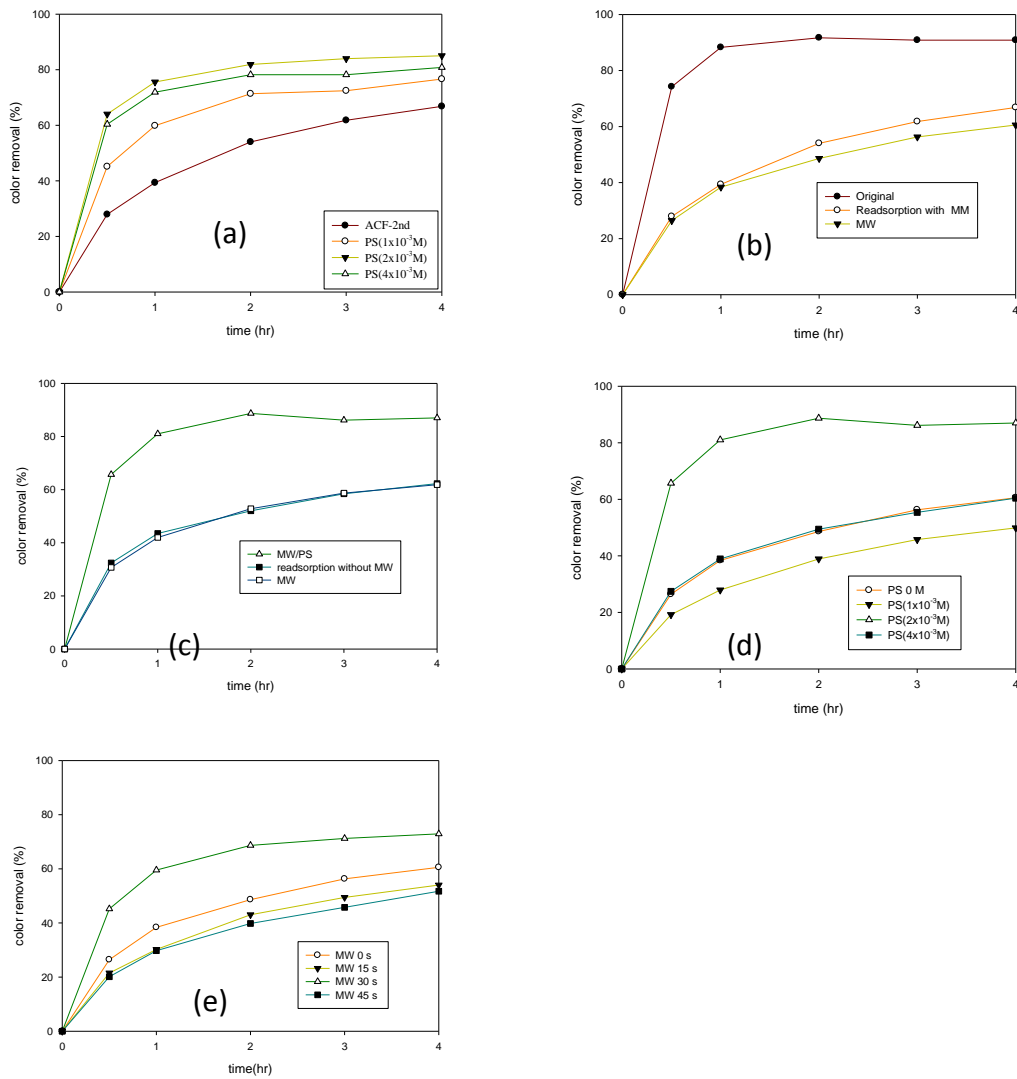
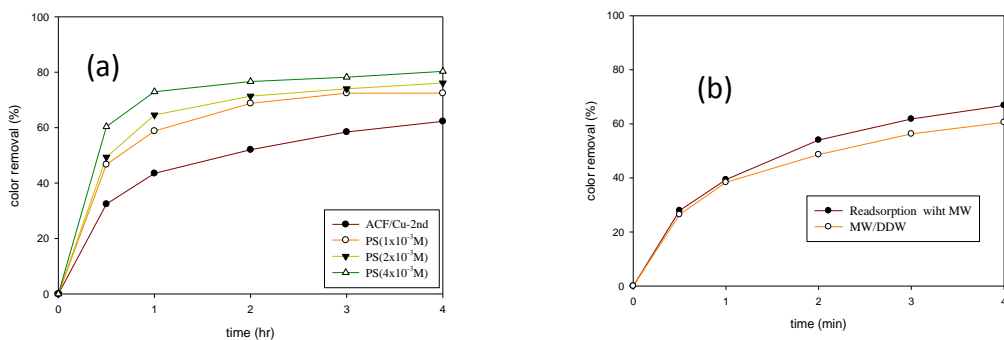


Fig 4. PS, MW 及 MW/PS 對 ACF 再生能力。再生液 35 mL, ACF/solution 比 1:100, pH0, 微波 30 sec; 吸附條件: ACF 3.5 g/L, H acid 50 mg/L, MW 30 s。 (a) PS alone, (b) MW alone, (c) MW/PS. (d) PS 濃度及 MW 時間對 MW/PS 再生 ACF。



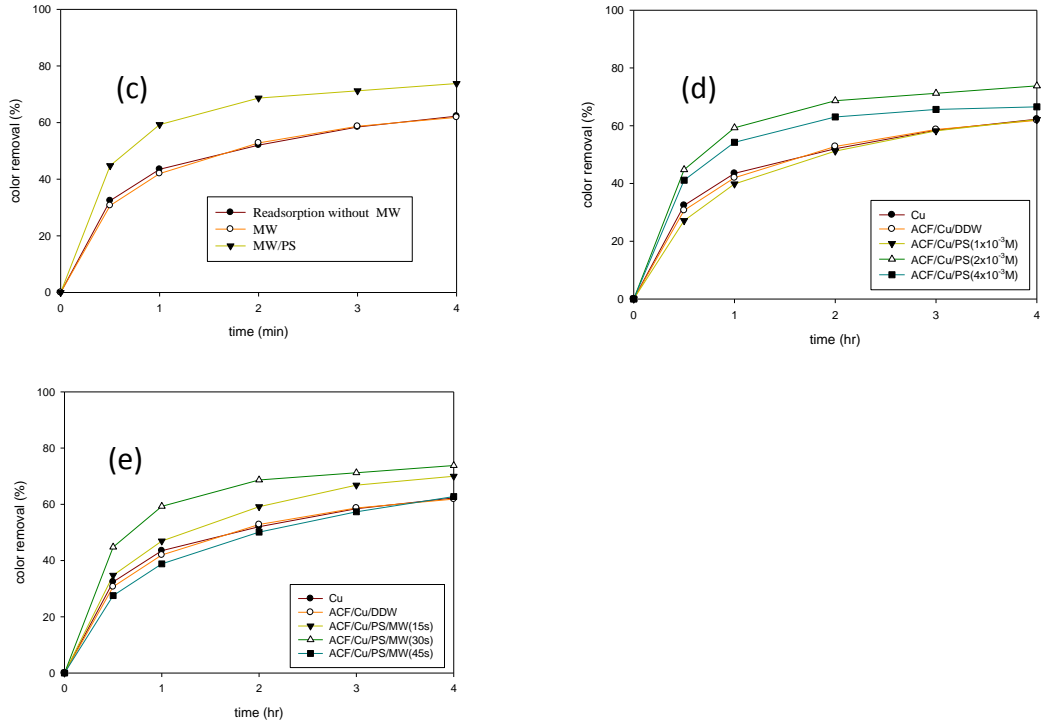


Fig 5. MW 及 MW/PS 對 ACF-Cu 再生能力。再生液 35 mL, ACF/solution 比 1:100, pH0,微波 30 sec;吸附條件: ACF 3.5 g/L, H acid 50 mg/L, MW 秒數 30 s。 (a) PS alone, (b) MW alone, (c) MW/PS, (d) PS 濃度及 (e) MW time 對 MW/PS 再生影響。

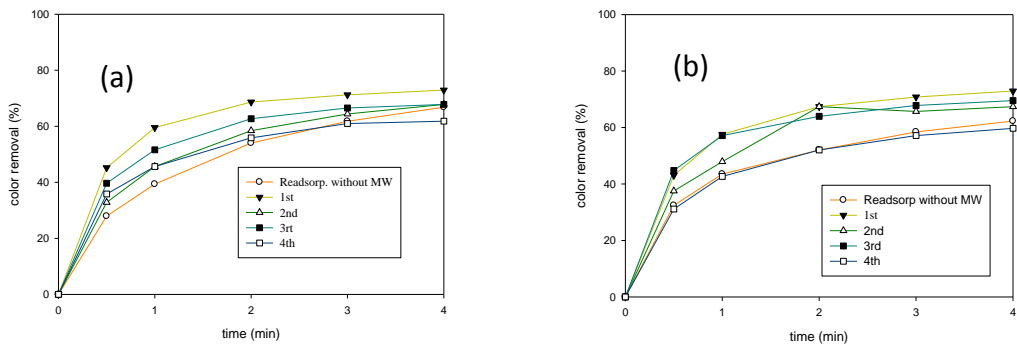
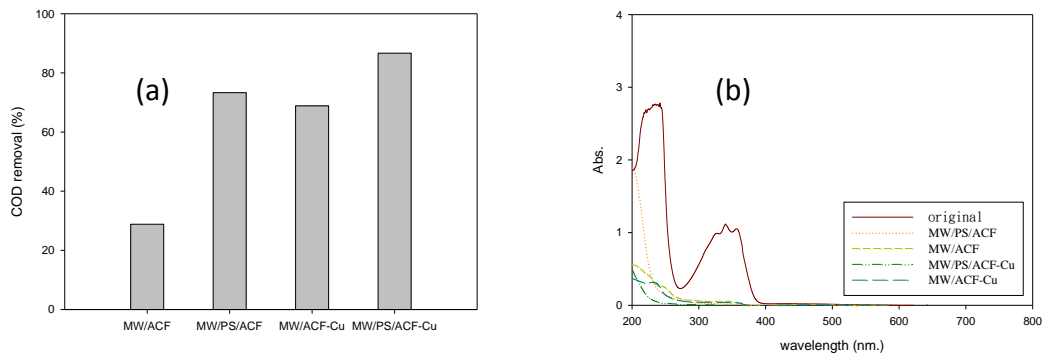


Fig 6. MW/PS 再生次數對 ACF, ACF-Cu 吸附能力影響。吸附條件: ACF 3.5 g/L, H acid 50 mg/L, 再生條件, PS 2×10^{-3} M, MW time 30 sec. (a) ACF, (b) ACF-Cu.



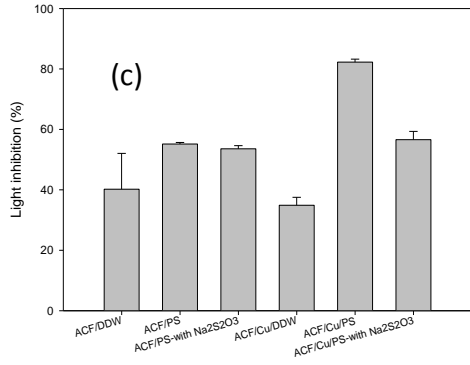


Fig 7. 不同操作條件再生脫附液之 COD, 毒性及圖譜。再生條件 MW 30 sec, PS $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 。(a)COD, (2) 圖譜, (3)毒性有無添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ of 20 g/L

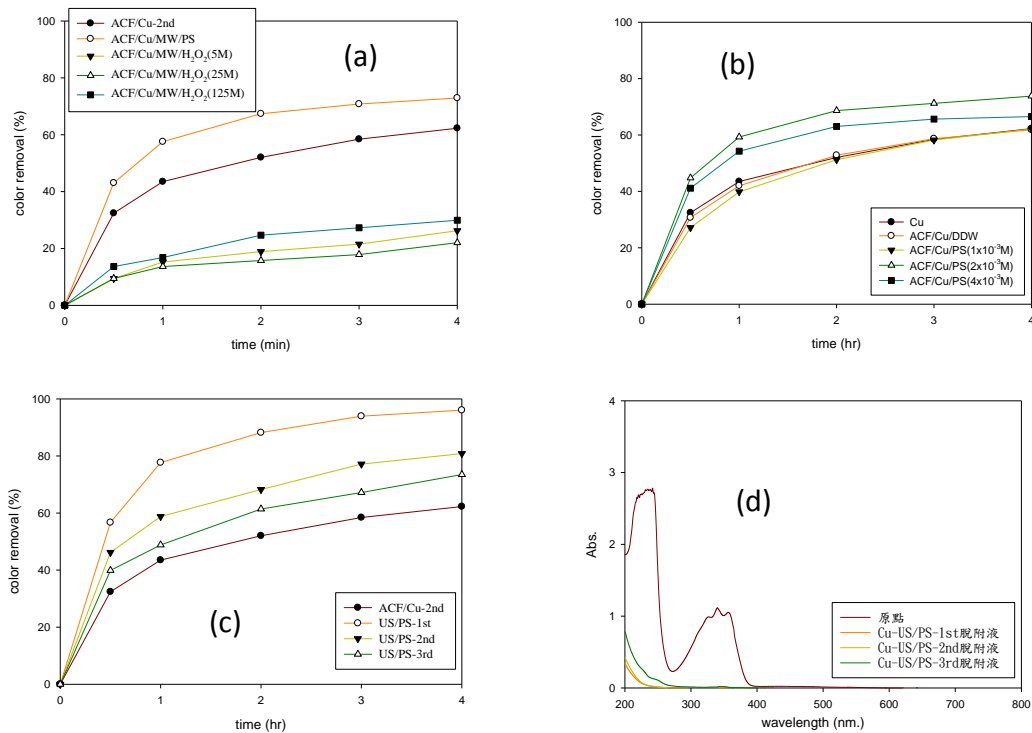


Fig 8. 探討 US/ H_2O_2 及 US/PS 對 ACF-Cu 效果。 H_2O_2 of $2 \times 10^{-3} \text{M}$; PS of $2 \times 10^{-3} \text{M}$, reaction time 15 min. (a) H_2O_2 , (b) PS(c)US/PS 再生次數, (d)再生圖譜

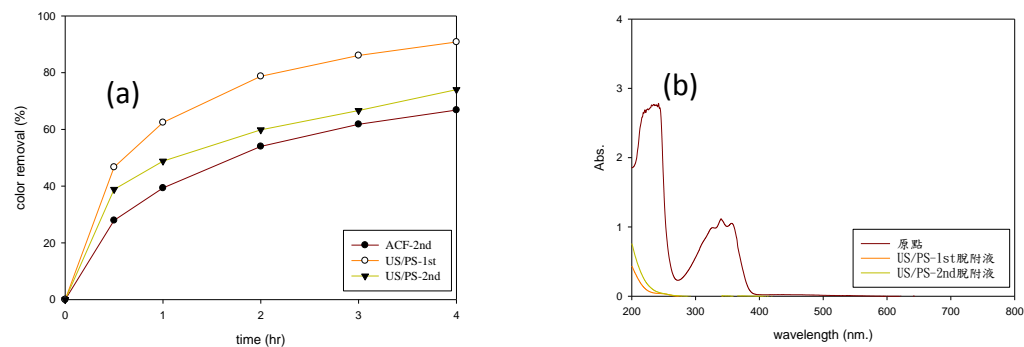


Fig. 9 US/PS 再生次數對 ACF 吸附能力影響及脫附液圖譜 (a)再生次數影響,(b) US/PS-再生脫附液圖譜

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/09/29

| | |
|-----------|--|
| 國科會補助計畫 | 計畫名稱: 以電析法製備銅/活性炭布觸媒及其應用於吸附/微波再生處理毒性難分解有機廢水:觸媒製備,最佳操作及毒性破壞 |
| | 計畫主持人: 張時獻 |
| | 計畫編號: 100-2622-E-040-001-CC2 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：100-2622-E-040-001-CC2 | | | | | |
|--|--------------|-----------------------------|------------------|------------|---------|--------------------------------------|-------|
| 計畫名稱：以電析法製備銅/活性碳布觸媒及其應用於吸附/微波再生處理毒性難分解有機廢水：觸媒製備, 最佳操作及毒性破壞 | | | | | | | |
| 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 | 0 | 0 | 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 | 1 | 1 | 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 | | 2 | 2 | 100% | 大學部學生兼任 | | |
| 國外 | 論文著作 | 期刊論文 | 0 | 0 | 100% | 篇 | 撰寫投稿中 |
| | | 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>其他成果 (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>計畫成果自評部份：本計畫研究內容與原計畫相符，本研究結果與原計畫相符，已達成預期目標，研究成果具學術及應用價值、適合在學術期刊發表。達成預期成果部分包括電析製備 Cu/ACF 觸媒活性碳、Cu/ACF 吸附 H-acid 成效微波再生 Cu/ACF 之效果，脫附液性質及生物毒性評估，本研究成果於學術研究預計發表國外 SCI 期刊論文一篇。在應用價值於面，提供合作廠商電析法製備 Cu/ACF 技術相關學理，機制及操作參數、提供 Cu/AC 吸附及微波再生法處理工業廢水難分解有機物最適化操作條件。為更進一步提升吸附/再生技術之可行性，本研究更進一步利用超音波 US/PS 再生活性碳，以提升本技術應用可行性。本計畫執行同時訓練廠商及學生對廢水問題解決能力，並提供廢水處理各項相關訓練，培植合作廠商在廢水處理技術研發潛力及人才。本研究結果與原計畫相符，已達成預期目標，研究成果具學術及應用價值、適合在學術期刊發表。</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 | |

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

| 成果項目 | | 本產學合作計畫 預估 研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據) | 計畫達成情形 |
|---------------|----|---|------------------|
| 技術移轉 | | 預計技轉授權 1 項 | 完成技轉授權 1 項 |
| 專利 | 國內 | 預估 1 件 | 提出申請 0 件，獲得 0 件 |
| | 國外 | 預估 1 件 | 提出申請 0 件，獲得 0 件 |
| 人才培育 | | 博士 1人，畢業任職於業界1人 | 博士 0人，畢業任職於業界0人 |
| | | 碩士 1人，畢業任職於業界1人 | 碩士 0人，畢業任職於業界0人 |
| | | 其他 1人，畢業任職於業界1人 | 其他 2人，畢業任職於業界0人 |
| 論文著作 | 國內 | 期刊論文 1 件 | 發表期刊論文 0 件 |
| | | 研討會論文 1 件 | 發表研討會論文 0 件 |
| | | SCI論文 1 件 | 發表SCI論文 0 件 |
| | | 專書 1 件 | 完成專書 0 件 |
| | | 技術報告 1 件 | 完成技術報告 1 件 |
| | 國外 | 期刊論文 1 件 | 發表期刊論文 0 件 |
| | | 學術論文 1 件 | 發表學術論文 0 件 |
| | | 研討會論文 1 件 | 發表研討會論文 0 件 |
| | | SCI/SSCI論文 1 件 | 發表SCI/SSCI論文 0 件 |
| | | 專書 1 件 | 完成專書 0 件 |
| | | 技術報告 1 件 | 完成技術報告 1 件 |
| 其他協助產業發展之具體績效 | | 新公司或衍生公司 1 家 | 設立新公司或衍生公司(名稱)： |

計畫產出成果簡
述：請以文字敘述
計畫非量化產出之
技術應用具體效
益。(限 600 字以
內)

計畫成果自評部份：本計畫研究內容與原計畫相符，本研究結果與原計畫相符，已達成預期目標，研究成果具學術及應用價值、適合在學術期刊發表。達成預期成果部分包括電析製備 Cu/ACF 觸媒活性碳、Cu/ACF 吸附 H-acid 成效微波再生 Cu/ACF 之效果，脫附液性質及生物毒性評估，本研究結果於學術研究預計發表國外 SCI 期刊論文一篇。在應用價值於面,提供合作廠商電析法製備 Cu/ACF 技術相關學理，機制及操作參數、提供 Cu/AC 吸附及微波再生法處理工業廢水難分解有機物最適化操作條件。為更進一步提升吸附/再生技術之可行性，本研究更進一步利用超音波 US/PS 再生活性碳，以提升本技術應用可行性。本計畫執行同時訓練廠商及學生對廢水問題解決能力，並提供廢水處理各項相關訓練，培植合作廠商在廢水處理技術研發潛力及人才。本研究結果與原計畫相符，已達成預期目標，研究成果具學術及應用價值、適合在學術期刊發表。